



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

DETERMINACION DE TRAZAS DE TIOFENO EN BENCENO
POR CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRIA EN QUIMICA ANALITICA

P r e s e n t a :

CARMEN LABASTIDA RUBIO

México, D. F.

M-56692



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA :

PRESIDENTE	DR. ARMANDO MANJARREZ M.
1er VOCAL	DRA. MA. ANTONIA DOSAL .
SECRETARIO	M. en C. SANTIAGO CAPELLA.
SUPLENTE	DR. FOUAD CHOUAIB .
SUPLENTE	DR. ALAIN QUERE .

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA, DIVISION
DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUIMICA
U. N. A. M.

SUSTENTANTE	CARMEN LABASTIDA RUBIO
ASESOR DE LA TESIS	DR. ARMANDO MANJARREZ M.

CONTENIDO

I	INTRODUCCION	1
II	ANTECEDENTES	3
III	ANALISIS DE COMPONENTES A NIVEL DE TRAZAS POR CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR	9
	A) Tratamiento de la muestra	
	1. Extracción	
	2. Adsorción	
	3. Trampas a baja temperatura	
	4. Precolumna	
	5. Columna preparativa	
	B) Sistema de fase estacionaria	
	1. Soporte sólido de la fase	
	2. Fase estacionaria	
	C) Eficiencia de la columna cromatográfica	
	1. Factores externos	
	2. Factores propios de la columna	
	3. Resolución	
	4. Posición relativa de los picos cromatográficos	
	5. Cálculo del largo de columna requerido para - mejorar la eficiencia	

- D) Sistema detector
 - 1. Selectividad
 - 2. Sensibilidad y límite de detección
 - 3. Intervalo lineal

IV	PARAMETROS CROMATOGRÁFICOS QUE INFLUYEN EN LA DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE TIOFENO EN BENCENO POR CFV	30
	A) Características y volumen de la muestra	
	B) Columna	
	C) Detectores <ul style="list-style-type: none"> 1. Microcoulombímetro de Dohrman 2. Captura de electrones 3. Termiónico 4. Fotométrico de llama 5. Ionización de llama 	
	D) Soluciones al problema de resolución	
V	PARTE EXPERIMENTAL	42
	A) Equipo, material y reactivos	
	B) Soluciones estándar de tiofeno en benceno	
	C) Columnas	
	D) Condiciones de operación	
VI	RESULTADOS	46

VII DISCUSION DE RESULTADOS 47

VIII CONCLUSIONES 63

IX BIBLIOGRAFIA 65

I INTRODUCCION

En la actualidad, son numerosos los procesos petroquímicos en los que interviene el benceno como insumo. Una de las impurezas más comunes en este compuesto es el tiofeno, el cual se encuentra en concentraciones variables de acuerdo a la procedencia del benceno.

La mayoría de estos procesos utilizan catalizadores cuya función es acelerar la velocidad de las reacciones químicas involucradas; estos catalizadores, por regla general, están compuestos por metales en diversos estados de oxidación siendo sensibles a compuestos halogenados y sulfurados. El tiofeno, sulfuro cíclico con un par de electrones libres en el átomo de azufre, tiene disponibilidad para formar enlace químico con la mayoría de los metales de los catalizadores empleados, envenenándolos e inhibiendo su función. Su presencia, aún en trazas, constituye uno de los venenos más indeseables para la mayoría de los catalizadores que intervienen en los procesos de transformación. Es así como se ha hecho indispensable contar con la metodología analítica adecuada para su determinación.

El objetivo de este trabajo consiste en desarrollar la metodología necesaria que, basada en la técnica cromatográfica en

fase vapor, permita determinar en un tiempo de análisis razonablemente corto, sin tratamiento previo de la muestra y accesible a nivel industrial, concentraciones de tiofeno menores de $10^{-2}\%$ (aproximadamente 100 ppm) en benceno.

II ANTECEDENTES

Entre los diferentes métodos analíticos que a la fecha se han desarrollado para la determinación de tiofeno en benceno, se pueden citar los siguientes: Método de Deniges, basado en la formación de un complejo entre tiofeno y sulfato mercúrico insoluble, el cual, después de su separación, se determina por gravimetría. Este método presenta la desventaja de que la presencia de compuestos insaturados tales como penteno, ciclohexeno, noneno, etc. también reaccionan con este reactivo causando, en su caso, un error considerable. (1)

También se han utilizado los métodos de tipo combustión, que consisten en quemar la muestra, ya sea sobre un catalizador de hidrogenación o con oxígeno, determinándose el ácido sulfhídrico o el dióxido de azufre formados, respectivamente. Esta técnica presenta la desventaja de no ser específica para tiofeno. (2,3)

Debido a la inestabilidad tan grande que presenta el anillo de tiofeno hacia el ácido nítrico, el cual lo oxida formando trióxido de azufre, se han desarrollado técnicas que se basan en la formación de ácido sulfúrico a partir del trióxido y determinando el ácido como sulfato de bario. Al igual que el método anterior, éste tampoco es específico para tiofeno ya que algunos de sus deri-

vados también presentan la misma inestabilidad y otros forman sulfonas estables. (4)

Se ha logrado la cuantificación de tiofeno mediante la determinación polarográfica de su derivado nitrado (2-nitrotiofeno), cuya cantidad mínima detectable es aproximadamente de 0.001%. La principal dificultad que presenta este método, estriba en el tiempo necesario para la formación del compuesto nitrado, requiriéndose de media a una hora para formarlo, con un rendimiento aproximado del 80%. Dada la posibilidad de obtener derivados dinitrados de comportamiento polarográfico similar, este método puede causar errores considerables a nivel de trazas. (5,6)

La ASTM propone un método para la determinación de tiofeno en benceno en concentraciones de 10^{-3} a $5 \times 10^{-5}\%$, basado en la formación de un compuesto colorido de tiofeno e isatina, siendo la intensidad del color función de la cantidad de tiofeno. Entre los inconvenientes que presenta este método, se tienen: a) la interferencia de compuestos tales como nitratos, nitritos y mercaptanos, b) la presencia de hidrocarburos saturados que inhiben la formación del color y, c) la variación de temperatura, que afecta sensiblemente la formación del complejo. (7)

Tomando en cuenta las características de la técnica cromatográfica en fase vapor, aparece la posibilidad de que, mediante

ésta, sea factible el desarrollar un método analítico que supere los problemas descritos en las metodologías publicadas.

Al respecto, y una vez consultada la literatura correspondiente, se encontraron los siguientes sistemas de cromatografía en fase vapor que diferentes autores han utilizado para la solución de problemas que involucran la separación tiofeno - benceno.

Khalaimova⁽⁸⁾ informa del estudio por cromatografía en fase vapor de benceno crudo analizándolo directamente, y de cinco fracciones del mismo obtenidas mediante destilación. El análisis lo lleva a cabo en una columna cuya fase estacionaria es fosfato de tricresilo, y emplea un detector de conductividad térmica. Reporta, cualitativamente, una buena separación entre benceno y tiofeno.

Navibach⁽⁹⁾ emplea un sistema formado por una columna de dos secciones: en la primera, utiliza como fase estacionaria 20% de adipato de polietilenglicol y n-butirato de trietilenglicol, en la segunda. Empleando un detector de Conductividad térmica con tamaños de muestra de 30 - 40 μ l, obtiene una buena separación de impurezas tales como disulfuro de carbono, tiofeno y algunos hidrocarburos. Con el fin de determinar cuantitativamente - concentraciones menores de estas impurezas, al inyectar mayor

cantidad de la muestra, la resolución de la columna disminuyó notablemente.

Jaworski y Bobinski⁽¹⁰⁾ analizaron muestras de benceno crudo, empleando también una columna compuesta de dos secciones: en la primera, utilizan, como fase estacionaria, adipato de polipropilenglicol y, en la segunda, ftalato de polidietilenglicol, a una temperatura de 135°C, utilizando un detector de conductividad térmica. Determinaron 0.4% de tiofeno y, entre otras impurezas, hidrocarburos alifáticos C₅₋₇(0.1%), CS₂(0.14%), n-C₈H₁₈(0.001%), tolueno (16.43%), etilbenceno + m-xileno (3.21%), o-xileno (0.69%), estireno + dicitopentadieno (2.21%), 1, 2, 4 - trimetilbenceno (0.31%), 1, 2, 3 -trimetilbenceno (0.29%) y cumarona + indeno (2.78%) en peso, en un benceno de 73.44% de pureza.

Empleando reactivos de referencia de 99.69 a 99.99% de pureza, Osamu y Kamaishi⁽¹¹⁾ determinaron diferentes impurezas de benceno puro comercial, utilizando fases estacionarias de diferente polaridad, como silicón, ftalato de diisodécilo y benzoquinolina. Informan en % en peso: metilciclohexano (0.12 - 0.32), n-heptano (0.34 - 0.56), ciclohexano (0.12 - 0.18) metil ciclopentano - - - - (0.04 - 0.10) y n-hexano (0.01 - 0.04). De la diferencia de cromatogramas entre el benceno de antes y después de eliminar olefinas con ácido sulfúrico, se determinaron tolueno, parafinas C₆₋₈, com-

puestos insaturados totales y tiofeno hasta 3000 ppm, en la columna de ftalato de diisodecilo a 80°C. Para completar el análisis, en la columna de benzoquinolina se separaron metil ciclohexano y otras mezclas de parafinas.

Hrivnac y Jannak⁽¹²⁾, en un estudio tendiente a separar diferentes compuestos heterocíclicos sulfurados y benceno, investigaron varias fases, obteniéndose la mayor selectividad en las polares y, de éstas, la de adipato de polipropilenglicol al 30% estableció la mejor separación entre benceno y tiofeno. Para estimar cuantitativamente al tiofeno, emplearon el método de adiciones estándar, llegando a determinar hasta 0.05% del compuesto en benceno.

En resumen, se han utilizado sistemas cromatográficos gas-líquido, en los que, empleando fases polares, se logra llevar a cabo la separación entre benceno y tiofeno. En los sistemas cromatográficos publicados, donde se determina tiofeno cuantitativamente, la cantidad mínima detectable oscila entre 0.4 y 0.05% en peso, limitación debida, principalmente, al orden de elución de los solutos, ya que, en estas fases estacionarias, primero se eluye el benceno y, en segundo lugar, el tiofeno, cuya señal es enmascarada por la "cola" de la señal del macrocomponente, aumentando, con esto, la cantidad mínima detectable.

Para detectar concentraciones a nivel de trazas (0.01%), se deben de discutir los siguientes factores: a) Tratamiento de la muestra, b) Selección de una fase estacionaria lo más selectiva posible, c) Una vez elegida la fase, mejorar la eficiencia del sistema, trabajando a condiciones óptimas; tomando en cuenta los factores externos y propios de la columna, y d) Selección del sistema de detección adecuado, de tal manera que, en el mejor de los casos, sea lo suficientemente sensible hacia el componente en trazas y casi "ciego" al macrocomponente.

Es por esto que las condiciones de operación necesarias para el desarrollo del método objeto de estudio, se seleccionaron en base a las características requeridas por el Método Analítico de Microcomponentes por cromatografía en fase vapor, las cuales se discuten en la siguiente sección.

III ANALISIS DE COMPONENTES A NIVEL DE TRAZAS POR CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR

La cromatografía en fase vapor es una técnica muy eficaz para separar, identificar y determinar compuestos a nivel de trazas, considerándose como microcomponentes aquellos compuestos que se encuentran en proporción menor a 0.01% (aproximadamente 100 ppm).

Este tipo de análisis se lleva a cabo en equipos cromatográficos comunes, que en el caso de análisis directo de la muestra, requieren de gran estabilidad en condiciones de sensibilidad máxima.

A) Tratamiento de la muestra

Las condiciones de operación no son tan estrictas cuando se cuenta con métodos de preconcentración de la muestra, en los cuales se elimina en gran parte el componente mayoritario o matriz⁽¹³⁾. Entre estos métodos se pueden citar:

1) Extracción: La técnica de extracción líquido-líquido se lleva a cabo con un disolvente, en el cual la matriz es insoluble, pero tiene un coeficiente de distribución favorable para los componentes en trazas.

2) Adsorción: Se puede efectuar la adsorción del componente mayor mediante cromatografía en columna sólido-líquido, siempre y cuando su isoterma de adsorción sea bastante diferente a la del compuesto en trazas.

3) Trampas a baja temperatura: Útiles en el aislamiento de cantidades detectables de compuestos en trazas en muestras gaseosas.

4) Precolumna: Empleando un empaque que retenga selectivamente a la matriz o a los microcomponentes.

5) Columna preparativa: Se emplea con el objeto de obtener concentrados en cantidad suficiente para llevar a cabo la separación en una columna analítica.

B) Sistema de fase estacionaria

1) Soporte sólido de la fase: Debe ser lo más inerte posible, es decir, que presente una actividad adsorptiva mínima hacia pequeñas cantidades de soluto, y evite la fijación del microcomponente objeto de estudio.

2) Fase estacionaria: Para obtener señales simétricas de los microcomponentes al operar a sensibilidad máxima, se necesita trabajar con la mínima atenuación posible. Esto trae como

consecuencia que, al aumentar la señal del componente problema, también aumenta la correspondiente a la del arrastre de la fase estacionaria, dando lugar a más ruido en el registro y mayor desviación de la línea base. Por lo tanto, para detectar componentes a bajas concentraciones, es necesario aumentar la relación señal/ruido del detector, disminuyendo el arrastre de fase; Esto se logra empleando fases estacionarias muy poco volátiles, disminuyendo su porcentaje en el empaque de la columna, o haciendo uso de la Cromatografía gas - sólido.

En cuanto a selectividad, la fase estacionaria adecuada es aquella que permita una separación tal que el componente mayoritario no interfiera en la elución del microcomponente, cuando éste se eluya después del primero, o, en el mejor de los casos, en la que se invierta la posición relativa de las señales, eluyéndose primero el microcomponente.

La forma de expresar la eficiencia de una fase estacionaria hacia dos solutos ⁽¹⁴⁾ (FIG. 1), está dada por la Retención relativa o por el Factor de Separación F.S., los cuales se definen de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{t'_{r_2}}{t'_{r_1}} = \frac{t_{r_2} - t_M}{t_{r_1} - t_M} = \frac{K_2}{K_1} \dots\dots\dots (1)$$

$$F. S. = \frac{t_{r_2}}{t_{r_1}} \dots\dots\dots (2)$$

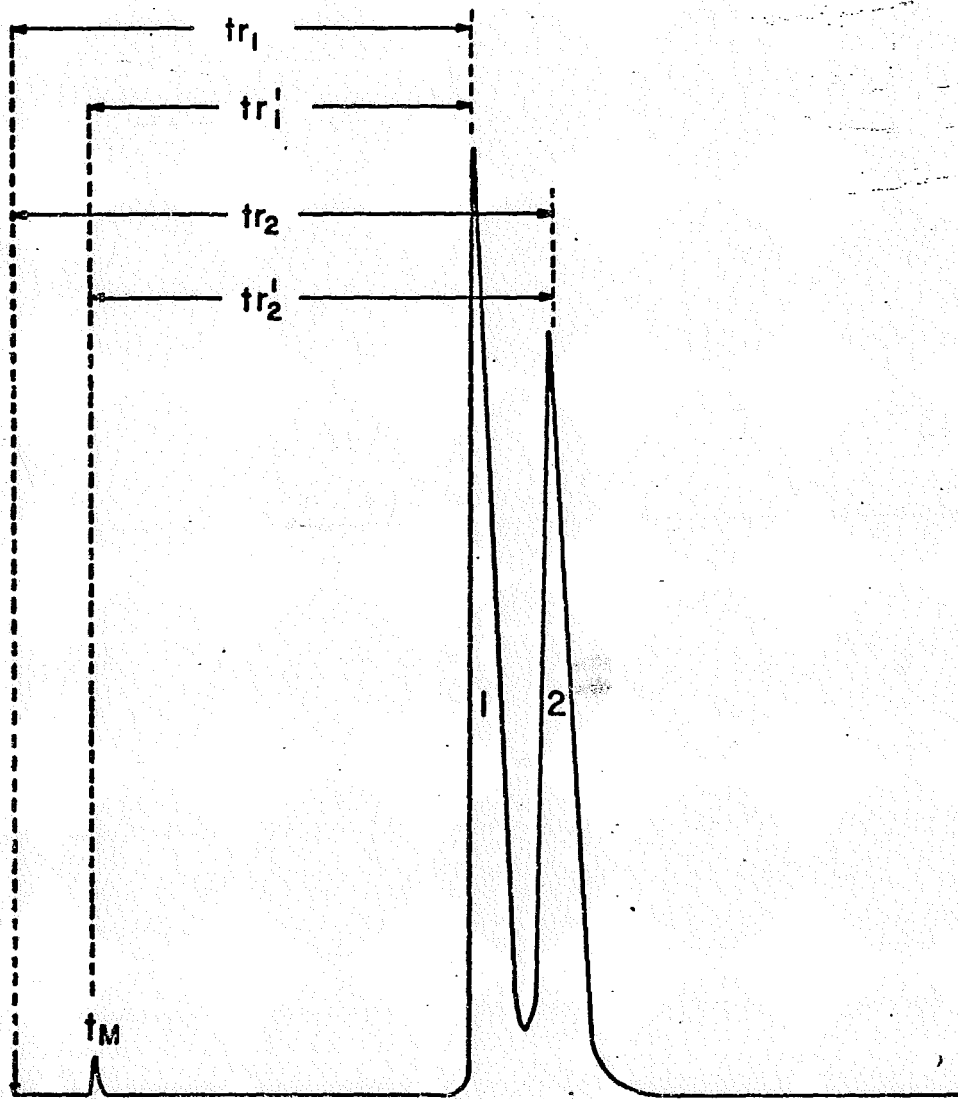


FIGURA 1

Donde:

t_{r1} = tiempo de retención corregido

t_r = tiempo de retención sin corregir

t_M = tiempo de retención de un compuesto no retenido

K = Coeficiente de partición (cantidad de soluto por -
unidad de volumen de fase líquida/cantidad de soluto
por unidad de volumen de fase móvil)

F.S. y α son independientes de la longitud de la columna, del flujo de gas acarreador y de la cantidad de fase estacionaria, dependiendo solamente de la temperatura de operación y de la naturaleza de la fase estacionaria.

C) Eficiencia de la columna cromatográfica (14)

El buen funcionamiento de la columna cromatográfica se logra obteniendo el máximo número de platos teóricos N que se expresan a partir de la señal cromatográfica como:

$$N = 16 \left(\frac{x}{y} \right)^2 \quad \dots (3)$$

donde:

y = longitud de la línea base cortada por las dos tangentes
a los puntos de inflexión

x = distancia desde el punto de inyección al máximo del pico

La eficiencia de la columna, (15,16) se ve afectada por dos tipos de factores: los externos y los que son propios de la columna:

1. Entre los factores externos se pueden citar el exceso de muestra inyectada, vaporización lenta de la misma al operar a baja temperatura y volúmenes de inyector, detector y conexiones a la columna excesivos.

Para mejorar la eficiencia de la columna, se deben reducir estos factores a un mínimo y no inyectar volúmenes excesivos de muestra.

2. Los factores propios de la columna que afectan al número de platos teóricos se pueden deducir de la Teoría de velocidad de Van Deemter, expresada por la ecuación simplificada:

$$\frac{L}{N} = \bar{H} = A + \frac{B}{\mu} + C \bar{\mu} \quad \dots\dots\dots (4)$$

donde:

L = longitud de la columna

\bar{H} = altura equivalente a un plato teórico

μ = velocidad lineal promedio del gas acarreador

y las tres principales contribuciones al ensanchamiento de la banda

A = efecto de caminos múltiples

B = difusión molecular

C = resistencia a la transferencia de masa

Para trabajar con la columna a su máxima eficiencia, es necesario minimizar el valor de H . Al graficar H vs μ , se encuentra la velocidad óptima en la cual los factores que dependen de μ están equilibrados para producir un H . mínimo.

El término A es una función que depende del intervalo de tamaño de partícula del empaque, a través del cual el gas acarreador tomará diferentes caminos. Es por esto que la homogeneidad del empaque logrará que el gas tome caminos uniformes, minimizándose el valor de A y al mismo tiempo el de H .

El término B depende de la difusión molecular de la muestra en la fase gaseosa y disminuye con el aumento de la velocidad del gas acarreador en columnas empacadas con partículas pequeñas, y cuando se emplea un gas de densidad alta, como el nitrógeno.

El término C , es una función compleja que involucra el grosor de la película de la fase estacionaria y su viscosidad. Para minimizar este término, se debe emplear una fase estacionaria de baja viscosidad, en forma de película delgada y uniforme.

3. Resolución

Cuando se requiere separar varios componentes, la eficiencia en la separación se puede expresar en función de las eficiencias de la fase estacionaria (selectividad) y de la columna (H), y

se determina mediante la resolución R que, junto con la sensibilidad del detector, constituyen los factores más importantes en el desarrollo del método analítico para microcomponentes.

4. Posición relativa de los picos cromatográficos.

Suponiendo el caso simple de separación de dos componentes en el análisis de trazas directo de una mezcla dada, en la cual el componente mayoritario se encuentra en proporción mayor al 99%, se pueden presentar dos casos: Aquel en que el componente en trazas se eluye antes que el macrocomponente (FIG. 2A), y aquel en que el microcomponente se eluye en segundo término (FIG. 2B).⁽¹⁵⁾

Cromatogramas como los de la FIG. 2, pueden resultar de inyectar una cantidad grande de muestra utilizando un detector poco sensible, o al inyectar poca cantidad de muestra empleando un detector muy sensible. En ambos casos, el componente mayoritario muestra "coleo".

En el primer caso (A), se puede medir con exactitud el componente en trazas, ya que, al eluirse primero, presenta una señal bien definida. En cambio, en el segundo caso (B), la medida exacta del microcomponente se dificulta y se requiere meje-

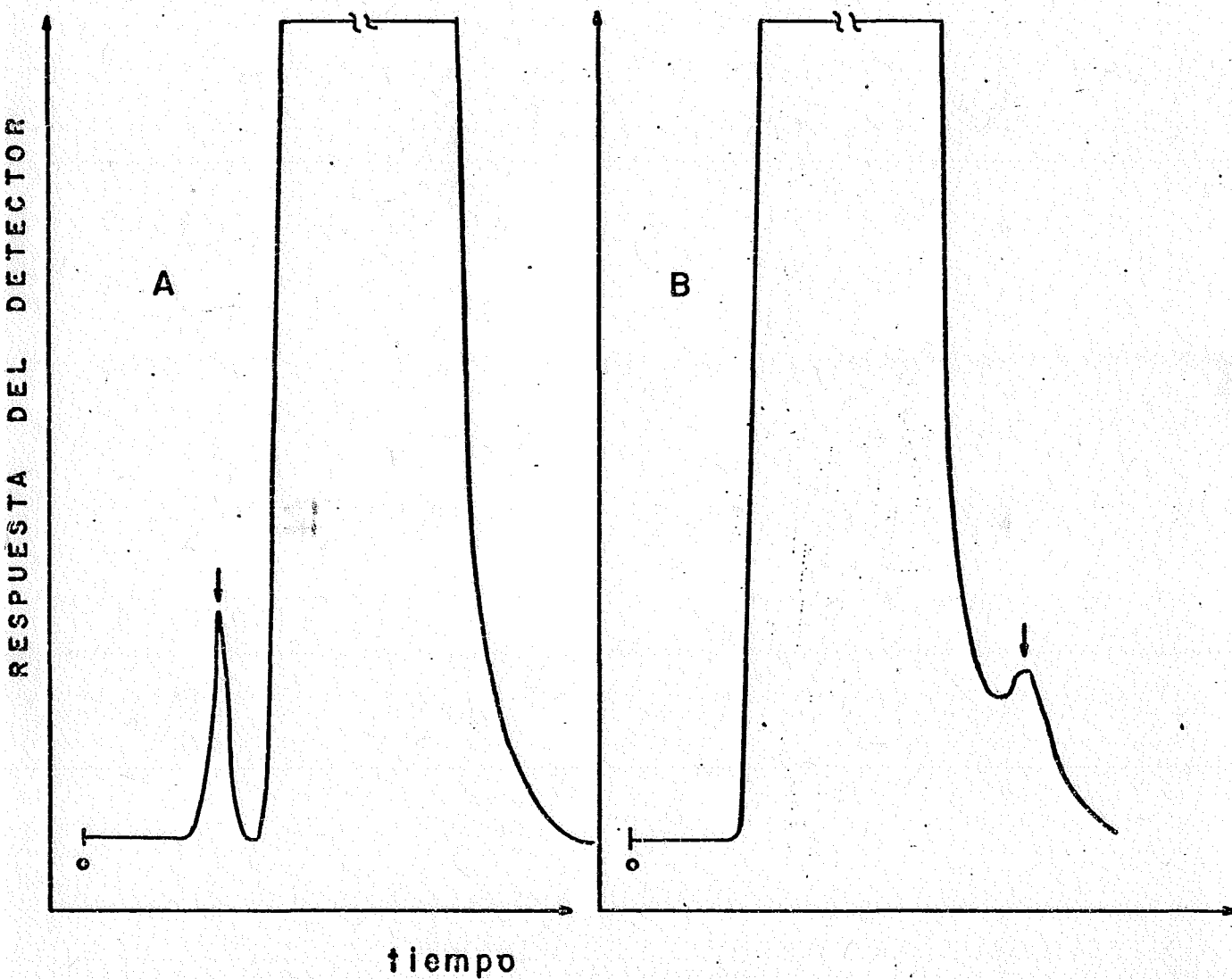


FIGURA 2

rar la resolución para obtener un análisis satisfactorio.

La resolución entre dos componentes R_{12} se define como la relación entre la diferencia de las retenciones tr_2 y tr_1 y la anchura media $(W_1 + W_2)/2$ de las señales involucradas.

$$R = \frac{2 (tr_2 - tr_1)}{W_2 + W_1} \dots\dots (5)$$

En el caso de dos picos adyacentes de áreas aproximadamente iguales, se puede suponer que sus anchos son del mismo orden y, simplificando la ecuación (5), se obtiene:

$$R = \frac{tr_2 - tr_1}{W} \dots\dots (6)$$

Si se supone que los picos son de forma Gaussiana, se puede decir que el ancho del pico (distancia comprendida entre las tangentes a los puntos de inflexión) tiene un valor de 4σ ,

y, si los máximos también están separados por la misma distancia, al substituir los valores en la ecuación (6) se obtiene un valor de resolución $R = 1$ y una separación del 98%. Si la distancia entre los máximos aumenta a $\Delta tr = 6 \sigma$, el valor de resolución es de $R = 1.5$, y se obtiene una separación del 99.9%; si, en caso contrario, el valor de Δtr disminuye a 2σ , el valor de resolución obtenido es de $R = 0.5$, con una separación del 96%.

Al despejar el valor del ancho del pico (y) de la ecuación, (3) y substituirlo en la ecuación de resolución, se obtiene su expresión en función del número de platos teóricos.

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(1 - \frac{tr_1}{tr_2} \right) \dots (7)$$

Si, en el segundo caso (B), de la FIG. 2, los picos tuvieran igual área, presentarían un valor alto de resolución, pero, debido a la gran diferencia de áreas, se necesita incrementar el valor de R , ya sea al emplear una fase estacionaria más selectiva, o aumentar la eficiencia de la columna elevando el Número de platos teóricos, o, a un valor dado de Altura Equivalente de plato teórico, aumentar el largo de la columna; siempre y cuando se obtenga una señal detectable del microcomponente.

Siguiendo la teoría de Distribución⁽¹⁶⁾ de los componentes a

lo largo de la columna, la altura máxima del pico h_{\max} varía en función de $N^{1/2}/V_r$, según la siguiente relación:

$$h_{\max} = S w \left(\frac{N}{V_r} \right)^{1/2} \quad (2 \text{ II}) \quad \dots (8)$$

Al incrementar el Número de platos teóricos N , aumenta la longitud de la columna L , y, por lo tanto, el Volumen de retención del soluto V_r . Si este incremento se hace por un factor de 4, se tiene que la relación $N^{1/2}/V_r = 4^{1/2}/4 = \frac{1}{2}$, y la altura máxima se reduce a la mitad a una sensibilidad S , del detector, y una cantidad w , del componente en trazas.

Como se observa, la resolución óptima necesaria para una separación deseada está determinada por la cantidad de fase líquida, naturaleza del soporte, propiedades de solubilidad de los solutos en cuestión, longitud de la columna, temperatura, fase móvil, etc., que constituyen toda una serie de parámetros necesarios para lograr una separación eficiente.

En el caso del análisis de compuestos a nivel de trazas, el problema quedaría resuelto en un sistema donde el microcomponente se eluya antes que el compuesto mayoritario (FIG. 2A), pero, en caso contrario, es necesario trabajar con la fase estacionaria que presente mayor selectividad, con el objeto de mejorar la eficiencia, variando diferentes parámetros, entre los cuales se

considera importante calcular el largo de columna requerido para que, a la resolución encontrada, se logre observar una altura de pico h detectable del microcomponente.

5. Cálculo del largo de columna requerido para mejorar la eficiencia

Se ha demostrado teóricamente que los picos obtenidos en Cromatografía en fase vapor, con un detector diferencial, se aproximan a una curva de Distribución normal cuya ecuación es la siguiente:

$$\underline{Y} = \frac{k}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[- \frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \dots (9)$$

donde:

Y = Altura de la curva en la distancia x de la posición de la media

σ = Desviación estandar de la curva

k = Constante

Suponiendo que los picos de benceno y tiofeno son simétricos, en la media $x = \mu$ y $Y = h$ = altura del pico; en la columna original para el benceno se tendrá:

$$h_{B_0}^{\mu} = \frac{k}{\sigma_0 \sqrt{2\pi}} \dots (10)$$

Si se considera que H, por lo menos, se conserva igual en la columna requerida, entonces:

$$H_0 = H \quad \dots (11)$$

y como $H = \frac{\sigma^2}{L}$, entonces $\frac{\sigma_0^2}{L_0} = \frac{\sigma^2}{L}$

siendo:

σ_0 = Desviación estándar en la columna original

σ = Desviación estándar en la columna requerida

L_0 = Largo de la columna original

L = Largo de la columna requerida

al despejar σ se obtiene:

$$\sigma_0 = \sigma \sqrt{\frac{L}{L_0}} \quad \dots (12)$$

y al despejar k de la ecuación (10) se obtiene:

$$k = h_{B_0}^{\mu} \sigma_0 \sqrt{2\pi} = h_B^{\mu} \sigma \sqrt{\frac{L}{L_0}} \sqrt{2\pi} \quad \dots (13)$$

Este valor se substituye en la ecuación general de la curva

$$h_B = \frac{h_{B_0}^{\mu}}{\sqrt{\frac{L}{L_0}}} \exp \left[- \frac{(x - \mu_B)^2}{2 \sigma^2} \right] \quad \dots (14)$$

El ancho del pico W , medido como la distancia de la línea base limitada por las tangentes a los puntos de inflexión, tiene un valor de 4σ , de donde: $\sigma = \frac{W_B}{4}$ y $\sigma_0 = \frac{W_{B_0}}{4}$ y como

$$\sigma_0^2 = \sigma^2 \frac{L_0}{L} = \frac{W_{B_0}^2}{16} \quad \sigma^2 = \frac{W_B^2}{16} \frac{L}{L_0} \quad \dots (15)$$

y substituyendo el valor de σ^2 en la ecuación (14)

$$h_B = \frac{h_{B_0}^\mu}{\sqrt{\frac{L}{L_0}}} \exp \left[- \frac{(x - \mu_B)^2}{2 \left(\frac{W_{B_0}^2}{16} \frac{L}{L_0} \right)} \right]$$

o sea

$$h_B = \frac{h_{B_0}^\mu}{\sqrt{\frac{L}{L_0}}} \exp \left[-8 \frac{(x - \mu_B)^2}{W_{B_0}^2 \frac{L}{L_0}} \right] \dots (16)$$

Si la distancia x a la media se considerará como la media del pico menor T (tiofeno), entonces $x = \mu_T$ y :

$$h_{B_t}^\mu = \frac{h_{B_0}^\mu}{\sqrt{\frac{L}{L_0}}} \exp \left[- \frac{8 (\Delta \mu)^2}{W_{B_0}^2 \frac{L}{L_0}} \right] \dots (17)$$

Por otro lado, los volúmenes de retención de benceno y tiofeno están expresados por

$$V_B = K_B V_L \dots (18) \quad \text{y} \quad V_T = K_T V_L \dots (19)$$

donde:

V_L = Volumen de fase líquida

K = Coeficiente de partición

y expresando el volumen como tiempo de retención

$$A t_B = K_B V_L \quad \text{y} \quad A t_r = K_T V_L \dots (20)$$

siendo $A = f$ (flujo corregido de la columna)

Sabiendo que la densidad de la fase líquida es

$$\rho_L = \frac{w_L}{V_L} \quad \text{y} \quad V_L = \frac{w_L}{\rho_L} \dots (21)$$

y w_L = peso de la fase líquida = (peso total de empaque) (% de fase líquida (%L) en la columna) , o sea

$$w_L = w_T (\% L) \quad \dots (22)$$

Si la densidad de empaque se expresa mediante el peso total w_t por longitud de la columna

$$\rho_e = \frac{w_T}{L} \quad w_T = \rho_e L \quad \dots (23)$$

Substituyendo w_t en (22)

$$w_L = \rho_e L (\% L)$$

que al substituirse en (21) obtenemos

$$v_L = \frac{\rho_e L (\%L)}{\rho_L} \quad \dots (24)$$

y con esto se puede expresar el tiempo de retención en función del largo de la columna. Substituyendo en las ecuaciones (20)

$$A t_B = \frac{K_B \rho_e L (\% L)}{\rho_L} \quad A t_T = \frac{K_T \rho_e L (\%L)}{\rho_L}$$

y despejando t

$$t_B = \frac{L K_B \rho_e (\%L)}{A \rho_L} \quad t_T = \frac{L K_T \rho_e (\%L)}{A \rho_L} \quad \dots (25)$$

si llamamos

$$B_B = \frac{K_B \rho_e (\% L)}{A \rho_L} \quad B_T = \frac{K_T \rho_e (\% L)}{A \rho_L}$$

se tiene $t_T - t_B = L (B_T - B_B)$

y si $B_T - B_B = C$ y $t_T - t_B = \Delta t$

entonces $\frac{\Delta t_o}{L_o} = C$ para la columna original

y $\frac{\Delta t}{L} = C$ para la columna requerida de mayor longitud

Como C permanece constante, ya que se trata de la misma fase al mismo %, entonces se puede decir que

$$\frac{\Delta t_o}{L_o} = \frac{\Delta t}{L} \quad \dots (26)$$

donde $\Delta t = \Delta t_o \frac{L}{L_o}$ o sea $\Delta \mu = \Delta \mu_o \frac{L}{L_o} \quad \dots (27)$

y substituyendo el valor de $(\Delta \mu)^2$ en la ecuación (17)

$$h_B^{\mu_T} = \frac{h_{B_o}^{\mu_T}}{\sqrt{\frac{L}{L_o}}} \exp \left[-8 \frac{(\Delta \mu_o)^2 \left(\frac{L}{L_o}\right)}{W_{B_o}^2} \right]$$

y despejando $W_{B_o}^2 : \ln \frac{h_B^{\mu_T} \sqrt{\frac{L}{L_o}}}{h_{B_o}^{\mu_T}} = -8 \frac{(\Delta \mu_o)^2 \frac{L}{L_o}}{W_{B_o}^2} \quad \dots (28)$

$$W_{B_o} = \sqrt{-8 \frac{(\Delta \mu_o)^2 \frac{L}{L_o}}{\ln \frac{h_B^{\mu_T} \sqrt{\frac{L}{L_o}}}{h_{B_o}^{\mu_T}}}} \quad \dots (29)$$

el valor de W_{B_o} se calcula para $L = L_o$ en base a la suposición de que $H = H_o$

si $h_T^{\mu_T} = \frac{h_{T_o}^{\mu_T}}{\sqrt{\frac{L}{L_o}}}$ y $h_T^{\mu_T} = n h_B^{\mu_B}$

substituyendo la ecuación para $h_B^{\mu_B}$

$$\frac{h_{T_0}}{\sqrt{\frac{L}{L_0}}} = n \frac{h_{B_0}}{\sqrt{\frac{L}{L_0}}} \exp \left[-8 \frac{(\Delta\mu_0)^2 \frac{L}{L_0}}{w_{B_0}^2} \right]$$

y al despejar $\frac{L}{L_0}$ se obtiene

$$\frac{L}{L_0} = - \frac{w_{B_0}^2}{8 (\Delta\mu_0)^2} \ln \frac{h_{T_0}}{n h_{B_0}}$$

Del cromatograma obtenido en la columna original se pueden conocer $h_B^{\mu_B}$, $h_T^{\mu_T}$, $\Delta\mu_0$ y $h_B^{\mu_T}$ y suponiendo que la altura del máximo del tiofeno sea la centésima parte de la altura del benceno ($n = 10^2$), se podrá calcular $\frac{L}{L_0}$ y de aquí $h_B^{\mu_T}$ y $h_T^{\mu_T}$.

Ahora, se necesita calcular la longitud de la columna requerida para obtener dichos valores: Se pueden conocer el número de platos teóricos en la columna original N_0 de longitud L_0 mediante la ecuación $N_0 = 16 \left(\frac{t_{B_0}}{w_{B_0}} \right)^2$; y conociendo el valor de $\Delta\mu = \Delta\mu_0 \left(\frac{L}{L_0} \right)$ se puede calcular la Resolución requerida $R_{req} = \frac{2\Delta\mu}{w_B + w_T}$; y, de aquí, el número de platos teóricos requeridos $N_{req} = \frac{16 R_{req}^2}{(F.S.-1)^2}$. Partiendo de los datos experimentales encontrados en el sistema cromatográfico que haya resultado más eficiente, se podrá calcular la longitud de columna requerida.

$$L_{req} = \frac{L_0 N_{req}}{N_0}$$

que es la longitud necesaria para obtener los valores de $h_B^{\mu_T}$ mínimo y $h_T^{\mu_T}$ máximo detectable.

Otra forma de aumentar la resolución del sistema, consistiría en: el empleo de columnas capilares, el tratamiento previo de la muestra con el objeto de eliminar el macrocomponente o de concentrar el micro, y también en la posibilidad de emplear detectores insensibles al componente mayoritario.

D) Sistema detector

Este tipo de análisis se lleva a cabo en equipos cromatográficos comunes, operando en condiciones de sensibilidad máxima, es decir, que es necesario contar con un medio suficientemente sensible para detectar microcomponentes.

Debido a la diversidad de compuestos que se analizan y a las limitaciones propias de los métodos de detección, no es posible citar detectores específicos para microcomponentes, por lo que cada problema requiere del detector apropiado.

En la literatura se encuentra gran cantidad de información sobre detectores que, desde el punto de vista práctico, en análisis de trazas se caracterizan como no específicos y específicos. Los primeros responden, prácticamente, a cualquier compuesto y, los

segundos, sólo a determinada clase de ellos o a grupos químicos específicos. (17)

En análisis de trazas, un buen detector debe presentar - las siguientes características:(18)

1. Selectividad

Este factor depende del principio de operación del detector. Entre los detectores no específicos, se puede citar al de Conductividad térmica con respuesta universal, y, entre los detectores específicos, al de Ionización de llama, que responde a compuestos orgánicos; el de Captura de electrones, utilizado en la determinación de compuestos halogenados y oxigenados; el detector Termiónico aplicable a compuestos que contienen fósforo, azufre y nitrógeno; el detector Microcoulombimétrico, utilizado en la detección de compuestos que contienen haluros, azufre y nitrógeno; el detector Fotométrico de llama, que también se aplica al análisis de compuestos sulfurados y fosforados; y otros más.

2. Sensibilidad y límite de detección

Constituyen las dos características del detector más importantes en el análisis de trazas.

La sensibilidad S de un detector se define como la variación

de su respuesta hacia el cambio de concentración del soluto -

$S = \frac{\Delta R}{\Delta Q}$. En el caso de detectores cuya respuesta depende de la concentración, S se expresa como el producto del área del pico y la velocidad de flujo del gas acarreador dividido por el peso de la muestra.

$$S = \frac{\text{Area pico (mV, min)} \times \text{Flujo (ml/min)}}{\text{Peso muestra (mg)}}$$

y para los detectores cuya respuesta depende de la velocidad de flujo másico, la sensibilidad es el resultado del cociente del área del pico por la cantidad de muestra en masa o moles

$$S = \frac{\text{Area del pico (A. seg)}}{\text{Peso muestra (mg)}}$$

Una expresión de sensibilidad más simple, se deduce de la Teoría de Distribución⁽¹⁵⁾ que, aplicada a picos simétricos, el máximo de los mismos está dado por:

$$C_{\max} = \frac{h_{\max}}{S} = \left(\frac{N}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{W}{V_R}$$

y, si se substituye el valor de número de platos teóricos N, en la ecuación, obtenemos:

$$S = \left(\frac{\pi}{8} \right)^{1/2} \frac{h_{\max} \cdot y}{w}$$

donde:

$$Y = 4\sigma$$

$$\left(\frac{1}{8}\right)^{1/2} = 0.625$$

w = peso del soluto

V_R = volumen de retención

cuyas unidades se expresan según el detector de que se trate.

La sensibilidad y el límite de detección Q₀ se relacionan con el nivel de ruido del detector R_n por

$$S = \frac{2 R_n}{Q_0}$$

donde Q₀ es la concentración mínima detectable de soluto cuya señal corresponde al doble de la del ruido del detector.

3. Intervalo lineal

Se define como el intervalo de concentraciones dentro del cual la respuesta del detector es lineal. Sin embargo, en el análisis de trazas se presentan dificultades mayores en la calibración y, dada la necesidad de utilizar patrones, no se requiere como característica indispensable la linealidad del detector. Es más deseable alta selectividad y sensibilidad, y un nivel de ruido tan bajo como sea posible. Además, debe ser lo más insensible que se pueda a fluctuaciones de temperatura, presión y ve-

locidad de flujo, amén de no afectarse con contaminaciones.

IV PARAMETROS CROMATOGRÁFICOS QUE INFLUYEN EN LA DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE TIOFENO EN BENCENO POR CFV

A) Características y volumen de la muestra: La muestra está constituida principalmente por benceno comercial, cuyo punto de ebullición es de 80°C. A nivel de trazas (\pm 100 ppm), - contiene tiofeno con punto de ebullición de 84°C.

Los dos compuestos presentan las características requeridas para ser tratados por la técnica de cromatografía en fase vapor: la presión de vapor de ambos es mayor a 3 mm Hg a la temperatura de operación;⁽²⁶⁾ a temperaturas empleadas en CFV, no sufren descomposición; son detectables por cualesquiera de los sistemas empleados comúnmente en esta técnica; y presentan posibilidad de separación, debido a sus diferencias estructurales, principalmente en cuanto a polaridad, ya que el tiofeno presenta un momento dipolar de 1.87 D, y el del benceno es nulo.⁽¹⁸⁾

Como condición inicial para el desarrollo del presente método analítico, se impuso el evitar el tratamiento previo de la muestra, pues, debido a la naturaleza de los componentes, resultaría difícil de llevar a cabo: Por extracción líquido-líquido, no se

podría concentrar cualquiera de los compuestos, ya que ambos presentan gran solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos; por el método de adsorción sólido-líquido, resultaría difícil encontrar un adsorbente lo suficientemente selectivo para concentrar tiofeno a nivel de trazas; entre los sistemas cromatográficos conocidos hasta ahora, en los cuales se logra la separación entre benceno y tiofeno, no se conoce a alguno que presente una selectividad lo suficientemente alta para lograr una buena resolución a nivel de trazas, razón por la cual no serían efectivos al tratar de emplearlos como precolumnas para concentrar la muestra; la única posibilidad para concentrar el tiofeno en la muestra, sería el empleo de las fases estacionarias mencionadas como columnas preparativas, técnica que se tomaría bastante tiempo para la recolección del concentrado, y el objeto de este trabajo es efectuar el análisis directo de la muestra en el menor tiempo posible, para hacerlo accesible a nivel industrial.

B) Columna: En el análisis de trazas, pueden surgir errores debido a la reacción entre el microcomponente y el material del cual está preparada la columna; en el caso de compuestos sulfurados, se recomienda utilizar columnas de teflón, vidrio o acero inoxidable.⁽¹⁹⁾ En este caso, se eligieron las columnas de acero inoxidable, por su facilidad de adquisición y manejo.

En cuanto al soporte inerte, se utilizó material lavado con ácido. Para evitar efectos de adsorción, este material también fue silanizado.⁽¹⁹⁾ El tamaño de partícula (80/100 y 100/120 mallas) se seleccionó en función del diámetro de la columna elegida, tratando de obtener la mayor eficiencia.

De los sistemas cromatográficos reportados en la literatura, se concluye que la mejor separación entre benceno y tiofeno se obtiene en fases polares.

Sin embargo, en ningún caso se llega a determinar tiofeno a nivel de trazas. De esta manera, las columnas seleccionadas para iniciar el estudio, comprenden las fases en que diversos autores obtuvieron las mejores resoluciones (fosfato de tricresilo y reoplex 400). Con el fin de optimizar las condiciones de operación, ya que en ellas el tiofeno se eluye después que el benceno, es necesario mejorar las condiciones de operación y aumentar la resolución para detectar cantidades mínimas de tiofeno.

Como se mencionó anteriormente, la fase líquida estacionaria debe ser muy estable a la temperatura de operación, ya que el arrastre de la misma aumenta la señal de fondo y disminuye el límite de detección de los solutos. Debido a esta limitación

que presenta la cromatografía gas-líquido, y tomando en cuenta las características especiales de adsorción que presentan diversos sólidos, en segunda instancia se decidió emplear la cromatografía gas-sólido, para lograr el resultado perseguido.

El adsorbente, que en forma primaria debió ensayarse, es la alúmina, ya que, debido a su estructura, retiene en cierto grado, a casi todos los compuestos orgánicos (excepto a los hidrocarburos saturados), en función de sus diferencias en polaridad.

En el caso de hidrocarburos aromáticos no polares, su posible sitio de adsorción es $Al^{\delta+}$, formándose un complejo entre los electrones \uparrow y los átomos de aluminio parcialmente positivos de la superficie, en cambio, para compuestos polares aceptores de protones, su sitio de adsorción viene a ser $>Al-OH$ formando enlace de hidrógeno con los grupos OH de la superficie. (21)

La Sílica gel es otro sólido adsorbente que, al igual que la alúmina, interacciona con moléculas polares o insaturadas mediante el OH del grupo silanol ($\begin{array}{c} | \\ -Si-OH \\ | \end{array}$) que predomina en su superficie. (21)

Se seleccionaron también sistemas cromatográficos tales

como los constituídos por sales de cloruro de bario y cobalto, - dispersas sobre un soporte inerte, ya que sistemas de este tipo se han empleado en el análisis por CFV de compuestos heterocíclicos y aromáticos⁽²²⁾, por separado. También debe considerarse la posibilidad de experimentar un sistema constituido por una solución de estas sales en la fase líquida más eficiente.

Hasta ahora, los únicos materiales que se han utilizado para adsorción selectiva son los aluminosilicatos cristalinos o zeolitas, que son tipos de mallas moleculares.^(23,24) La propiedad de estos materiales para retener ciertas moléculas y dejar pasar otras, se debe a diferentes interacciones específicas que dependen de la constitución de la zeolita, y a la existencia de poros dentro de la estructura cristalina, los cuales pueden retener a las moléculas en cierto grado, según su tamaño y polaridad, y a la característica ácida o básica del silicoaluminato.

En la cromatografía gas-sólido, frecuentemente es necesario operar a temperaturas altas, de tal manera que aquellas moléculas que, por su polaridad o peso molecular elevado, son fuerte pero no irreversiblemente retenidas, puedan eluirse en un tiempo razonable.

C) Detectores: En este tipo de análisis, se requiere -

que la detección sea rápida, sensible y específica; por lo tanto, los métodos clásicos para determinar la concentración total de azufre en gases y líquidos, basados en la reducción a sulfuro o en la oxidación a sulfatos no pueden ser empleados, ya que, además de no presentar las características anteriores, se necesita gran cantidad de muestra para llevar a cabo el análisis a nivel de trazas. Así, es prácticamente imposible operarlos en forma continua o automatizarlos; además, presentan el inconveniente de que sólo se puede medir la concentración total de azufre y no de los componentes por separado.

Es por esto que se ha iniciado el desarrollo de métodos analíticos de compuestos sulfurados por CFV, que es una técnica rápida comparada con los métodos clásicos y que cuenta con detectores muy sensibles y seguros. Además, emplea pequeñas cantidades de muestra, con la posibilidad de separar los constituyentes y determinarlos individualmente.

Tomando en cuenta las diferentes características de los detectores, la selección del detector adecuado para el análisis de trazas de tiofeno en benceno se basó, principalmente, en su selectividad hacia el microcomponente. A continuación, se presenta, de manera breve, la descripción de cada uno de los sis-

temas de detección específicos existentes para compuestos sulfurados en mezclas analizadas por CFV.

1. Microcoulombímetro de Dohrman:⁽¹⁹⁾ Emplea métodos por oxidación y por reducción para la determinación de azufre en el compuesto eluido. En el método por oxidación, el compuesto que se eluye de la columna pasa a un tubo de combustión, produciéndose SO_2 que, posteriormente, se titula con I_2 . Entre las desventajas que presenta, se encuentra la dificultad de lograr una combustión completa y la interferencia de compuestos halogenados o nitrogenados que pueden oxidarse. En el caso de la pirólisis reductiva, se produce H_2S , que se titula con plata. En este método, no interfieren halógenos pero sí compuestos nitrogenados.

2. Detector de Captura de electrones:⁽¹⁷⁾ Este detector consiste en una cámara donde el gas acarreador empleado en el sistema cromatográfico se ioniza mediante una fuente radiactiva, formándose electrones libres, éstos pueden ser capturados por compuestos afines a ellos, produciendo un decaimiento en el potencial aplicado al sistema. Compuestos afines a este tipo de electrones lentos son los organometálicos, halogenuros, carbonilos, nitrilos y sustancias con dobles enlaces conjugados. De acuerdo a estas características, este detector podría presentar cierta sen-

sibilidad hacia el tiofeno, pero tiene la desventaja de ser muy sensible a fluctuaciones de temperatura y a impurezas del gas de arrastre o de la columna, por lo que requiere de calibración frecuente en determinaciones de rutina.

3. Detector Termiónico:⁽¹⁷⁾ Consiste en una llama de hidrógeno-aire y una pequeña pastilla de sal alcalina situada en el quemador. Esta llama, que contiene átomos de metal alcalino, presenta una selectividad especial hacia compuestos fosforados y halogenados y, bajo condiciones experimentales determinadas, se han llegado a detectar compuestos nitrogenados y sulfurados, sin llegar a determinarlos a nivel de trazas. La desventaja que presenta consiste en el tiempo (hasta 24 horas) que necesita para alcanzar una sensibilidad constante, ya que es muy sensible a fluctuaciones de temperatura, presión y flujo de gas acarreador.

4. Detector fotométrico de llama:^(17,19) Su selectividad hacia compuestos fosforados y sulfurados se basa en el hecho de que, al quemarse este tipo de compuestos en una llama rica en hidrógeno, se producen especies quemiluminiscentes que emiten energía de longitud de onda característica. Cuando este detector se utiliza en la cuantificación de azufre, ya sea en forma total o en la determinación individual de compuestos sulfurados, es necesario tomar en cuenta la posible interferencia del compuesto que

se encuentra en mayor cantidad.

Además de su alto costo, este detector no puede utilizarse en el análisis de trazas de tiofeno en benceno, ya que se ha determinado que la respuesta de 10 ppm de tiofeno se reduce en un 80% cuando se encuentra presente 1% de benceno⁽¹⁹⁾; y se ha observado que, a un nivel de 50 µg en la determinación de la mayoría de hidrocarburos (entre ellos benceno), el detector se satura⁽²⁵⁾, por lo que no se puede realizar el análisis directo de la muestra sino primero tratarla mediante técnicas de concentración.

5. Detector de ionización de llama:⁽¹⁷⁾ Su principio de operación se basa en la ionización que sufren la mayoría de los compuestos al ser quemados en una llama de hidrógeno-aire. Cuando se eluye sólo el gas acarreador, la cantidad de iones producidos en las condiciones de operación empleadas es constante y produce una corriente eléctrica. La presencia de un compuesto en el efluente de la columna da lugar a un aumento considerable en la formación de iones, lo cual aumenta la cantidad de corriente producida y, por ende, da lugar a la aparición de una señal en forma de pico en el dispositivo registrador del sistema cromatográfico. Este detector responde a la mayoría de compuestos orgánicos, excepto formaldehído, ácido fórmico, agua, gases nobles, disulfuro de carbono, ácido sulfhídrico, dióxido de azufre, óxidos de ni-

trógeno y algunos hidrocarburos perclorados.

Se caracteriza por ser poco sensible a fluctuaciones de temperatura, presión y flujo de gas acarreador; y presenta un intervalo lineal bastante amplio y un límite de detección lo suficientemente bajo. Estas características han permitido su empleo en infinidad de análisis de trazas de compuestos orgánicos por las cuales se considera como el medio de detección más adecuado en el desarrollo de este trabajo.

D) Soluciones al problema

En resumen, existen cuatro posibles soluciones al problema de determinación de trazas de tiofeno en benceno por CFV.

1a.- Mediante la técnica de concentración de muestra en columna preparativa, se podría llegar a concentrar el tiofeno y después analizarlo en una columna analítica. Esta técnica llevaría bastante tiempo en recolectar el concentrado.

2a.- Esta solución consistiría en emplear un sistema de detección "ciego" o casi insensible al benceno, muy sensible al tiofeno, y accesible a trabajos de rutina a nivel industrial. De los detectores mencionados, se podrían seleccionar el de Captura de electrones y el Termiónico, pero su inestabilidad hacia fluctuacio-

nes en las condiciones de operación limitan su uso; otro detector que se podría emplear sería el Fotométrico de llama, pero, en este caso, su funcionamiento se ve limitado por la excesiva cantidad de benceno.

3a.- Una tercera solución, sería optimizar las condiciones de operación con el objeto de mejorar la eficiencia del sistema cromatográfico en el cual se haya encontrado la mejor resolución, para aumentarla y disminuir el efecto de enmascaramiento del benceno sobre el tiofeno. Esto podría lograrse empleando una columna empacada de mayor longitud o una columna capilar, tomando en cuenta la limitación que presenta la cantidad de muestra a inyectar

4a.- Una última alternativa, consiste en elegir otro tipo de fase estacionaria, en la cual se invierta el orden de elución de los solutos, eliminando, con esto, el problema del "coleo" de la señal del benceno y mejorando enormemente el límite de detección del tiofeno.

Es por esto que, para llevar a cabo el desarrollo de este estudio, se eligió primero optimizar las condiciones de operación de los sistemas cromatográficos publicados, con el fin de encontrar la mejor resolución entre benceno y tiofeno, y, en caso de

no llegar a alcanzar el objetivo propuesto, estudiar otro tipo de elución de los solutos y mejorar el límite de detección del tiofeno.

V PARTE EXPERIMENTAL

A) Equipo, material y reactivos

Cromatógrafo de gases con detector de Ionización de llama. Varian Aerograph mod. 2700

Registrador potenciométrico. Varian Aerograph mod. A-25

Jeringa graduada de 10 μ l. Hamilton mod. 701 N.

Tubo de acero inoxidable de 6.3 m x 3.3 mm d.i.

Columna capilar de acero inoxidable de 25 m x 0.39 mm d.i.

Rotavapor

Equipo de destilación

Parrilla con agitador magnético

Vasos de precipitado de 50 y 100 ml

Matraces de bola de 250 ml y 5 l

Nitrógeno de alta pureza. INFRA

Aire de alta pureza. INFRA

Generador de hidrógeno. Varian Aerograph mod. 9652

Oleum. J. T. Baker

Acido clorhídrico concentrado R. A. Merck

Hidróxido de sodio p. anal. Merck

Agua destilada

Acetona R. A. Merck

Cloroformo R. A. Merck

Cloruro de metileno R. A. Merck

Benceno libre de tiofeno. Benceno puro R. A. Merck purificado con oleum

Isatina R. A. Merck

Tiofeno para síntesis (99%) Merck

Cloruro de calcio granulado medio para secado Merck

Cloruro de cobalto p. anal. Merck

Fosfato de tricresilo Perkin Elmer

Adipato de polipropilenglicol (Reoplex 400) Analabs

Carbowax 1540 Analabs

Apiezón L Varian Aerograph

Chromosorb W HP 80/100 John Mansville

Alúmina F 80/100 Supelco

Sílica gel 60 (80/100) para cromatografía en columna. Merck

Silicoaluminato ácido 80/100

Malla molecular 13X 60/80 y 80/100 Applied Science Laboratories Inc.

B) Soluciones estándar de tiofeno en benceno

Primeramente, se llevó a cabo la purificación de los dos compuestos de la siguiente manera: Al benceno grado reactivo se le agrega oleum en un 2-5% en volumen y, a una temperatura de 42° C, se agita el tiempo y número de veces necesarias hasta que en el fase ácida no se produzca reacción positiva con isatina. Una vez libre

de tiofeno, el benceno se lava con hidróxido de sodio al 14%, hasta neutralización, se seca y destila. (26)

El tiofeno se lava sucesivamente con ácido clorhídrico diluído, hidróxido de sodio y agua destilada; después de secarlo sobre cloruro de calcio anhidro se destila. (27, 28, 29)

Una vez purificadas ambas sustancias, se prepararon soluciones 1:1 y con una concentración de 500, 250, 100, 50 y 10 ppm de tiofeno en benceno.

C) Columnas

El material seleccionado para la preparación de la columna fue acero inoxidable. Las columnas se lavaron con solución de ácido clorhídrico, al 10%, y agua destilada; para secarlas se empleó acetona y aire seco. El empaque se preparó pesando la cantidad de fase necesaria y solubilizándola en el disolvente adecuado (cloroformo o cloruro de metileno para fosfato de tricresilo, adipato de polipropilenglicol, carbowax 1540 y Apiezón L; y agua para el cloruro de cobalto), después se agrega a la cantidad determinada del soporte inerte y se evapora el disolvente en el rotavapor. Una vez preparado el empaque, se procede a llenar la columna aplicando vibración y vacío. En el caso de las columnas de sílica gel, alúmina, silicoaluminato ácido y malla molecular 13X, las columnas se empa-

caron directamente. (30)

La columna capilar se preparó tratando el tubo capilar con una serie de disolventes (heptano, acetona, éter etílico y cloroformo) para eliminar impurezas. La fase (adipato de polopropilenglicol) se disolvió en cloroformo y la solución obtenida se hizo pasar a través de la columna a un flujo lento (5 ml/min) y a temperatura de 50°C, para evaporar el cloroformo. Por último, se acondicionó con flujo de N₂ a 180°C, hasta la estabilización del sangrado de fase. (20)

D) Condiciones de operación:

Por medio de la jeringa graduada de 10 μ l, se inyectaron cantidades variables de las soluciones de tiofeno en benceno, anteriormente descritas bajo las condiciones de operación que aparecen en la Tabla I.

COLUMNA	FASE	SOPORTE	MALLA	DIMENSIONES m x mm	FLUJO N ₂ ml/min	TEMPERATURAS			VELOC. CARTA PGD/MIN	TAMAÑO MUESTRA
						COLUMNA	DETECTOR	INYECTOR		
A	20% Fosfato de Tricresilo	Chromosorb W H P	60/80	1.82 x 3.3	25	80	100	100	0.25	0.4, 5
E	25% Adipato de polipropilenglicol	Chromosorb W H P	80/100	1.82 x 3.3	37.5	70	130	130	0.25	0.1, 5
C	15% Carbowax 1540	Chromosorb W H P	80/100	3.64 x 3.3	30	75	100	100	0.25	0.1, 2
D	10% Apie-zón L	Chromosorb W H P	80/100	1.52 x 3.3	25	65	100	100	0.25	0.1
E	Adipato de polipropilenglicol			25 x 0.39	3 salida columna 70 salida exterior	85	100	100	0.1	0.1, 1
F	20% CoCl ₂	Chromosorb W H P	80/100	0.91 x 3.3	25	a) 205 b) 155 c) 105	220 200 200	200 200 200	0.25	0.1
G	25% Adipato de polipropilenglicol 20% CoCl ₂	Chromosorb W H P	80/100	1.82 x 3.3	25	a) 105 b) 80	120 120	100 100	0.25	0.1
H	Silica gel		80/100	1.82 x 3.3	25	a) 295 b) 215	280 220	250 200	0.25	0.1
I	Alúmina		80/100	1.0 x 3.3	25	a) 260 b) 200	270 270	270 270	0.25	0.1
J	Aluminosilicato ácido		80/100	1.5 x 3.3	25	250	250	250	0.1	0.1
K	Malla molecular 13X		80/100	2.3 x 3.3	30	290	300	280	0.05	1.0
L	Malla molecular 13X		60/80	1.0 x 6.3	60	a) 240 b) 245 c) 255	260 260 260	200 200 200	0.1	5.0
Ld	Malla molecular 13X		60/80	1.0 x 6.3	30	260	265	200	0.1	6.0

T A B L A I

VI RESULTADOS

Para comparar la eficiencia en la separación de la mezcla problema, benceno-tiofeno en trazas, en los diferentes sistemas cromatográficos descritos, se determinaron, en cada caso, la selectividad de la fase estacionaria (dada por el Factor de Separación, F.S.), la eficiencia de la columna cromatográfica (expresada por la Altura Equivalente de Plato Teórico, H) y el efecto combinado de ambos conceptos (expresado cuantitativamente por la resolución, R).

En la Tabla II se encuentra la evaluación descrita, y la Cantidad Mínima Detectable, C.M.D., de tiofeno, encontrada en cada caso.

COLUMNA	TIEMPO DE RETENCION MIN		F.S.	N _B	H _i	R	CMD ppm	FIG
	BENCENO	TIOFENO						
A	23.2	30.6	1.32	2212	0.08	3.76	500	3
B	5.6	10.8	1.93	684	0.27	6.08	100	4
C	3.64	5.68	1.56	529	0.69	3.22	200	5
D	5.2	5.35	1.03	484	0.31	0.17		6
E	20.87	27.17	1.30	340	7.35	1.38	2000	7
F	NO HAY RETENCION							
G	NO HAY RETENCION							
Ha	1.12	1.12		144	1.26			8
Hb	2.83	2.83		196	0.93			8
Ia	2.99	2.99		641	0.16			9
Ib	6.46	6.46		1044	0.10			9
J	7.48	7.48		158	0.95			10
K	* 8.20	6.20	1.32	196	0.95	1.12	200	11
La	*12.90	9.80					500	12
Lb	*11.0	8.2					500	12
Lc	* 5.9	4.7					500	12
Ld	*17.3	12.9					100,50	13

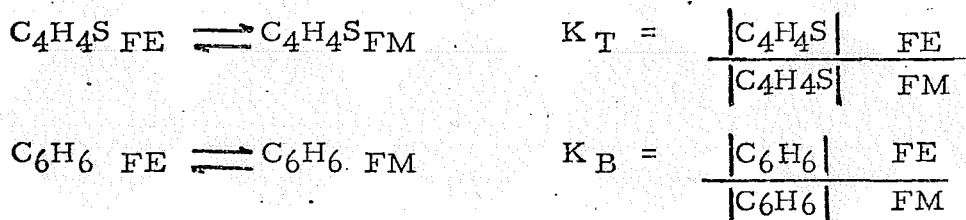
N_B = Núm. de platos teóricos con respecto al benceno

* = Tiempo al que empieza a eluirse el benceno

TABLA II

VII DISCUSION DE RESULTADOS

Como se observa en la TABLA I, en las columnas A, B, C, D y E, el benceno se eluye primero que el tiofeno, lo cual - significa que la Constante de Partición del tiofeno es mayor que - la del benceno según los siguientes equilibrios



FE: Fase estacionaria

FM: Fase móvil

Como se mencionó anteriormente, el benceno y el tiofeno tienen propiedades muy similares, como son sus puntos de ebullición y su carácter aromático, pero, debido a la presencia del átomo de azufre en la molécula de tiofeno, éste presenta un momento dipolar de 1.87 D, mientras que, en la molécula de benceno, es nulo, razón por la cual el tiofeno interaccionará más fuertemente que el benceno, con sustancias polares.

En la COLUMNA A (FIG.3) con Tricresil fosfato como fase, se obtuvo una buena separación entre benceno y tiofeno con - - - $K_T > K_B$, debido a que la interacción entre el momento dipolar del

tiofeno y el TCF es mucho mayor que las fuerzas de interacción por inducción entre éste y los electrones π , hasta cierto grado polarizables del benceno.

Para cantidades aproximadamente iguales de benceno y tiofeno, se obtuvo una separación bastante eficiente con una resolución de 3.76, pero, a medida que disminuía la concentración de tiofeno, se hizo necesario inyectar mayor cantidad de muestra que, sumado a los tiempos de retención tan largos (Benceno, 23.2 min, Tiofeno: 30.6 min) y a la necesidad de aumentar la sensibilidad del aparato, dio como resultado que el "coleo" del pico del benceno enmascarase la señal del tiofeno, limitando la cantidad mínima detectable a 500 ppm con un tamaño de muestra de 5 μ l.

En la COLUMNA B (FIG. 4), que contiene como fase Reoplex 400 (Polipropilenglicol adipato), con grado de polaridad intermedia, se comporta de manera similar a la columna A en cuanto al orden de elución de los solutos, con la diferencia de que presentan tiempos de retención más cortos (Benceno: 6.6 min, Tiofeno: 10.8 min), resultando un Factor de separación más alto (1.93), y, aun cuando se obtuvo un número de platos teóricos bajo, la resolución aumentó casi al doble.

La ventaja de la columna B sobre la A, fue que, al perma-

COLUMNA A: 20% TRICRESIL FOSFATO
CHROMOSORB W AW 60/80,
1.82 m x 3.3 mm, acero
inoxidable.

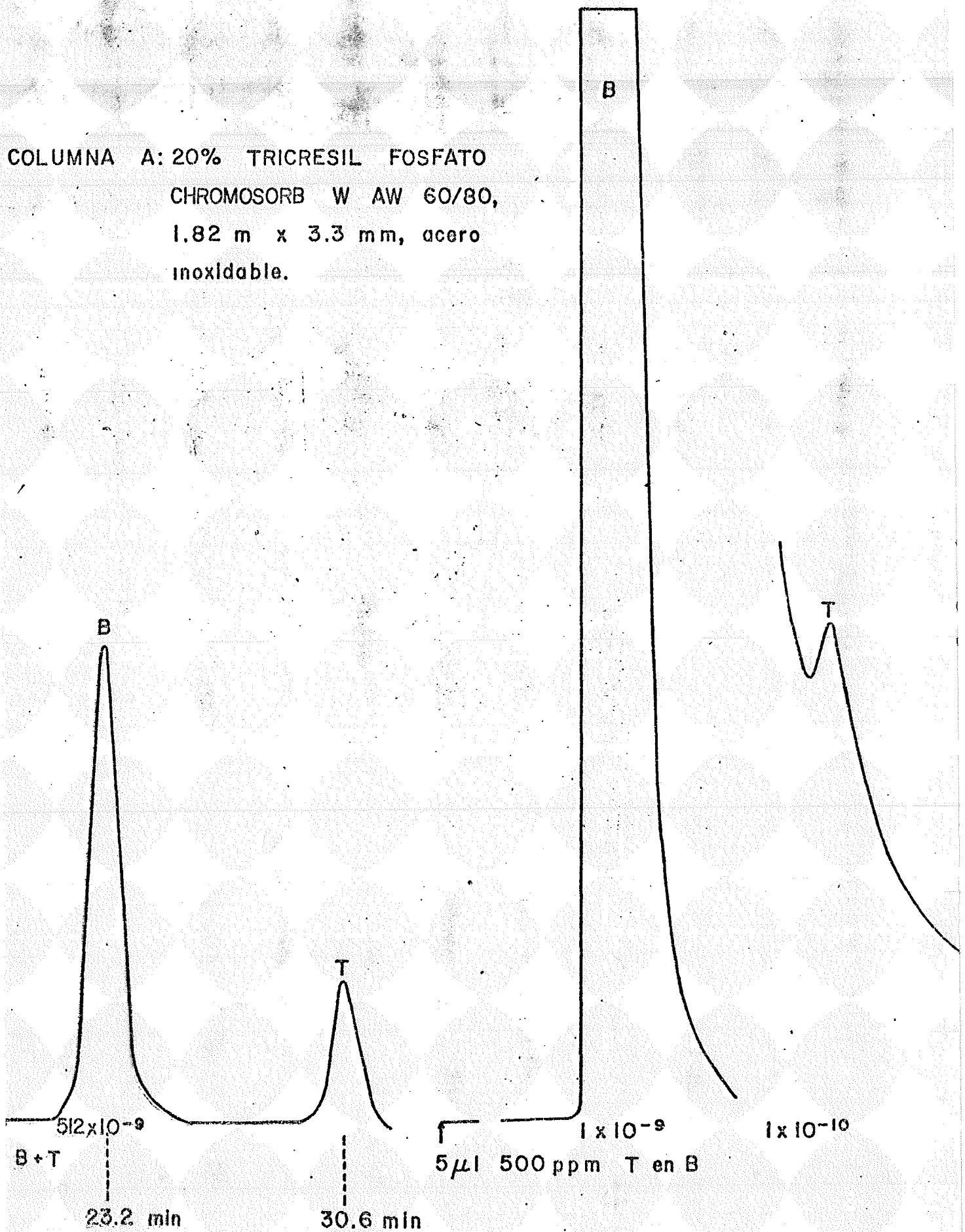


FIGURA 3

COLUMNA B: 25% REOPLEX 400 CHRO-
MOSORB W AW 80/100, 1.82m x
3.3 mm acero inoxidable.

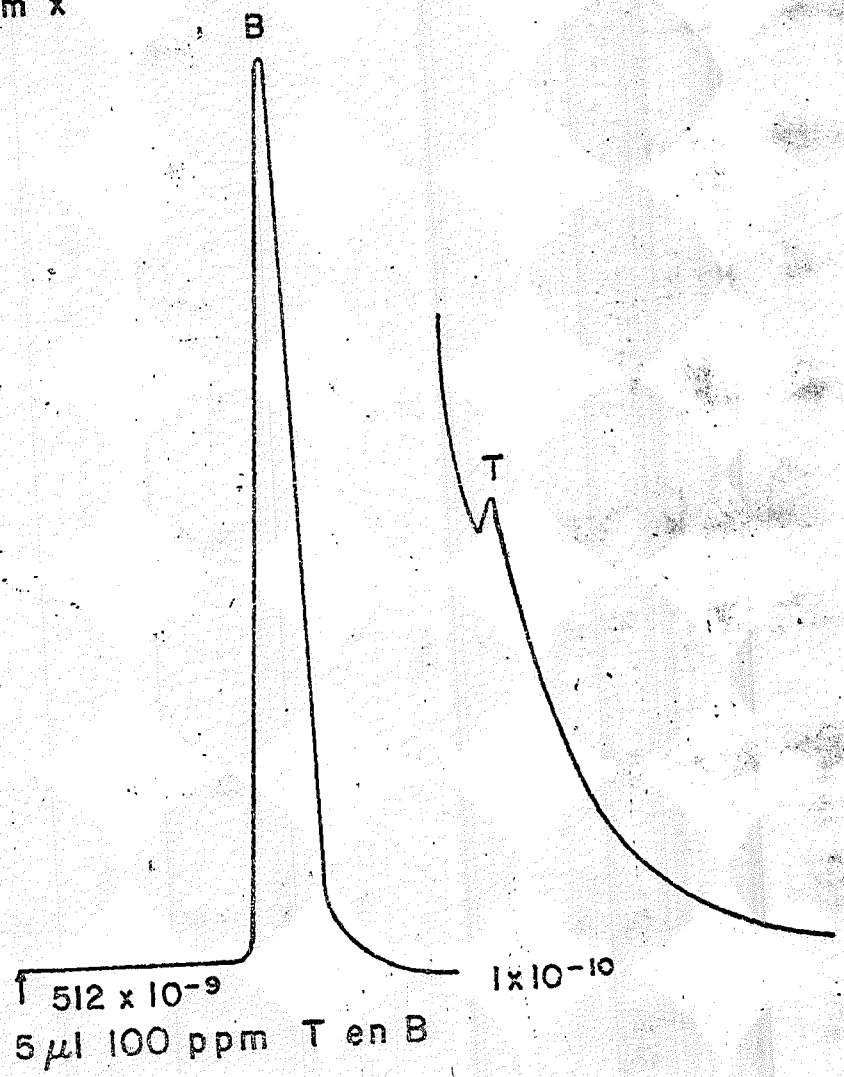
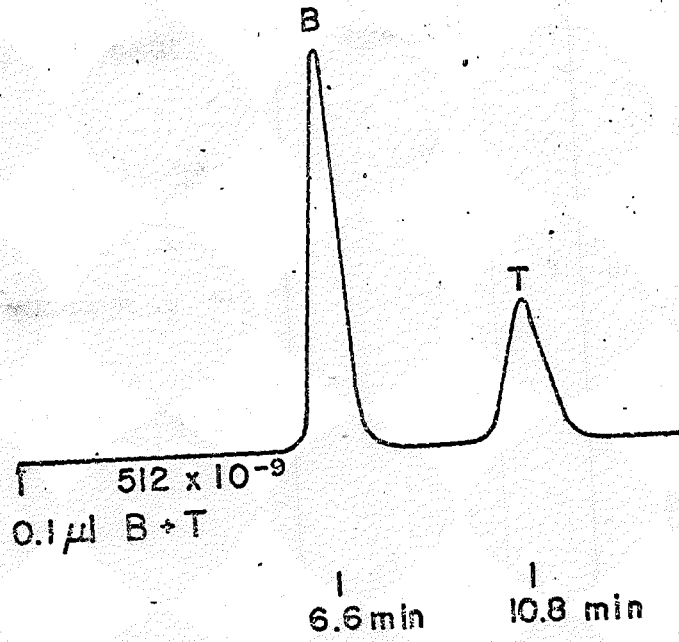


FIGURA 4

necer menor tiempo los solutos en la primera, debido a que las interacciones con los solutos son menos específicas, al no presentar grupos aromáticos como en A, el ensanchamiento de las bandas fue menor, disminuyendo el "coleo" del pico del benceno, lográndose observar hasta 100 ppm de tiofeno, cantidad que puede considerarse como límite superior de concentración en análisis de trazas.

La COLUMNA C (FIG. 5) de Carbowax 1540, cuyo número indica el peso molecular medio del polímero $\text{OH} \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \text{H}$, presenta menor polaridad que el Reoplex 400, por lo que se esperaba que la interacción con los solutos fuera menor, con la consiguiente disminución en los tiempos de retención y el "coleo" del pico del benceno.

Como se esperaba, los tiempos de retención disminuyeron (Benceno: 3.64 min, Tiofeno: 5.68), pero la fase se comportó también menos selectiva y la resolución disminuyó a 3.22, detectándose tan sólo hasta 200 ppm de tiofeno.

Con los resultados anteriores, observamos que se obtiene una buena separación con fases polares, y, a manera de comparación, se probó una fase no polar Apieznón L en la COLUMNA D (FIG. 6), en la cual se deseaba observar si era posible separar los solutos mediante las posibles interacciones entre el dipolo del

COLUMNA C: 15% CARBOWAX 1540 CHROMOSORB W HP
80/100, 3.64 m x 3.3 mm, acero
inoxidable.

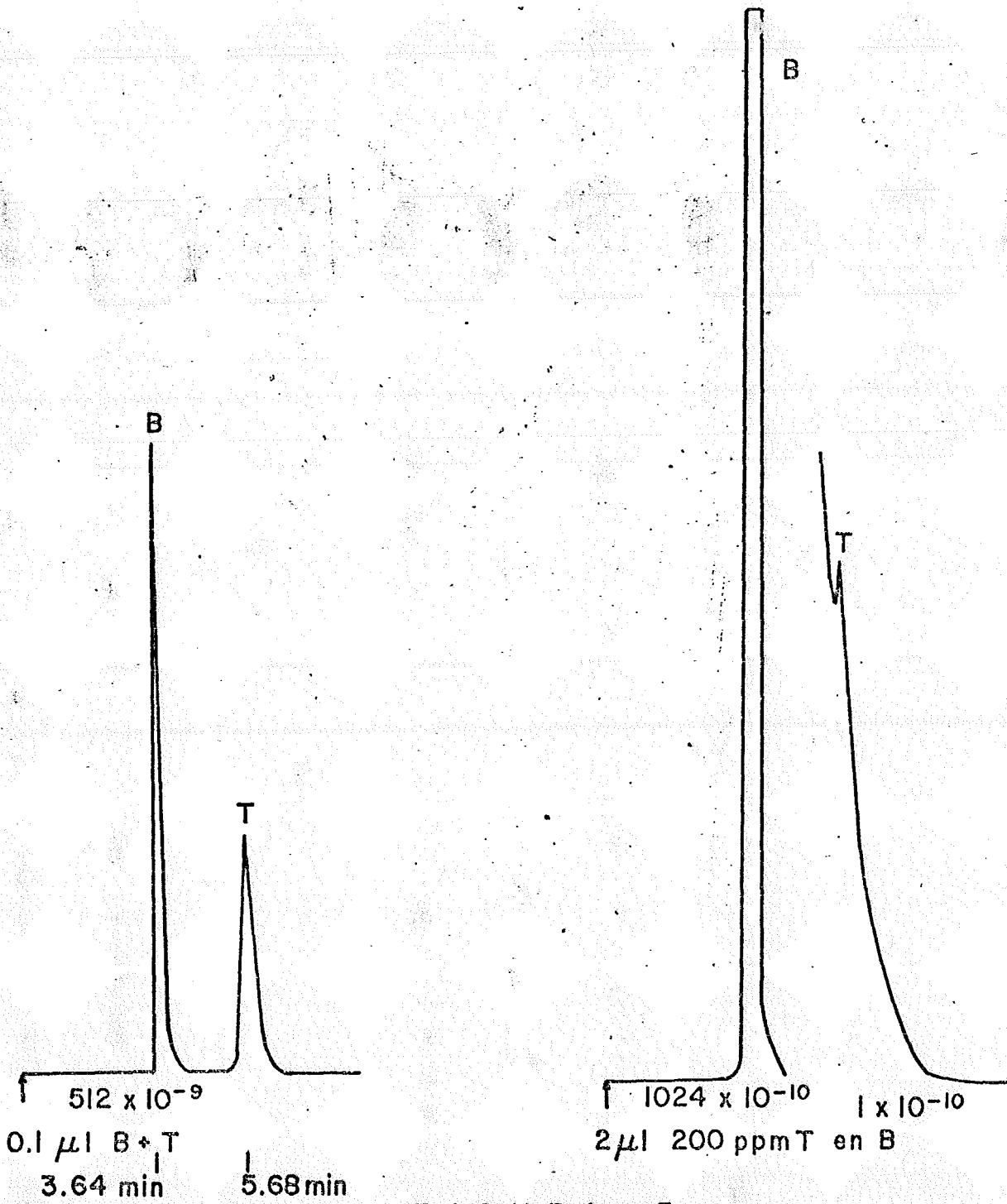


FIGURA 5

COLUMNA D: 10% APIEZON L CHROMOSORB W
AW 80/100, 1.52 m x 3.3 mm
acero inoxidable.



FIGURA 6

tiofeno y los dipolos instantáneos de la fase (mezcla de hidrocarburos) y a la posible y mucho menor fuerza de interacción entre ésta y el benceno, con lo cual se espera la disminución del "coleo" de este último.

Como estas fuerzas de interacción son muy débiles, la eficiencia de la fase resultó muy pobre y los solutos se eluyeron con tiempos de retención muy similares (Benceno: 5.2 min, Tiofeno: 5.35 min), resultando un factor de separación de 1.03 y una resolución demasiado baja de 0.17.

De los resultados anteriores, es fácil deducir que la mejor separación de los solutos se efectúa en fases polares, de las cuales la que mejor funcionó fue la de Reoplex 400, con la cual se pensó elaborar una columna más eficiente para mejorar la separación, empleándose para esto la COLUMNA E (FIG. 7) constituida por una columna capilar de la misma fase.

La ventaja que presenta esta columna es que H no se ve afectado por el término A de Recorrido Múltiple, cuyo valor se hace nulo. En la ecuación dada por van Deemter, el factor de corrección por tortuosidad γ en el término B , tiene un valor de 1. Para las columnas capilares Golay, H se expresa en función de \bar{u} de la siguiente manera⁽²⁰⁾

$$\bar{H} = \frac{B}{\bar{\mu}} + C_g \bar{\mu} + C_L \bar{\mu}$$

$$C_g = \frac{1 + 6K + 11 K^2}{24 (1 + K)^2} \frac{r_c}{D_g} \quad C_L = \frac{2K}{3 (1+K)^2} \frac{d_L^2}{D_L}$$

B = Difusión gaseosa longitudinal = 2Dg

C_g y C_l = Resistencia a la transferencia de masa en las fases gaseosa y líquida

r_c = radio interno de la columna

En este caso, el factor de mayor importancia es la cantidad de fase estacionaria depositada en la columna, ya que se debe de mantener el valor de d_l lo más bajo posible para disminuir el término C_l y por lo tanto el valor de H; no obstante, no debe de disminuir demasiado pues, a menor valor de d_l, aumenta el valor de β, - siendo el valor de k menor, por lo que se requiere mayor número de platos teóricos para efectuar la separación. Además, un d_l pequeño implica una disminución de la capacidad de plato de la columna aceptando pequeñas cantidades de muestra (10⁻² a 10⁻³ μl).

El funcionamiento de la columna capilar, en este caso, se vio limitado por el tamaño de muestra que, sumado a los tiempos de retención tan largos (Benceno: 20.87 min, Tiofeno: 27.17 min), y al ensanchamiento de las bandas, sólo permitió observar hasta -

2000 ppm de tiofeno.

Otra forma de obtener una columna más eficiente, consistiría en aumentar la longitud de la columna empacada de Reoplex 400, de tal manera que, a un valor dado de R, se logre una señal lo suficientemente grande para poder ser detectada.

Del cromatograma obtenido en la columna B de Reoplex 400 (Fig. 4), se tienen los datos siguientes:

$$\mu_B = 59390 \text{ cm}$$

$$h_{B_0}$$

$$\mu_T = 1.1 \text{ cm}$$

$$h_{T_0}$$

$$\Delta\mu_0 = 2.75 \text{ cm}$$

$$\mu_T$$

$$h_B = 4.7 \text{ cm}$$

con los cuales se puede calcular W_{b_0} considerando $L = L_0$ de la ecuación (29). Así,

$$W_{b_0} = 2.53 \text{ cm}$$

La altura del máximo del pico del tiofeno está dada por

$$\frac{\mu_T}{h_T} = \frac{h_{T_0}}{\sqrt{\frac{L}{L_0}}} \quad \text{y como} \quad \mu_T = n h_B \mu_B$$

entonces $\frac{h_{T_0}}{\sqrt{\frac{L}{L_0}}} = n h_B \mu_B$ y, substituyendo $h_B \mu_B$ en esta ecuación, tendremos

$$\frac{h_{T_0}}{\sqrt{\frac{L}{L_0}}} = n \frac{h_{B_0}}{\sqrt{\frac{L}{L_0}}} \exp \left[-8 \frac{(\Delta\mu_0)^2 \frac{L}{L_0}}{W_{B_0}^2} \right]$$

$$\text{o sea } \ln \frac{h_{T_0}}{nh_{B_0}} = - \frac{8 (\Delta \mu_0)^2 \frac{L}{L_0}}{W_{B_0}^2}$$

despejando L/L_0 y substituyendo valores obtenemos

$$\frac{L}{L_0} = - \frac{W_{B_0}^2}{8 (\Delta \mu_0)^2} \ln \frac{h_{T_0}}{nh_{B_0}} ; \quad \frac{L}{L_0} = - \frac{(2.53)^2}{8(2.75)^2} \ln \frac{1.1}{n(59390)}$$

y, suponiendo que la altura del máximo del tiofeno es la centésima parte de la altura del benceno, es decir $n=10^2$, entonces resulta que $L/L_0 = 1.71$; y, en estas condiciones, la altura del benceno en el máximo del tiofeno $h_T^{\mu} = 0.84$ cm.

Ahora, como la resolución requerida R_{req} está expresada -

$$\text{por } R_{req} = \frac{2 \Delta \mu}{W_B + W_T}$$

y como $\Delta \mu = \Delta \mu_0 \left(\frac{L}{L_0}\right) = 2.75 \times 1.71 = 4.7$; $W_{B_0} = 2.53$ cm y del cromatograma $W_T = 0.3$ cm, al substituir valores obtenemos - -

$$R_{req} = \frac{2 \times 4.7}{2.53+0.3} = 3.32$$

con la cual se puede calcular el Número de Platos teóricos requeridos, N_{req} , expresados por

$$N_{req} = \frac{16 R_{req}^2}{(F.S. - 1)^2}$$

$$\text{si } F.S. = \frac{dr_m}{dr_B} = \frac{6.3 \text{ cm}}{3.5 \text{ cm}} = 1.8$$

$$\text{entonces } N_{\text{req}} = \frac{16 (3.32)^2}{(1.8 - 1)^2} = 275.56$$

de donde la Longitud requerida, L_{req} , será

$$L_{\text{req}} = \frac{L_0 N_{\text{req}}}{N_0} = \frac{1.82 \times 275.56}{30.55} = 16.42 \text{ m}$$

Es decir, se tendría que elaborar una columna de 25% de Reoplex 400 sobre Chromosorb W HP 80/100 de 16.4 m x 3.3 mm para obtener la señal del tiofeno de una altura de 0.84 cm. correspondiente a 100 ppm, interfiriendo el benceno con una altura de 0.004 cm. Esto será cierto siempre y cuando los picos eluidos sean simétricos y la eficiencia de la columna se conserve por lo menos igual a la original.

Experimentalmente, aún cuando se lograra empacar una columna con estas características, no se podría asegurar que la densidad de empaque sea uniforme, debido a su longitud excesiva y al diámetro de partícula.

De acuerdo a la Teoría de Distribución, la altura máxima del pico expresada por la ecuación (8), se reducirá a la mitad ya que, al aumentar la longitud de la columna 9 veces, N incrementa por un factor de 9 al igual que el volumen de la fase líquida y los tiempos de retención, por lo tanto

$$h_{\max} = S_w \left(\frac{N^{1/2}}{V_r} \right) (2 \eta)^{1/2}$$

$$\frac{N^{1/2}}{V_r} = \frac{9^{1/2}}{9} = \frac{1}{2}$$

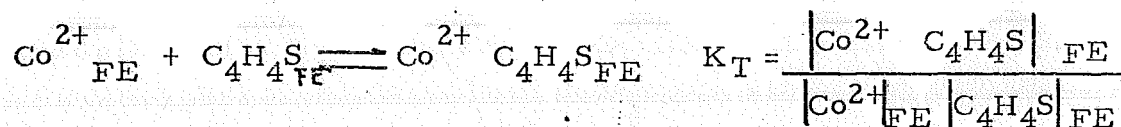
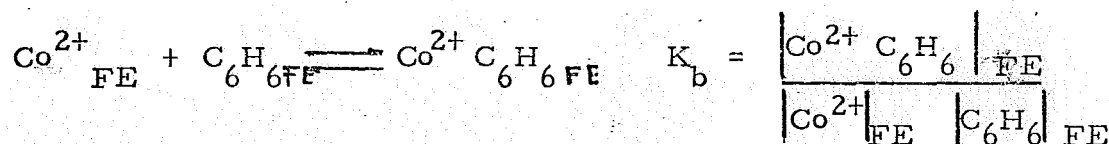
con lo cual la altura del tíofoeno disminuiría a 0.42 cm, sin tomar en cuenta también su disminución debida al ensanchamiento de las bandas producido por los tiempos de retención excesivos en columnas tan largas.

Al no poder mejorar la eficiencia del sistema cromatográfico gas-líquido, y al no contar con una fase líquida más selectiva para los solutos en cuestión, se recurrió a los sistemas cromatográficos gas-sólido, con el objeto de lograr la separación mediante fenómenos de adsorción y efectos de malla molecular. En este caso, se tiene la ventaja de contar con columnas muy estables (no hay sangrado de fase líquida), además de contar con temperaturas máximas muy superiores a las de CGL.

En estos sistemas cromatográficos, la forma de los picos son similares a los obtenidos en CGL y se obtienen resoluciones del mismo orden; y, al igual que en CGL, se puede calcular el número de platos teóricos, volúmenes y tiempos de retención. En este caso, no se aplica el Coeficiente de partición K ni V_g , sino U_g que, es el volumen de retención específico por gramo de adsorbente.

Entre los adsorbentes seleccionados se elaboró la columna F con 20% de CoCl_2 disperso sobre Chromosorb WAW 80/100, sistema en el cual se han publicado separaciones entre hidrocarburos aromáticos y derivados del tiofeno. Esta columna no resultó selectiva en la separación de benceno y tiofeno eluyéndose ambos compuestos sin retenerse.

La siguiente columna se empacó con un material preparado - disolviendo una sal de cobalto en la fase en la cual se obtuvo la mejor separación en CGL con el fin de aumentar la Resolución, sumando a las diferentes fuerzas de interacción las del dipolo del tiofeno con el ión Co^{2+} ; los equilibrios siguientes entrarían en operación:



Se podría suponer que $K_t > K_b$ ya que el tiofeno es más polar que el benceno y debido al par de electrones libres del azufre tendría mayor probabilidad de formar un complejo con el ión Co^{2+} en la fase estacionaria.

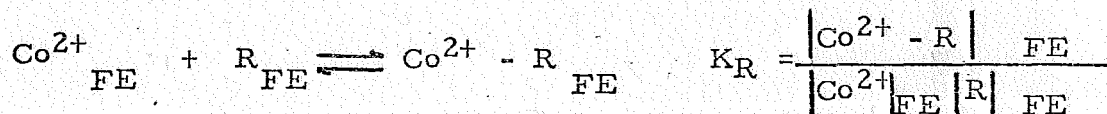
Por lo tanto si $K_t > K_b$ se esperaría que el tiempo de retención del tiofeno fuera mayor, con el consiguiente aumento en la separación

ción y la posibilidad de que el "coleo" del benceno no interfiriese, permitiendo observar cantidades menores de tiofeno.

Además^{de} la formación de complejos entre benceno y tiofeno con el ión Co^{2+} se tiene el equilibrio de partición de ambos en las dos fases



y la formación del complejo entre el catión y la fase estacionaria



y como $\text{Co}^{2+}_{\text{total}} = |\text{Co}^{2+}| [1 + K_T |T| + K_b |B| + K_R |R|]$

entonces $\text{Co}^{2+}_{\text{libre}} = \frac{|\text{Co}^{2+}|_{\text{Total}}}{1 + K_T |T| + K_b |B| + K_R |R|}$

Al probar el sistema no se observó retención alguna de los solutos, lo cual quiere decir que no hubo interacción con la fase estacionaria mixta ($\text{Co}^{2+} - \text{R}$), o sea que la constante de formación del complejo entre el catión y la fase K_R es tan grande que al formarse, no se logró la interacción esperada entre los solutos y el Co^{2+} . Es más, la retención lograda anteriormente sobre la fase Reoplex se anuló.

Entre los sólidos adsorbentes empleados se encuentra la Sili-
ca gel (Columna H, Fig. 8) en la cual se obtuvo la misma retención
para ambos solutos; esto puede deberse a que la interacción entre el
benceno y el grupo silanol ($\begin{array}{c} | \\ - \text{Si} - \text{OH} \\ | \end{array}$) es del mismo orden que en el
caso del tiofeno, no resultando la separación deseada. Además el grupo
silanol se puede presentar en su forma hidratada ($\begin{array}{c} | \\ - \text{Si} - \text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \\ | \end{array}$) el
cual en el proceso de gelación y secado para la eliminación del agua y su
activación, puede sufrir deshidratación hasta la formación del grupo silo-
xano ($\begin{array}{c} | \\ - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \\ | \quad | \end{array}$) que ya no es específico en sus propiedades ad-
sortivas. La interacción de este tipo de material con compuestos pola-
res, no polares, saturados e insaturados es de la misma magnitud.(31)

Al emplear Alúmina como adsorbente (Columna I, Fig. 9) se
esperaba obtener una diferencia significativa entre las fuerzas de interac-
ción entre los electrones π del benceno y los iones aluminio parcialmente
positivos $\text{Al}^{\delta+}$; además, teóricamente es posible la interacción entre el
momento dipolo del tiofeno y los grupos $\text{>Al} - \text{OH}$ de la superficie par-
cialmente desactivada con agua, formando enlaces de hidrógeno. Estas
posibles fuerzas de interacción resultaron ser de la misma magnitud y
no se obtuvo separación de los solutos.(21)

Al fenómeno de adsorción se suma el efecto de oclusión y ex-
clusión de las moléculas, según su tamaño, en las mallas moleculares
o zeolitas, las cuales adsorben o rechazan selectivamente diferentes ta-

COLUMNA E: COLUMNA CAPILAR DE REOPLEX 400
25 m x 0.39 mm acero inoxidable

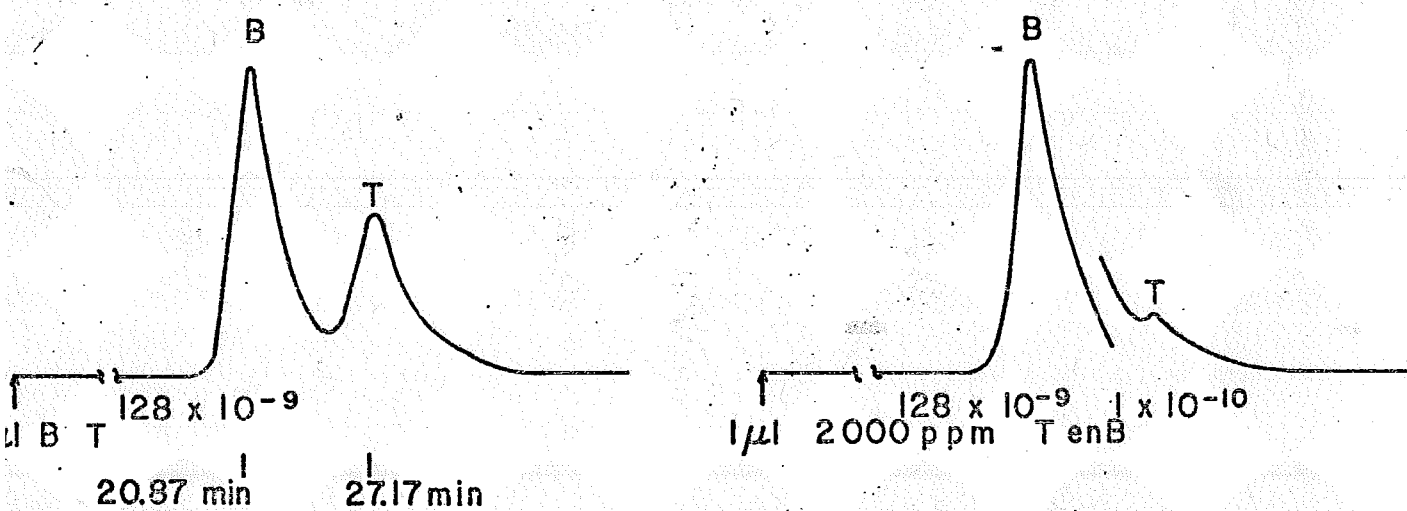


FIGURA 7

COLUMNA H·SILICA gel 80/100 1.82 m x
3 mm acero inoxidable

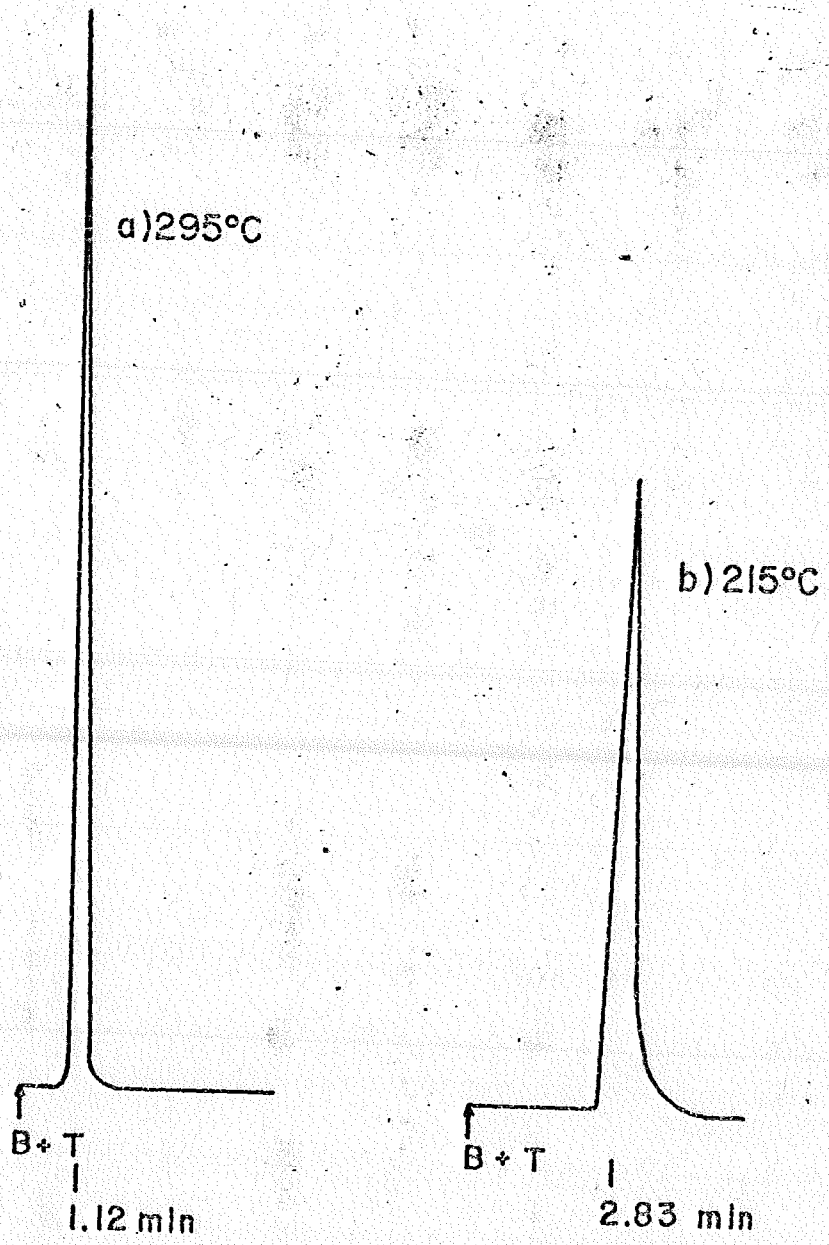


FIGURA 8

COLUMNA I: ALUMINA 80/100, 1m x 3.3 mm
acero inoxidable

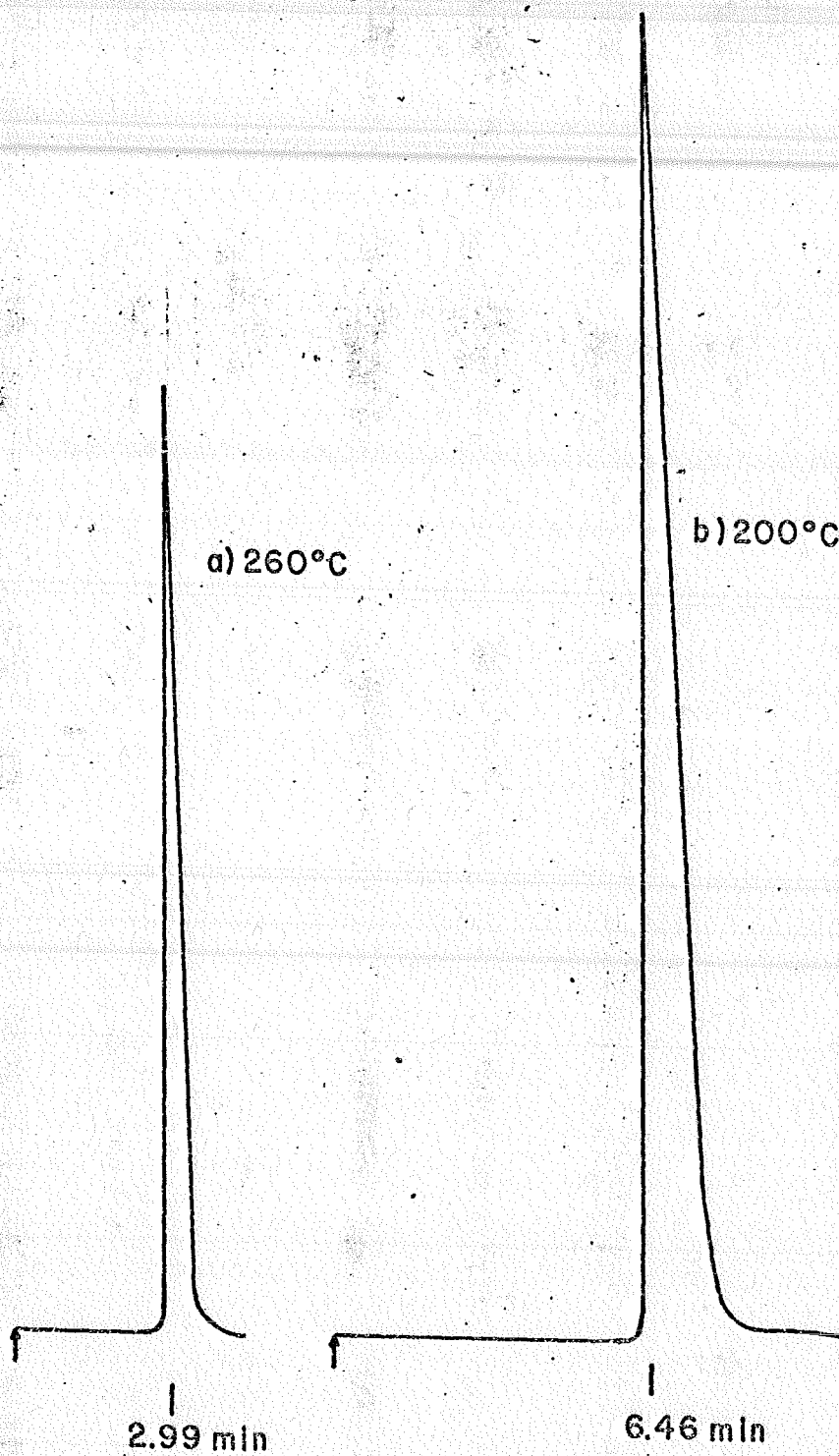


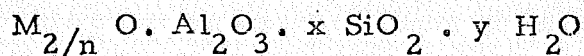
FIGURA 9

maños de moléculas. La acción de malla molecular puede ser total o parcial; si es total la difusión de una especie en el sólido puede prevenirse totalmente mientras una segunda especie difunde; y si es parcial, los componentes de la mezcla difunden en el sólido a velocidades diferentes dependiendo de las condiciones de operación. (23, 24)

Se han publicado estudios sobre malla molecular tipo 5A, cuyo tamaño de poro es de aproximadamente 5Å, por la cual se hicieron pasar diversos compuestos orgánicos resultando un efecto de adsorción nulo sobre el benceno (5.4 Å) y el tiofeno (5.32 Å). (32)

En base a lo anterior se pensó en utilizar una malla con mayor tamaño de poro para poder retener moléculas más grandes, seleccionándose la malla molecular 13 X con un tamaño de poro de aproximadamente 10 Å.

Estas mallas o zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos del grupo de elementos I y II, unidos al AlO_4 y al SiO_4 en forma tetraédrica mediante los átomos de oxígeno, representándose por la siguiente fórmula empírica.



siendo

$$x = 2$$

n = valencia del catión

Esta estructura contiene canales y espacios interconectados ocupados por el catión y moléculas de agua y debido a sus características cristalinas, la adsorción de una molécula depende de su polaridad o polarizabilidad.

Las zeolitas son adsorbentes selectivos de alta capacidad por dos razones:

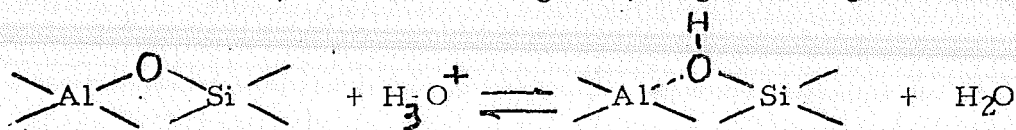
1. La separación de las moléculas del soluto de base en el tamaño y configuración de las mismas relativos al tamaño y geometría de las aperturas principales, de la estructura de las zeolitas. (23, 24, 32)

2. Las zeolitas adsorben principalmente moléculas que presentan momento dipolo permanente que sumado a otros efectos de interacción específica (basicidad) presentan una selectividad no encontrada en otros adsorbentes. (23, 33)

Por lo tanto la energía de adsorción está relacionada a diferentes energías de interacción que involucran energías de dispersión, repulsión, polarización, y las atribuidas a interacciones electrostáticas.

Normalmente las zeolitas X con tamaño de poro grande presentan adsorción selectiva para compuestos aromáticos, Los cationes y oxígenos superficiales de la zeolita interaccionan con el orbital del anillo bencénico, el cual se orienta en forma paralela a la superficie interna. Al eliminar los cationes (p.e. intercambiándolos con H^+), (23) se eli-

mina la influencia polarizante de la estructura y, en el caso de los Aluminosilicatos ácidos (Columna J, Fig. 10) según la siguiente reacción



la interacción del benceno y el tiofeno con el grupo OH resultó ser de la misma magnitud.

Para ser empleadas como malla molecular, la estructura de la zeolita, después de la deshidratación completa, debe permanecer intacta conservando su carácter básico.^(23, 33) Dado que el tiofeno presenta también cierta basicidad en razón del par de electrones libres que presenta en el átomo de azufre es razonable esperar fuerzas de repulsión que eviten que se adsorba y por lo tanto que eluya primero que el benceno el cual si se retiene (Columna K, Fig. 11), resolviéndose con esto el problema del "coleo" del pico del benceno sobre el tiofeno. En esta columna analítica con un tamaño de muestra de 1 μ l se lograron observar hasta 200 ppm de tiofeno.

Se elaboró entonces la Columna L, Fig. 12, con malla molecular 13 X 60/80 con mayor capacidad de muestra, obteniéndose cromatogramas a diferentes condiciones de operación con una solución de 500 ppm de tiofeno.

En la Fig. 13 se presentan los cromatogramas obtenidos en la

COLUMNA J: ALUMINOSILICATO ACIDO 80/100

1.5m x 3.3 mm acero inoxidable



FIGURA 10

COLUMNA K: MALLA MOLECULAR 13X 80/100
2.5m x 3.3 mm. acero inoxidable

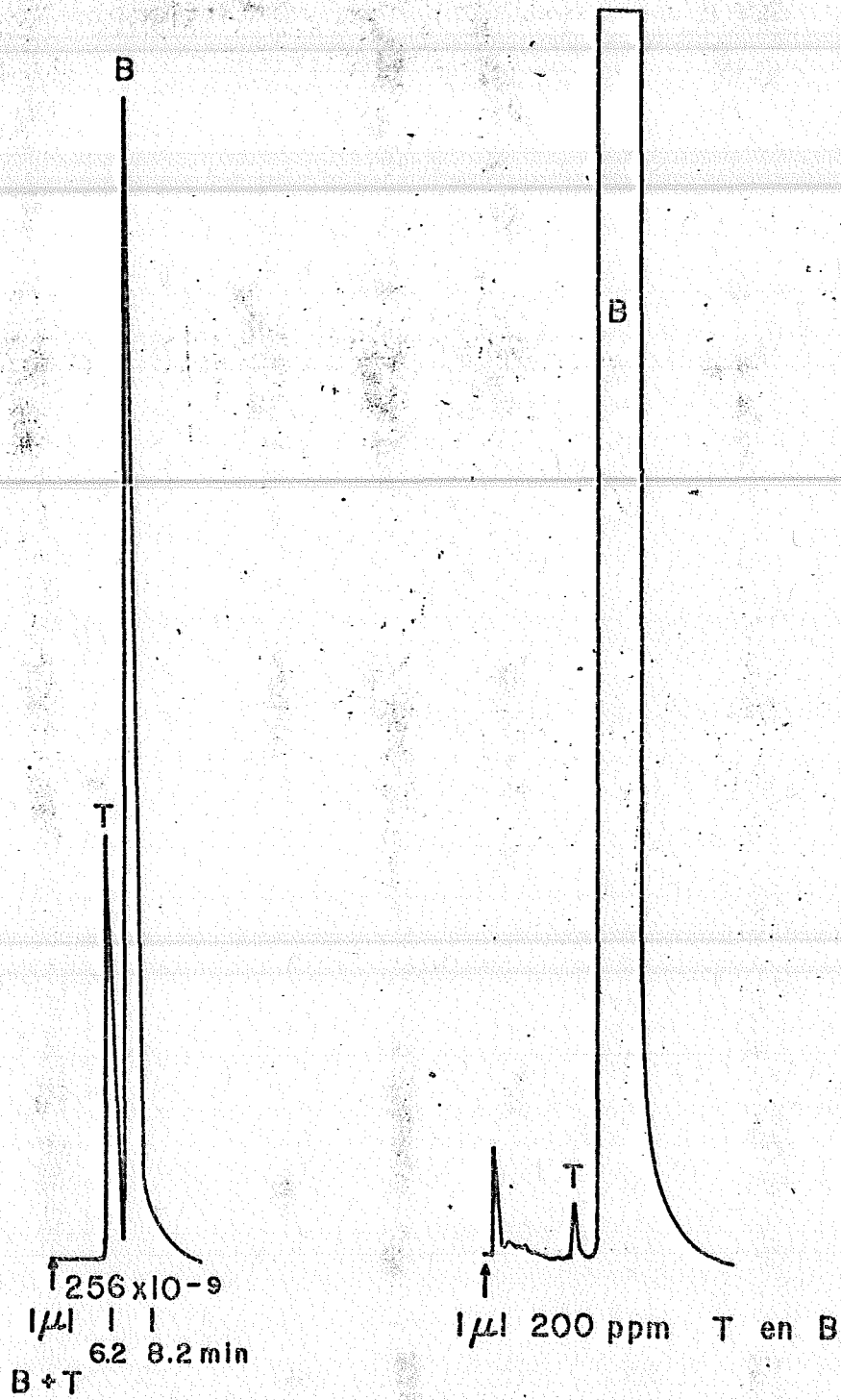


FIGURA II

COLUMNA L: MALLA MOLECULAR 13X 60/80
1m x 6.3mm acero inoxidable

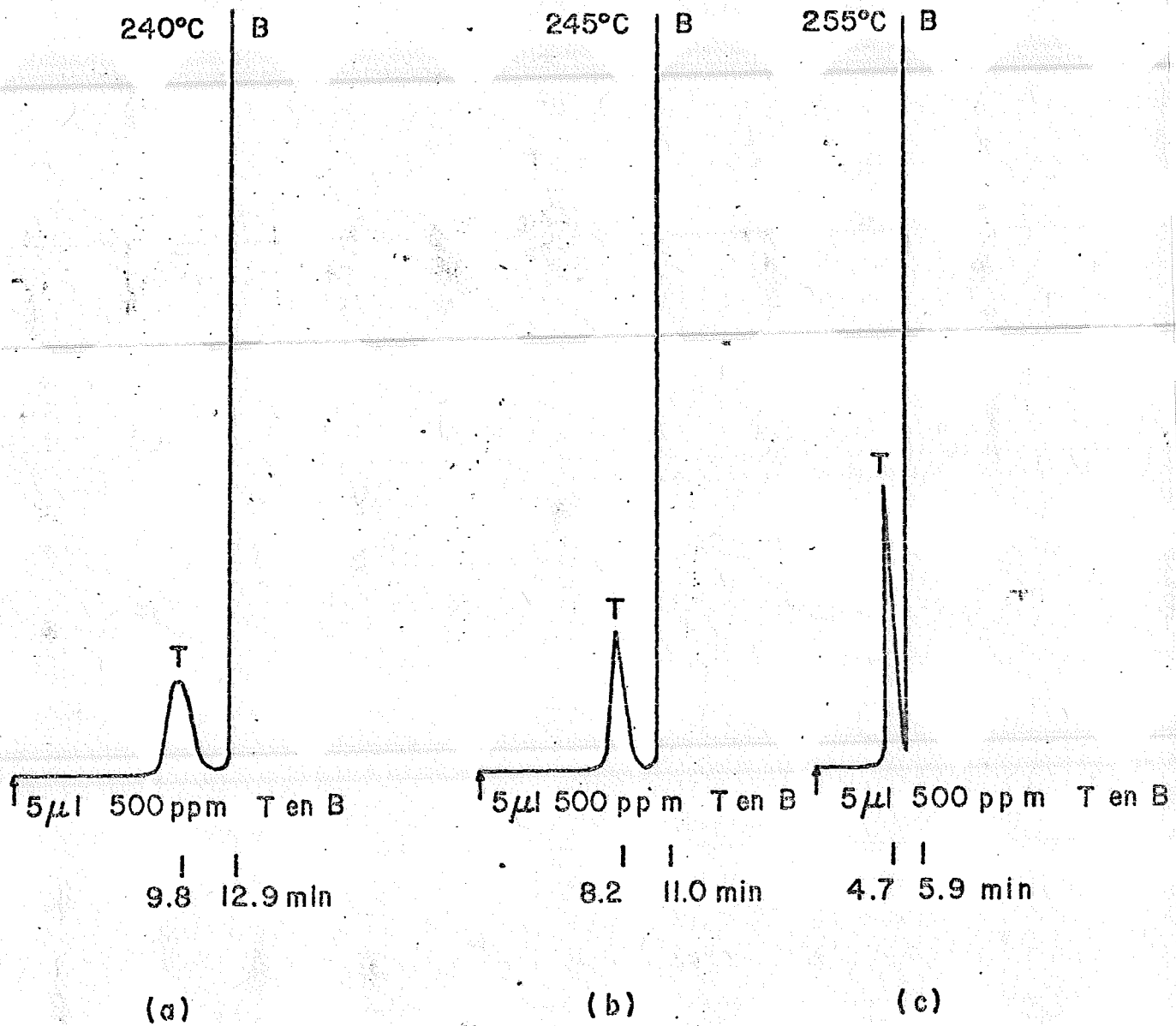


FIGURA 12

COLUMNA Ld: MALLA MOLECULAR 13X 60/80
1m x 6.3 mm. acero inoxidable

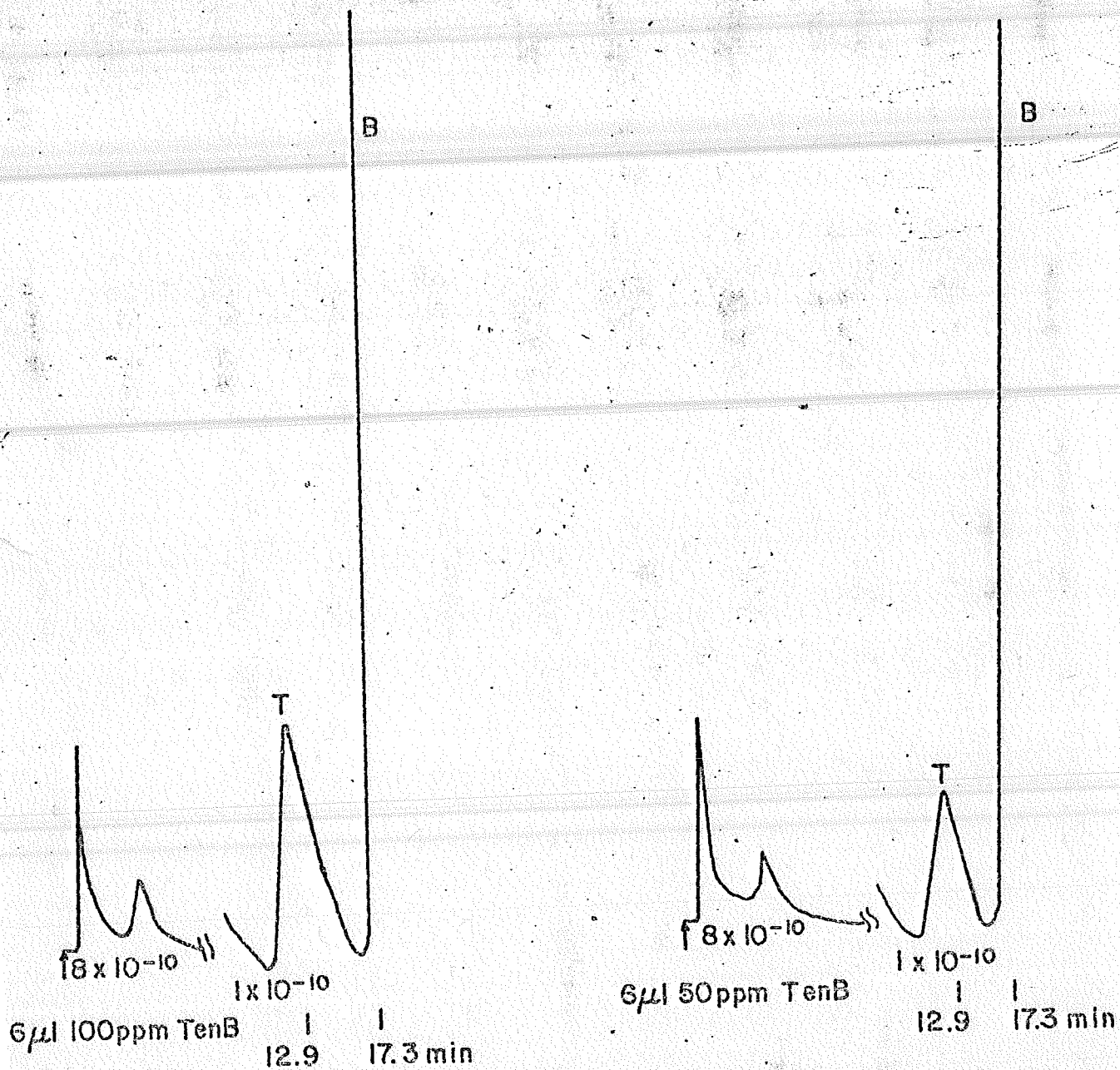


FIGURA 13

determinación de 100 y 50 ppm de tiofeno en benceno. En esta determinación se requiere de mayor sensibilidad, con lo cual se detectaron también otro tipo de impurezas presentes, cuyos picos son anteriores y cercanos al pico del tiofeno, razón por la cual se trabajó a un flujo menor para aumentar la separación entre ellos. Esto aumentó también el tiempo de retención siendo para el tiofeno de 12.9 min y el benceno comenzó a eluirse a los 17.3 min. La cantidad mínima detectable fue de 50 ppm de tiofeno y un tiempo requerido para la elución completa del benceno de aproximadamente 20 min.

Aún tomando en cuenta el aumento en el tiempo de retención de ambos solutos más el que tarda el benceno ($6 \mu\text{l}$) en eluirse completamente de la columna, resulta mucho menor que el empleado por otros métodos para la misma determinación.

VIII CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo consistió en el desarrollo de un método por cromatografía de gases que permite determinar en un tiempo de análisis razonablemente corto, sin tratamiento previo de la muestra y accesible a nivel industrial, concentraciones de tiofeno menores a $10^{-2}\%$ (aproximadamente 100 ppm) en benceno.

De acuerdo al trabajo experimental y teórico desarrollado, se llegó a las siguientes conclusiones:

1) En los sistemas cromatográficos reportados, se obtienen buenas resoluciones en la separación de tiofeno y benceno, pero sin lograr la determinación de tiofeno a nivel de trazas.

2) Del desarrollo teórico práctico de los sistemas cromatográficos reportados y sugeridos para mejorar la separación, se obtuvieron valores altos de resolución (3 a 6) pero, aún así, no se logró la determinación a nivel de trazas de tiofeno, debido a que éste se eluye después del benceno y su señal queda enmascarada por la del macrocomponente que, además de presentar una señal asimétrica, es necesario inyectarlo en grandes cantidades para lograr la detección de tiofeno, del cual se obtuvo una cantidad mínima detectable de 100 ppm.

3) Para determinar cantidades de tiofeno menores a 100 ppm, se sugirieron otros sistemas cromatográficos, con el propósito de invertir el orden de elución de los solutos, lo cual se logró en una columna de Malla molecular 13 X con un valor de resolución de 1.12, eliminándose el problema de enmascaramiento de la señal del tiofeno del cual se llegaron a determinar hasta 50 ppm.

IX BIBLIOGRAFIA

1. A. Meyer; Compt. rend.; 169, 1402, (1919)
2. H.D. Hartough; The Chemistry of Heterocyclic compounds. Thiophene and derivatives; Interscience Publishers Inc. New York 1952.
3. H. Keith y V. French; Anal. Chem.; 36, 339, (1964)
4. L. Levitt y E. Howard; Anal. Chem.; 25, 196, (1953)
5. Polarographic determination of thiophene as 2-nitro thiophene Sorokin, A. N. Metody Kontr. Khim. Sostava Neorg. Org. Soedin. 191-210. Chem. Abs.; 63, 3623 g, (1965)
6. J. Trouflet, et al; Compt. rend.; 242, 1799, (1956)
7. ASTM Supplements; Parte III-A, D931 - 47T, 279, (1947)
8. Gas-liquid Chromatographic determination of the composition of crude benzene. Khalaimova, A. M.; Kovalenko, A. M.; Zherdeva, E. A. Koks Khim (6), 35-7 (1970) Chem Abs. 73: 94394 p (1970).
9. Gas Chromatographic determination of contaminants in pure benzene. Nabivach, V. M.; Yatsenko, S. S., Khim. Tekhnol. (12) 132-8 (1969). Chem Abs. 72 .. 386485 (1970).
10. M. Jaworski y J. Bobinski; Chem. Anal. 9, 1003, (1964).
11. Gas Chromatographic analysis of benzene. Osamu, K., Kamaishi, G., 12 (1, 2, 3, 4), 67-76 (1962). Chem. Abs. 65: 6303 a (1966)

12. Chromatographic estimation of the content of heterocyclic sulfur compounds in commercial benzenes and naphthalenes. Milan, H. and Jaroslav, J., Chem. Prumysl 10 399 - 403 (1960) Chem. Abs. 55 : 1299 C (1961).
13. S. Dal Nogare y R. S. Juvet; Gas - Liquid Chromatography (Theory and Practice); Interscience Publishers Inc.; New York 1962.
14. H. M. Mc Nair y E. J. Bonelli; Basic Gas Chromatography; Varian Aerograph, 5a. ed., 1969.
15. H. Purnell; Gas Chromatography; John Wiley and Sons. Inc.; New York, 1962.
16. J. C. Bartlet y D. M. Smith; Can. J. Chem.; 38, 2057, (1960)
17. D. J. David; Gas Chromatographic Detectors; John Wiley and Sons. Inc.; New York, 1974
18. A. A. Morton; The Chemistry of Heterocyclic compounds; McGraw Hill Book Company Inc.; New York, 1946.
19. H. Hachenberg; Industrial Gas Chromatographic Trace Analysis; Heyden and Son. Ltd, 1973
20. L. Gasco; Teoría y Práctica de la Cromatografía en fase gaseosa; Ediciones J.E.N.; Madrid, 1969.
21. E. Heftmann; Chromatography; Reinhold Publishing Co. New York 1961.
22. L. D. Belyakova y A. M. Kalpakian; J. of Chromatog.; 91, (1974)

23. P. A. Jacobs; Carboniogenic Activity of zeolites; Elsevier Scientifica publishing Co. New York, 1977.
24. D. W. Breck; Crystalline Molecular Sieves; J. of Chem. Education; 41, 1964. (1964)
25. H. W. Grice; J. of Chrom. Science, 8; (1970)
26. A. Weissberger; Technique of Organic Chemistry, Interscience 2a. edición, VI
27. F. C. Whitmore; Organic Syntheses; Wiley and Sons. XII, New York, 1932.
28. F. S. Fawcett y H. E. Rasmussen; J. Am. Chem. Soc 67, 1705, 1945.
29. R. Keswani y H. Freiser; J. Am. Chem. Soc.; 71, 218 (1949)
30. W. R. Supina; The packed column in Gas Chromatography; Supelco, Inc. Bellefonte, Pa.
31. B. G. Lensen; Physical And Chemical aspects of adsorbent and catalysts; Academic Press; London, 1970.
32. N. Brenner et al; J. Chromatog. 3, 230, (1960).
33. L. S. Ettre y N. Brenner; J. Chromatog.; 3, 235, (1960)