

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Aplicación de la cromatografía de gases a la acuometría**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Miguel Gassiot Matas**

Madrid, 2015

T1

544

GAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322348033

APLICACION DE LA CROMATOGRAFIA

DE GASES A LA ACUOMETRIA

Trabajo realizado por Dn. Miguel Cassiot Matas, para aspirar al título de Doctor en Ciencias Químicas, en la Universidad de Madrid.

623440909

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID  
Facultad de Ciencias Químicas  
BIBLIOTECA  
Nº Registro .....3.3059.....

La presente Tesis se ha efectuado bajo la dirección del Profesor Dr. Dn. Fernando Burriel Martí, Catedrático de Química Analítica de la Universidad de Madrid, durante los cursos 1963-1964, 1964-1965 y 1965-1966, y dentro del plan de trabajo de la Cátedra.

*Miguel Cassiot Matas*

I N D I C E

Prólogo . . . . .	pág.	3
Introducción . . . . .	"	4
<u>CAPITULO Iº</u>		
El problema de la deterrminación de agua como impureza . . . . .	"	6
Resumen esquemático de las técnicas acuométricas más uti- lizadas . . . . .	"	8
La cromtografía de gases en acuometría . . . . .	"	17
Planteo del trabajo a realizar . . . . .	"	20
<u>CAPITULO IIº</u>		
Breve introducción a la cromtografía de gases . . . . .	"	21
<u>CAPITULO IIIº</u>		
Técnica de la "Cromtografía directa": Picos de agua . . . . .	"	33
PARTE EXPERIMENTAL:		
Estudio de la deformación del pico de agua en función de diversas cantidades de la misma . . . . .	"	39
Influencia de la temperatura de la columna en la forma del pico de agua . . . . .	"	42
<u>CAPITULO IVº</u>		
Medida del área de los picos de agua . . . . .	"	50
Método de las tres anchuras seleccionadas . . . . .	"	53
Método "Cronométrico" . . . . .	"	57
<u>CAPITULO Vº</u>		
Determinación de agua en algunos disolventes orgánicos . . . . .	"	68
Determinación de agua en alcohol etílico . . . . .	"	81
Determinación de agua en metil y etilglicol . . . . .	"	103

CAPITULO VI

Determinación de agua en muestras sólidas . . . . .	Pág.	132
Determinaciones realizadas mediante la técnica de desti-		
lación . . . . .	"	153
Determinaciones realizadas mediante la técnica de ex-		
tracción . . . . .	"	165
<u>CONCLUSIONES</u> . . . . .	"	177
Bibliografía . . . . .	"	180

P R O L O G O

En primer lugar, agradecemos al Dr. Dn. Fernando Burriel Martí el haber puesto a nuestra disposición su experiencia y su visión, de las que pudimos beneficiarnos ya en la misma elección del tema, como también sus acertadísimos consejos y múltiples atenciones recibidas.

Manifestamos asimismo nuestra mayor gratitud al P. Dr. Pedro Ferrer Pi, Director del Instituto Químico de Sarriá, por el apoyo moral y ánimo recibidos en los momentos más difíciles, y por habernos permitido utilizar todos los aparatos y laboratorios que hemos necesitado para efectuar este trabajo.

Debemos mencionar también aquí la incondicional ayuda recibida del Dr. Dn. Luís Condal Bosch, Profesor del Instituto Químico de Sarriá, maestro en nuestros primeros pasos en el campo de la investigación, y a quien debemos la iniciación en la técnica de la Cromatografía de Gases.

Finalmente, no queremos silenciar la ayuda de todo orden obtenida del P. Dr. Miguel Montagut Buscás, Director General de Laboratorios en el Instituto Químico de Sarriá, gracias al cual pudo iniciarse este trabajo, bajo la dirección de Dr. Fernando Burriel, y que permitió el simultanear esta tesis con la marcha general del laboratorio de Cromatografía de Gases.

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

---

En el presente trabajo realizamos un estudio sobre las posibilidades de la Cromatografía de Gases como técnica cuantitativa. Para ello disponíamos de dos cromatógrafos de la casa Perkin-Elmer, modelos 116E y 154.

El tener cierta experiencia previa en esta técnica, nos facilitó la parte de funcionamiento de los aparatos y, hasta cierto punto, la interpretación de los resultados.

Vimos, después de una serie de experiencias previas y de consultar toda la literatura a nuestro alcance, que, si bien la cromatografía gas-líquido ofrecía grandes posibilidades para la determinación de agua, debían superarse varias dificultades experimentales cuya resolución dependía, en parte, de los siguientes factores:

La extraordinaria polaridad de la molécula de agua obliga a renunciar, en la mayoría de los casos, a los soportes usuales en la confección de columnas. Afortunadamente al iniciarse esta Tesis ya se encontraban en el mercado columnas cromatográficas con soportes especiales para sustancias polares.

El que el agua no dé respuesta al detector de ionización de llama obliga a emplear casi exclusivamente la detección catódica; con lo cual, para tener una sensibilidad aceptable, hay que inyectar cantidades de muestra elevadas. Esto nos obligó a desa-

rollar un método de análisis cuantitativo y para eludir así los inconvenientes de la asimetría de los picos, consecuencia de las inyecciones elevadas de muestra.

Además hemos ideado y puesto a punto métodos de extracción para separar el agua de muestras, no inyectables en el aparato, mediante un disolvente adecuado, y posteriormente determinarla mediante Cromatografía de Gases.

Para poder aumentar la precisión de las determinaciones de agua, hemos ideado un método, totalmente original, para obtener el área de los picos. Para ello, medimos el parámetro de anchura de los picos mediante un cronómetro; reduciéndose así el error en la determinación de las anchuras y anulándose las fluctuaciones de velocidad en el registro en lo referente a la amplitud del pico.

Hemos desarrollado un método para la determinación de agua en disolventes orgánicos, mediante Cromatografía de gases. Se describen las experiencias realizadas para el análisis de pequeñas cantidades de agua en alcohol etílico, metilglicol y etilglicol. Hemos puesto especial atención en el estudio del límite de sensibilidad y de la precisión con que se pueden obtener los resultados.

Mediante un método especial de extracción, empleando disolventes del tipo "cellosolves", hemos podido aplicar con éxito la Cromatografía de Gases a la determinación de agua de cristalización en algunos hidratos.

C A P I T U L O Iº

=====

EL PROBLEMA DE LA DETERMINACION DE AGUA COMO IMPUREZA  
-----

La determinación de agua, en los diversos materiales y en proporciones distintas, continúa siendo un problema complejo planteado a la Química Analítica. La sustancia a analizar es siempre la misma; pero los materiales, donde se encuentra el agua como impureza, son completamente distintos unos de otros, y podemos decir que constituyen la mayoría de las sustancias que manipulamos en nuestra vida corriente. Debido a esta enorme variedad en el tipo de muestra, como también en los límites de sensibilidad exigidos en cada análisis, la acuometría debe recurrir prácticamente a todas las técnicas analíticas, desde las más clásicas a las típicamente instrumentales.

La acuometría, como técnica analítica, debe resolver serias dificultades prácticas. La principal de ellas es la fácil contaminación de la muestra y de los reactivos por la humedad atmosférica. Por esta razón, la determinación de agua ha sido casi siempre una técnica difícil y de utillaje complicado. Afortunadamente las modernas técnicas instrumentales simplifican considerablemente los análisis, por reducir al mínimo la manipulación de la muestra, y por no precisar, en la mayoría de las ocasiones, ningún reactivo.

La importancia de un control riguroso del grado de humedad de los materiales es evidente, pues la humedad atmosférica es la pri-

mera fuente de impurezas para la mayoría de productos. Es enorme el número de publicaciones que aparecen en la literatura química sobre determinación de agua en los más diversos productos. Por ejemplo : en cementos, azúcares, carbones, cereales, disolventes, productos liofilizados, plásticos, gases, etc.

Para hacerse una idea de la magnitud de este problema, basta observar el número de trabajos que sobre el tema de determinación de humedad se han publicado en el curso del año 1963; nosotros hemos podido contar 76 artículos.

RESUMEN ESQUEMATICO DE LAS TECNICAS ACUOMETRICASMAS UTILIZADAS

A continuación vamos a citar y ordenar los métodos más importantes a que ha debido recurrirse en la acuometría, para resolver los problemas que han ido surgiendo. Así se dará una breve idea de la magnitud actual del problema que nos ocupa. Sin intentar hacer una clasificación exhaustiva de todos ellos, creemos sería útil agrupar nuestras fichas bibliográficas, siguiendo un orden lógico. En primer lugar, hemos hecho una ordenación basada en las características generales de cualquier método analítico.

El esquema que hemos confeccionado es de doble entrada, (Cuadro 1); una según la propiedad determinativa empleada en la medida definitiva, y la otra según sea el método: separativo, no separativo, de equilibrio o químico. Esta clasificación, que nos pareció bastante general, puede ser discutible; pero es la única que nos ha permitido ordenar todos los métodos acuométricos, que por sí solos dan una idea clara de la importancia e interés de este problema analítico en la actualidad.

En los cuadros 2, 3 y 4, agrupamos los métodos de determinación de agua más importantes, según el estado físico de la muestra a analizar; incluimos también algunas de las principales interferencias, así como los márgenes de sensibilidad.

Estos límites de perceptibilidad deben tomarse como orientativos, ya que dependen fundamentalmente de cada caso particular.

## CLASIFICACION GENERAL DE LOS DIVERSOS METODOS

ACUOMETRICOS

<u>Propiedad Determinativa</u>	<u>Tipo</u>			
	<u>No separativos</u>	<u>De equilibrio</u>	<u>Separativos</u>	<u>Químicos</u>
<u>Peso</u>	densidad		serado estufa termogravimetría "pienfield"   liofilización	carburo cálcico
			absorción con deshidratante	
<u>Volumen</u>			destilación	Karl-fischer cloruro succinilo " acetilo anh. ftálico " acético Van der Muelen bromuro cobalto hidruro cálcico
<u>Intensidad de color</u>	colorimetría			cromatografía de papel (:)
<u>Energía electromagnética (monocromática)</u>	I.R. próximo U.V. lejano resonancia nuclear magnética			
<u>Propiedades eléctricas de partículas</u>	absorción rayos X dispersión de neutrones		espectroscopia de masas	
<u>Conductividad eléctrica</u>	conductimetría	célula de sales de litio		célula de $P_2O_5$
<u>Constante dieléctrica</u>	conductimetría alta frecuencia			
<u>Conductividad térmica</u>			cromatografía de gases	cromatografía de gases indirecta
<u>Temperatura</u>		psicrometría (punto de rocío)		ácido sulfúrico hidruro cálcico anh. acético
<u>Presión</u>		presión de vapor		carburo cálcico
<u>Indice de refracción</u>	refractometría			

(:) En realidad no se trata propiamente de un método cromatográfico pero en la literatura consta como tal por realizarse la reacción sobre una tira de papel de filtro, a través del cual asciende el líquido a analizar

MÉTODOS DE DETERMINACION DE HUMEDAD

<u>Método</u>	<u>EN GASES</u>	<u>Interferencias</u>	<u>Margen</u>
<u>Karl-Fischer</u>		Grupos R-CHO, R-SH, oxidantes y reductores	desde p.p.m. hasta el 1%
<u>Cloruro de succinilo</u>		Vapores reaccionables con R-COCl, R-OH, R-NH <sub>2</sub> , etc.	desde el 0,1 al 4%
<u>Nitruro Magnésico</u>		Bases o ácidos volátiles	de 6,1 a 4%
<u>Absorción sobre deshidratante</u>		Substancias absorbibles en el deshidratante	del orden de p. p. m.
<u>Colorimetría</u>		Substancias coloreadas o que pueden dar color con el reactivo	corrientemente 0,5%. Puede llegar a p.p.m.
<u>Espectrofotometría en el U. V. lejano</u>		Las substancias que puedan absorber en la región de medida	del orden de p.p.m.
<u>Espectrofotometría I. R.</u>		Los grupos -OH y -NH <sub>2</sub>	p.p.m.
<u>Cromatografía de gases</u>		Compuestos con el mismo tiempo de retención que el H <sub>2</sub> O	del 0,5 al 5%; incluso p.p.m.
<u>Espectroscopía de masas</u>		Grupos -DH y =NH	de 0,5 a 5%
<u>Hidruro de calcio (termométrico)</u>		Funciones R-OH, R-COCH <sub>3</sub> , R-CHO, y NH <sub>3</sub>	del orden del 0,1%
<u>Célula de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></u>		Las funciones R-OH, R-COOH y R-CHO	del orden de p.p.m.
<u>Célula de sales de litio</u>		-----	cantidades considerables de H <sub>2</sub> O
<u>Psicrometría</u>		-----	idem
<u>Punto de rocío</u>		Otros vapores condensables	del orden de 10 p. p. m.

MÉTODOS DE DETERMINACION DE HUMEDADEN LIQUIDOS

<u>Método</u>	<u>Interferencias</u>	<u>Margen</u>
<u>Karl-Fisher</u>	Las funciones R-SH, (R-CO) <sub>2</sub> O, oxidantes y reductores	de p.p.m. al 100%
<u>Cloruro de acetilo</u>	HCOOH, R-CHO; aminas fuertes, altas concentraciones de R-OH, R-NH <sub>2</sub>	desde 0,02% diversos %
<u>Nitruro magnésico</u>	Conc. altas de MeOH; ácidos o bases arrastrables	desde 0,05% a diversos %
<u>Anhídrido ftálico</u>	las mismas que en el (17)	del 0,2 al 1%
<u>Anhídrido acético</u>	Idénticas que en el método (15)	desde 0,1% a diversos %
<u>Bromuro de cobalto</u>	-----	hasta el 0,01%
<u>Anhídrido acético (colorimétrico)</u>	Las funciones R-NH <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> -NH	del orden de p.p.m.
<u>Sulfato de cobre anhidro (colorimétrico)</u>	-----	-----
<u>Diversos métodos colorimétricos</u>	Productos coloreados o capa- ces de alterar el complejo coloreado	alrededor de 50 p.p.m.
<u>Espectroscopía I. R.</u>	R-OH, R-NH <sub>2</sub> , depende de la región de medida	desde p.p.m. al 0,1%
<u>Resonancia nuclear magnética</u>	El "acoplamiento" varía con la conc. de H <sub>2</sub> O y el tipo de enlace de H.	del orden del 1%
<u>Cromatografía de papel</u>	-----	del 0,1 al 4%
<u>Cromatografía de gases</u>	Substancias con igual tiem- po de retención que H <sub>2</sub> O	Depende de la metódica 20 , ó incl. 0,5 p.p.m.

<u>Método</u>	<u>Interferencias</u>	<u>Margen</u>
<u>Constante dieléctrica</u>	Compuestos con constante dieléctrica elevada	del 1 al 20%
<u>Carburo cálcico</u> (manométrico)	Alcoholes y ácidos	del 2 al 3%
<u>Hidruro cálcico</u> (casométrico)	Alcoholes aldehidos, ácidos y $\text{NH}_3$ .	del 2 al 3%
<u>Anhidrido acético</u> (termométrico)	Las funciones $\text{R-OH}$ , $\text{RNH}_2$ y $\text{R}_2\text{NH}$ .	del 0,5 al 5%
<u>Densidad ó peso específico</u>	Otros compuestos desconocidos	variable
<u>Índice de refracción</u>	Las mismas que en el anterior	variable
<u>Célula de <math>\text{P}_2\text{O}_5</math></u>	Puede interf. $\text{ROH}$ , $\text{RCHO}$ ; $\text{FH}$ , $\text{NH}_3$ y ácidos	del orden de 1 p.p.m.
<u>Destilación</u>	Líquidos volátiles que puedan pasar con el agua.	alrededor del 0,5%
<u>Absorción de rayos</u>	Alcoholes	del 0,1 al 1%
<u>Ultrasonidos</u>	-----	del 0,1 al 5%

MÉTODOS DE DETERMINACION DE HUMEDAD

EN SÓLIDOS

<u>Harl-Fisher</u>	Oxidos, hidróxidos $\text{Cl}_2\text{Fe}$ , $\text{SNa}_2$ , ion $\text{Cu}$ , $\text{NH}_2\text{OH}$ , boratos	desde 0,01% a diversos %
<u>Van der Meulen</u>	Oxidantes y reductores	alrededor de 0,01%
<u>Secado en estufa</u>	Substancias volátiles, hidratos, etc.	desde un 0,1%
<u>Termogravimetría</u>	Las mismas que en el caso ant.	desde el 2%
<u>Secado con deshidratante</u>	Compuestos volátiles	desde un 0,1%

<u>Método</u>	<u>Interferencias</u>	<u>Margen</u>
<u>Liofilización</u>	-----	desde el 3%
<u>Carburo cálcico</u> <u>(gravimétrico)</u>	Otras sustancias volátiles	desde el 3%
<u>Penfield</u>	Substancias condensables	desde el 5%
<u>Destilación</u>	Productos volátiles o miscibles con H <sub>2</sub> O	desde 0,1%
<u>Constante dieléctrica</u>	Substancias con $\epsilon$ elevada	desde el 2%
<u>Espectrofotometría I.R.</u>	Alcoholes y aminas	desde el 0,1%
<u>Resonancia nuclear magnética</u>	otros líquidos que contengan H	desde el 2%
<u>Fucsina</u> <u>(colorimétrico)</u>	-----	desde el 0,15%
<u>Cromatografía de gases</u>	Substancias con idéntico $t_r$ al del H <sub>2</sub> O	-----
<u>Dispersión de neutrones</u>	Substancias que contengan H	desde un 3 a un 4%
<u>Carburo cálcico</u> <u>(manométrico)</u>	Substancias reaccionables con el C <sub>2</sub> Ca	Alrededor del 2%
<u>Medida de presión de vapor</u>	Otras sustancias volátiles	hasta el 0,05%
<u>Termométrico ácido sulfúrico</u>	Alcoholes, todas las funciones oxigenadas y olefinas	-----
<u>Índice de refracción (extracción)</u>	Productos desconocidos	-----

Para este planteo esquemático de los diversos métodos acuométricos, hemos acudido a textos clásicos, como es la obra de Mitchell (1) (2) y el manual de Química Analítica de Meites (3).

A la vista de la gran cantidad de métodos acuométricos que utilizan las técnicas más diversas, nos damos cuenta fácilmente de la importancia del problema analítico de determinación de Humedad.

Como breve comentario general a los métodos antes citados, podemos indicar que los métodos químicos volumétricos son de una complejidad práctica digna de tener en cuenta cuando se desean resultados con una reproducibilidad aceptable. El cuidado que requieren los reactivos es extraordinario, lo cual crea serios problemas a un laboratorio que no utilice estas técnicas constante y sistemáticamente. Además, algunos de estos métodos, debido a las varias valoraciones y diferencias subsiguientes, no resistirían en muchos casos un análisis riguroso de errores. Varios de ellos revelan una ingeniosidad notable, pero ocasionan enormes complicaciones experimentales.

De todos los métodos químicos, destaca, por su importancia y aplicación, el de Karl-Fischer; el cual, dejando algunas dificultades de tipo práctico, da resultados excelentes y tiene una sensibilidad extraordinaria.

En general, los métodos de tipo físico son más sencillos. Ofrecen la ventaja de que, de ordinario, las manipulaciones con la muestra son mínimas; lo cual hace que sea más difícil la contaminación de la muestra a analizar por la humedad atmosférica.

De los cuadros anteriores se deduce que, para obtener información analítica, se ha recurrido prácticamente a todas las variables físicas medibles, que puedan relacionarse con la cantidad de agua

presente en una muestra. Naturalmente, la variable física elegida nos determina la precisión y la sensibilidad del método analítico.

En la presente tesis se estudia exclusivamente las posibilidades de la cromatografía de gases en la acuometría.

## LA CROMATOGRAFIA DE GASES EN ACUOMETRIA

### Preámbulo

En los cuadros anteriores hemos visto que la cromatografía de gases ha sido empleada como técnica acuométrica. En efecto, la enorme posibilidad de separación, así como su sensibilidad, hacen de la cromatografía en fase vapor una arma poderosa para la determinación de humedad. No obstante, son aún pocos los trabajos en que se recurre a esta técnica analítica para la determinación de agua como impureza.

### Particularidades del agua en la cromatografía de gases.

En general, cuando la muestra a analizar contiene agua, se encuentran en esta técnica algunas limitaciones, que reducen seriamente su campo de aplicación.

En efecto. El agua, por su elevada polaridad, da picos asimétricos con la mayoría de columnas; debido a que es fuertemente absorbida por el soporte de la columna cromatográfica, lo cual dificulta el cálculo cuantitativo, obteniéndose resultados poco precisos. En muchas ocasiones, las colas de los picos de agua cubren los de los demás compuestos, interfiriendo todo el cromatograma. Es muy frecuente encontrar, en las monografías dedicadas a cromatografía de gases, el consejo de eliminar todo el agua de la muestra, antes de inyectarla en el aparato.

De los detectores empleados, únicamente el de conductividad tér-

mica da una respuesta aceptable con el agua.

Estas dos peculiaridades mencionadas han originado que, para la determinación de agua, aparecieran en la literatura dos técnicas cromatográficas distintas:

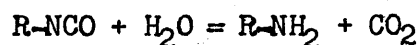
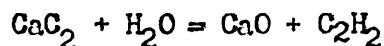
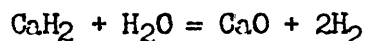
#### CROMATOGRAFIA DIRECTA

La muestra se inyecta directamente en el aparato; se utilizan columnas fuertemente polares, con fases estacionarias del tipo polietilenglicol, y el área del pico del agua nos indicará su proporción en la mezcla. En nuestro trabajo recurrimos a esta técnica, y más adelante nos extenderemos ampliamente sobre este asunto.

#### CROMATOGRAFIA INDIRECTA

En este caso, la muestra húmeda pasa a través de una sustancia, con la cual reacciona el agua, para dar una cantidad estequiométrica de otro producto, fácilmente analizable mediante cromatografía de gases. Para ello, se utilizan algunas de las siguientes reacciones:

Con hidruro cálcico, carburo cálcico o alquil-isocianato (4):



y cromatografiando los gases resultantes  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ .

También se ha utilizado con la misma finalidad el 2,2-dimetoxipropano:



y el producto de reacción se cromatografía, con lo cual la cantidad de acetona formada nos indicará el agua contenida en la muestra (5)

Los hidruros de litio y aluminio, también se han utilizado para la detección de agua en hidrocarburos, midiendo la cantidad de hidrógeno formada, mediante cromatografía de gases (6, 7).

En estos últimos años aparece una marcada tendencia a emplear la técnica de "cromatografía directa"; lo cual puede explicarse, en parte, por las razones que siguen:

Parece ser que se han observado ciertas irregularidades en el comportamiento del  $\text{CaH}_2$  y  $\text{CaC}_2$  (8), pues parte del agua se adsorbe física o químicamente sobre el  $\text{CaO}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formados; lo cual obliga a substituir el hidruro o carburo cuando la cantidad de cal formada es muy pequeña.

La técnica indirecta elimina una de las principales ventajas de la cromatografía de gases: la manipulación mínima de la muestra, lo cual garantiza su inalterabilidad.

En la actualidad existen soportes especiales, que permiten obtener para el agua picos bastante simétricos.

PLANTEO DEL TRABAJO A REALIZAR

Después de este resumen bibliográfico, expondremos a continuación los puntos fundamentales en los cuales hemos creído debe **contrastarse** nuestro trabajo.

Considerando que la cromatografía gas-líquido puede dar mejores resultados que los indicados en la literatura para la determinación de agua, estudiaremos:

1º.- El límite de sensibilidad que puede obtenerse mediante la técnica directa para la determinación de agua en disolventes orgánicos.

2º.- La posibilidad de analizar muestras de líquidos con elevados porcentajes de agua, obteniendo resultados reproducibles.

3º.- El análisis cuantitativo para intentar aumentar la precisión en los resultados.

4º.- La extensión del campo de la cromatografía de gases a la acuometría de muestras sólidas.

C A P I T U L O    I I



BREVE INTRODUCCION A LA CROMATOGRAFIA DE  
GASES

Quizás una de las definiciones de Cromatografía, más generales y acertadas, sea la dada por A.I.M. Keulemans (9): "Cromatografía es un método de separación físico, en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de ellas estacionaria de gran superficie, y la otra fluída que percola a través de la fase estacionaria".

Por tanto, la característica general de cualquier cromatografía es la de constituir una técnica separativa de gran aplicación analítica.

En la página 23 damos un cuadro clasificativo de los métodos cromatográficos más importantes, incluyendo los nombres de los primeros investigadores que iniciaron la aplicación de cada técnica.

Ya Martin y Synge intuyeron, cuando trabajaron en cromatografía de partición sobre papel, una nueva técnica cromatográfica en la cual la fase móvil fuese un gas, y así, el desarrollo de los cromatogramas sería mucho más rápido. El gas puede circular mucho más rápidamente a través de la superficie porosa, gracias a tener una viscosidad muy inferior a la de cualquier líquido; además la velocidad de difusión en una fase gaseosa es mucho mayor que en una líquida, sin lo cual de nada serviría lo anterior.

Pasaron unos diez años antes de que se pusiera en marcha esta

nueva cromatografía, corrientemente llamada de gases; y aún tuvo que ser el mismo equipo de investigadores, que la había intuído, el que realizara los primeros trabajos. En el trabajo original, de Martin y James, emplearon un valorador automático para detectar a la salida de la columna los componentes de una mezcla de ácidos grasos volátiles (10). Evidentemente, una de las principales dificultades era detectar las sustancias percoladas a la salida del material poroso o columna cromatográfica.

Hasta la aparición de un detector de tipo universal, como el de conductividad térmica, no se pudo generalizar el uso de la cromatografía de gases como técnica analítica.

Por otra parte,, también se evidenció prácticamente que se favorecía mucho el rápido establecimiento del equilibrio entre las dos fases, si la fase estacionaria estaba en forma de película muy fina sobre un soporte inerte.

Afortunadamente, la cromatografía de gases apareció cuando se había puesto en marcha el gran desarrollo de la instrumentación científica; esto permitió a dicha técnica avanzar, en tres años, tanto como otras en un tiempo mucho mayor.

Los datos cuantitativos que ofrece la cromatografía gas-líquido, suelen ser más fáciles de obtener, y resultan más precisos que en otros tipos de cromatografías. Esto se debe principalmente a la precisión y linealidad de los detectores modernos, junto con la naturaleza eléctrica de la señal obtenida que facilita su registro.

<u>Fase estacionaria</u>	<u>SOLIDA ADSORCIÓN</u>	<u>LIQUIDA PARTICIÓN</u>
<u>Fase móvil</u>	<u>CROMATOGRAFIA CLASICA</u> <u>O DE COLUMNA</u> Tswett 1906 Winterstei y Lederer 1931 Tisel 1940 y 1943 Claesson 1946 y 1949	<u>CROMATOGRAFIA DE PARTICION</u> <u>PRINCIPALMENTE DE PAPEL</u> Murtin y Singe 1941 Phillips 1952 Levi 1949
<u>LIQUIDA</u>	<u>CROMATOGRAFIA DE GASES</u>	
	<u>CROMATOGRAFIA GAS-SOLIDO</u> (poco importante) Cremer 1951 Janák 1953/54 Phillips 1953/54	<u>CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO</u> (la más extensamente aplicada) James y Martin 1952 Ray 1954 Bradford Harvey y Chalkley 1955 Phillips 1954
<u>GASEOSA</u>		

### Análisis cualitativo

De un cromatograma obtenemos un único parámetro para la identificación de una sustancia. Por esta razón el análisis cualitativo en cromatografía de gases es bastante problemático, y en muchas ocasiones debe recurrirse a otras técnicas analíticas típicamente identificativas.

En cromatografía de gases se utiliza siempre el método de "elución"; según el cual se introduce, en un instante, una cantidad de muestra a analizar mientras circula continuamente el fluido eluyente; a la salida de la columna se detectan los componentes de la muestra, que van saliendo sucesivamente en el seno del gas portador.

En unas condiciones determinadas de trabajo es específico de cada sustancia el volumen de fase móvil necesario para eluirla. Este volumen se denomina en cromatografía de gases "volumen de retención" y es el parámetro identificativo que nos ofrece esta cromatografía. Sin embargo, es mucho más frecuente emplear el "tiempo de retención": o sea el tiempo que tarda en salir una sustancia desde el instante de la inyección, lo cual es completamente lícito siempre que el flujo de eluyente durante el desarrollo del cromatograma se mantenga constante. El cálculo del volumen de retención es inmediato si se conocen: el flujo de gas portador (constante durante el cromatograma), el instante de inyección, el volumen hueco de la columna, y la velocidad de registro.

Insistimos en que tanto el tiempo como el volumen de retención

dependen de las condiciones de trabajo:

- a) naturaleza de la columna
- b) Temperatura
- c) Diferencia de presión entre los extremos de la columna
- d) Flujo de gas portador o eluyente
- e) Distancia a recorrer desde la cámara de inyección hasta el detector.

Por esta razón se acepta universalmente, en la actualidad, el tabular los volúmenes y tiempos de retención corregidos y relativos:

La corrección consiste en restarles el volumen muerto de la columna y conducciones hasta el detector.

El volumen o el tiempo de retención relativos resultan al dividir el volumen o el tiempo de retención por el de una sustancia patrón perfectamente conocida e identificada. Así se tabulan los tiempos de retención relativos al benceno, n-octano, ciclohexano, etc.

Cuando la identificación no es clara con el  $V_r$ , obtenido de un cromatograma, se recurre a otro **cromatograma** con una columna de naturaleza distinta; así la identificación ya se fundamenta en otro dato. Es posible, por tanto, realizar una identificación cualitativa, pluriparamétrica, realizando varios cromatogramas adecuados con columnas de naturaleza distinta.

En el caso concreto de nuestro trabajo el análisis cualitativo no presenta problema alguno, por esta razón no insistimos más sobre este tema.

Análisis Cuantitativo.-

Sabido es que la información cuantitativa que nos brinda la cromatografía gas-líquido se obtiene de la medida de las áreas de los picos registrados durante el desarrollo del cromatograma. Efectivamente, dentro de la zona de linealidad del detector se cumple:

$$\%a = k_a \cdot A_a$$

$\%a$  tanto por cien en peso del componente a

$k_a$  factor de sensibilidad absoluta de a

$A_a$  área del pico correspondiente al compuesto a

El primer problema que se plantea es el de la medida de las áreas de los picos. Sobre este punto nos extenderemos bastante en el próximo capítulo, por ser de especial importancia para nuestro trabajo.

Otro problema que se presenta, es convertir las áreas medidas en datos cuantitativos correspondientes a la muestra a analizar. Para ello aparecen en la bibliografía varios métodos que fundamentalmente se reducen a los que indicamos a continuación:

Método absoluto.- Este es el método conceptualmente más inmediato pero el más difícil de realizar correctamente. Consiste en obtener adecuadamente el área específica de cada sustancia mediante inyecciones de cantidades perfectamente conocidas de cada componente puro. De este modo se obtienen los factores de "sensibilidad". La dificultad de este método estriba en que las jeringas que se emplean en cromatografía de gases no tienen la precisión suficiente para

realizar una calibración adecuada.

Método de normalización interna.- Con este método es posible eludir por completo la cantidad de muestra inyectada; pero es aplicable únicamente cuando se tiene la certeza de que todos los componentes están presentes en el cromatograma. Entonces el tanto por ciento de cada componente será proporcional a la relación entre el área del pico correspondiente y el área total del cromatograma (suma de las áreas de todos los picos)

En efecto:

$$\% e = \frac{k_e \cdot A_e}{k_a \cdot A_a + k_b \cdot A_b + \dots + k_n \cdot A_n}$$

Desde luego es necesario, para obtener resultados correctos, conocer los factores de sensibilidad de cada componente.

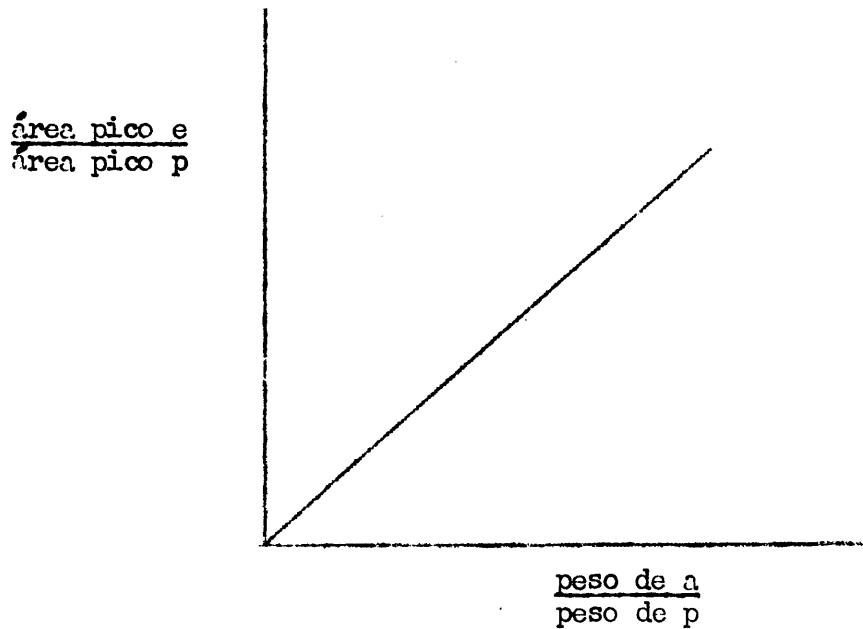
Este método es usado más frecuentemente. En muchas ocasiones se prescinde de los factores de sensibilidad  $k$  y se pasa directamente de áreas relativas a tantos por ciento en peso, lo cual además de ser conceptualmente incorrecto puede acarrear graves inexactitudes en los resultados. En este caso particular los factores de sensibilidad pueden ser relativos, y es frecuente emplear "Respuestas Molares Relativas al benceno" al cual se le atribuye una R.M.R. de 100. (11)

Método de patrón interno.- Si además de desconocer la cantidad de muestra inyectada, tampoco sabemos el número de componentes, por no salir todos en el cromatograma, entonces debe recurrirse a este mé-

todo.

Para ello se añade a la muestra a analizar una cantidad conocida de una sustancia pura y que quede claramente separada en el cromatograma.

Anteriormente se ha realizado una curva de calibración con cantidades conocidas, de "e" sustancia a determinar y de "p" patrón interno.



Conociendo la relación de pesos de e/p y sabiendo el % de p añadido a la mezcla a analizar se obtiene fácilmente el tanto por ciento de e en la muestra

Los métodos anteriores se resumen en el siguiente cuadro (12)

	<u>cantidad inyectada</u>	
	<u>conocida</u>	<u>desconocida</u>
<u>Métodos de calibración</u>	curvas de calibración	patrón interno
<u>Factores de sensibilidad</u>	método absolutos	normalización interna

Como indicaremos más adelante, hemos empleado en nuestro trabajo, para el análisis cuantitativo, el método de normalización interna, pero realizando una calibración. Pues al tratarse siempre en nuestro caso de mezclas binarias, agua y otro componente, la preparación de patrones de composición conocida nos pareció lo más correcto, y además recurrimos a la normalización interna porque no había problema en la detección de los picos correspondientes a los dos componentes.

En nuestro caso no nos pareció adecuado el método de "patrón interno" (23) pues se nos presentaba el problema de la cantidad de agua que pudiera contener el patrón empleado.

Determinación de áreas en cromatografía de gases. Principales errores.

La medida de las áreas de los picos, en cromatografía de gases, ha sido siempre un factor importante para la exactitud en el análisis cuantitativo, y por tanto un problema delicado.

A continuación damos un esquema de los diversos métodos que se han utilizado para la determinación de áreas en cromatografía en fase vapor.

<u>Métodos manuales</u>	}	Triangulación
		Planímetro
		Pesada de los picos recortados
<u>Métodos mecánicos</u>	}	Integradores de bola y disco
		Integradores electromecánicos y
		electrónicos

De todos los métodos, el más aplicado es el de triangulación. Este método consiste en multiplicar la altura del pico por la anchura al 50% de la altura. Naturalmente de este modo no obtenemos el área real sino la de un triángulo la cual es el 94% del área del pico en cuestión. (12)

Precisión de los métodos manuales..- Estudiaremos un primer lugar el método de triangulación por ser el más utilizado. No detallaremos aquí los diversos métodos de triangulación aplicados en cromatografía de gases, por otra parte ya descritos extensamente (9) (12).

De todos ellos el más empleado, y posiblemente el más preciso, tal vez sea el que acabamos de describir.

Principales errores de tipo accidental que se cometen al aplicar el método de triangulación:

<u>MAGNITUD DE MEDIDA</u>	
<u>Altura</u>	<u>Anchura</u>
<u>Error inherente al registro</u>	Se debe en gran parte al motor de arrastre del papel, en general no es superior al 1%. <u>Lo designaremos <math>H_p</math></u>
<u>Error inherente a la medida</u>	Es la medida más imprecisa y en general la principal fuente de error. Naturalmente depende de la anchura de los picos. <u>Lo llamaremos <math>H_m</math></u>

No consideramos los errores de tipo sistemático, como los debidos a la asimetría del pico, etc.; pues son fácilmente soslayables mediante una calibración correcta.

Métodos mecánicos.— La medida del área en este caso se realiza mediante un integrador, el cual puede ser de diversos tipos. Estos aparatos eliminan el error debido a fluctuaciones en la velocidad de arrastre del papel registrador, error  $T_p$ , ya que ellos mismos se generan el parámetro de tiempo.

Los buenos integradores de bola y disco tienen una precisión del orden del 0,1%, para los picos altos, decreciendo al disminuir

la altura de éstos.

Los integradores más precisos son sin duda los electrónicos con los cuales pueden lograrse resultados que van desde el 1% al 0,05% de precisión según las condiciones de uso.

Téngase presente que el pretender sobrepasar la precisión del 1%, en este campo del análisis, resulta muy caro y es además bastante difícil. Exige una considerable inversión económica, al tener que acudir a un integrador de los electrónicos, la cual puede ser en muchos casos desproporcionada a la precisión que se pide.

C A P I T U L O    I I I

=====

TECNICA DE CROMATOGRAFIA DIRECTA : PICOS DE AGUA

Hemos hablado de las particularidades de la cromatografía de gases en el análisis de humedad. Vamos ahora a insistir en el capítulo correspondiente a las dificultades de esta técnica, limitándonos en especial al problema de la asimetría de los picos.

Forma de los picos de agua.-

Decíamos que el agua daba picos asimétricos para la mayoría de las columnas utilizadas en cromatografía de gases; incluso las que están constituidas por fases fuertemente polares, como polietilenglicoles. Puede verse un ejemplo de un pico de agua en la fig. 3, obtenido mediante una columna de "carbowax" 1500.

Este tipo de asimetría se debe a la fuerte absorción que, sobre el agua, realizan la mayoría de los soportes clásicos utilizados en la confección de columnas. Este inconveniente no es exclusivo del agua; también se observa al cromatografiar otras sustancias fuertemente polares. Por ejemplo: metanol y alcoholes cortos, aminas primarias, etc.

Para estudiar este fenómeno es necesario considerar algunos de los principios fundamentales de la cromatografía de gases (13)

El fenómeno cromatográfico de partición se rige por la conocida ley del reparto:

$$K = \frac{(C_a)_m}{(C_b)_m}$$

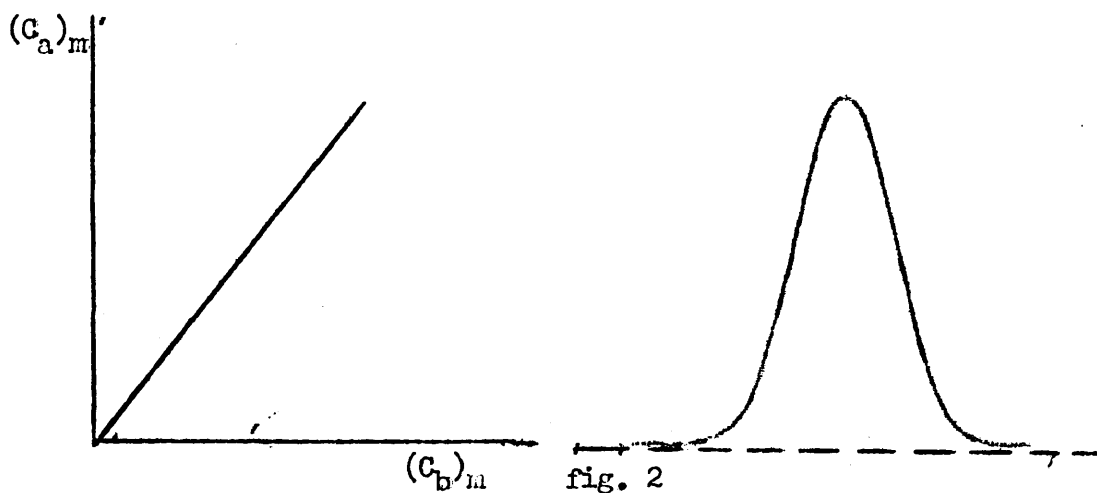
$m$  substancia que se cromatografía

$(C_a)_m$  concentración de  $m$  en la fase gaseosa

$(C_b)_m$  concentración de  $m$  en la fase líquida estacionaria

$K$  coeficiente de distribución

Esta expresión se cumplirá siempre que el compuesto  $m$  sea soluble en la fase líquida y se encuentra en la misma forma molecular en las dos fases. Si se cumple la relación anterior la isoterma de partición será recta y como consecuencia tendremos picos simétricos, fig. 2.



Desafortunadamente el fenómeno real, que tiene lugar en la columna cromatográfica, es más complejo. En efecto; en muchísimos casos la isoterma de partición no es lineal, y los picos son tanto más asimétricos cuanto mayor sea la desviación. Indicaremos someramente, a continuación, algunos de los motivos que pueden originar estas desviaciones en la isoterma de partición.

Disociaciones o asociaciones en una de las dos fases.-

Sabemos que una isoterma de partición será recta únicamente en el caso en que la substancia soluto se encuentre en la misma forma molecular en ambas fases. Un caso en el cual la isoterma no es lineal es el de los ácidos carboxílicos que, debido a la posibilidad de disociación, dan picos asimétricos con la mayoría de las fases estacionarias.

Formación de una solución no ideal entre el soluto y la fase estacionaria.-

En este caso el coeficiente de distribución varía con la cantidad de soluto en la fase estacionaria; más adelante insistiremos sobre este tema.

Adsorción.- En este caso se complica el fenómeno por efecto de la adsorción más o menos intensa, por parte del soporte sólido. El problema es complejo, y es difícil llegar a aclarar el tipo de adsorción que realiza el soporte, ya que ésta tiene lugar simultáneamente con la partición que se efectúa entre la fase líquida y la gaseosa.

Normalmente la influencia del soporte es despreciable, prevaleciendo el fenómeno de partición; es justificable la simplificación de suponer que el equilibrio, en este caso, obedece sólo a la ley del reparto. En tal circunstancia los picos serán evidentemente muy simétricos; siempre que las cantidades inyectadas sean pequeñas,

de lo contrario aparecerán desviaciones más o menos notables de la idealidad y empezarán a observarse asimetrías en los picos.

En el caso del agua, y de moléculas con elevada polaridad, el efecto del soporte adquiere una considerable importancia y su efecto no puede ya soslayarse. Estas sustancias dan en general picos como el de la figura

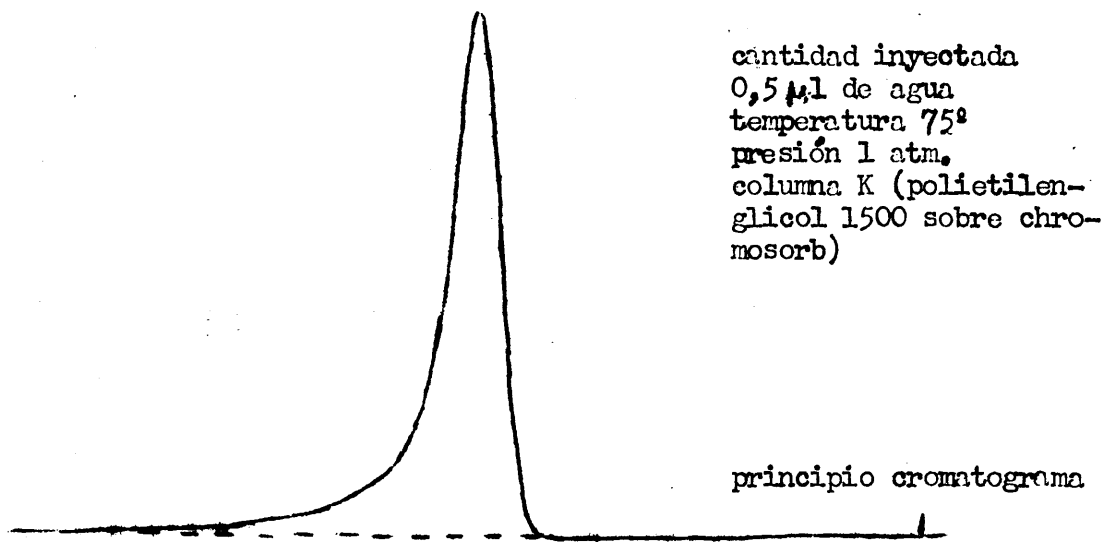


fig. 3

Obsérvese la forma del pico de agua obtenido con una columna de polietilenglicol 1500 sobre "chromosorb" como soporte. El tipo de asimetría no depende sensiblemente de la cantidad inyectada. La cola se debe fundamentalmente a la naturaleza del soporte sólido; pues al emplear la misma fase estacionaria pero con un soporte inerte, trabajando en idénticas condiciones, los picos aparecen simétricos.

cos.

Soportes especiales.-

Para poder cromatografiar correctamente sustancias fuertemente polares, se ha recurrido a confeccionar columnas con materiales con poder adsorbente mínimo. A continuación citamos algunos de los soportes más empleados para confeccionar columnas especiales para aquellas sustancias que son fácilmente adsorbibles por los soportes tradicionales.

Chromosorb W H.M.D.S. .- Este soporte consiste en celita 545, es por tanto un soporte clásico; se neutralizan los puntos de adsorción con el tratamiento H.M.D.S., consistente en una impregnación con Hexametildisilazano,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ .

R. Aubeau, Charpeix y J. Reiss (8), emplearon una columna de polietilenglicol sobre chromosorb impregnado. El resultado no parece demasiado satisfactorio para el agua; sin embargo este soporte da resultados aceptables con alcoholes y otras sustancias bastante polares.

Bolas de vidrio.- El principal inconveniente de este relleno es la poca cantidad de fase estacionaria que puede retener, además tiene poca eficacia separativa. Sin embargo, es un excelente soporte desde el punto de vista de inactividad, e inelastibilidad con la temperatura.

Teflón.- Este tipo de relleno es el que mejor resuelve el problema del agua, ya que puede retener una cantidad razonable de fase esta-

cionaria, permitiendo inyecciones bastante elevadas; además de picos muy aceptables. Desafortunadamente tiene un límite de temperatura relativamente bajo  $175^{\circ}\text{C}$ , y su eficacia es bastante pequeña: de 350 a 500 platos teóricos por metro. A pesar de estos inconvenientes este relleno es el más empleado para cromatografiar muestras acuosas. Nosotros en este trabajo, y también en otras ocasiones (14), recurrimos al soporte de teflón.

Finalmente damos un cuadro con las características de algunos de los rellenos más importantes empleados en la confección de columnas (15)

	<u>Chromosorb w</u>	<u>Bolas de vidrio</u>	<u>Teflón o Fluoropak</u>
aspecto. . . . .	blanco	transparente	blanco
propiedades. . . . .	frágil inerte	muy duro muy inerte	blando muy inerte $200^{\circ}$
llenado. . . . .	difícil	muy fácil	muy difícil
densidad real. . . . .	$2,30 \text{ gr/cm}^3$	2,7	2,3
densidad aparente. . . . .	$0,2 \text{ gr/cm}^3$	1,4	0,73
poros (diámetro) . . . . .	$< 5 \mu$	sin poros	?
granulometría. . . . .	80-100 mesh	120-140	50 - 80
superficie específica. . . . .	1 a $3,5 \text{ m}^2/\text{gr}$	0,2	0,6
fase estacionaria. . . . .	15 a 25%	0,05 a 2%	máximo 10%
n° platos teórico/metro	700 a 1500	máximo 500	500

## P A R T E   E X P E R I M E N T A L

Estudio de la deformación del pico del agua en función  
de diversas cantidades de la misma.-

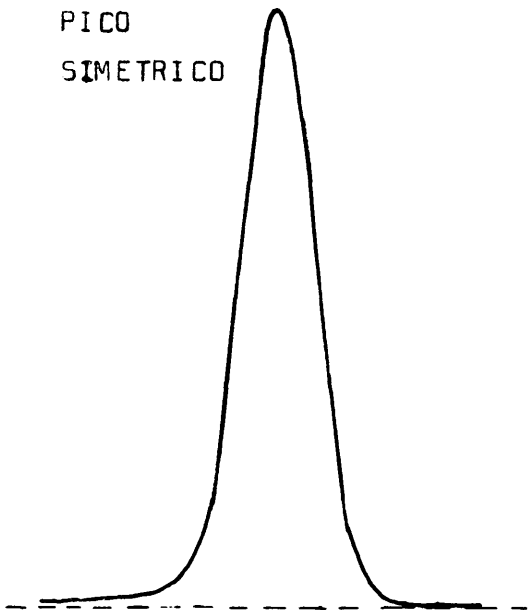
Se ha indicado ya que el relleno de teflón resolvía el problema de las colas del pico del agua. Sin embargo, hemos observado que al sobrepasar una cierta cantidad de agua el pico aparece deformado, pero esta deformación es en sentido contrario a la que se obtenía con los soportes tradicionales.

Esta asimetría, obtenida al emplear soporte de teflón, puede explicarse admitiendo que, al sobrepasar una cierta cantidad, empieza a ser sensible una asociación en la fase líquida; con lo cual la isoterma de partición deja de ser recta.

Obtención de picos de agua.- Para poder inyectar diversas cantidades de agua, con una cierta precisión, preparamos varias soluciones de alcohol etílico y agua de composición conocida. De este modo, empleando una jeringa "Hamilton" calibrada, pudimos cromatografiar cantidades conocidas de agua, comprendidas entre los 0,5 y los 7,5 miligramos.

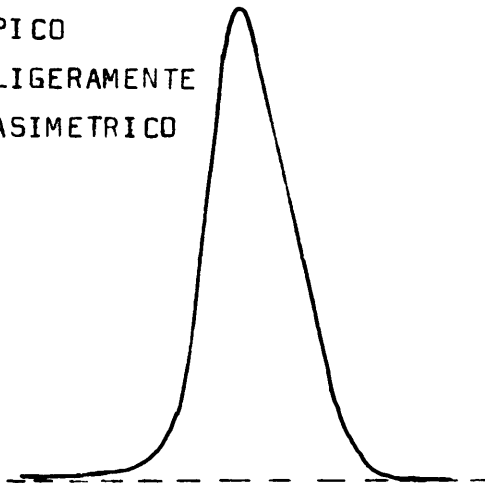
A continuación hemos reproducido algunos de los picos de agua obtenidos. Obsérvese que la asimetría se hace claramente perceptible entre los 1,5 y 2,0 miligramos. Todos estos cromatogramas han sido obtenidos en las mismas condiciones que a continuación indicamos.

PICO  
SIMETRICO



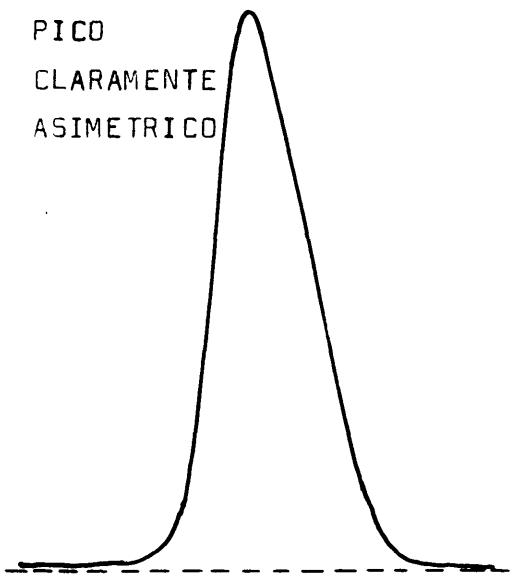
cantidad de agua 0,404 mg.

PICO  
LIGERAMENTE  
ASIMETRICO



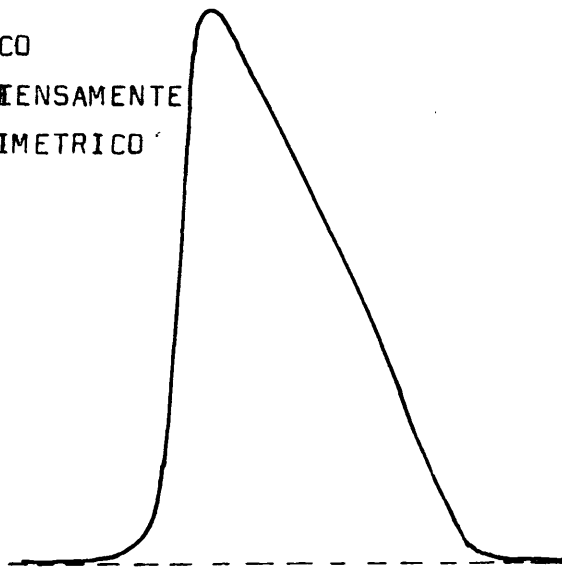
cantidad de agua 1,48 mg.

PICO  
CLARAMENTE  
ASIMETRICO



cantidad de agua 1,98 mg.

PICO  
INTENSAMENTE  
ASIMETRICO



cantidad de agua 6,03 mg

fig. 4

Aparato Perkin-Elmer 116 E

columna W de Perkin-Elmer

longitud 2 m

diámetro interior,  $\frac{1}{4}$  de pulgada

fase estacionaria, polietilenglicol 1500

soporte sólido, polvo de teflón

temperatura, 75°C

gas portador, hidrógeno

presión a la entrada de la columna, 1 atmósfera

flujo de gas portador a la salida de la columna,

90 ml/min. a 75°C.

detector "hilo caliente"

conmutador de voltaje posición, 5

voltaje de entrada del registrador 0-2,5 mV

velocidad de papel de registro 0,5 cm./min.

Influencia de la temperatura de la columna en la forma del  
pico del agua.-

Seguidamente exponemos unas experiencias realizadas para aclarar el origen de la asimetría de los picos de agua obtenidos al emplear columnas con soporte de teflón.

Hemos realizado varios cromatogramas inyectando una misma cantidad de agua, procurando mantener constantes todas las condiciones de trabajo excepto la temperatura. De este modo hemos podido observar el efecto de la temperatura sobre la forma de los picos.

No ha sido posible realizar todas las experiencias exactamente a la misma presión y flujo de gas portador, ya que la pérdida de carga de la columna varía sensiblemente con la temperatura. Sin embargo, estas diferencias son pequeñas y es de esperar que no tengan ningún efecto importante.

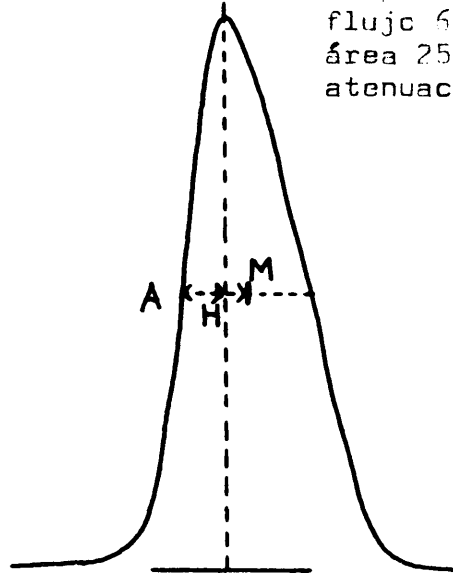
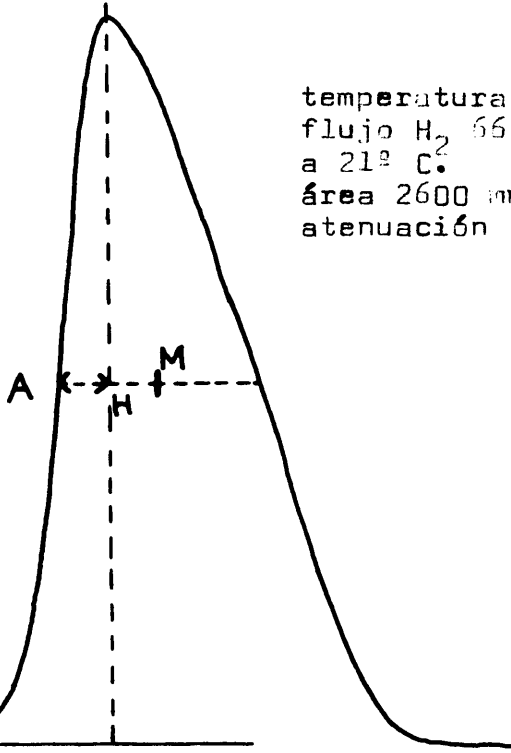
A continuación, junto con los picos obtenidos, damos las condiciones experimentales en que han sido obtenidos. También incluimos el área correspondiente a cada pico, obtenida mediante planímetro, para controlar si la inyección se ha realizado correctamente. Obsérvese que el área disminuye algo al ser realizado el cromatograma a temperatura superior, esto no tienen nada de anormal, pues la sensibilidad del detector de conductividad térmica disminuye al aumentar la temperatura.

Lógicamente los tiempos de retención y, como consecuencia, las anchuras de los picos han disminuido al aumentar la temperatura.

cantidad inyectada constante 7,0 mg de agua  
presión a la entrada de la columna 0,4 atm

temperatura 86°  
flujo H<sub>2</sub> 66 ml/min  
a 21° C.  
área 2600 mm<sup>2</sup>  
atenuación 64

temperatura 95°  
flujo 63 ml/min.  
área 2550 mm<sup>2</sup>  
atenuación 128



temperatura 105°  
flujo 60 ml/min  
área 2410 mm<sup>2</sup>  
atenuación 128

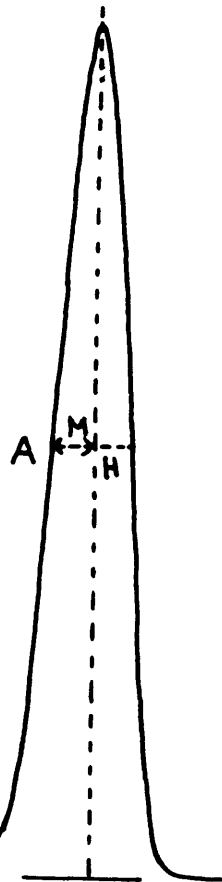


fig. 5

Puede obtenerse una idea de la asimetría mediante la relación, obsérvese la fig. 6

$$K_a = \frac{AH}{AM}$$

siendo :  $AM = AB/2$

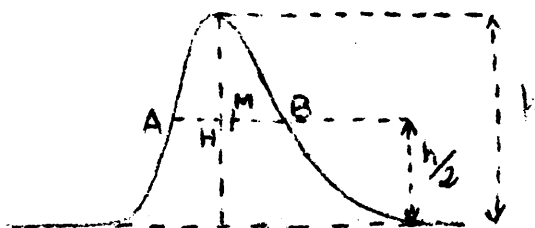


fig. 6

Evidentemente para un pico simétrico  $K_a = 1$ . Diremos que un pico tiene asimetría positiva si  $K_a > 1$ ; y asimetría negativa cuando  $K_a < 1$ .

Es interesante destacar la variación de  $K_a$  con la temperatura, en los picos expuestos en la página anterior:

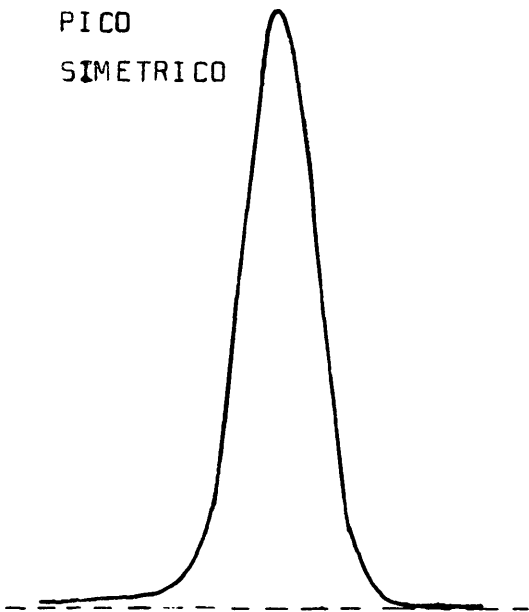
temperatura	$K_a$
86° C.	0,49
95	0,65
105	1,07

Por tanto la temperatura afecta seriamente la asimetría de los picos de agua; los cuales, para nuestra columna, dan una intensa asimetría negativa para temperaturas inferiores a 100°, decreciendo a medida que se acerca a esta temperatura. Y una asimetría positiva muy ligera para temperaturas superiores a los 100° C.

#### Consideraciones teóricas sobre estas observaciones experimentales

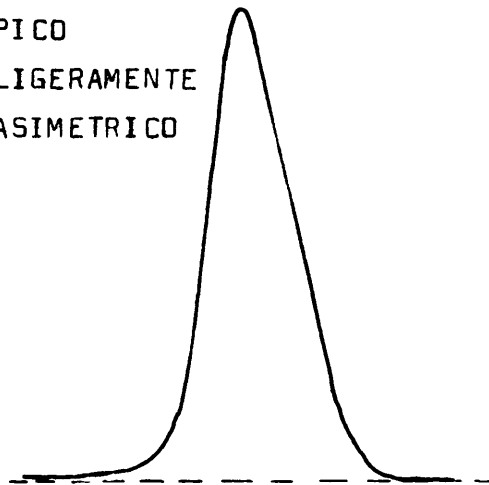
Ya hemos indicado anteriormente que lo más lógico era esperar que el origen de esta asimetría de los picos de agua, cromatografiados

PICO  
SIMETRICO



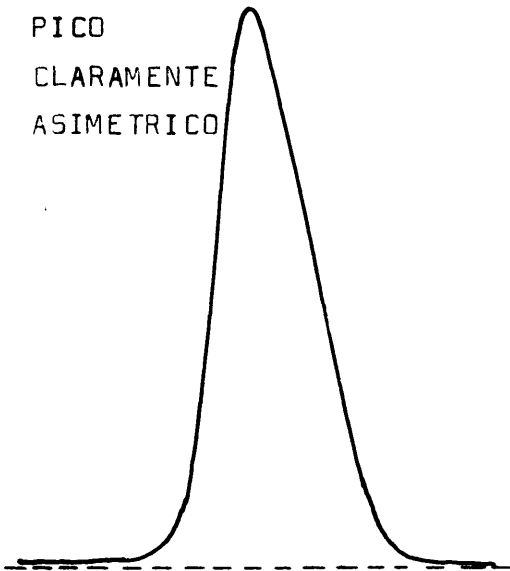
cantidad de agua 0,404 mg.

PICO  
LIGERAMENTE  
ASIMETRICO



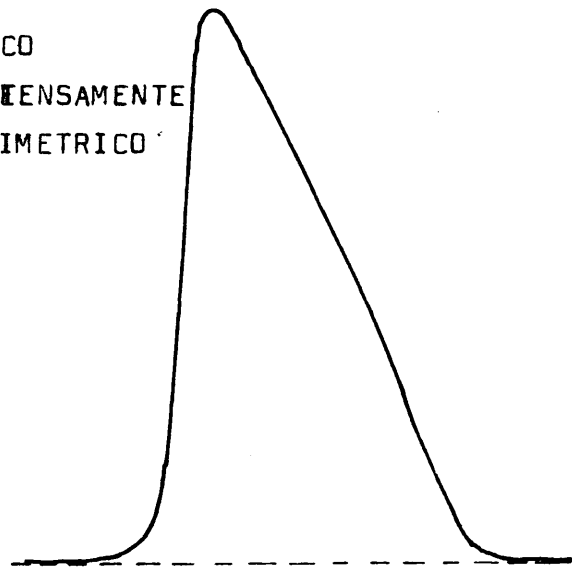
cantidad de agua 1,48 mg.

PICO  
CLARAMENTE  
ASIMETRICO



cantidad de agua 1,78 mg.

PICO  
INTENSAMENTE  
ASIMETRICO

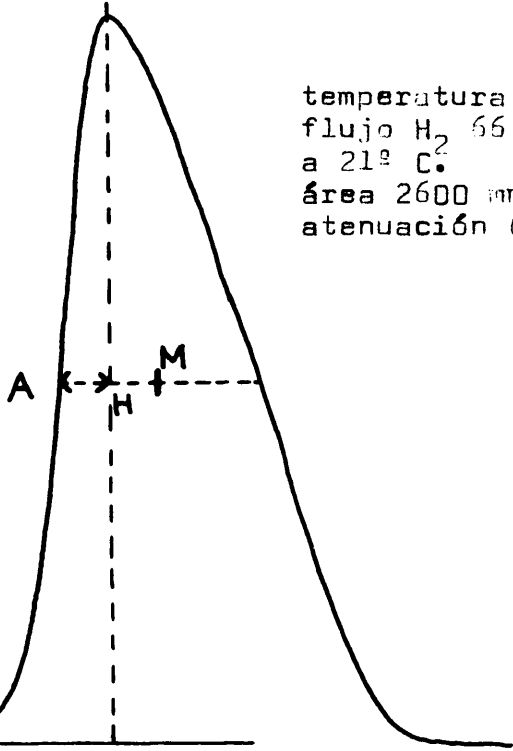


cantidad de agua 6,03 mg

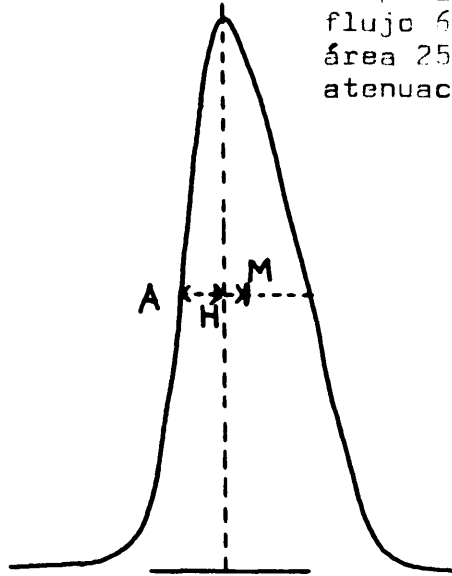
fig. 4

cantidad inyectada constante 7,0 mg de agua  
presión a la entrada de la columna 0,4 atm

temperatura 86°  
flujo H<sub>2</sub> 66 ml/min  
a 21° C.  
área 2600 mm<sup>2</sup>  
atenuación 64



temperatura 95°  
flujo 63 ml/min.  
área 2550 mm<sup>2</sup>  
atenuación 128



temperatura 105°  
flujo 60 ml/min  
área 2410 mm<sup>2</sup>  
atenuación 128

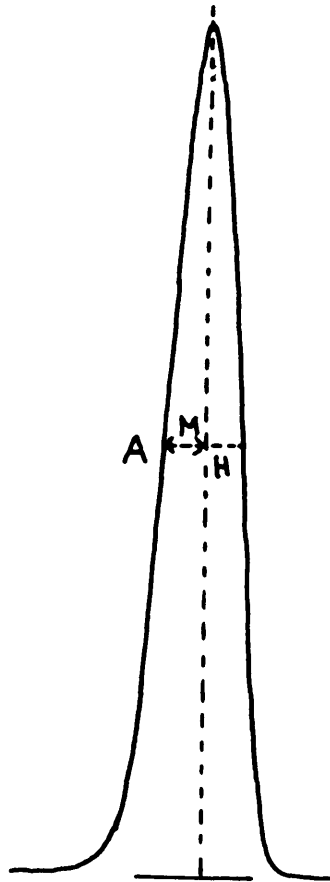


fig. 5

con soporte de teflón, fuera una asociación de las moléculas de agua con las de fase estacionaria líquida.

Lo inmediato es esperar que el origen de tal asociación sea el establecimiento de puentes de hidrógeno intermoleculares (16)

Ya H. L. Cox, en 1926, (16) encontró claras pruebas de asociación, al estudiar los diagramas de miscibilidad, entre agua y monoéteres glicólicos.

Por otra parte, hemos encontrado en un catálogo de la "Unión Carbide" una curva de higroscopicidad de un carbowax 400. (17) A partir de estos datos, ha sido posible construir el gráfico adjunto, que nos da la presión de vapor del agua en función de la fracción molar, para una solución acuosa de polietilenglicol 400. Téngase presente que el carbowax 1500, empleado por nosotros, es una mezcla de polietilenglicoles desde peso molecular 200 hasta 2000; en proporciones tales que el peso molecular promedio es de 1500. Por tanto creemos que el comportamiento del carbowax 400 puede darnos una idea bastante real de cómo actuará el producto que utilizamos nosotros como fase estacionaria, carbowax 1500, para el análisis de humedad.

Obsérvese en el gráfico, pág. 46, (fig.7), que nos encontramos frente a un caso de desviación negativa de la ley de Raoult; lo cual nos confirma la existencia de fuerzas asociativas entre el agua y el polietilenglicol en cuestión (16).

En muchos casos en cromatografía gas-líquido la isoterma de

Poliédrico - agua a 27°C

fig. 7

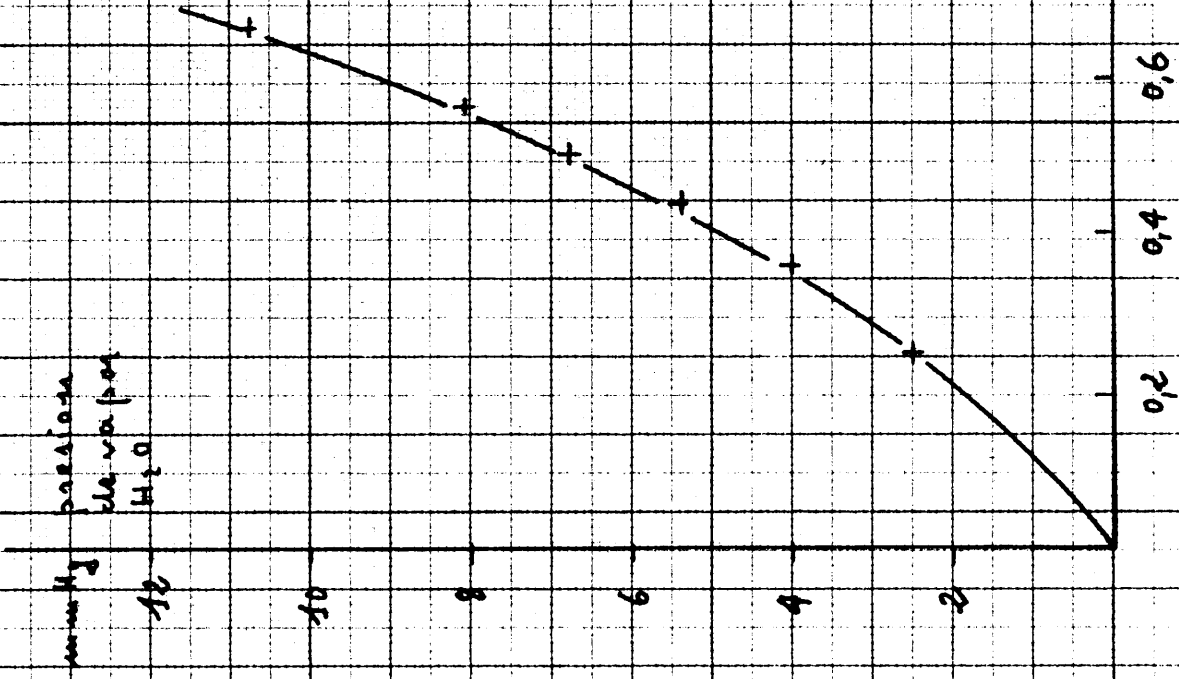
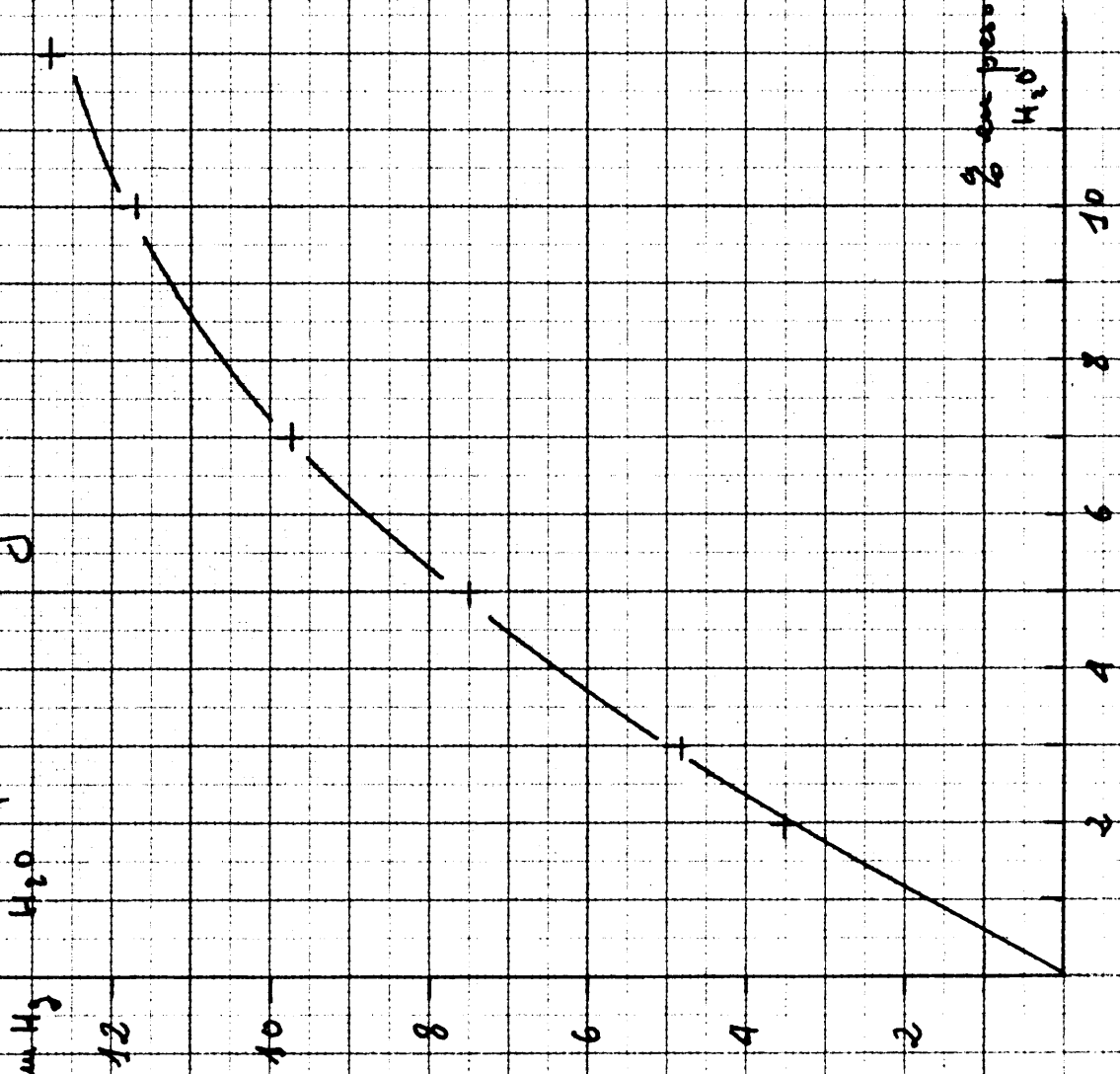
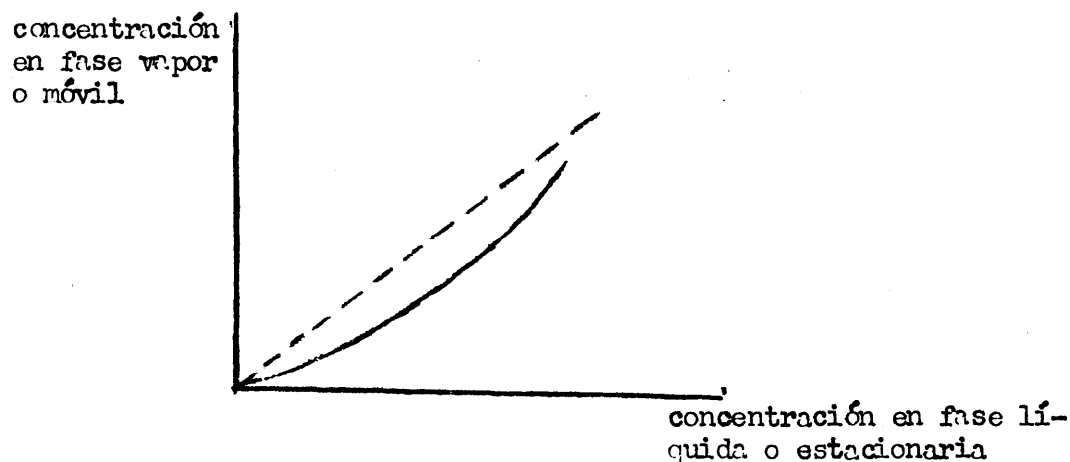


fig. 8

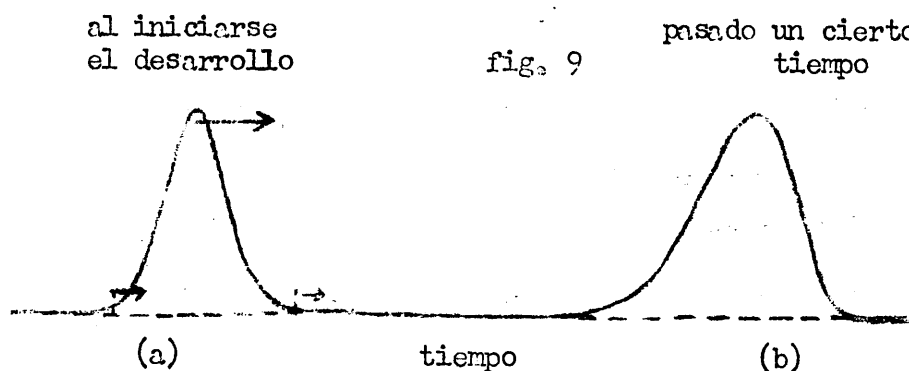
presión de vapor H<sub>2</sub>O



partición puede considerarse análoga a la curva de presión de vapor del compuesto, que se cromatografía, disuelto en la fase estacionaria. Por tanto en nuestro caso el agua tendrá una isoterma de partición entre la fase móvil (hidrógeno) y la fase estacionaria (polietilenglicol) del tipo siguiente:



Vemos en el gráfico que el coeficiente de distribución varía con la concentración de agua en la fase fija. Este coeficiente será más favorable a la fase estacionaria a pequeñas concentraciones de agua. Por tanto, dentro de la distribución Gaussiana que tendrá el agua, en la fase estacionaria al iniciarse el cromatograma, las zonas de más baja concentración migrarán más lentamente a lo largo de la columna. Este fenómeno tendrá como resultado un retraso de las colas de la curva de Gauss, mientras que el máximo se adelantará. En la figura 9 indicamos gráficamente el resultado de este efecto.



La figura nos indica cómo se deformará el pico en el interior de la columna. Pero al pasar el detector, la substancia eluida agua, se nos invertirá la forma del pico; pues el detector verá primero la parte más abrupta del pico y después la cola. De este modo obtendremos un pico con cola al final, lo cual es totalmente contrario a lo obtenido experimentalmente.

Parece ser, por tanto, que de la curva de presión de vapor se deduce una conclusión contraria a los hechos experimentales.

Después de considerar detenidamente las bases teóricas, llegamos a las siguientes conclusiones:

1ª) En realidad el fenómeno cromatográfico se rige por la isoterma de partición, suponiendo que no tenga importancia la posible adsorción.

2ª) El coeficiente de partición es adimensional, por tanto en la isoterma de partición deberá expresarse en las mismas unidades la concentración en las dos fases. En la fase vapor se da esta concentración en presión parcial, análoga a moles por unidad de volumen.

3ª) La curva de presión de vapor/fracción molar no es del todo adecuada para hacer elucubraciones sobre el comportamiento de la substancia, en el interior de la columna, distribuyéndose en dos fases.

Con los mismos datos de antes hemos confeccionado otro gráfico en el que se representa la presión de vapor en función del tanto por cien en peso de agua disuelta en polientilenglicol 400.

Puede observarse que la curvatura es de sentido inverso a la del gráfico anterior, que expresaba la presión de vapor del agua en función de la fracción molar.

Este último gráfico sí que explica correctamente la asimetría que obtenemos para el pico de agua. En efecto: a pequeños porcentajes de agua ésta es menos retenida, siguiendo el mismo razonamiento de antes, que en el centro del pico donde la cantidad de agua es mayor. Esto hará que el máximo del pico recorra más lentamente el interior de la columna que las colas, por tanto el pico se hará paulatinamente asimétrico pero con forma contraria a la de la figura 9(b), de la página anterior; posteriormente el detector invertirá la forma del pico dando lo mismo que obtendríamos experimentalmente.

C A P I T U L O    I V<sup>o</sup>  
- - - - -    - - -

MEDIDA DEL AREA DE LOS PICOS DE AGUA

La forma de los picos de agua obtenidos en los cromatogramas, y estudiados en el capítulo anterior, nos ha obligado a desarrollar métodos especiales para determinar correctamente el área de los mismos. Hemos ideado dos métodos:

El método que denominamos "Cronométrico", válido exclusivamente para picos simétricos.

Y el que hemos llamado "Método de anchuras seleccionadas" aplicable incluso cuando los picos son asimétricos.

Método de "anchuras seleccionadas" para la medida del área de picos asimétricos.-

Evidentemente la solución para el problema de determinación de áreas, planteado en el capítulo anterior, es la integración de los picos mediante planímetro. Sin embargo, este método es bastante engorroso y presenta también problemas no despreciables, como el de integración de picos pequeños. Además nosotros no disponíamos de integrador acoplado al registrador.

Hemos pensado que empleando más de un dato de anchura podríamos calcular más correctamente el área de los picos, pues con un nuevo parámetro nos adaptaríamos mejor a la forma del pico.

Por ello hemos ensayado el método, ya conocido (12), basado en multiplicar la altura del pico por la anchura media entre la determinada el 85% y el 15% de la altura del pico.

La fórmula es la siguiente:

$$A = H \cdot \frac{a_{85\%} + a_{15\%}}{2}$$

Este método está especialmente previsto para picos asimétricos con "cola"; con todo, lo hemos aplicado a los picos de agua a pesar de tener una asimetría de sentido contrario.

Comprobación experimental.— Los picos de agua obtenidos, según hemos indicado en la pág. 38, los integramos mediante un planímetro de la casa "Aristos", especial para cromatografía, en el cual una división del nonius corresponde a  $4 \text{ mm}^2$ .

Seguidamente hemos aplicado a todos los picos el método clásico de triangulación. En la tabla I damos los valores obtenidos con el planímetro y por triangulación.

TABLA I

<u>número cromatog.</u>	<u>Agua mg.</u>	<u>área <math>\text{mm}^2</math> planímetro</u>	<u>área <math>\text{mm}^2</math> triangulación</u>	<u>diferencias</u>	<u><math>P_1</math></u>
1	1,01	9680	9200	480	0,950
2	0,505	4980	4660	320	0,934
3	2,47	21800	21300	500	0,975
4	1,98	17400	16900	500	0,971
5	1,48	13700	13150	550	0,960
6	4,18	38000	37700	300	0,992
7	6,03	54000	54000	—	1,000
8	5,23	47000	46900	100	0,998
9	3,96	34700	34500	200	0,994
10	2,97	25900	25600	300	0,988
11	4,95	44500	44150	350	0,993
12	4,45	42100	41600	500	0,987

Incluimos, también en la tabla, las diferencias entre las medidas obtenidas con ambos métodos y la relación  $P_1$  definida como:

$$P_1 = \frac{\text{área obtenida por triangulación}}{\text{área obtenida mediante planímetro}}$$

Queremos remarcar que a medida que aumenta la cantidad de agua es mayor la relación  $P_1$ , llegando a ser casi la unidad para los 6 mg.

Téngase presente que con el método de triangulación se obtiene el 94% del área del pico, en el caso de ser éste completamente gaussiano. En la figura 10, (de la pág. 54), representamos cómo varía  $P_1$  en función de la cantidad de agua.

En la tabla II, que damos a continuación, damos los valores de áreas obtenidos para los mismos picos utilizando el método de "dos anchuras seleccionadas",  $P_2$  corresponde en este caso a la relación "área dos anchuras/área planímetro", estos valores de  $P_2$  los hemos representado en el gráfico II de la página 54.

TABLA II

número cromatog.	agua mg.	área mm <sup>2</sup> planímetro	áreas mm <sup>2</sup> "dos anchuras"	diferen- cias	$P_2$
1	1,01	9680	9660	20	0,998
2	0,505	4980	4950	30	0,995
3	2,47	21800	21800	—	1,00
4	1,98	17400	17150	250	0,986
5	1,48	13700	13950	-250	1,018
6	4,18	38000			
7	6,03	54000	53900	100	0,998
8	5,23	47000	46400	600	0,987
9	3,96	34700	34200	500	0,985
10	2,97	25900	25700	200	0,992
11	4,95	44500	43900	600	0,986
12	4,45	42100	41600	500	0,988

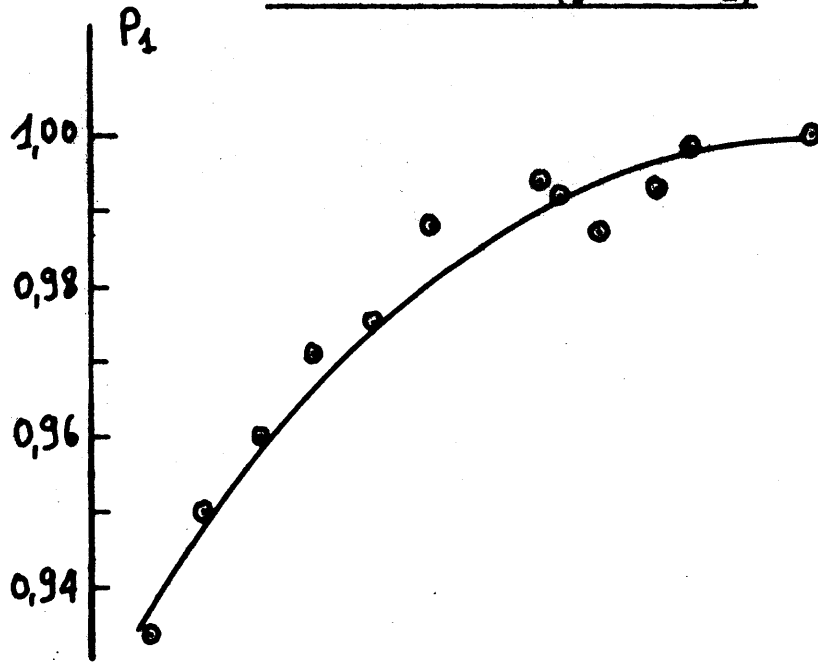
Obsérvese que la mayoría de valores se agrupan alrededor de 0,994, dándose las mayores desviaciones entre los 4 y 5 mg de H<sub>2</sub>O, la dispersión de los resultados es del orden del 2%. Con este método, calcularemos el 99'4%, (o sea, prácticamente el 100%) del área de los picos, y de un modo bastante independiente de la cantidad de agua. Téngase en cuenta que el método ha sido comprobado entre los 0,5 y los 6 miligramos de agua, precisamente la zona de evolución del pico de agua, según hemos visto en el capítulo anterior.

Empleo de "tres anchuras seleccionadas".— Visto el éxito alcanzado por el método de las "dos anchuras", adaptado por P. Keiser, en su laboratorio de la B.A.S.F., según indica en su obra "Chromatographie in der Gasphase" (17), hemos considerado que la introducción de un nuevo parámetro de anchura nos perfeccionaría el método anterior para lograr una medida más correcta y precisa de las áreas de los picos de agua. De este modo pusimos en marcha el método de las "tres anchuras seleccionadas", ya aplicado en uno de nuestros trabajos anteriores, aunque no desarrollado completamente (14). El método consiste en determinar las anchuras de los picos al 10%, 50% y 90% de la altura y con estos datos aplicar la fórmula siguiente:

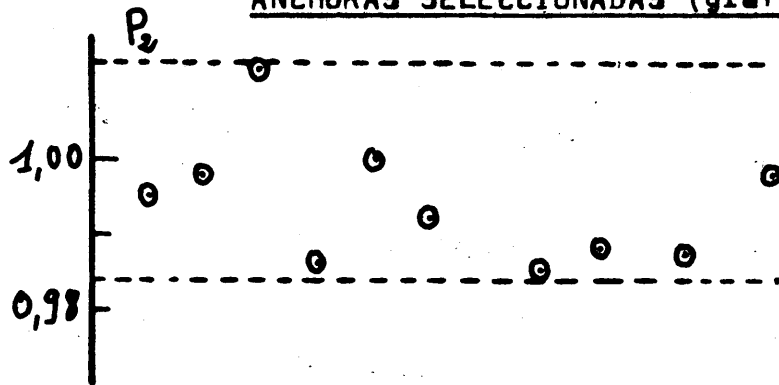
$$A = h: \frac{a_{10\%} + a_{50\%} + a_{90\%}}{3}$$

Naturalmente las tres anchuras están medidas al 10, al 50 y al 90% de la altura.

TRIANGULACION (gráfico I)



ANCHURAS SELECCIONADAS (gráfico II)



(gráfico III)

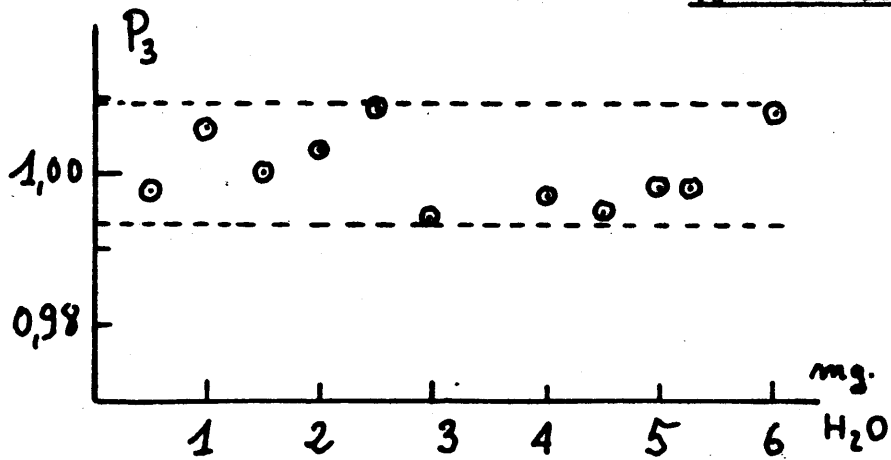


fig. 10

En la tabla III damos las áreas obtenidas, para los picos de agua de las tablas anteriores, mediante este método de las "tres anchuras". Como en las tablas y gráficos anteriores

$$R_3 = \text{área "tres anchuras"} / \text{área planímetro}$$

tabla III

<u>nº cromatog.</u>	<u>agua mg.</u>	<u>área mm<sup>2</sup></u> <u>planímetro</u>	<u>área mm<sup>2</sup></u> <u>"tres anchuras"</u>	<u>diferen-</u> <u>cias</u>	<u>R<sub>3</sub></u>
1	1,01	9680	9740	-60	1,006
2	0,505	4980	4970	10	0,998
3	2,47	21800	22010	-210	1,009
4	1,98	17400	17460	-60	1,003
5	1,48	13700	13700	—	1,000
6	4,18	38000			
7	6,03	54000	54450	-450	1,008
8	5,23	47000	46900	100	0,998
9	3,96	34700	34600	100	0,997
10	2,77	25900	25750	150	0,994
11	4,95	44500	44400	100	0,998
12	4,45	42100	41900	200	0,995

Observando el gráfico III, de la página anterior, vemos que todos los valores de  $R_3$  se agrupan alrededor del 1,00 con una dispersión del orden del 1%.

Es por tanto evidente que el mejor método para la medida del área de picos asimétricos de agua es el de las "tres anchuras".

Método "cronométrico" para la medida del área de picos de agua simétricos.-

La idea de este método no es más que un intento para aumentar la precisión en la determinación de áreas, con un sistema análogo al de triangulación y con un mínimo de utillaje. Su fundamento consiste en medir en tiempo la magnitud equivalente a la anchura de los picos.

Es condición indispensable que los picos sean bastante simétricos.

Con este método logramos que la medida de la anchura del pico sea susceptible de mayor precisión que en el caso del método clásico de triangulación. En efecto: el error absoluto del cronómetro es de 0,2 seg.; los picos en cromatografía de gases, cuando se pretenden resultados cuantitativos, se desarrollan en no menos de 40 segundos. Por tanto el error en la determinación de la anchura será del orden del 0,5%.

Aplicando este método logramos independizar la medida de la anchura del pico del parámetro de tiempo, dado por el motor de arrastre del papel en el registrador.

Resumiendo:

El método cronométrico nos elimina el error  $T_p$  y nos disminuye considerablemente el  $T_m$ , utilizando la nomenclatura del cuadro dado en la página 30.

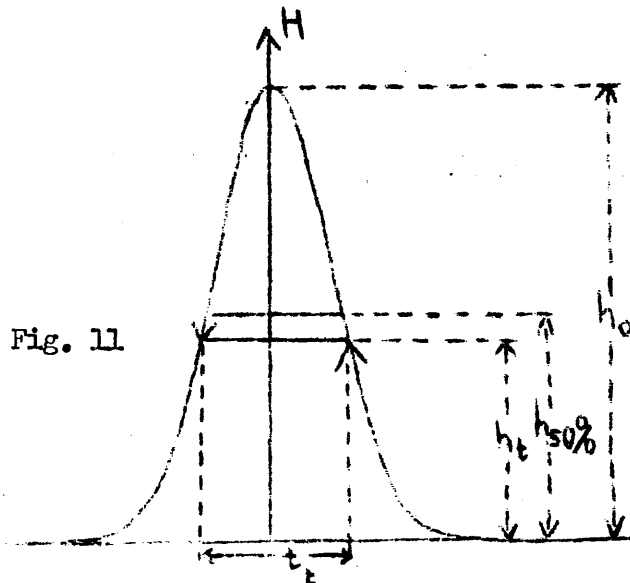
Lo inmediato sería medir el tiempo al alcanzarse el 50% de la altura del pico, con lo cual se lograría obtener el equivalente en

tiempo de la anchura del pico a media altura, y podríamos aplicar, sin otra complicación, el método de triangulación. En realidad, resulta prácticamente imposible medir el 50% de la altura de un pico, que aún no se conoce. Pues se empieza a cronometrar antes de que se registre el máximo; y aunque se realiza un cromatograma previo para orientar, la poca reproducibilidad de la inyección hace que sea imposible la medida del tiempo exactamente al 50% de la altura de cualquier pico.

Hemos podido solventar este inconveniente de tal forma, que es suficiente realizar la medida de tiempo en una zona del pico comprendida entre el 30 y 80% de la altura.

Razonamiento matemático.— Supondremos que los picos cromatográficos son curvas de Gauss, lo cual es siempre aceptable en cromatografía del tipo gas-líquido; si no se presentan fenómenos perturbadores como los ya comentados en páginas anteriores.

En la figura tenemos un pico cromatográfico situado simétrica-



mente sobre los ejes de coordenadas.

H eje de coordenadas donde medimos las alturas en milivoltios

T abscisas, tiempo

$h_0$  altura máxima del pico, tiempo cero

$h_{50\%}$  equivale a  $h_0/2$

$h_t$  valor de la ordenada en que se cronometra \*

$t_t$  tiempo medido a  $h_t$

Sabemos que el método de triangulación da el área del triángulo correspondiente al pico en estudio. Según (12) el área real del pico será:

$$A = \frac{1}{0,9387} \cdot t_{50\%} \cdot h_0$$

El factor  $\frac{1}{0,9387}$  corresponde a haber tomado la anchura al 50% de la altura del pico, este valor puede deducirse fácilmente de la curva de distribución normalizada de Gauss (18) Para anchuras de picos, medidas a alturas distintas, el factor de la fórmula anterior será diferente, y el área vendrá expresada por :

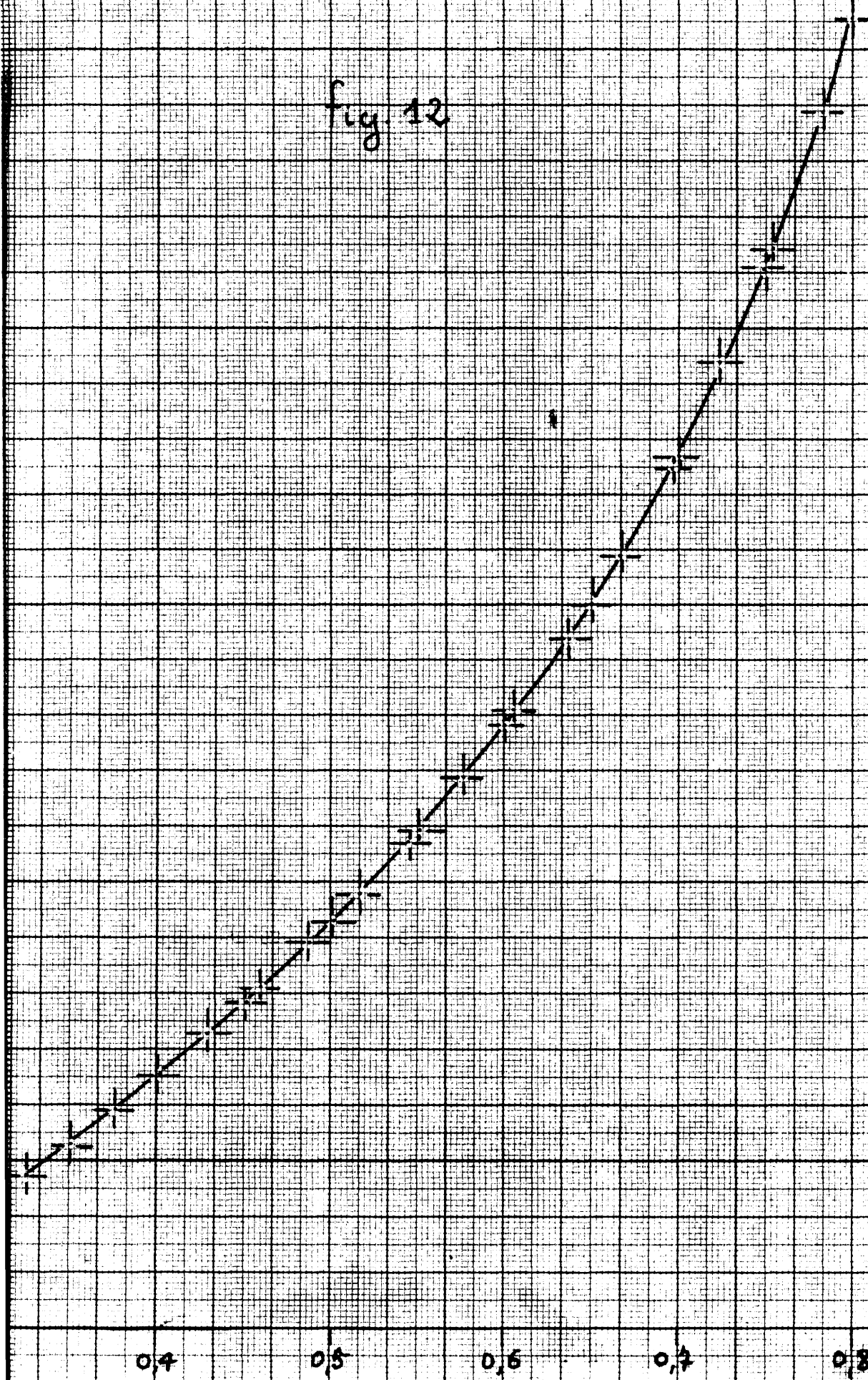
$$A = f_t \cdot t_t \cdot h_0$$

Evidentemente  $f_t$  es función de la relación  $h_t/h_0$

Con la ayuda de las tablas que dan los valores de la curva de Gauss normalizada hemos calculado fácilmente los coeficientes  $f_t$ , para distintos valores de  $h_t/h_0$  comprendidos entre 0,35 y 0,80.

A continuación damos la tabla correspondiente:

Fig. 12



$hE/h_0$

$h_t / h_o$	$f_t$
0,800	1,877
0,750	1,654
0,700	1,485
0,650	1,351
0,600	1,241
0,550	1,148
0,500	1,066
0,450	0,9927
0,400	0,9255
0,350	0,8648

Incluimos también un gráfico (fig. 12) para obtener rápidamente los valores de  $f_t$  en función de la relación de altura de medida a altura máxima.

Detalles prácticos.- Es indispensable realizar un cromatograma previo al aplicar el método cronométrico, para elegir el punto apropiado para realizar el conteo de tiempo. El punto donde debe realizarse el cronometraje interesa que coincida con una división exacta y clara de la escala del registrador, y además debe procurarse que sea próxima al 50% de la altura máxima del pico.

Se inyecta la misma cantidad de muestra que en el cromatograma previo, y se procede a medir el tiempo desde que la aguja del registrador llega al punto de referencia hasta que vuelve al mismo en el

descenso del pico.

Con la  $h_0$  y la  $h_t$  correspondientes a cada pico se halla en las tablas o en el gráfico el correspondiente valor de  $f_t$ .

Finalmente se calcula el área aplicando la fórmula

$$A = f_t \cdot t_t \cdot h_0$$

Comprobación experimental.- Para averiguar la precisión de este método hemos realizado una serie de cromatogramas de una mezcla de etanol e isobutanol.

Trabajando en las condiciones que damos a continuación, cronometramos la anchura del pico de etanol cerca del 45% de la altura y para isobutanol alrededor del 50%.

Condiciones de trabajo:

Aparato Perkin-Elmer modelo 154

Columna W de Perkin-Elmer

Temperatura 92° C.

Presión a la entrada de la columna 5 psi.

Detector; conductividad térmica (termistores)

Voltaje termistores 8 voltios

Inyección 4  $\mu$ l

Con el tiempo correspondiente a la anchura medida para cada pico, y con el factor  $f_t$  obtenido de las tablas, obtenemos fácilmente el área de cada pico aplicando la fórmula dada anteriormente.

A continuación damos un ejemplo del cálculo de áreas en uno de los cromatogramas realizados, el número uno de la serie; cuyo registro adjuntamos.

Pico	$t_r$	$h_o$	$h_t/h_o$	$f_t$	Área
etanol	33,6	6,69	0,448	0,9925	223,1 mV-seg.
isobutanol	67,0	2,91	0,515	0,091	212,7 mV-seg.

Obtendremos una idea de la reproductibilidad del método, hallando, primero la relación de áreas entre los dos picos de cada cromatograma, y después calculando la "desviación típica" de estas relaciones.

Seguidamente exponemos la tabla con los valores hallados para  $R_1$  en los trece cromatogramas. Se partió siempre de la misma muestra y se garantizó su inalterabilidad mientras se realizaban las experiencias.

$$R_1 = \frac{\text{Área pico etanol}}{\text{Área pico isobutanol}}$$

Tanto el etanol como el isobutanol se analizaron para garantizar su pureza.

cromatograma	$R_1$	$R_2$
1	1,049	1,077
2	1,050	1,049
3	1,053	1,081
4	1,066	1,040
5	1,053	1,077
6	1,061	1,057
7	1,057	1,045
8	1,056	1,073
9	1,060	1,050
10	1,066	1,057
11	1,060	1,066
12	1,057	1,027
13	1,053	1,053

(64)

La segunda columna de la tabla corresponde a  $R_2$ , relaciones de áreas halladas aplicando el método de triangulación clásico sobre los mismos cromatogramas anteriores.

La desviación típica la calculamos mediante la conocida fórmula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

METODO DE TRIANGULACION:

valor medio  $\bar{x} = 1,058$

desviación típica  $= 1,6\%$

METODO CRONOMETRICO:

valor medio  $\bar{x} = 1,058$

desviación típica  $= 0,55\%$

Resuelto el problema de absorción de humedad atmosférica por parte de la muestra, de lo cual hablaremos extensamente más adelante, hemos aplicado el método cronométrico a una mezcla de "metilcellosolve"-agua; para estudiar la precisión de este método en el caso de determinación de pequeñas cantidades de agua, pues en tal circunstancia se obtienen picos simétricos. Se han realizado 11 cromatogramas y las áreas halladas, como en el caso anterior las comparamos con las obtenidas mediante triangulación.

Las condiciones de trabajo son las siguientes:

Aparato Perkin-Elmer 116-E

Columna W de Perkin-Elmer

Temperatura 125° C

Presión a la entrada de la columna 1 atmósfera

Detector; conductividad térmica (hilo caliente)

Posición conmutador de voltaje a filamentos del detector 5

Cantidad inyectada 6  $\mu$ l

Atenuación para el pico de agua B

Atenuación para el pico de metilcellosolve 64

La muestra contenía un 2,5 por cien de agua. Se comprobó adecuadamente la pureza del metilcellosolve, previamente destilado. El pico del agua se cronometró a la señal de 4,6 del papel registrador y el de metilcellosolve a la de 3,0.

La temperatura elevada, de 125°, nos garantiza la simetría de los picos.

Hemos tabulado la relación del área, del pico del agua a la del pico de metilcellosolve (cada área multiplicada por el correspondiente factor de atenuación),  $R_1$  la correspondiente al método cronométrico y  $R_2$  al de triangulación.

cromatograma n°	$R_2 \cdot 100$	$R_1 \cdot 100$
1	4,162	4,162
2	4,182	4,152
3	4,163	4,131
4	4,151	4,170
5	4,116	4,155
6	4,213	4,031
7	4,127	3,933
8	4,172	4,117
9	4,170	4,060
10	4,186	3,965
11	4,164	4,053

METODO DE TRIANGULACION:

valor medio	$\bar{x} = 4,102$
-------------	-------------------

desviación típica	$\sigma = 2,8\%$
-------------------	------------------

METODO CRONOMETRICO:

valor medio	$\bar{x} = 4,164$
-------------	-------------------

desviación típica	$\sigma = 0,55\%$
-------------------	-------------------

Comparando estos resultados con los obtenidos con la mezcla etanol-isobutanol, observamos lo siguiente:

El método cronométrico de la misma precisión en ambos casos. No obstante el método de triangulación es mucho más impreciso en el análisis de agua en metilcellosolve que en las determinaciones de mezclas de etanol e isobutanol.

Esto se explica fácilmente, si tenemos en cuenta que el pico del agua es mucho más estrecho que el del etanol en el cromatograma correspondiente, y por tanto la medida de la anchura es mucho más imprecisa. También debemos tener presente que la segunda serie de análisis ha sido realizada en otro aparato. El motivo de este cambio es que la mayor parte experimental de esta tesis la realizamos con el aparato Perkin-Elmer 116 E, con el cual hemos hecho estos once cromatogramas de la mezcla de agua-metilcellosolve.

Merece destacarse que en el caso de los cromatogramas de agua-metilcellosolve el valor medio obtenido por triangulación difiere del hallado con el método cronométrico, lo cual no se observó en la mezcla de etanol-isobutanol. Esta diferencia, debida a la ligerísi-

ma asimetría del pico de agua, no tiene importancia ya que se trata de un error de tipo sistemático que puede corregirse mediante una calibración.

Es pues evidente que este método cronométrico ofrece, sin grandes complicaciones, una mejora notable en el cálculo de las áreas. Al obtener una precisión tres veces mayor en la determinación de las áreas de los picos, aumentamos automáticamente la precisión en el análisis cuantitativo.

En nuestro trabajo, hemos aplicado definitivamente el método de las "tres anchuras" para picos de agua asimétricos y el "cronométrico" cuando estos picos eran aceptablemente simétricos.

C A P I T U L O V  
= = = = = = = = =

DETERMINACION DE AGUA EN ALGUNOS DISOLVENTESORGANICOSIntroducción.-

En este capítulo del trabajo aplicaremos la cromatografía de gases a la determinación de agua en algunos disolventes orgánicos.

La finalidad de las metódicas que a continuación desarrollamos es determinar pequeñas cantidades de agua; pues cuando el agua que contiene la muestra de disolvente es notable, ya existen otros métodos analíticos, indicados en la introducción de esta tesis, suficientemente buenos; sin embargo, este método es también aplicable cuando la muestra contiene bastante agua.

En muchos casos la cantidad de agua a determinar será del orden del 1% o menor, por tanto deberemos tener en cuenta las peculiaridades del análisis de trazas en cromatografía de gases.

Análisis de trazas.-

En cromatografía gas-líquido, cuando se trata de determinar compuestos minoritarios, deben tenerse en cuenta diversos factores entre los que destacan los dos siguientes:

1º) La eficacia del método depende de la posición relativa de los picos.

En efecto; para determinar un minoritario es necesario casi siempre realizar una inyección bastante grande de muestra

en el aparato. Esto significa que el pico del componente mayoritario será probablemente asimétrico, y siempre se obtendrá una cola más o menos larga. Si el componente "traza" sale en el cromatograma después del componente mayoritario, su pico puede estar más o menos desfigurado por la cola del pico anterior. Por tanto la posición relativa de los picos tendrá mucha importancia en el límite de sensibilidad para la determinación del componente minoritario. Luego es siempre deseable que la traza salga delante, en el cromatograma, del componente mayoritario.

## 2ª) Desviación de la linealidad.

Según J. Lebbe (19) no se puede garantizar respuesta lineal en ningún caso cuando la cantidad de sustancia a detectar es muy pequeña. Razón: Adsorción irreversible del compuesto minoritario por el soporte de la fase estacionaria y paredes del aparato.

Creemos que este segundo factor no tiene importancia en nuestro trabajo, por los motivos que indicamos a continuación:

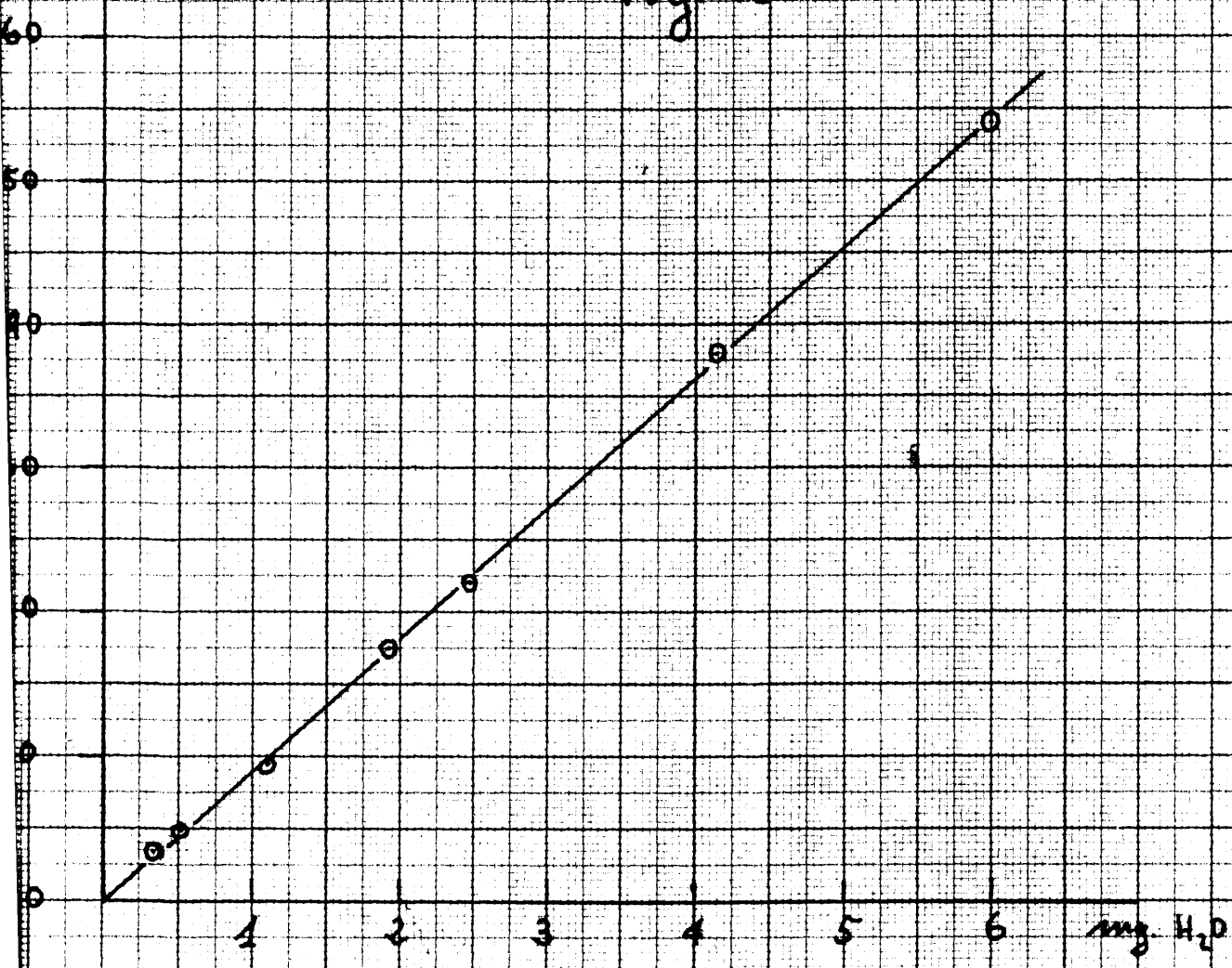
a) La adsorción se presentaría en todo caso en el primer análisis, pues el agua inyectada en esta primera experiencia bloquearía los puntos activos para una adsorción posterior, siempre que el fenómeno fuese totalmente irreversible.

b) Es inevitable que algo de humedad ambiente llegue al interior del aparato, a través incluso del propio gas portador, y entonces la saturación de los puntos activos es inmediata.

c) En nuestro caso por utilizar soporte de teflón la adsorción parece lógicamente imposible.

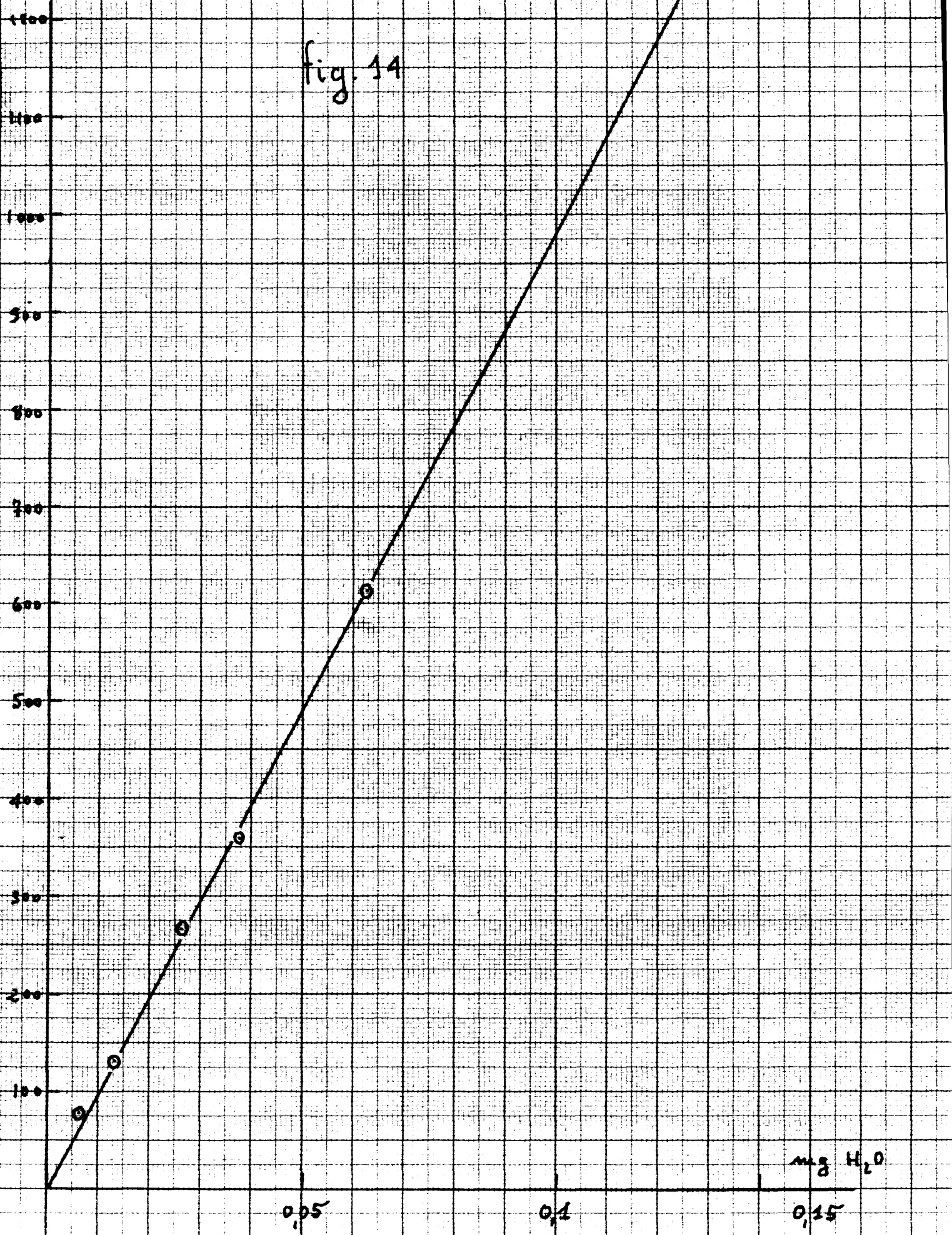
area  
mm<sup>2</sup>  
x 10<sup>4</sup>

fig 13



area  $H_2O$   
in  $mm^2$

fig. 14



mg  $H_2O$   
0,15

d) Incluso suponiendo el caso más desfavorable, de que sobre el teflón se depositara agua adsorbida irreversiblemente, veremos, mediante unas comprobaciones experimentales, que este efecto no tiene influencia perceptible en los resultados. En efecto:

Hemos realizado varias inyecciones de mezclas patrón, que contenían una cantidad exactamente conocida de agua. (Se trataba de mezclas de agua y alcohol etílico). Esto nos permitió conocer las cantidades absolutas de agua introducidas en el aparato para cada cromatograma, y así pudimos confeccionar un gráfico que nos relacionara la cantidad absoluta de agua con el área del pico correspondiente.

Obsérvese cómo están alineados perfectamente los puntos experimentales; tanto en el gráfico de la pág. 70, fig. 13, que va de 0 a 6 mg., como en el de la pág. 71 (fig. 14) que abarca desde 0 a 0,15 mg. de agua inyectada. Aquí el detalle más importante a considerar es que, en los dos gráficos, las rectas pasan por el origen. En caso de que hubiera adsorción irreversible se observaría que la recta del gráfico, que llega hasta 0,15 mg., se curva al final no pasando por el origen de coordenadas.

En nuestro trabajo la menor cantidad de agua con que hemos operado, ha sido al analizar muestras que contienen un 0,03% de humedad. La inyección en este caso es de 10 ml, luego la cantidad absoluta de agua introducida en el aparato será de 0,003 mg. Con el gráfico de la pág. 71 podemos afirmar que para esta cantidad de agua no habrá desviación perceptible de la linealidad.

Después de estas comprobaciones experimentales, es de esperar que en nuestro caso la adsorción irreversible no pueda darnos ninguna anomalía perceptible en los resultados.

### Manipulación de las muestras a analizar

El principal problema experimental que hemos encontrado en la confección de estas metódicas ha sido la de preparación de los patrones para realizar una calibración correcta.

Los disolventes objeto de análisis son frecuentemente higroscópicos cuando su contenido en humedad es pequeño; las muestras patrón preparadas absorbían agua en modo claramente perceptible, por el mero hecho de destapar el recipiente para tomar muestra con la jeringa cromatográfica.

Incluimos un gráfico, fig. 15, pág. 75, que ilustra este fenómeno. Obsérvese cómo aumenta el porcentaje de agua con el número del análisis. La muestra es de metilglicol con un 3,7% de agua, y se guardaba en un frasco erlenmeyer con tapón esmerilado.

Esta dificultad planteaba un serio problema práctico, para poder realizar cualquier análisis correcto.

Para solucionar esta dificultad se recurrió a frascos de cristal con tapón de goma perforable, como los que se emplean en la industria farmacéutica para envasar la mayoría de antibióticos. El resultado fue excelente; para almacenar cantidades mayores de disolvente, al abrigo de la humedad atmosférica, hemos empleado frascos de suero también con tapón de goma perforable.

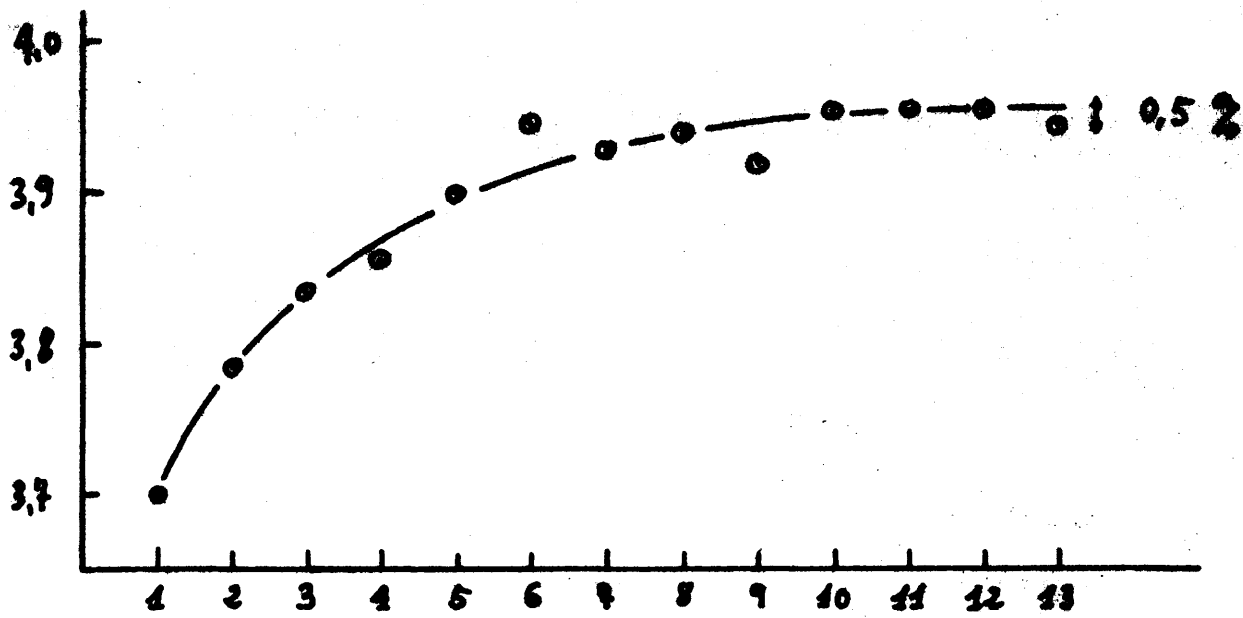


fig. 15

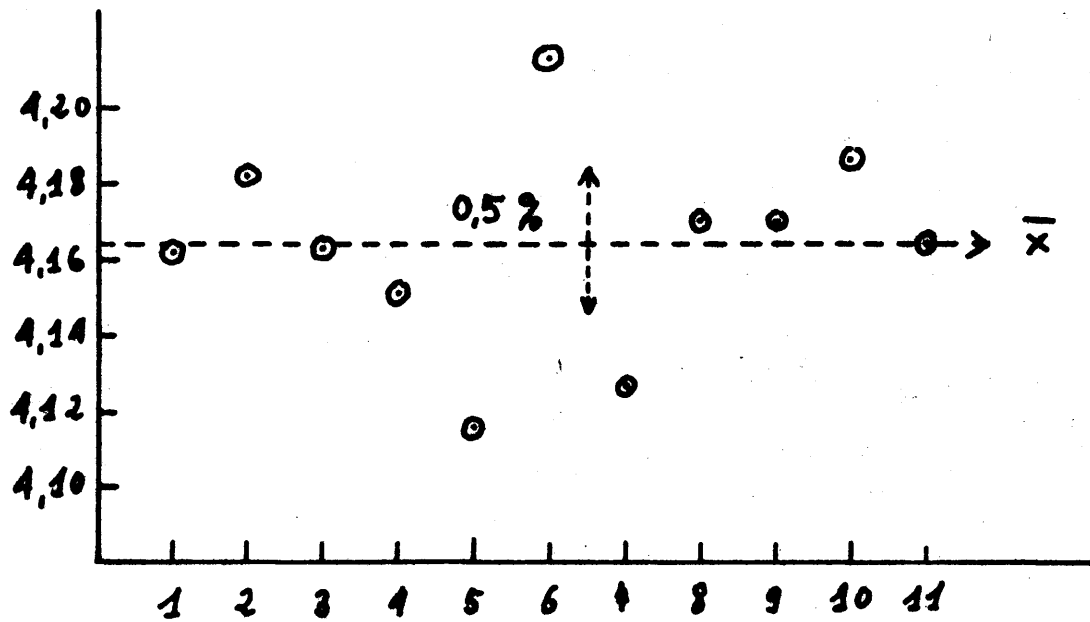


fig. 16

Detalles prácticos.-

Es imprescindible, para preparar mezclas patrón con cantidades de agua conocidas, obtener una muestra del disolvente a analizar lo más pura posible y con un bajo contenido en agua.

Damos ahora unas normas sobre el manejo de este disolvente puro y seco, para preparar muestras patrón, evitando la entrada de humedad.

A la salida del aparato purificador, (véase cada caso concreto), se conecta una aguja de inyección. Esta aguja atraviesa el tapón de goma del frasco adecuado para el almacenaje del disolvente puro, o bien el del frasquito donde se preparará inmediatamente la mezcla disolvente-agua en cantidades perfectamente conocidas para realizar la calibración.

Siempre que deba tomarse disolvente del frasco grande para preparar un patrón, se recurre a una jeringa de inyección con la correspondiente aguja. Debe colocarse otra aguja en el tapón del recipiente de almacenaje, conectada a un tubito con sílica-gel, para facilitar la entrada de aire seco en el frasco, y que pueda así llenarse la jeringa. En esta forma puede guardarse bastante tiempo el disolvente sin que la humedad atmosférica lo altere de modo apreciable.

Para llenar, con la cantidad adecuada de solvente, el frasquito para preparar la mezcla patrón, se pincha su correspondiente tapón de goma habiendo colocado una aguja para facilitar la

salida del aire. Antes de pesar el frasco conteniendo el disolvente, debe realizarse un cromatograma para asegurarse de que no haya entrado humedad atmosférica durante la operación de transvasado. Una vez realizado este control, se pesa el frasco, previamente tarado, con el disolvente; a continuación se introduce en el mismo frascuito la cantidad deseada de agua y se pesa nuevamente, naturalmente el agua se introduce también con una jeringa de inyecciones, tal como se ha realizado con el disolvente.

En el gráfico, fig. 16, de la pág. 75, se expresan los resultados obtenidos con mezcla patrón preparada en la forma descrita. Puede comprobarse que la cantidad de agua no aumenta con el número de ensayos.

### Factores de calibración.-

Ya hemos indicado anteriormente que cuando se desean resultados exactos y con cierta precisión, mediante cromatografía de gases, es necesario realizar calibraciones. Estas calibraciones presentan serios problemas prácticos, y el modo de efectuarlas depende de cada caso concreto y del método empleado para el análisis cuantitativo.

En el primer capítulo de esta tesis ya nos hemos referido al método que emplearemos para interpretar cuantitativamente los cromatogramas en este trabajo; ahora daremos algunos detalles sobre el modo como se han llevado a cabo estas calibraciones.

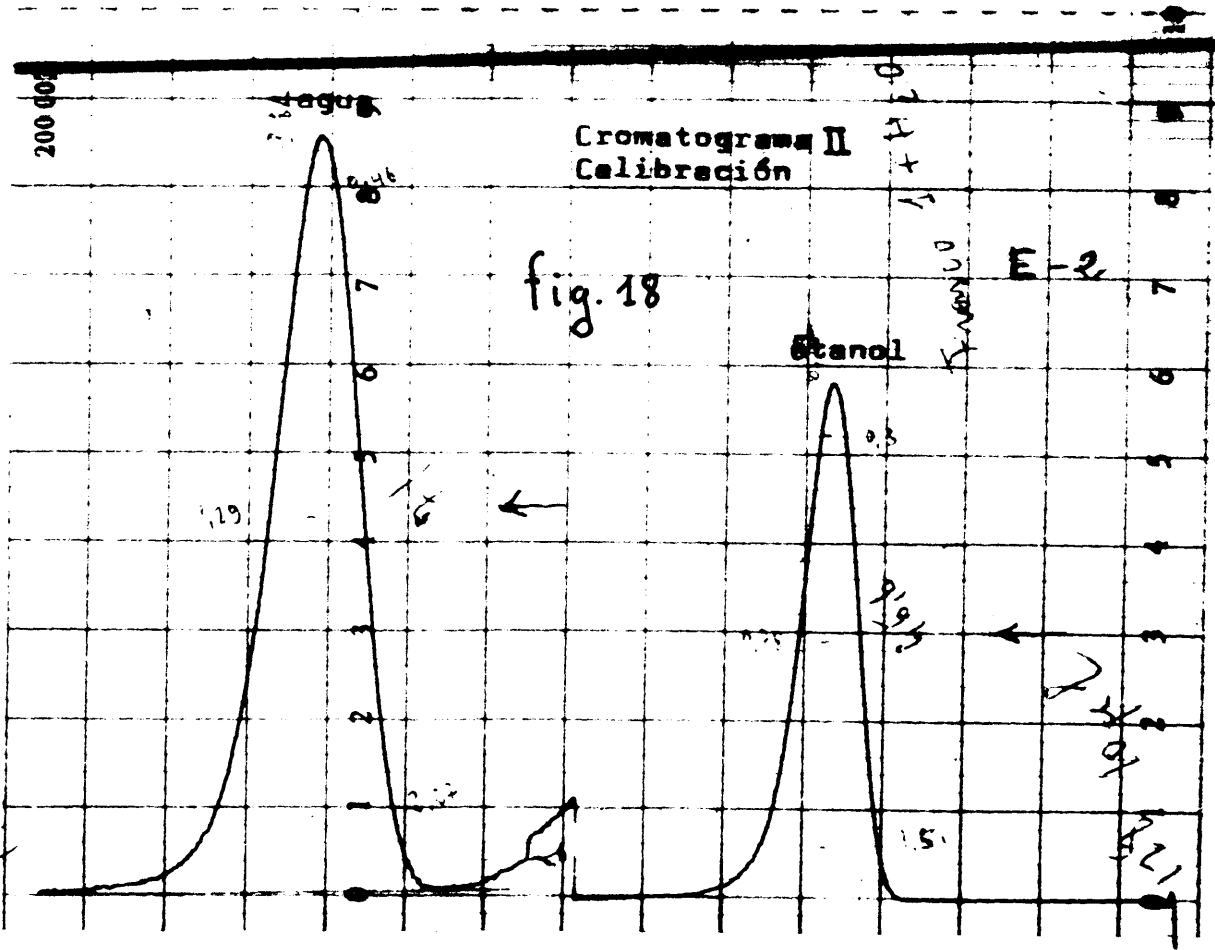
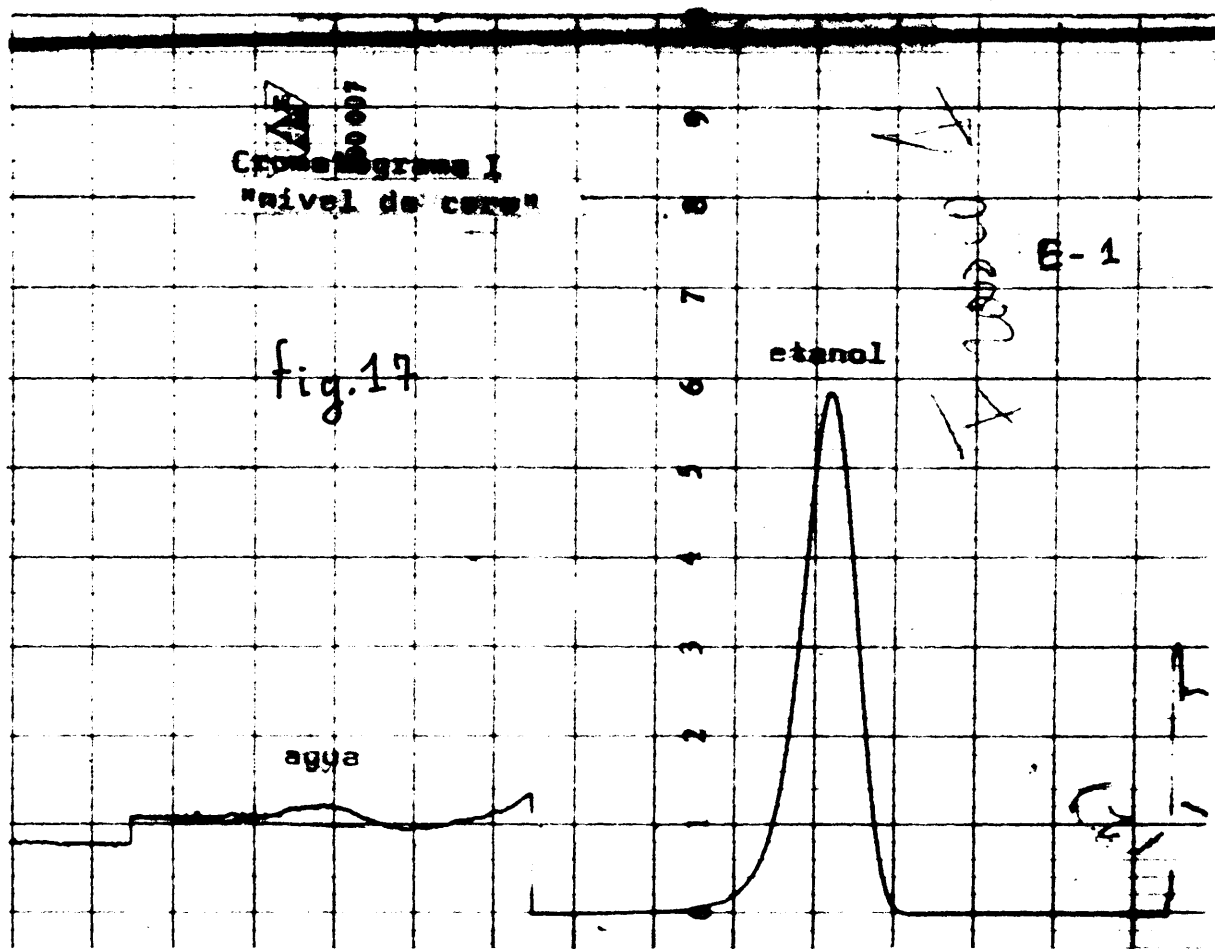
Garantía del cero.- El primer problema que se presenta al intentar preparar un patrón, para un análisis de humedad, es saber la cantidad de agua que contiene la muestra del mismo disolvente puro elegida para realizar la calibración.

En este caso no es suficiente tener un disolvente "ultra seco", es imprescindible conocer con certeza el grado de humedad; para saber, una vez añadida el agua adecuada por pesada, el total que contiene el patrón.

Evidentemente la cromatografía de gases nos brinda una posibilidad para determinar este nivel de humedad; este análisis previo lo llamaremos "nivel de cero" en la preparación del patrón. Esta determinación es totalmente imprescindible si quieren realizarse calibraciones para bajos contenidos en agua.

En este caso concreto es necesario que la muestra de disolvente escogida no contenga más del 5% del agua que se añadirá posteriormente.

Por esta razón deberá procederse a una cuidadosa operación de secado, tanto más intensa cuanto menor sea la cantidad de agua que deba contener la muestra de calibración. Por ejemplo; para preparar un patrón de etanol con un 1% de agua, éste debe contener, antes de la adición de agua, un 0,05% de agua como máximo.



DETERMINACIÓN DE AGUA EN ALCOHOL ETÍLICO

La determinación de agua en pequeñas cantidades en etanol ha sido siempre un problema analítico importante. El clásico método por la medida de la densidad es muy impreciso cuando la cantidad de agua es pequeña. Por ello se han desarrollado diversos métodos con la finalidad, todos ellos, de sustituir el de la densidad, cuando éste empieza a dar errores importantes.

La espectrofotometría en el infrarrojo cercano ofrece un método muy cómodo y rápido para la determinación de agua en etanol, (21).

Y también el método de Karl-Fischer también ha sido aplicado con éxito, (20).

Finalmente Bennett (22) aplica la cromatografía de gases a la determinación de agua en varios disolventes orgánicos, entre ellos etanol. El análisis cuantitativo lo realiza mediante las alturas de los picos a través de una curva de calibración. Este método le permite analizar muestras con un contenido en agua comprendido entre el 0,79 y el 7,15%. El máximo error absoluto que encuentra este autor es de  $\pm 0,1\%$ .

Nosotros hemos determinado cantidades bastante inferiores a las que encuentra Bennett; concretamente nuestro método permite llegar al 0,03% de agua, y cuando las cantidades de agua en etanol no son inferiores al 0,5% obtenemos resultados con una desviación típica de  $\pm 0,003$ .

Calibración para determinar agua en alcohol etílico.-

Obtuvimos alcohol extra anhidro, a partir del absoluto comercial, mediante el método del alcoholato de magnesio (23). Según lo indicado en la bibliografía, el alcohol así preparado contiene una cantidad de agua inferior al 0,05%.

En un frasco de tapón perforable, seco y tarado, intriducimos la cantidad de alcohol adecuada; tomando las debidas precauciones para evitar la entrada de humedad atmosférica. Seguidamente tomamos 10 ml, de este alcohol recién transvasado, y los inyectamos en el cromatógrafo para tener de este modo la "garantía del cero" (ver fig. 17). A continuación añadimos la cantidad de agua adecuada para que el patrón así confeccionado tuviera alrededor de un 1% de agua.

Peso de alcohol seco	9,5743 gr.
Peso de agua añadida	0,1213 gr.
Total	9,6956 gr.

Seguidamente damos las condiciones de trabajo en las cuales se realizaron los cromatogramas de calibración:

aparato	Perkin-Elmer 116 E
columna	W de Perkin-Elmer
relleno	teflón
fase estacionaria	carbowax 1500
temperatura	75° C.
presión	0,6 atm.
flujo de gas portador	hidrógeno (88 ml/mín. a 75° C

detector	conductividad térmica (h.c.)
atenuaciones	1 y 128
registrador	escala de 0 a 2,5 mV
cantidad inyectada	10 $\mu$ l

Para determinar las áreas de los picos en el cromatograma, de la fig. 17, pág. 80, realizado como garantía de cero del alcohol anhidro, hemos aplicado el método de triangulación. En los cromatogramas de la muestra patrón (fig. 18,), aplicamos nuestro método cronométrico.

Cromatograma fig. 17 "nivel de cero"

	<u>altura</u> <u>cm.</u>	<u>anchura al</u> <u>50 % cm.</u>	<u>atenuacc.</u>	<u>áreas</u>	<u>% área</u>
etanol	6,76	0,775	128	670,6	
agua	0,25	1,0	1	0,25	0,037
				área total.....	670,85

Cromatograma fig. 18 calibración

El pico del etanol ha sido cronometrado al 51,6% de la altura  $f = 1,092$ , y el de agua al 51,3%  $f = 1,087$ ; véase el gráfico correspondiente pág. 60.

	<u>altura</u> <u>cm.</u>	<u>anchura</u> <u>seg.</u>	<u>factor</u>	<u>atenuacc.</u>	<u>áreas</u>	<u>% área</u>
etanol	6,72	45,6	1,092	128	43597,2	
agua	9,84	71,0	1,087	1	761,5	1,717
					área total.....	44358,7

Para hallar el factor de calibración, que nos relacionará el área relativa del pico de agua con el porcentaje en peso, debemos

(84)

tener en cuenta el agua inicial que contenía el disolvente. Lo más cómodo en este caso es realizar un cálculo por aproximaciones sucesivas. En efecto:

Tanto por cien de agua añadida al preparar el patrón

$$\frac{0,1213}{9,6956} \cdot 100 = 1,251\%$$

Factor de calibración aproximado

$$\frac{1,251}{1,717} = 0,729$$

% de agua en el alcohol utilizado para confeccionar la muestra de calibración

$$0,037 (\% \text{ de área}) \cdot 0,729 (\text{f. aprox.}) = 0,027\%$$

Cantidad de agua que contenía este alcohol (los 9,5743 gr.)

0,0026 gr..

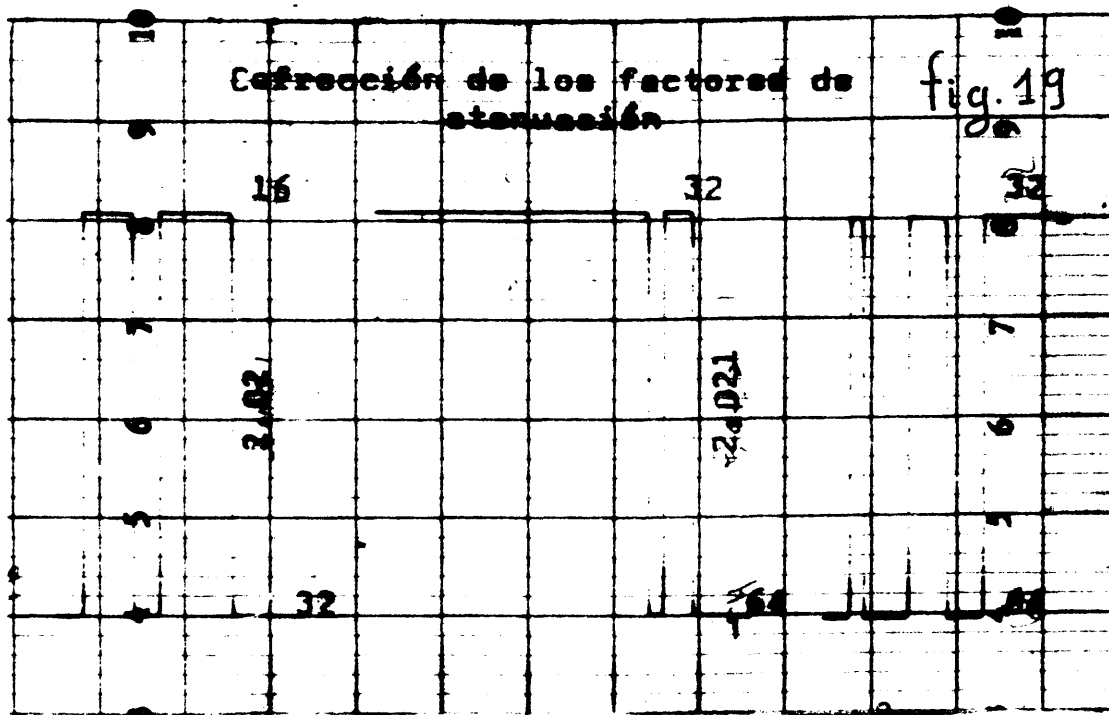
Cantidad de alcohol del 100%	9,5716 gr.
agua total	0,1240 gr.
Porcentaje total de agua	1,278%

$$\underline{\text{Factor de calibración corregido}} \quad \frac{1,278}{1,717} = 0,744$$

Podríamos con este factor 0,744 corregir una vez más el tanto por ciento de agua inicial en el alcohol seco:

$$0,037 \cdot 0,744 = 0,00275$$

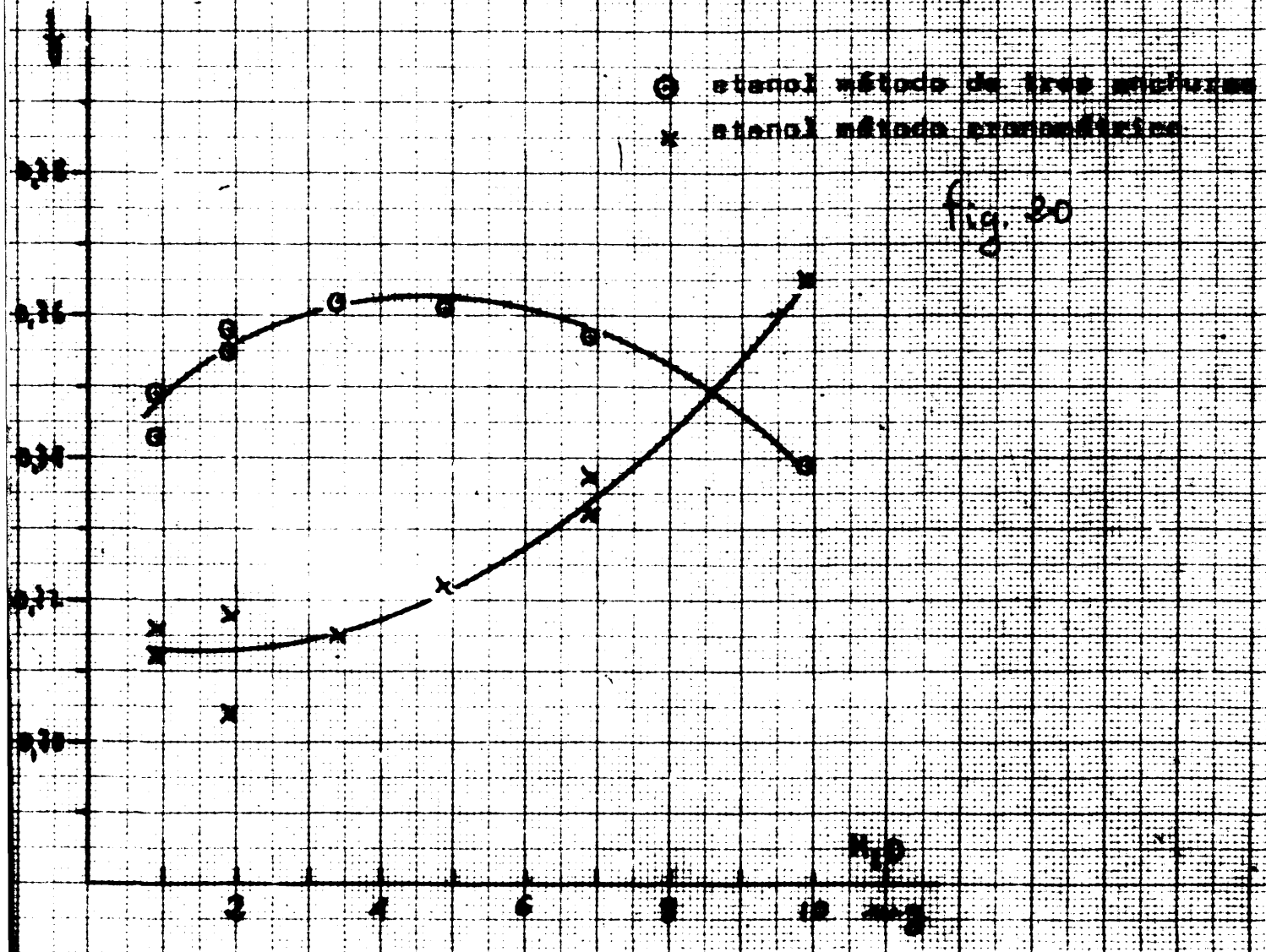
Obsérvese que la corrección afecta únicamente a las centésimas de milígramo, y por tanto esta segunda prueba y ajuste es totalmente innecesaria.



Factor de calibración en función de la cantidad de agua inyectada

○ método de tres agujeros  
 \* método proporcional

fig. 20



Como se indica más adelante se efectúa una calibración antes de cada determinación de humedad, cuando el aparato está debidamente estabilizado en las condiciones adecuadas de trabajo. Si se aplica el método cronométrico el cromatograma de calibración se efectúa por duplicado no debiendo diferir ambos factores obtenidos en más de un 1%.

Margen de utilización de los factores de  
calibración

Después de haber realizado una calibración, la primera cuestión a considerar es el establecer hasta qué margen de concentraciones es útil, trabajando naturalmente en las mismas condiciones.

Evidentemente el detector térmico es lineal para un margen bastante amplio de cantidad de sustancia a detectar; pero existen otros motivos que pueden originar variaciones en el valor del factor de calibración en función del porcentaje de sustancia a detectar. Estas variaciones son afortunadamente pequeñas, pero deben tenerse en cuenta cuando se desea apurar al máximo la precisión del aparato. Las dos fuentes principales de estas fluctuaciones en el factor de calibración, que hemos podido individualizar en nuestro trabajo, son las siguientes:

1º) Cambios de atenuación.— En todos los cromatógrafos corrientes la señal que sale del detector puede "atenuarse", para que ésta no salga del margen de la escala del registrador. Esta operación se efectúa mediante un divisor de tensiones adecuado. Normalmente la relación de atenuación es de dos, entre puntos consecutivos del conmutador del divisor de tensiones.

Las resistencias con las cuales se ha montado este atenuador son de la máxima garantía. Sin embargo la humedad ambiente y el polvo pueden alterar el valor de algunas de estas resistencias, y aunque la alteración sea muy pequeña puede hacerse perceptible cuando

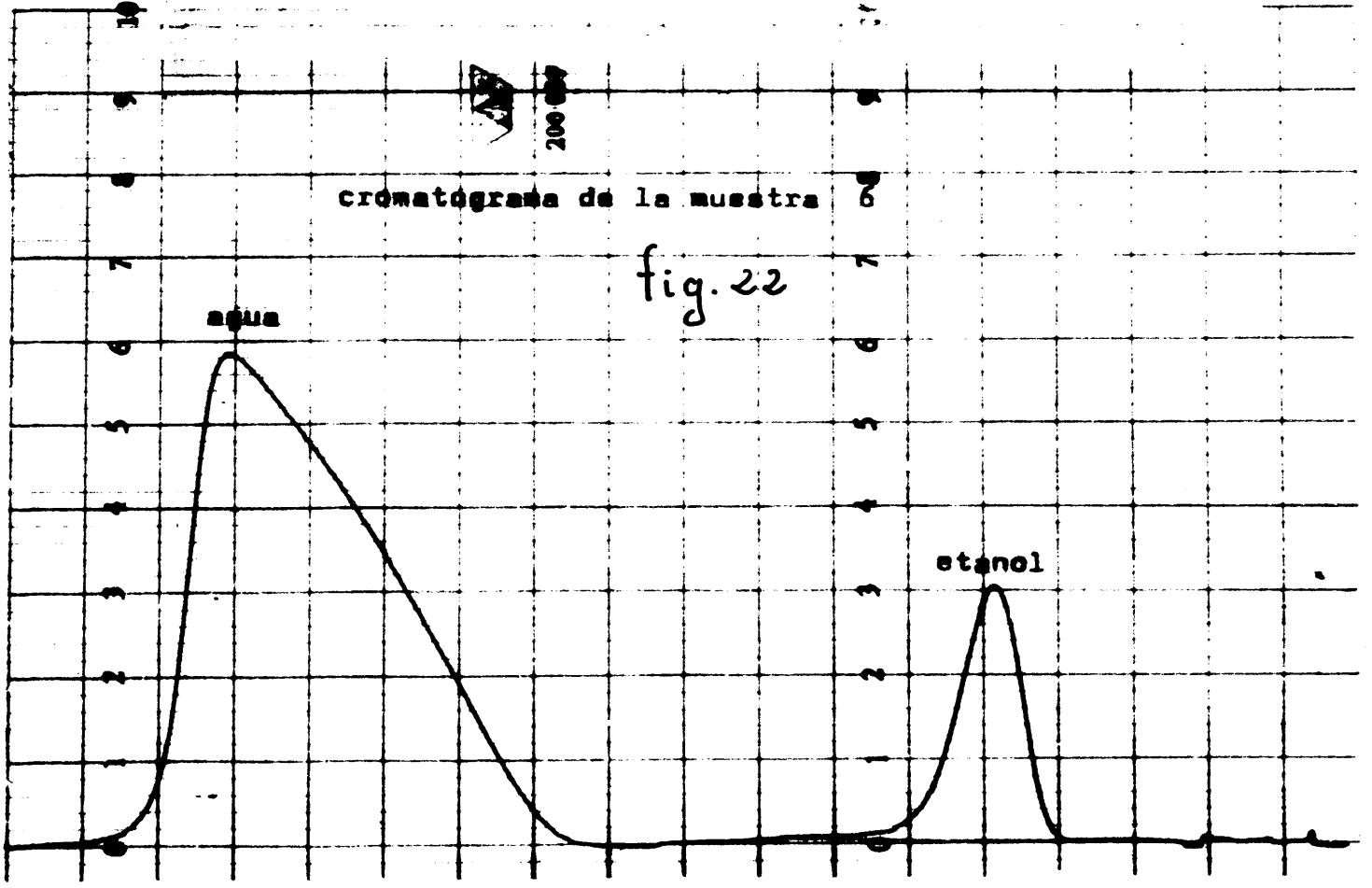
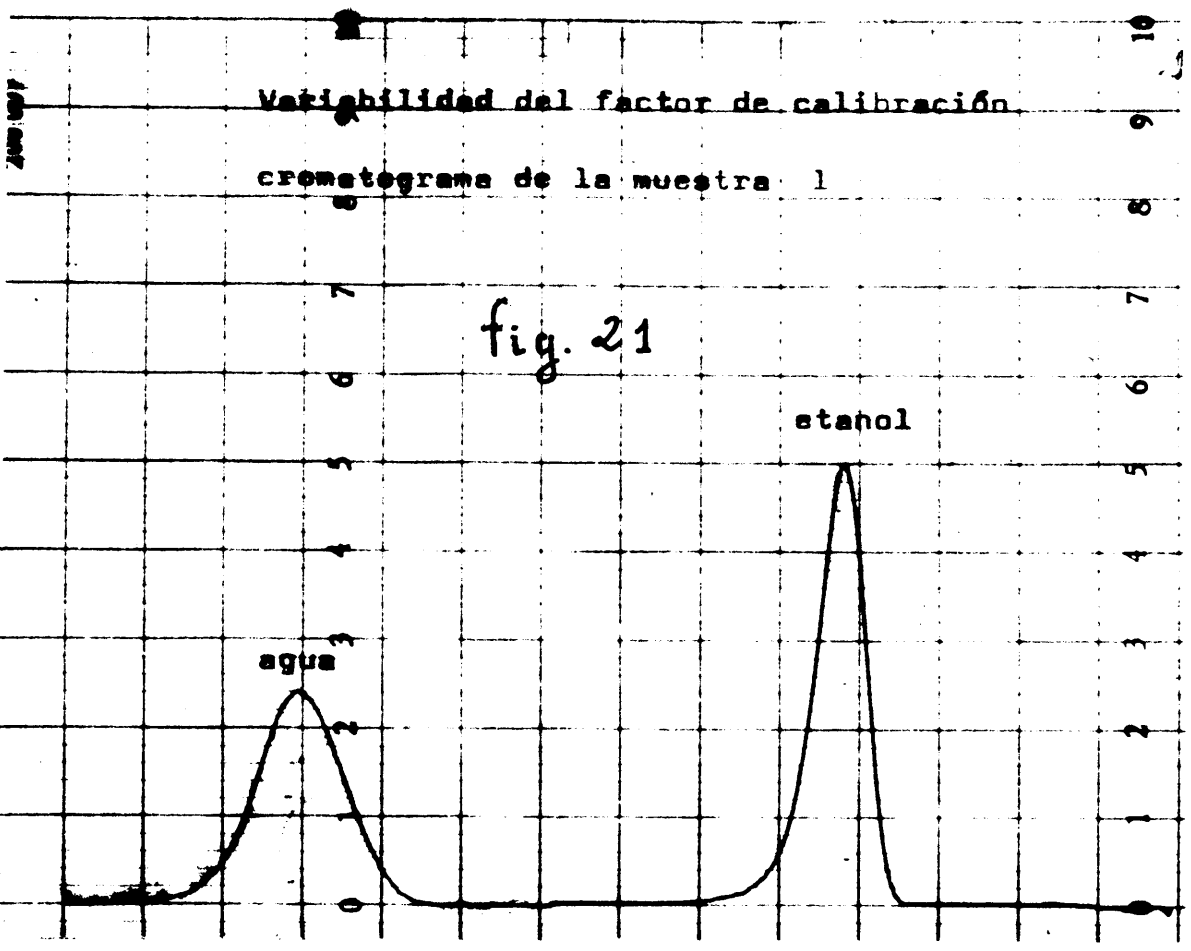
se persigue el máximo de precisión.

Nosotros hemos comprobado tales anomalías en el atenuador de nuestro aparato. Es frecuente hallar la relación 2,02 entre puntos consecutivos del conmutador. Además estas variaciones son fluctuantes según la humedad ambiente o el tiempo que lleva en funcionamiento el aparato. En la copia del registro que incluimos se observa claramente cómo entre la posición 32 y 64 del atenuador la relación es algo distinta de 2, exactamente 2,021 (ver pág. 85, fig. 19).

2ª) Deformaciones de los picos.— En el caso concreto de nuestro trabajo hemos observado y comentado extensamente cómo se deforma el pico de agua en función de la cantidad inyectada de la misma. Aunque hemos desarrollado técnicas para medir correctamente el área (método de las tres anchuras pág. 48) de los picos asimétricos; veremos que el factor de calibración varía aunque se mantengan siempre las mismas atenuaciones, cuando las cantidades de agua son muy distintas.

Para aclarar este punto hemos realizado varios cromatogramas con muestras preparadas por pesada. La relación de agua/alcohol en cada una de ellas era tal que, inyectando cantidades adecuadas de cada una de estas muestras, pudimos obtener varios cromatogramas con diversas cantidades de agua variando muy poco la cantidad de etanol. De este modo las diferencias en el factor de calibración serían imputables únicamente a las distintas cantidades de agua, ya que procuramos realizar todos los cromatogramas con las mismas atenuaciones.

A continuación damos una tabla con las proporciones de alcohol-



agua, y las cantidades inyectadas de cada muestra

n <sup>o</sup> muestra	1	2	3	4	5	6
% de alcohol	8,95	4,74	2,72	2,54	1,399	7,53
inyecc. $\mu$ l	1, $\mu$ l	2	3,5	5	7	10
volum. etanol	0,09 $\mu$ l	0,095	0,095	0,127	0,097	0,075
<u>cant. agua</u>	0,91 mg.	1,90	3,40	4,87	6,90	9,92

Con los cromatogramas realizados con las muestras anteriores hemos podido hallar una serie de factores de calibración cuyos valores difieren entre sí, y además según el método empleado en la medida de los picos.

Para la medida del pico del agua se ha empleado el método de las tres anchuras, y para la del pico de etanol hemos aplicado el método cronométrico y el de las tres anchuras sucesivamente.

Hemos representado gráficamente los valores de los factores obtenidos en cada experiencia, según se haya empleado para el etanol el método cronométrico o el de las tres anchuras, ver pag. 85.

<u>cantidad de</u> <u>agua</u>	<u>factor</u> agua (tres anchuras) etanol (cronométrico)	<u>factor</u> agua (tres anchuras) etanol (tres anchuras)
0,9 mg	0,713	0,747
1,9	0,712	0,756
3,4	0,713	0,762
4,9	0,722	0,761
6,9	0,735	0,757
9,9	0,765	0,739

Quando se integra el pico del etanol mediante el método cronométrico, la variación máxima para el factor es del 7,5%; y del 3,3 cuando el área del pico del etanol se ha medido por el método de las tres anchuras.

La notable desviación observada cuando se aplica el método cronométrico, se debe fundamentalmente al pico de etanol, cuya asimetría va aumentando a medida que aumenta la cantidad de agua, ver fig. 21 y 22 de la pág. 89. Esto es totalmente anormal, pues en todos los cromatogramas hemos inyectado cantidades de etanol prácticamente iguales.

Puede ser una explicación a este hecho experimental el que, cuando la cantidad de agua inyectada es muy grande, se modifica momentáneamente la naturaleza de la columna, y en consecuencia el pico de etanol sale más o menos deformado. Compárese la forma de los picos de etanol obtenidos con la muestra 1, fig. 21, y la 6, fig. 22, pág. 89; el pico obtenido con la muestra 6 es anormalmente ancho.

La variación en el valor del factor es menos acusada cuando se aplica el método de las tres anchuras a ambos picos; pues este método tolera bastante bien cualquiera de las asimetrías corrientes en los picos cromatográficos. Sin embargo, el método cronométrico da en este caso malos resultados debido a la asimetría progresiva del pico de etanol.

Después de estas consideraciones llegamos a las siguientes conclusiones:

- a) Un factor de calibración es únicamente válido para mezclas cuyo contenido en agua no se aleje demasiado del de la mezcla empleada para la calibración, además debe trabajarse en las mismas condiciones en que se realizó el cromatograma patrón.
- b) Los cambios de atenuación pueden inutilizar una calibración a no ser que se hayan comprobado previamente. En caso de que el atenuador tenga una ligera desviación, es fácil corregirla entre dos puntos consecutivos del mismo.
- c) Sin embargo, consideramos posible el empleo de un factor de calibración para determinaciones de agua con porcentajes de agua inferiores al del patrón de calibración siempre que no cambie la forma de algún pico y se haya comprobado el correcto funcionamiento del atenuador.

Límite de sensibilidad

En cualquier metódica de cromatografía de gases el límite de sensibilidad para un compuesto determinado está condicionado por varios factores. Es muy difícil en este caso dar normas generales pues cada problema particular tiene una serie de características que influyen más o menos seriamente sobre este límite de perceptibilidad. Sin embargo, existen dos factores fundamentales a tener en cuenta:

El detector, en cuanto a la cantidad absoluta de sustancia mínima detectable.

La columna cromatográfica empleada, en cuanto a la cantidad máxima de muestra global que podemos inyectar.

Detector.— Cada tipo de detector de los empleados en cromatografía tiene un límite de sensibilidad característico, éste es un punto extensamente comentado en las monografías sobre este tema, (15), (9).

Ya hemos indicado en numerosos puntos de este trabajo el empleo exclusivo del detector de conductividad térmica en nuestras experiencias. Este detector tiene una buena sensibilidad, aunque ésta es muy inferior a la del detector de ionización de llama. Por tanto éste será uno de los factores limitativos más importantes para establecer el límite de sensibilidad en nuestra metódica de determinación de agua en etanol.

Volviendo al cromatograma de la pág. 80, efectuado anteriormente como garantía de cero, observamos que difícilmente podemos llegar a percibir picos con área inferior al del agua en este cromatograma. Por tanto el mínimo de señal perceptible es de unos  $20 \text{ mm}^2$  en las condiciones de trabajo especificadas en la pág. 83, empleando el máximo de sensibilidad que permite el aparato; en efecto: la anchura del pico del agua es, en estas condiciones, de unos 10 mm, y alturas inferiores a dos milímetros son difícilmente medibles, dada esta anchura de pico y el "ruido" del aparato.

En el gráfico pág. 71 podemos ver que para una señal del detector de  $20 \text{ mm}^2$  la cantidad absoluta de agua que ha pasado por el mismo es de 0,0025 mg. Por tanto por parte del detector la cantidad mínima perceptible de agua en este caso concreto del alcohol etílico es del orden de 0,0025 mg.

Columna.- Todas las columnas, empleadas en cromatografía gas-líquido, tienen un límite en cuanto a cantidad de muestra inyectada. Este viene determinado por el diámetro de la columna, tipo soporte, cantidad de fase, condiciones de trabajo, etc., (9). Más allá de este tope empieza a perderse seriamente eficacia en la separación ( $n^2$  de platos teóricos), y además los picos empiezan a deformarse sensiblemente.

Es evidente que cuanto mayor sea la cantidad de muestra inyectada menores porcentajes de agua podremos determinar, para un mínimo de cantidad absoluta de agua detectable fijada de antemano

por el detector.

Desafortunadamente, en nuestro caso trabajando con la columna W de Perkin-Elmer, cuando se sobrepasan los 10  $\mu$ l inyectados el pico de etanol empieza a acusar deformación no pudiéndose pasar de los 20  $\mu$ l inyectados.

En otras metódicas, como en la determinación de alcohol metílico (14), se podía sobrepasar la cantidad de 20  $\mu$ l en la inyección e incluso se podía llegar a los 100  $\mu$ l; pero en aquel caso la traza a determinar, metanol, salía delante del pico mayoritario del etanol. Por el contrario, en nuestro caso el agua sale después del alcohol etílico, y cuando este pico empieza a deformarse por haber inyectado una cantidad excesiva, corremos el riesgo de que el pico de etanol nos cubra o solape por completo el pequeño pico de agua.

Después de lo dicho anteriormente se deduce que el límite de sensibilidad vendrá determinado por los 10 a 20  $\mu$ l, máxima cantidad inyectable, y por los 0,0025 mg., mínimo detectable.

Por tanto el límite de sensibilidad será de 0,01%: o sea, 100 p.p.m. de agua el alcohol etílico.

Precisión de los resultados en la  
determinación de agua en etanol

En los capítulos anteriores, concretamente el que se refiere al método cronométrico, hemos hecho referencia al problema de la precisión en cromatografía de gases.

En nuestro caso concreto de determinación de agua en etanol la precisión de la metódica depende extraordinariamente de la cantidad de agua a determinar.

En general, cuando las cantidades absolutas de agua inyectada con la muestra oscilan entre 0,04 mg. y 1 mg. podemos aplicar el método cronométrico al pico del agua, por ser los picos simétricos; en este caso obtenemos resultados con desviaciones típicas relativas al valor medio inferiores al 1%.

Cuando la cantidad absoluta de agua inyectada es superior a 1 mg. hemos visto anteriormente que los picos de agua ya son sensiblemente asimétricos, en este caso ya no podemos aplicar el método cronométrico. Por ello, cuando la asimetría empieza a ser notable, medimos el área de los picos de agua con el método de las anchuras, el cual nos da resultados bastante precisos; "desviaciones típicas" relativas al valor medio entre 1 y 1,5%.

Finalmente, cuando el área de los picos de agua es inferior a los 200 mm<sup>2</sup>, que según el gráfico (pág. 71) corresponde a unos 0,02 mg. de agua inyectada, es muy difícil el empleo del método cronométrico. Por ser en este caso los picos simétricos lo más indicado

en aplicar el método de triangulación, en este caso el límite de error oscila entre el 2 y el 5% en la determinación del área del pico del agua. En el límite de sensibilidad, o sea, al determinar cantidades de agua del orden de 100 p.p.m., el límite de error es del orden del 20% en la determinación del área del pico del agua.

A continuación expondremos algunas de las experiencias realizadas para el estudio de la precisión en la determinación de agua en etanol.

#### Aplicando el método cronométrico.-

Para estudiar la precisión del método en este caso concreto tomamos un alcohol absoluto del tipo que circula por el comercio, con esta muestra realizamos una serie de análisis. La muestra, como se verá, contenía un 0,705% de agua. El tamaño y forma de los picos permitió medir su área con el método cronométrico. Todos los cromatogramas se efectuaron exactamente en las mismas condiciones de trabajo, ya especificadas en la pág. 83; junto con todos estos cromatogramas se efectuó uno con la muestra patrón que contenía un 1,278% de agua, y cuya preparación hemos comentado en páginas anteriores.

Seguidamente exponemos los cálculos y resultados de los nueve cromatogramas efectuados con la muestra de alcohol absoluto y también el efectuado con la muestra patrón.



	<u>altura</u> <u>cm.</u>	<u>anch.</u> <u>seg.</u>	<u>% de</u> <u>altura</u>	<u>factor</u>	<u>atenco.</u>	<u>áreas</u>	<u>% área</u>
<u>patrón</u>							
etanol	6,58	47,8	49,4	1,060	128	42674,6	
agua	9,86	73,7	47,3	1,028	1	747,0	1,720

Del cromatograma realizado con la mezcla de calibración se deduce que en este caso el factor es:

$$f = \frac{1,278}{1,720} = 0,743$$

valor que difiere muy poco del hallado anteriormente pág. 86 con la misma mezcla de calibración.

Observando los valores obtenidos, salta a la vista que el resultado del ensayo n° 3 es anormalmente alto, pues si los resultados de las experiencias restantes se desvían como máximo en un 0,7% del valor medio éste es un 4% mayor.

Hemos repasado todas las mediciones y cálculos sin hallar el más mínimo fallo, pero naturalmente las únicas medidas que no han podido repartirse han sido el cronometrado de las dos anchuras.

Para ver si este valor puede desecharse o bien debe incluirse para un estudio estadístico de los resultados, hemos recurrido al trabajo de K. Doerffel (22). Según este autor lo primero que debe realizarse es calcular el valor medio y la desviación típica para la serie de valores prescindiendo del dato discordante. Mediante el gráfico de la pág. 102 se obtiene el parámetro  $g$ , coeficiente del valor de rechazo, función del número de determinaciones y del

(100)

margen de seguridad elegido. Si el valor en duda está comprendido entre los límites  $\bar{x} + g \cdot \sigma$  o  $\bar{x} - g \cdot \sigma$  debe incluirse en cualquier cálculo estadístico, pero si escapa, puede ser rechazado, pues existen un 95% de probabilidades de que este valor no sea significativo. En efecto:

valor medio (prescindiendo del valor 3) 0,705

Desviación típica, (idem idem) 0,0034

Recurriendo al gráfico de la pág. 102 observamos que para ocho experiencias, y un margen de seguridad del 95%, el factor  $g$  es de 4,8. De donde:

$$\sigma \cdot g = 0,0163$$

$$\bar{x} + g \cdot \sigma = 0,7213$$

Vemos que el valor obtenido en la experiencia nº 3, 0,736, es mayor que el valor medio más el valor de rechazo, por tanto hemos considerado que aquél puede suprimirse.

Por tanto la desviación típica, en este conjunto de resultados, es de 0,0034, y la relativa al valor medio será:

$$\frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 = \pm 0,43\%$$

#### Aplicando el método de las tres anchuras.-

Para comprobar en este caso la precisión del método, hemos realizado también nueve determinaciones de agua en un alcohol que contenía aproximadamente un 20% de agua. El pico del agua era claramente asimétrico y debíamos aplicar forzosamente el método de las tres anchuras.

A continuación damos únicamente los resultados de estas nueve determinaciones; para hallar correctamente el porcentaje de agua de la muestra, preparamos un patrón que contenía exactamente un 25,32% de agua. El área del pico de agua se determinó, como hemos dicho antes, por el método de las tres anchuras; sin embargo, el del etanol, por ser el pico simétrico, se midió mediante el método del cronómetro.

<u>nº determinación</u>	<u>% de área</u>	<u>% en peso de agua</u>
1	29,11	22,90
2	29,22	22,98
3	29,31	23,05
4	29,37	23,10
5	29,63	23,31
6	29,35	23,09
7	29,46	23,17
8	29,36	23,09
9	29,35	23,09
patrón	32,19	

En este caso el valor del factor de calibración será:

$$f = \frac{25,32}{32,19} = 0,7866$$

Las áreas de los picos en el cromatograma de la mezcla patrón han sido determinadas del mismo modo que en las nueve determinaciones anteriores.

La diferencia entre el valor del factor de calibración hallado ahora y el que obtuvimos anteriormente, es explicable si tenemos en cuenta que la cantidad de agua en este caso es mayor y que el método de medida de áreas para el pico del agua es distinto.

De la serie de determinaciones anteriores hemos obtenido el

valor medio y la desviación típica.

valor medio  $\bar{x} = 23,09$

desviación típica  $\sigma = 0,114$

desviación típica relativa al valor medio

$$\frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 = \pm 0,50\%$$

Coefficiente del valor de rechazo en función de N, número de determinaciones, y de P, margen de seguridad elegido (22).

Margen de seguridad  $P = 99,0\% \longrightarrow 0$

Margen de seguridad  $P = 95,0\% \longrightarrow x$

DETERMINACION DE AGUA EN METIL Y ETILGLICOL

La ~~metódica~~ anteriormente descrita para analizar agua en etanol la hemos aplicado también, con varias modificaciones, a la determinación de agua en los dos primeros "cellosolves".

En la bibliografía que hemos podido consultar, no hemos encontrado ningún trabajo dedicado a la determinación de agua en estos disolventes, de uso tan extendido en la industria química. Nosotros hemos escogido precisamente estos productos por ser muy adecuados para extraer humedad de muestras sólidas, y analizar después esta agua mediante cromatografía de gases.

Ambos disolventes, cuando están secos, son extraordinariamente higroscópicos y, por tanto, deben ser extremadas las precauciones para evitar contaminación por la humedad atmosférica. Ya hemos indicado extensamente en la pág. 74 la técnica adecuada para resguardar de la humedad ambiente tanto al disolvente puro, como a los patrones para efectuar calibraciones.

Determinación de agua en "metilcellsolve"Condiciones de trabajo.-

En este caso la obtención de cromatogramas no tiene ninguna dificultad, empleando naturalmente una columna W con soporte sólido de teflón; nosotros hemos utilizado la misma que en todas las experiencias anteriores.

Un detalle interesante es que el agua en este caso sale, en el cromatograma, delante del pico de metilglicol, y con una separación excelente; con lo cual se facilita la determinación de pequeñas cantidades de agua.

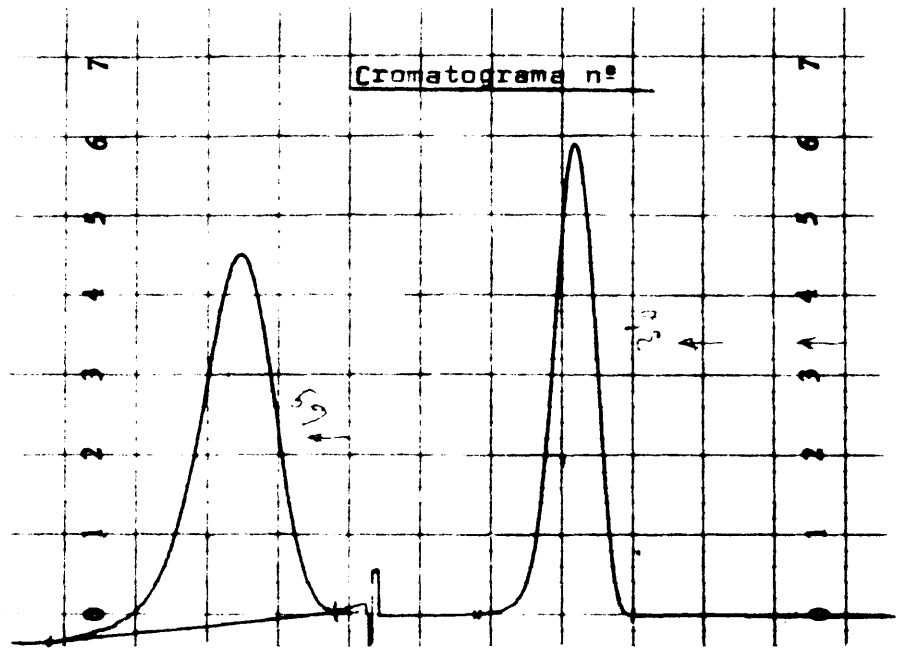
Seguidamente damos las condiciones que nosotros consideramos idóneas para realizar los cromatogramas:

Aparato	Perkin-Elmer 116 E
columna	W de (P.E.)
gas portador	H
presión	0,6 atm.
flujo	85 ml/min a 25° C
temperatura	100° C.
detector	hilo caliente
conmutador de voltaje	5
temperatura del detector.	100° C.

#### Forma de los picos.-

El poder trabajar a 100° C nos simplifica mucho el método; a esta temperatura el pico de agua se mantiene bastante simétrico independientemente de la cantidad de la misma, Cap. III. Incluimos varios cromatogramas en los cuales va aumentando la cantidad de agua, mientras la de metilcellosolve es prácticamente la misma en todas las inyecciones. Se ve claramente que la forma del pico de agua no varía sensiblemente a pesar de llegar, en el cromatograma nº 3 de la pág. 105, (fig. 23), a inyectar 10 µl de agua. Sin embargo,

2 ml de inyección muestra con un 4,65% de metilcellosolve



200 007

Cromatograma n°

5 ml de inyección muestra con un 2,09% de metilcellosolve

Cromatograma n°

10 µl de inyección muestra con un 0,94% de metilglicol

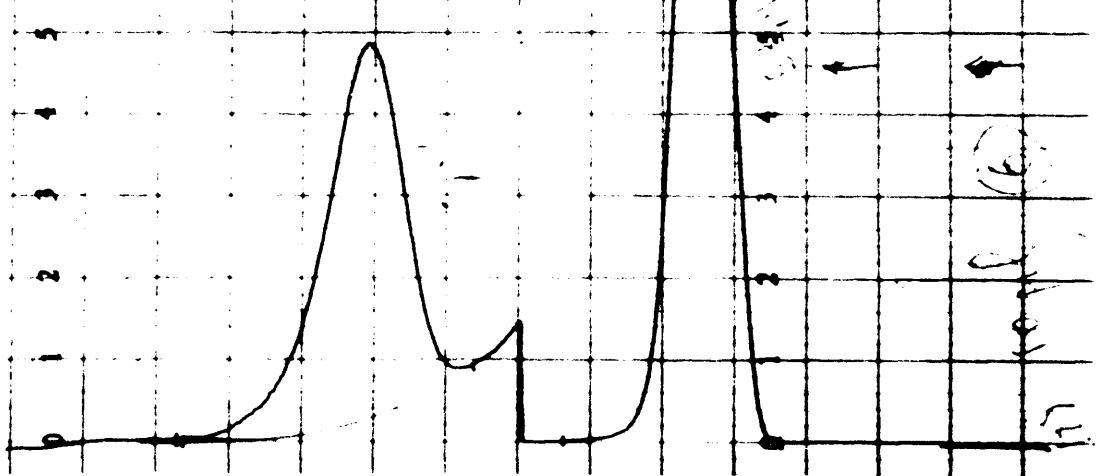


fig. 23

en este último cromatograma podemos observar que la cola del pico de agua solapa sensiblemente al de metilcellosolve; que en este caso es el minoritario. Evidentemente la ligera cola que da en este caso el pico de agua se intensifica cuando la cantidad es grande, y se pone de manifiesto al aumentar la sensibilidad para percibir el pico de metilglicol.

Preparación del patrón y calibración

En primer lugar fue necesario purificar el metilcellosolve comercial; para ello se acudió a una destilación con columna de rectificación y reflujo controlado.

El metilglicol hallado en el comercio contenía aproximadamente un 1% de agua y otras impurezas volátiles en menor proporción.

Destilación.-

El aparato de destilación comprendía las siguientes piezas de la casa "Afora":

Columna Vigreux aislada de 50 cm de longitud por 2,5 cm. de diámetro.

Cabeza de reflujo graduable, y los demás accesorios usuales en toda destilación.

El aparato previamente secado con corriente de nitrógeno, estaba protegido contra posibles entradas de humedad atmosférica; la salida del refrigerante cerrada, con una gran bolsa de plástico, impedía la entrada de aire, permitiendo la expansión de los gases del interior del aparato.

La salida del destilado estaba conectada a una aguja de inyección que atravesaba el tapón de caucho del frasco colector de disolvente seco, véase pag.164, fig. (A).

Datos de la destilación realizada:

cantidad de partida            700 ml.

presión atmosférica            758,2 mm. Hg.

se inició la destilación a la temperatura de 100° C.

relación de reflujo, para los primeros 180 ml destilados, 1/8

la temperatura se estabilizó a 123,5° C.

punto de ebullición del metilglicol 124,3° a 760 mm.Hg. (18

Después de haber destilado unos 180 ml la temperatura se estabilizó a 123,5°, desde el inicio de la destilación se realizaron análisis del destilado cada 15 minutos; en este momento el porcentaje de agua en el disolvente que destilaba fue de 0,036%, inmediatamente conectamos la aguja de inyección de la salida del destilado al frasco colector.

Obtuvimos unos 450 ml de disolvente puro con un 0,02 % de agua.

#### Preparación del patrón y calibración.-

Preparamos una mezcla patrón conteniendo alrededor de un 2% de agua, según la técnica descrita en la págs. 78 y 82.

Peso de metilcellosolve    4,8509

Peso de agua                    0,1011

Para integrar los picos del cromatograma de garantía de cero empleamos el método de triangulación, y en los dos cromatogramas de calibración el cronométrico, que es el que utilizamos en todas las determinaciones.

A continuación incluimos los datos obtenidos en los corres-

pendientes cromatogramas:

Cromatogramas de garantía de cero (triangulación) (pág. 110)

	<u>altura</u> <u>cm.</u>	<u>anchura al</u> <u>50% cm.</u>	<u>atenuacc.</u>	<u>áreas</u>	<u>% área</u>
agua	0,6	0,42	1	0,25	0,048
metilcellosolve	6,65	1,22	64	519,0	
				519,25	

Cromatograma de calibración (cronométrico) (pág. 110)

El pico de agua se cronometró al 49,75% de la altura y el de metilcellosolve al 50,9%; los factores serán respectivamente, pág. 59, 1,062 y 1,082.

	<u>altura</u> <u>cm.</u>	<u>anchura</u> <u>seg.</u>	<u>factor</u>	<u>atenuacc.</u>	<u>áreas</u>	<u>% área</u>
agua	6,95	29,6	1,062	1	219,0	3,604
metilcellosolve	9,11	74,4	1,082	8	5866,9	
					6075,9	

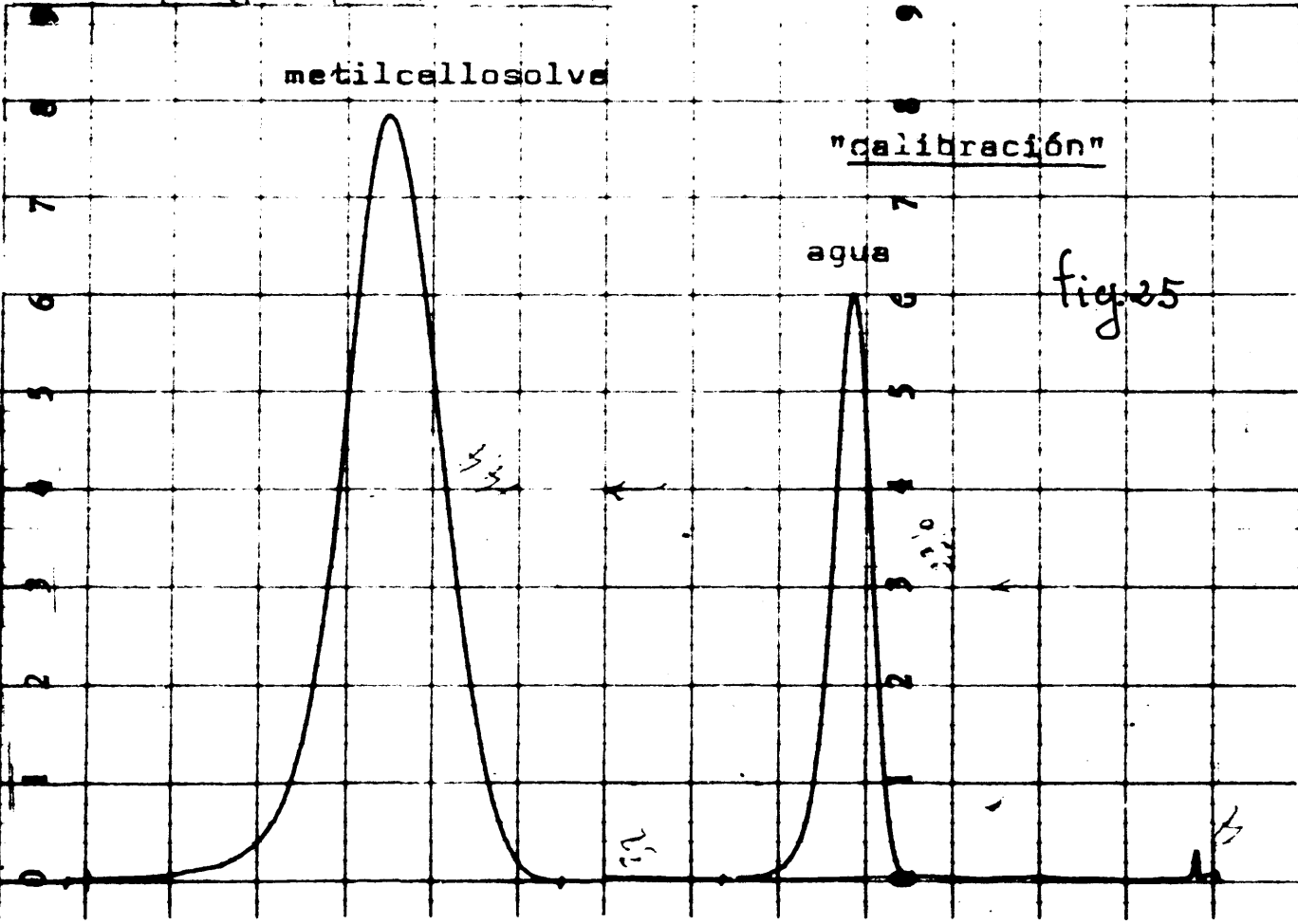
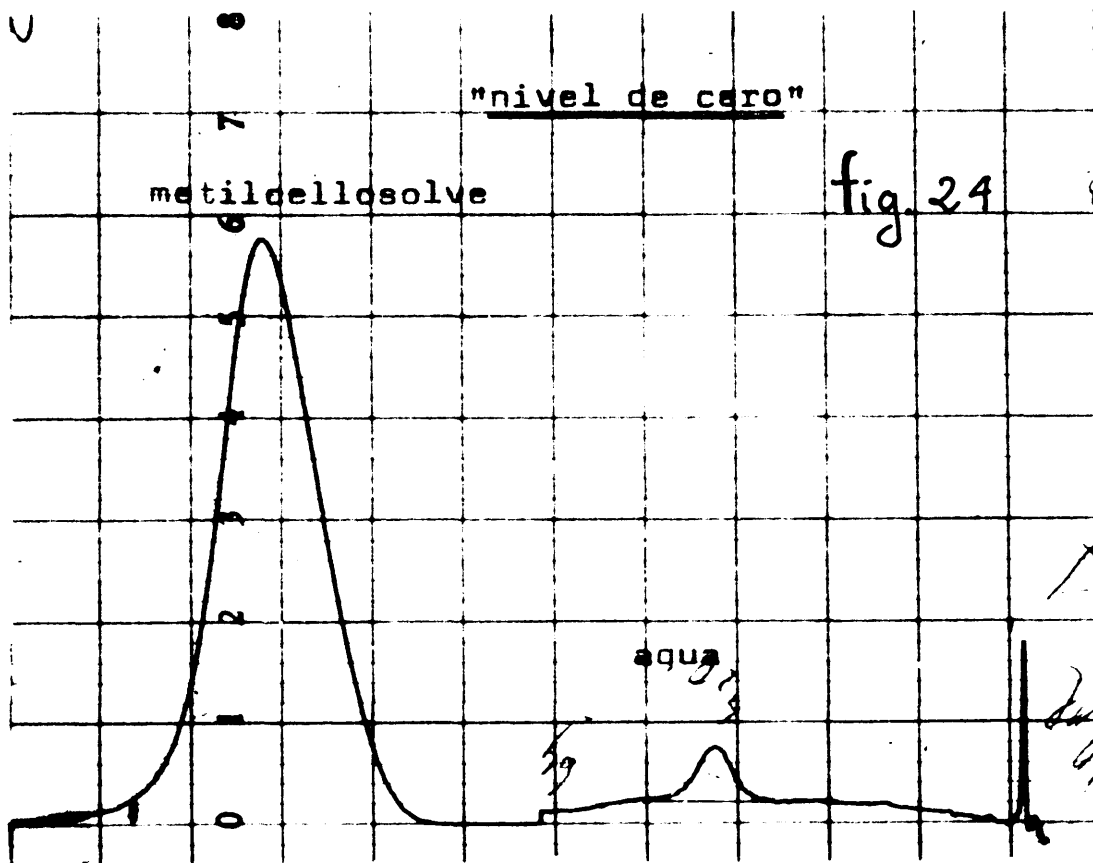
Aplicando el mismo método de cálculo empleado en la calibración de agua-etanol, pág. 84, obtenemos los valores siguientes:

$$\text{factor} = 0,574 \quad (\text{cromatograma 1})$$

$$\text{factor} = 0,573 \quad (\text{cromatograma 2})$$

Aceptando este factor para la muestra de disolvente puro, antes de añadir el agua para la calibración, tenemos:

$$0,048 \cdot 0,574 = 0,03\% \text{ de agua}$$



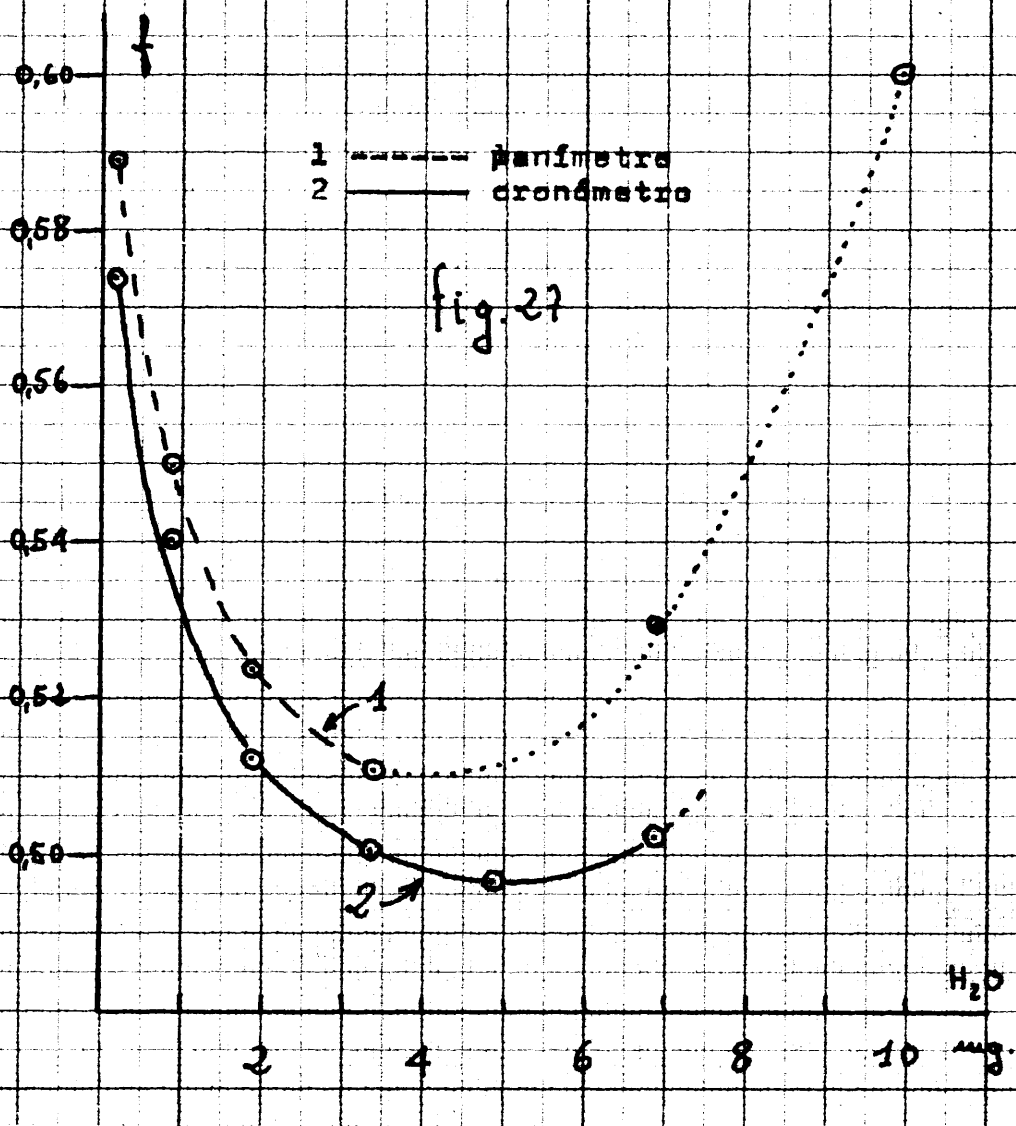
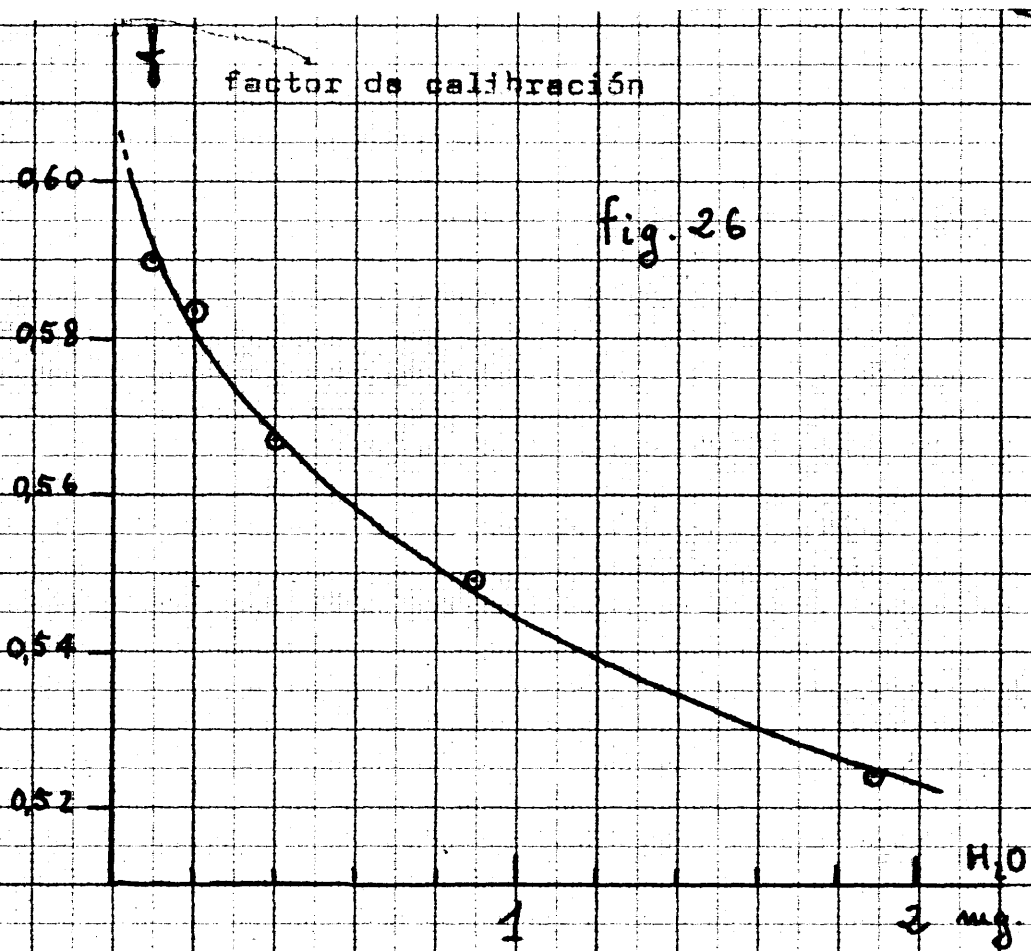
Factores de calibración.-

Ya vimos en el caso concreto de la determinación de agua en etanol, que el factor de calibración variaba con la cantidad de agua inyectada, y, como consecuencia, para obtener valores exactos era necesario el preparar una mezcla de calibración lo más parecida posible en cuanto a composición a la muestra a analizar.

En el caso concreto de agua en metil cellosolve la variación del factor de calibración, con la cantidad de agua, es mucho más acusada; véase los gráficos de la pág. 112, (figs. 26 y 27). Pues entre 0,2 y 5 mg. de agua, la variación en el valor del factor es del orden del 13%.

<u>muestra</u>	<u>% de agua</u>	<u>% metilglicol</u>	<u>l</u>	<u>factor<sub>o</sub></u>	<u>factor<sub>o</sub></u>
1	2,07		6	0,574	0,589
2		9,45	1	0,541	0,550
3		4,65	2	0,513	0,524
4		2,98	3,5	0,501	0,511
5		2,09	5	0,497	
6		1,63	7	0,504	0,530
7		0,944	10		0,601

Para observar mejor esta variación realizamos, como en el caso del etanol, cromatogramas con diversas mezclas de metilcellosolve y agua, de tal modo que, variando la cantidad inyectada, pudiéramos obtener cromatogramas con cantidades de agua distintas,



manteniendo prácticamente invariable la de metilglicol. En la tabla anterior indicamos las cantidades inyectadas de cada muestra, su composición y el factor obtenido.

Para cerciorarnos de que esta variación tan grande, en el valor del factor, no tuviera su origen en el método de medida de áreas, integramos los picos en cuestión con el planímetro, además de emplear el método cronométrico. En la tabla el "factor" corresponde al hallado mediante el método cronométrico, y el "factor" al obtenido mediante el planímetro.

Obsérvese que la diferencia entre los valores de los factores, obtenidos con planímetro o mediante el cronómetro, no es demasiado grande siendo del orden del 3%.

Esta variación tan acusada del factor de calibración pudiera tener su origen en la vecindad de los dos picos de agua y metilcellosolve. En efecto: cuando la cantidad de metilglicol es muy pequeña, respecto a la del agua, el pico minoritario queda ligeramente solapado por el del agua; lo cual puede dar origen a error en la determinación del área del pico de metilcellosolve, y como consecuencia dar fuertes variaciones en el valor del factor de calibración.

Afortunadamente lo normal es que se trate de determinaciones en que el agua sea el componente minoritario, y por tanto, no se presentará el inconveniente antes mencionado; por ello hemos confeccionado el gráfico fig. 26, pág. 112, que es una ampliación del anterior, realizado a base de distintas inyecciones de un patrón

con un 2,07% de agua.

Es evidente, por tanto, que en este caso, más aún que en la determinación de agua en etanol, es necesario el realizar una calibración con una mezcla de composición la más parecida posible a la de la muestra a analizar. Cuando se trate de determinación de trazas de agua, puede lograrse un factor, bastante correcto, por extrapolarción de una curva, como la de la pág. 112, obtenida experimentalmente para cada aparato y columna a utilizar y en las condiciones de trabajo que después se emplearán para el análisis.

Límite de sensibilidad.-

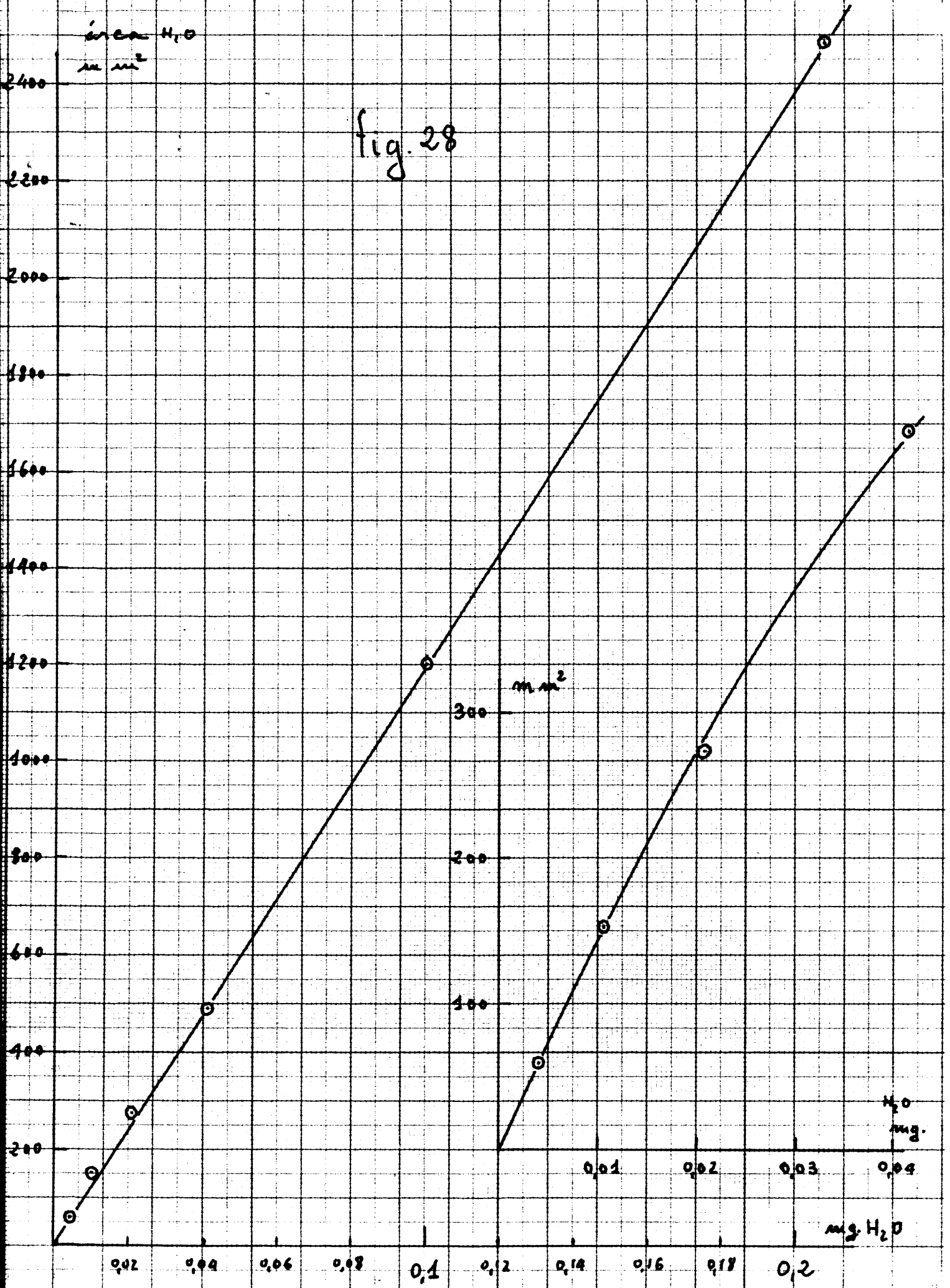
La considerable variación del factor de calibración con la cantidad de agua inyectada nos hizo temer que hubiera desviación de la linealidad por parte del detector. Dadas las características del catarómetro, esta suposición es bastante absurda, pero pudieran darse absorciones irreversibles en la columna u otras partes del aparato, (19); lo cual se comentó al estudiar la posibilidad de determinación de agua en etanol.

Por este motivo confeccionamos el gráfico de la pág. 116; conocíamos la cantidad de agua inyectada para cada cromatograma, y todos ellos han sido realizados en las mismas condiciones. En él representamos el área del pico de agua en función de la cantidad de la misma.

Este gráfico, análogo al realizado para la metodología de agua en etanol, nos garantiza la respuesta lineal para cantidades de agua muy pequeñas. Únicamente en la ampliación es perceptible una ligera curvatura, pero se ve claramente que la curva pasa por el origen de coordenadas.

Téngase en cuenta que esta desviación de la linealidad, únicamente perceptible en la ampliación de la parte inferior del gráfico, quedará enormemente acusada en la representación del factor de calibración en función de la cantidad de agua. Pues el gráfico de la pág. 116 nos relaciona las variables: área del pico de agua (y) con la cantidad de la misma (x). En cambio en la pág. 112, fig. 27,

fig. 28



representamos el valor del factor de calibración del agua, en función de la cantidad de la misma. O sea; peso de agua/área del pico,  $y/x$ , frente a la cantidad de agua,  $x$ ;  $y$ , por tanto, el gráfico expresa, hasta cierto punto, la variación de la derivada de la curva que relaciona el área del pico de agua con la cantidad de la misma. Como consecuencia de todo ello, la curvatura en este segundo gráfico será mucho más acusada.

Ya indicamos que el hecho de salir el pico del agua antes que el de metilcellosolve facilitaba la determinación de pequeñas cantidades de agua en este disolvente. En efecto:

La anchura del pico de agua, véase el cromatograma de nivel de cero, fig. 24, es, en este caso, del orden de cuatro milímetros, (midiendo la anchura al 50% de la altura). Un pico de este tipo podremos percibirlo claramente mientras su altura no sea inferior a unos tres milímetros. Pues alturas inferiores, si bien son aún perceptibles, como que estamos empleando la máxima sensibilidad del aparato, corremos el riesgo de confundirlo con oscilaciones de la línea de cero.

Por tanto, el menor pico que podemos percibir tendrá un área de  $12 \text{ mm}^2$ , y según el gráfico, fig. 28, esta área corresponderá a unos 0,001 mg. de agua aproximadamente.

Como consecuencia ahora el límite de sensibilidad del agua en metilcellosolve viene determinado por la cantidad inyectada de este disolvente, véase pág. 93, puesto que la mínima cantidad absoluta detectable de agua es de 0,001 miligramos. En efecto:

<u>ml de disolvente inyectados</u>	<u>límite de sensibilidad</u>
10	100 p.p.m.
20	50 p.p.m.
50	20 p.p.m.

Al inyectar 50 ml de muestra, el pico de metilcellosolve sale fuertemente asimétrico, y en este caso, para integrarlo es preciso acudir al método de las tres anchuras o al planímetro.

Afortunadamente por tener el agua un punto de ebullición bastante inferior al metilglicol, creemos que, mediante una destilación previa concentrativa, sería posible detectar cantidades de agua en metilcellosolve por debajo de las 20 p.p.m. Esto exigiría una destilación no demasiado complicada, pero deberían tomarse todas las precauciones posibles para evitar contaminaciones por la humedad atmosférica.

PRECISION EN LOS RESULTADOS

Al explicar el método cronométrico, ya nos hemos referido a la precisión en la determinación de agua en metilcellosolve. Aquí insistiremos una vez más en que la reproductibilidad depende del método aplicado para la medida de áreas.

Aplicando el método cronométrico.-

En la pág. 65 damos una serie de resultados obtenidos con una muestra de metilglicol; se realizaron 11 determinaciones y la desviación standard fue de:

$$\sigma = \pm 0,022$$

y la desviación standard relativa al valor medio

$$\frac{0,022 \cdot 100}{x} = \pm 0,55 \%$$

Ya hemos indicado en la pág. 67 que únicamente será aplicable este método cuando los picos sean simétricos. Solamente cuando se inyectan muestras superiores a los 10 ml, si el componente mayoritario es el metilcellosolve, el pico de este último compuesto empieza a cambiar sensiblemente de forma, y, por tanto, en estos casos es aconsejable medir las áreas con el método de las tres anchuras; con lo cual, la precisión de los resultados dependerá de la anchura de los picos.

Quando la cantidad de agua sea tan pequeña que el pico tenga una altura inferior a los 2 cm, será difícil aplicar el método cronométrico, y lo correcto será medir el área mediante triangulación.

Como ejemplo para el método de triangulación, podemos dar las determinaciones realizadas con una muestra de metilcellosolve con un 2,5% de agua, pág. 65. La desviación standard relativa al valor medio es, en este caso, del 2,8%. Naturalmente, si la cantidad de agua es menor, el error, en la determinación del área del pico mediante el método de triangulación, aumenta considerablemente, siendo del orden del 10% con muestras con un 0,05% de agua.

DETERMINACION DE AGUA EN "ETILCELOSOLVE"Condiciones de trabajo.-

En este caso hemos tenido que modificar ligeramente las condiciones operatorias; pues el etilglicol tiene un tiempo de retención mayor que el metilcellosolve, lo cual es de esperar a la vista de los puntos de ebullición.

metilcellosolve p.e. 124 - 125

etilcellosolve p.e. 134 - 135

Por esta razón realizaremos los cromatogramas, para la determinación de la humedad en etilglicol, a una temperatura superior a la utilizada para la determinación de agua en metilcellosolve.

En efecto:

aparato	Perkin - Elmer 116 E
columna	W de (P.E.)
gas portador	hidrógeno
presión	0,4 atmósferas
flujo	75 ml/min a 25° C
temperatura	125° C
detector	hilo caliente
conmutador de voltaje	5
temperatura del detector	125° C

Puede verse que la única diferencia entre estas condiciones operatorias y las aplicadas en el caso anterior es la temperatura algo más elevada y el flujo de gas portador algo inferior.

Forma de los picos.-

Observando las figuras de las págs. 123 y 125 podemos ver que los picos de agua y de disolvente son bastante simétricos, fig. 29. Unicamente cuando inyectamos cantidades de agua superiores a los 5 ml, fig. 30, empieza a observarse una ligera asimetría; aunque por ser la temperatura superior a los 100° los picos presentan cola hacia atrás. Para cantidades de etilglicol del orden de 20 ml empieza a observarse asimetría, y en este caso la cola es hacia delante.

Preparación del patrón y calibración.-Purificación.-

En primer lugar para purificar y secar el disolvente, con el cual prepararíamos el patrón, realizamos una destilación del mismo tipo que la efectuada para el metilglicol, pág. 106, empleando el mismo aparato.

Partimos de 750 ml. de etilcellosolve comercial. La presión atmosférica era de 761,3 mmHg.

Se inició la destilación a 97° C. Después de destilados 200 ml. la temperatura se estabilizó a 133°. En este momento, después de controlado el grado de humedad del líquido que destilaba, empezamos a recoger el etilcellosolve en recipiente adecuado que garantizase la no contaminación con la humedad atmosférica.

El etilglicol así purificado contenía un 0,035% de agua, véase el cromatograma de garantía de cero de la pág. 125.

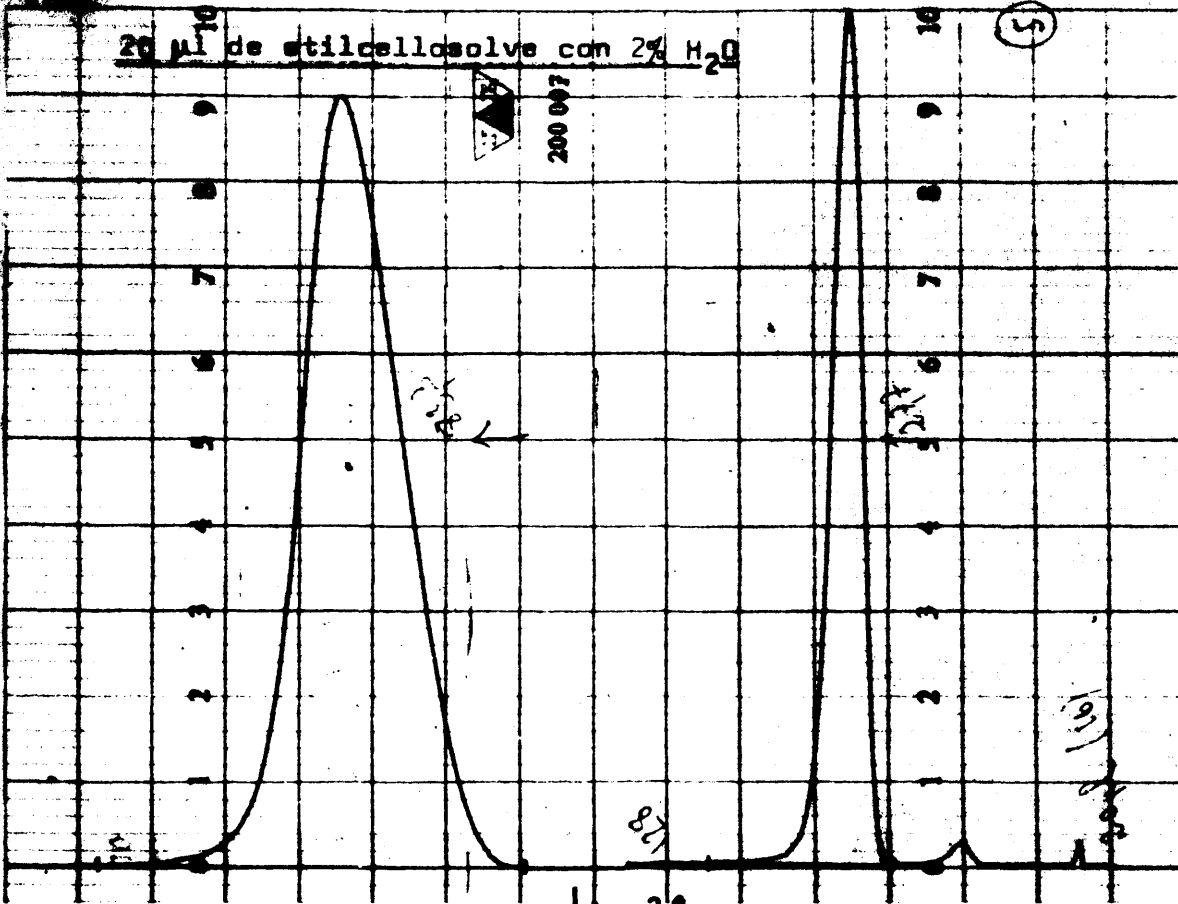


fig. 29

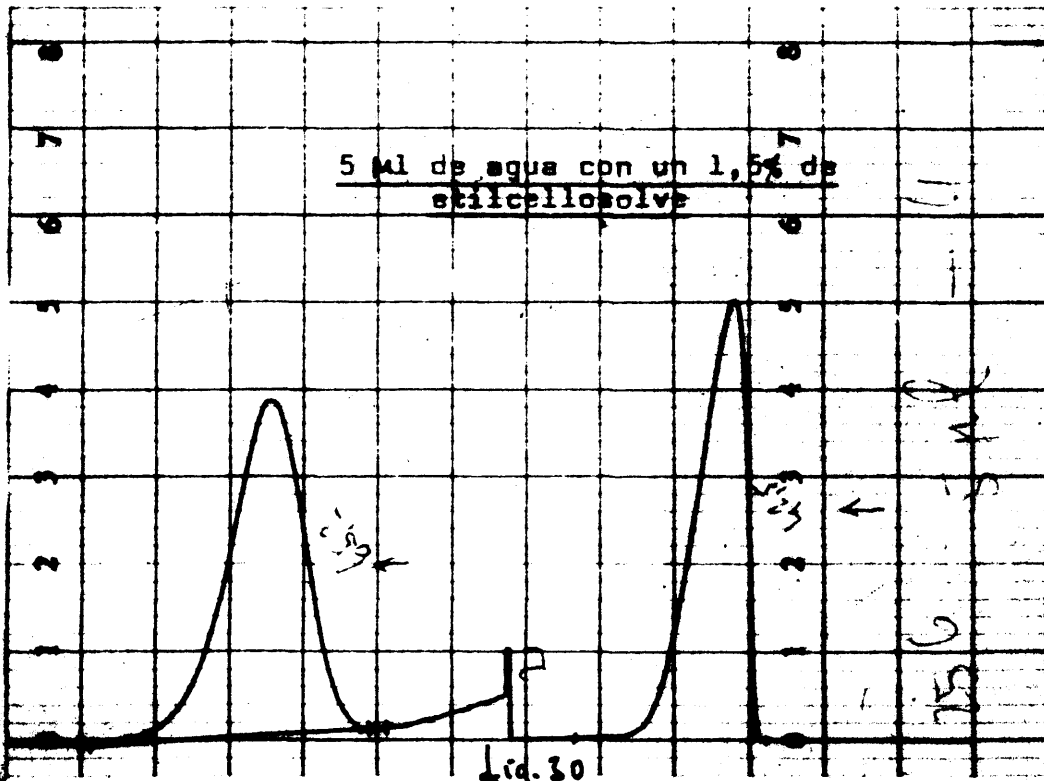


fig. 30

Además del 0,035% de agua el etilcellosolve destilado contiene otras impurezas, pero ninguna de ellas supera el 0,005%, o sea, las 50 p. p. m.

### Calibración.-

Como el caso anterior del metilglicol, interesa que el patrón para la calibración del etilcellosolve-agua contenga cerca de un 2% de agua.

El "standard" lo preparamos siguiendo la misma técnica empleada en los otros dos compuestos ya estudiados:

peso de etilcellosolve	4,5785
peso de agua	0,1015

En la pág. 125 damos los cromatogramas de calibración y de garantía de cero.

### Cromatograma de "garantía de cero" (triangulación) fig. 31

	<u>altura</u> <u>cm.</u>	<u>anchura al</u> <u>50%</u>	<u>atenuación</u>	<u>áreas</u>	<u>% área</u>
agua	2,95	0,46	1	1,36	0,064
etilcellosolve	10,72	1,54	128	2110	

En el cromatograma de calibración, cuyos cálculos exponemos a continuación, el pico de agua se cronometró al 49,8 % de la altura y el de etilcellosolve al 50,0%; los factores serán respectivamente 1,064 y 1,066, ver pág. 60.

### Cromatograma de calibración.- (cronómetro) (fig. 32)

	<u>altura</u> <u>cm.</u>	<u>anchura al</u> <u>seg.</u>	<u>factor</u>	<u>atenuación</u>	<u>áreas</u>	<u>% área</u>
agua	9,71	26,6	1,064	1	274,8	3,987
etilcellosolve	10,6	73,2	1,066	8	6617,1	



Un segundo cromatograma dio un porcentaje de área para el pico de agua de 4,004. Para los cálculos de calibración tomaremos el valor medio de 3,995.

Aplicamos el mismo método de cálculo empleado para el alcohol etílico y metilcellosolve, págs. 84 y 109.

El patrón contenía un 2,169 % de agua según la pesada:

El factor de calibración sin corregir:

$$f = \frac{2,169}{3,995} = 0,543$$

agua inicial en el etilcellosolve empleado para la preparación del patrón:

$$0,0645 \cdot 0,543 = 0,035\% \text{ en peso}$$

agua total en el patrón :

$$0,1015 + \left( \frac{0,035 \cdot 4,5785}{100} \right) = 0,1031$$

tanto por cien real de agua en el patrón 2,203%

factor de calibración corregido:

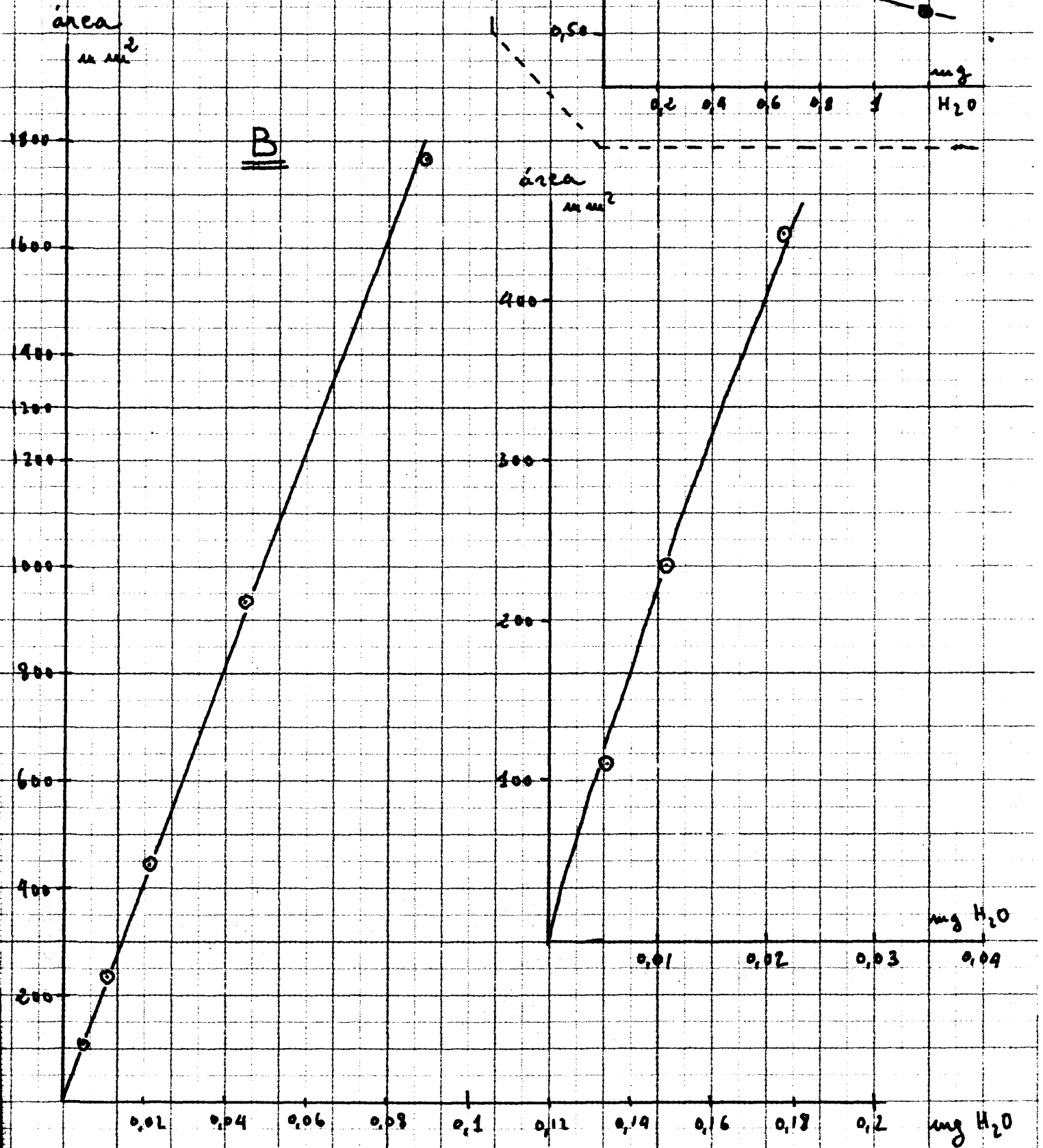
$$f_c = \frac{2,203}{3,995} = 0,551$$

Como en el caso del alcohol etílico, pág. 84, una nueva corrección del factor de calibración nos afectaría únicamente la cuarta cifra decimal, lo cual está fuera de lugar en un análisis de este tipo.

#### Factores de calibración.-

Con la experiencia de los dos ejemplos anteriores, etanol y metilglicol, ya podemos suponer que el factor de calibración hallado no podrá extenderse, sin peligro de cometer error, a otras mues-

fig. 33



tras con contenidos de agua bastante diferentes al de la mezcla de calibración.

Para comprobar la variación en el valor del factor de calibración, hemos repetido en parte las experiencias realizadas para las metódicas del etanol y metilcellosolve. A partir de una mezcla patrón hemos inyectado diversas cantidades de muestra, obteniendo así diversos valores del factor de calibración; en el gráfico A, de la pág. 127, (fig. 33), se indica la variación del factor en función de la cantidad de agua inyectada.

Esta única experiencia ya nos indica la necesidad de realizar calibraciones, cuando se deseen resultados muy exactos, procurando inyectar una cantidad de agua lo más parecida posible a la de la muestra. En la determinación de estos factores las áreas han sido obtenidas mediante el método cronométrico.

#### Límite de sensibilidad.-

Como en el caso de la determinación de agua en metilglicol, hemos obtenido la curva que nos da el área del pico de agua en función de la cantidad inyectada de la misma. El conocimiento de este gráfico es imprescindible para poder hablar de límite de perceptibilidad, lo cual ya se ha comentado extensamente en las págs. 93 y 96. Esta representación nos garantiza una respuesta francamente lineal por parte del detector, únicamente se percibe una cierta curvatura al ampliar la escala entre 0 y 0,03 mg. Naturalmente esta casi

imperceptible curvatura se acusa en el gráfico A de la pág. 127, en el que se representa  $f_c$  frente a la cantidad de agua.

La menor área que podemos percibir con seguridad respecto al pico de agua será del orden de  $12 \text{ mm}^2$ . Tomamos el mismo límite de percepción de área que para el metilcellosolve, pág. 116, pues los cromatogramas son muy parecidos. Según el gráfico B, Fig. 33, a una superficie de pico de  $12 \text{ mm}^2$  corresponden  $0,00075 \text{ mg}$  de agua. Por tanto, según la cantidad inyectada, tendremos distintos límites de sensibilidad.

<u>μl de metilcellosolve inyectados</u>	<u>límite de sensibilidad</u>
10	75 p.p.m.
20	40 p.p.m.
50	15 p.p.m.

Quando se inyectan  $50 \mu\text{l}$  el pico de metilcellosolve sale intensamente asimétrico. En estos casos puede prescindirse del área del pico mayoritario de disolvente y aplicar el método absoluto siempre que se haya confeccionado previamente el gráfico B. (fig. 33).

#### Precisión en los resultados.-

Para comprobar el método desarrollado, hemos preparado una muestra de etilcellosolve con un dos por cien aproximadamente de agua:

peso de etilcellosolve	2,4238 gr.
peso de agua	0,0507 gr.

Con la muestra así preparada, hemos realizado diez cromatogramas,  
cuyos cálculos exponemos a continuación:

	<u>altura</u> <u>cm.</u>	<u>anchura</u> <u>sec.</u>	<u>% de</u> <u>altura</u>	<u>factor</u>	<u>atenc.</u>	<u>áreas</u>	<u>% de área</u>
agua	9,25	26,8	48,7	1,050	1	260,3	3,785
etcell.	10,59	73,0	50,1	1,070	8	6617,5	
agua	9,38	26,7	49,0	1,053	1	263,7	3,815
etcell.	10,69	73,2	49,6	1,062	8	6648,2	
agua	9,14	26,5	50,6	1,078	1	261,1	3,784
etcell.	10,66	73,3	49,6	1,062	8	6638,6	
agua	9,14	26,8	50,3	1,074	1	263,1	3,822
etcell.	10,62	73,3	49,8	1,062	8	6619,9	
agua	9,35	26,6	49,4	1,060	1	263,6	3,821
etcell.	10,63	73,4	49,7	1,063	8	6635,2	
agua	9,05	27,0	51,1	1,083	1	264,6	3,832
etcell.	10,61	73,6	49,8	1,063	8	6640,7	
agua	9,06	27,0	51,3	1,088	1	266,1	3,805
etcell.	10,69	74,6	49,7	1,063	8	6727,2	
agua	9,11	27,0	50,9	1,082	1	266,1	3,776
etcell.	10,70	74,6	49,6	1,062	8	6781,6	
agua	9,20	26,8	50,6	1,078	1	265,8	3,797
etcell.	10,70	74,0	49,8	1,063	8	6733,5	
agua	9,06	27,0	51,2	1,085	1	265,4	3,799
etcell.	10,56	74,0	50,4	1,075	8	6720,4	

el valor medio de todas las determinaciones es:

$$\bar{x} = 3,8036 \quad ; \quad \sigma = \pm 0,02$$

y la desviación típica relativa al valor medio

$$\frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 = 0,5\%$$

Empleando el factor de calibración obtenido en la pág. 126, obtenemos inmediatamente el porcentaje de agua en la muestra.

$$\% \text{ en peso de agua} = 3,8036 \cdot 0,551 = 2,096$$

La muestra preparada contenía un 2,108% de agua, teniendo en cuenta que el metilcellosolve empleado contenía un 0,02% de humedad.

Naturalmente la precisión del 0,5% es únicamente alcanzable cuando aplicamos el método cronométrico. Cuando se utiliza el método de triangulación la precisión desciende considerablemente, pág.

C A P I T U L O V I

---

DETERMINACION DE AGUA  
EN MUESTRAS SOLIDAS

Introducción.-

Hemos pensado que los métodos cromatográficos desarrollados en este trabajo, para la determinación de agua en algunos líquidos orgánicos, pueden tener aplicación para el análisis de humedad en muestras sólidas.

Evidentemente, el método se fundamentaría en la extracción del agua de la muestra mediante algún disolvente adecuado, y en la posterior determinación de la misma mediante cromatografía de gases.

Las técnicas extractivas son ya clásicas en acuometría, (pág. 11) y desde un punto de vista muy general comprenden: la destilación, la destilación azeotrópica, y la extracción propiamente dicha. Entre estas técnicas destaca, como uno de los métodos más corrientes para determinar agua, la destilación azeotrópica, en la cual el agua se separa en el destilado como fase heterogénea, (23). La extracción como tal ha sido ya muy utilizada, el agua en el disolvente se determina posteriormente, según Karl-Fischer, pág. 13, o por medida de la constante dieléctrica, o bien por otros métodos.

En este capítulo exponemos las experiencias realizadas con algunos hidratos conocidos, para así evidenciar la posibilidad de determinar el agua de muestras sólidas mediante extracción con un disolvente y posterior análisis por Cromatografía de Gases.

Fundamento Teórico.

Al querer extraer el agua de cristalización, con un disolvente adecuado, se nos presenta un problema de equilibrio. En el cual, cuando la fugacidad del agua en el disolvente y en el hidrato fuesen iguales, ya no pasaría más agua del hidrato al disolvente. Por esta razón lo primero a considerar es los valores de tensión de vapor de los hidratos a estudiar.

Por el momento nos hemos limitado, en nuestros primeros trabajos, a los siguientes compuestos:

Tartrato sódico potásico dihidrato

Sulfato de cobre (II) pentahidrato

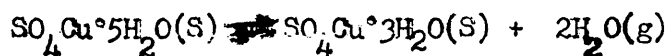
Cloruro de bario dihidrato

Sulfato de aluminio y potasio dodecahidrato

Respecto a estas sales hemos encontrado información fisicoquímica suficiente para, a partir de ella, obtener datos de presión de vapor. Por precisar de estos datos a distintas temperaturas hemos recurrido a las fórmulas que dan la constante de equilibrio a una temperatura dada en función de la variación de energía libre tipo.

Por ejemplo, hemos encontrado para el sulfato de cobre los siguientes datos:

Para el sistema



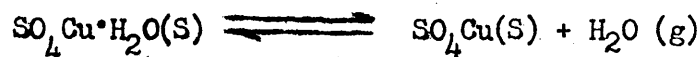
$$\Delta G^\circ = 26555 - 70876 T \quad (24)$$

Para el trihidrato



$$\Delta G^\circ = 27420 - 72190 T \text{ entre } 298 \text{ y } 373^\circ \text{ K (24)}$$

Y finalmente, para el monohidrato hallamos (24)



$\Delta G^\circ = 16590 - 1,5 T \cdot \ln T - 26,125T$  entre los límites de temperatura de 298 y 493°K.

Con los valores de  $\Delta G^\circ$ , (incremento de entalpía libre), obtenidos de las fórmulas anteriores, hemos calculado los valores de las constantes de equilibrio para cada caso según:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k$$

Disponiendo del valor de la constante de equilibrio, el cálculo de la presión de vapor es inmediato.

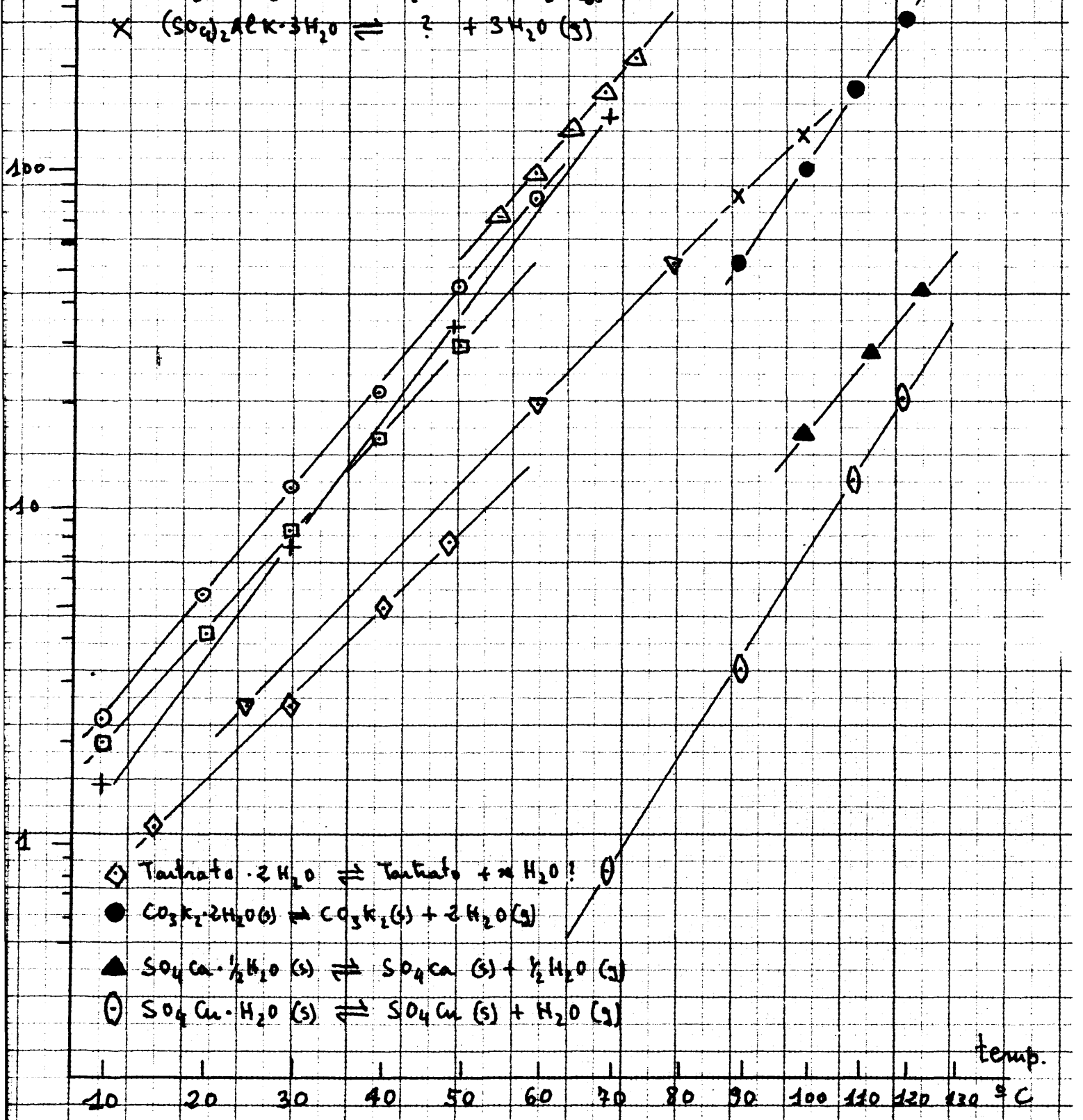
Los datos de presión de vapor que necesitamos no es necesario que sean de gran precisión, ya que únicamente pretendemos deducir de ellos el margen de concentraciones en el disolvente, en el cual será posible la extracción del agua; por otra parte esta información es fundamental para la puesta en marcha del método analítico.

Para poder interpolar más cómodamente los datos de presión de vapor, obtenidos para algunos hidratos, hemos representado para cada uno de ellos el logaritmo de la presión de vapor en función del inverso de la temperatura, con lo cual a cada hidrato le corresponderá una recta. Estos datos están incluidos en el gráfico de la fig. 34.

mm Hg  $p_{\text{agua}}$

fig. 34

- $\Delta$   $(\text{SO}_4)_2\text{ALK} \cdot 12\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons ? + \text{H}_2\text{O}(g)$
- $\odot$   $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$
- $+$   $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$
- $\square$   $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$
- $\nabla$   $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{Ba}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$
- $\times$   $(\text{SO}_4)_2\text{ALK} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons ? + 3\text{H}_2\text{O}(g)$



Ya hemos indicado que estas presiones de vapor son las que rigen el equilibrio entre dos formas hidratadas. Por tanto, cuando se piensa extraer el agua de un hidrato, habrá que considerar, en el gráfico de la pág. anterior, todas las rectas de presión de vapor correspondientes a todas las formas intermedias entre el producto a analizar y el compuesto anhidro.

Presión de vapor del agua en el disolvente.-

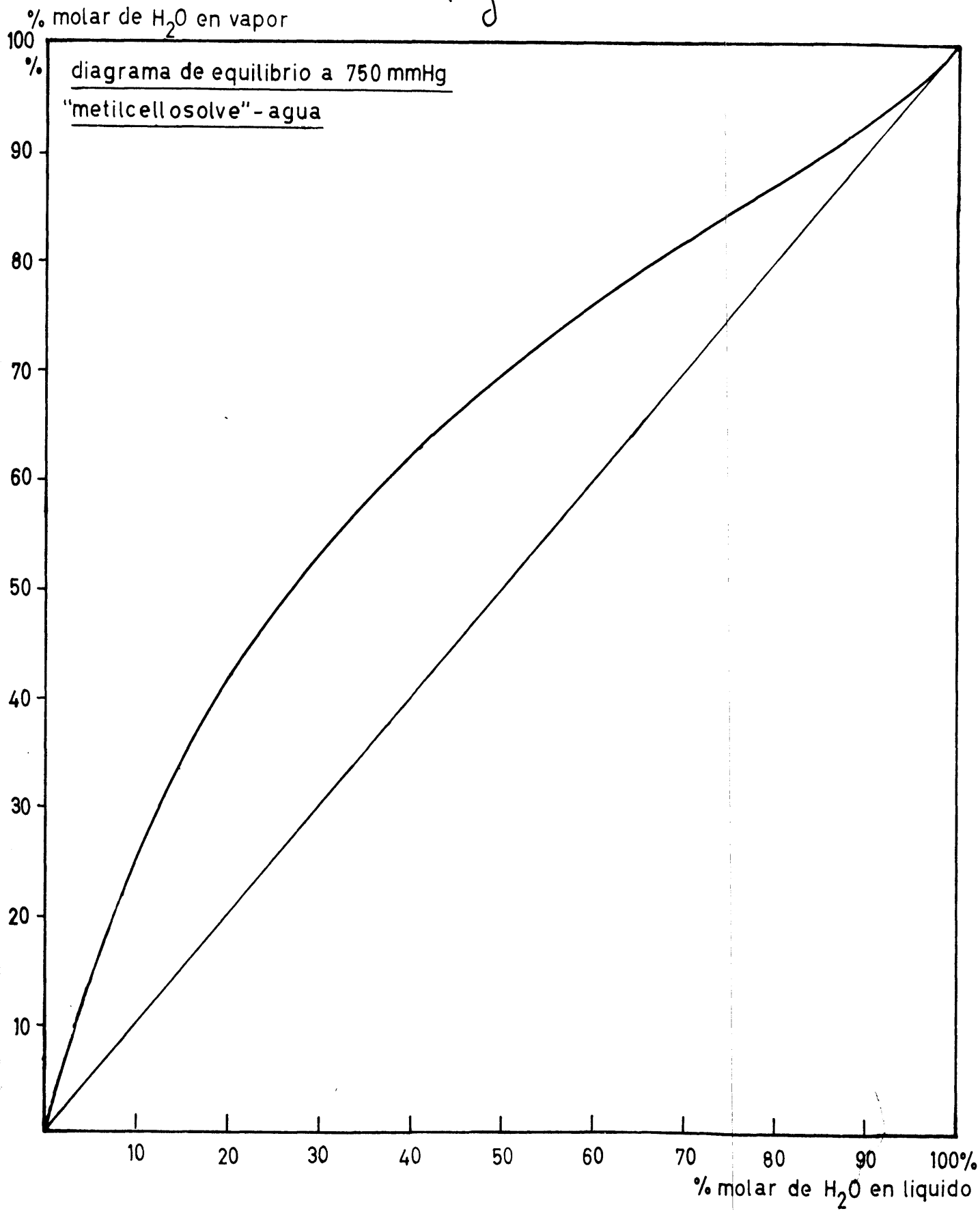
El segundo aspecto fundamental a tener en cuenta para no alcanzar el punto de equilibrio en la extracción de agua de un hidrato, es la presión de vapor del agua en el solvente empleado.

En efecto: según la temperatura y la cantidad variará la presión de vapor del agua. Para una primera estimación puede considerarse que el agua-disolvente forman un sistema ideal, para pequeñas cantidades de agua, y en consecuencia, aplicando la ley de Raoult, obtendríamos datos de presión de vapor para el agua.

Sin embargo, en nuestro caso concreto, en el cual hemos utilizado como disolvente metil y etilcellosolve, hay fuertes desviaciones de la Ley antes mencionada; y por tanto, ha sido necesario acudir a métodos de cálculo más complejos y a datos experimentales.

Presión de vapor del agua en metilglicol.- A partir del diagrama de equilibrio, para el sistema metilcellosolve-agua, gráfico de la fig. 35, (17), hemos podido obtener los siguientes datos de presión de vapor del agua:

fig. 35



<u>fase líquida</u> <u>fracción molar H<sub>2</sub>O</u>	<u>fase vapor</u> <u>fracción molar H<sub>2</sub>O</u>	<u>presión de vapor H<sub>2</sub>O</u> <u>mm.Hg</u>
0,012	0,046	35,6
0,030	0,10	75,0
0,050	0,16	120,-
0,10	0,26	196,-
0,15	0,35	263,-
0,20	0,42	315,-

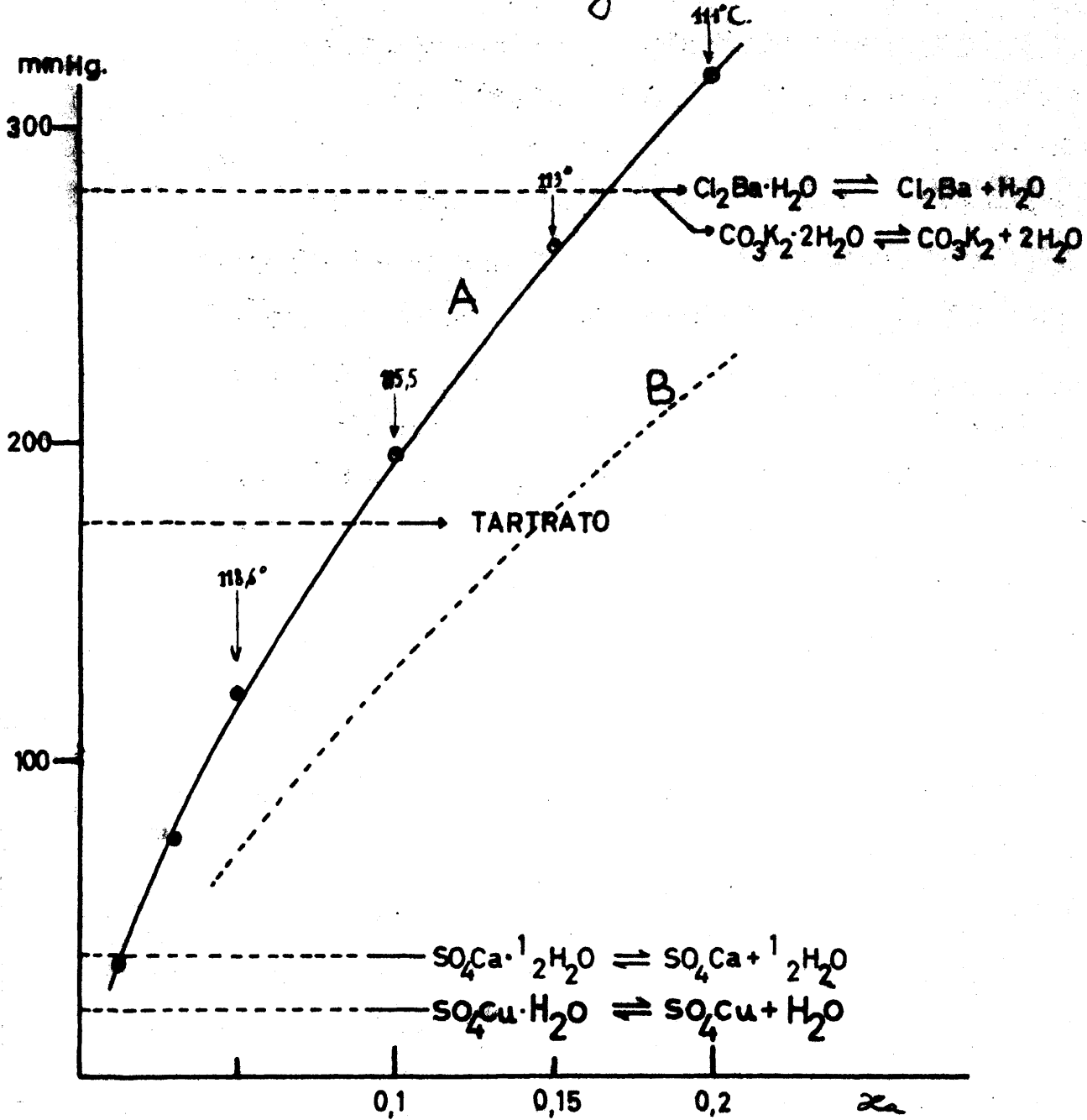
Para el cálculo de  $P_{H_2O}$  hemos supuesto que la mezcla en la fase vapor se comporta idealmente. Los valores así obtenidos se refieren, naturalmente, a la temperatura de ebullición de la mezcla de metilcellosolve-agua a la presión de 750 mmHg.

En el gráfico de la pág. 139, fig. 36, la línea (A) representa la curva de presión de vapor del agua para diversas fracciones molares de agua entre 0,0 y 0,2. La curva (B) indica la presión de vapor que tendría el agua en el caso de cumplirse la ley de Raoult. Hemos señalado también temperaturas de ebullición para algunas fracciones molares.

Incluimos en el mismo gráfico las presiones de vapor de algunos hidratos a 124,5°C, temperatura de ebullición del metilcellosolve.

En este caso los gráficos y tablas llegan exclusivamente hasta una fracción molar de agua del 0,2, lo cual representa un 5,9% en peso, pues, como se verá en la parte experimental, las con-

fig 36



centraciones de agua en el disolvente extractor oscilan entre el 1,5 y 2,5%, y, por tanto, en fracción molar se encuentran alrededor de 0,1.

Presión de vapor del agua en etilcellosolve.— Como más adelante se verá, para la separación del agua en los hidratos hemos empleado casi exclusivamente el etilcellosolve; por ello vamos a considerar ahora la cuestión de determinación de presiones de vapor del agua en este disolvente.

Afortunadamente también en este caso hemos hallado datos de equilibrio, (17), (25), que nos han permitido calcular presiones de vapor; ya que es evidente que tampoco en este caso será aplicable la Ley de Raoult.

Con los datos de equilibrio, únicamente podemos obtener la presión de vapor del agua a la temperatura de ebullición de la mezcla. Y para el planteo de las pruebas experimentales, que más adelante expondremos, era necesario disponer de presiones de vapor del agua en etilglicol a diversas temperaturas.

Como estos datos, a pesar de ser fundamentales para el enfoque teórico del método, no exigen gran precisión, decidimos obtenerlos aplicando las fórmulas de Van Laar (26).

Estas fórmulas nos permiten calcular los coeficientes de actividad, según:

$$\ln \gamma_a = \frac{A}{\left[1 + \frac{x_a}{x_b} \frac{A}{B}\right]^2} ; \quad \ln \gamma_b = \frac{B}{\left[1 + \frac{x_b}{x_a} \frac{B}{A}\right]^2} \quad [1]$$

A y B constantes

$\gamma_a$  coeficiente de actividad del compuesto a

$\gamma_b$  coeficiente de actividad del compuesto b

$X_a$  fracción molar de la sustancia a

$X_b$  fracción molar de b

$p_a$  presión de vapor de a

$p_b$  presión de vapor de b

$\pi$  presión total

siempre que se apliquen en condiciones isotermas.

Naturalmente podremos calcular las constantes A y B si para alguna composición del sistema binario conocemos los coeficientes

$\gamma_a$  y  $\gamma_b$ , y aplicásemos las fórmulas:

$$A = \ln \gamma_a \left[ 1 + \frac{X_b}{X_a} \frac{\ln \gamma_b}{\ln \gamma_a} \right]^2 \quad ; \quad B = \ln \gamma_b \left[ 1 + \frac{X_a}{X_b} \frac{\ln \gamma_a}{\ln \gamma_b} \right]^2$$

Si el sistema en cuestión tiene algún azeotropo de composición conocida, entonces el cálculo de los coeficientes de actividad para la mezcla azeotrópica es inmediata. Pues en este punto se cumple que:

$$\frac{\gamma_a}{\gamma_b} = \frac{p_a}{p_b} \quad \text{de donde:} \quad \gamma_a = \frac{\pi}{p_a} \quad \text{y} \quad \gamma_b = \frac{\pi}{p_b}$$

Por ejemplo:

A 200 mmHg el etilcellosolve-agua forman un azeotropo que hierve a 66,4°C. y contiene un 15% en peso de etilglicol y el resto agua (17)

Por tanto, para la composición del azeotropo y a la temperatura de 66,4° tendremos:

$$\gamma_a (\text{agua}) = 1,00$$

$$\gamma_b (\text{etilcellosolve}) = 3,84$$

Con estos datos podremos acudir a las fórmulas que dan las constantes A y B de Van Laar, y obtenemos:

$$A = 0,532 \quad \text{y} \quad B = 1,64$$

Aplicando ahora las fórmulas [1] con las constantes antes calculadas, hallamos los siguientes valores para la temperatura de 66,4°.

<u>66,4°C.</u>	<u>agua (fracción molar)</u>	<u>agua (coeficiente de actividad)</u>
	0,03	1,69
	0,05	1,68
	0,10	1,64

Con los datos de los coeficientes de actividad es fácil calcular los valores de la presión de vapor, los cuales los hemos representado en el gráfico (fig. 37), de la pág. 143, para ello hemos aplicado la fórmula:

$$P_{H_2O} = \gamma_{H_2O} \cdot x_{H_2O} \cdot P^{\circ}_{H_2O}$$

En la cual:

$P_{H_2O}$  = presión de vapor del agua en la mezcla

$P^{\circ}_{H_2O}$  = presión de vapor del agua pura

$x_{H_2O}$  = fracción molar del agua

$\gamma_{H_2O}$  = coeficiente de actividad del agua

Este sistema, etilglicol-agua, posee otro azeotropo a la presión de 400 mmHg y 82,4°C., cuya composición es de 76% en peso de agua y el resto de etilcellosolve. Con este dato podemos calcular otra serie de valores de presión de vapor para la temperatura de 82,4°.

<u>82,4°C.</u>	<u>agua (fracción molar)</u>	<u>agua (presión de vapor)</u>
	0,03	18,3 mmHg
	0,05	30,5
	0,10	60,5

Finalmente, acudiendo a otro azeotropo que tiene esta mezcla binaria a 98,2° y 740 mmHg, dispondremos de otra tabla de valores de presión de vapor para el agua en este sistema.

<u>98,2°C.</u>	<u>agua (fracción molar)</u>	<u>agua (coeficiente de actividad)</u>
	0,03	41,8
	0,05	69,6
	0,10	136,-

Todos los valores de presión de vapor, para el agua, en el sistema que consideramos, están representados en el gráfico de la fig. 37.

Insistimos una vez más en que, por no necesitar una gran precisión en estos valores de presión de vapor, nos hemos conformado con las fórmulas de Van Laar.

Sobre el gráfico de la página anterior hemos situado las tensiones de vapor de algunos hidratos para cada una de las temperaturas; esto es para 66°, 82° y 98°. Los datos referentes a hidratos son únicamente orientativos; en algunos de ellos bastante antiguos, se desconoce exactamente la forma deshidratada en equilibrio; con ellos únicamente pretendemos el enfoque de la parte experimental.

mm Hg / agua

120

110

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

98,2°

a 130 mm Hg

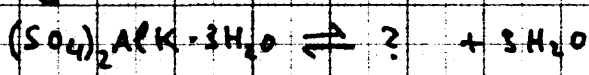
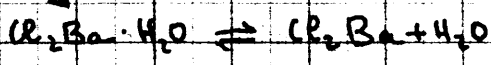
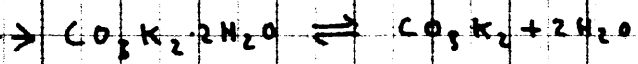
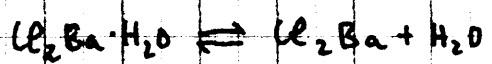


fig. 39



82,4°



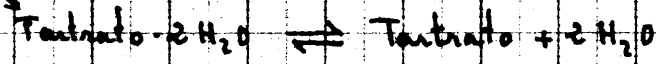
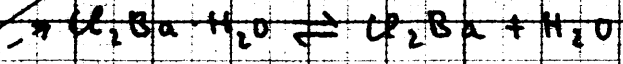
66,4°

$SO_4Ca \cdot \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons SO_4Ca + \frac{1}{2}H_2O$

$SO_4Ca \cdot H_2O \rightleftharpoons SO_4Ca + H_2O$

$SO_4Ca \cdot H_2O \rightleftharpoons SO_4Ca + H_2O$

$SO_4Ca \cdot H_2O \rightleftharpoons SO_4Ca + H_2O$



fracción molar

0,05

0,1

0,15

$\infty H_2O$

## Parte experimental

### Introducción.

Después de consultada la literatura a nuestro alcance, y realizadas varias experiencias con los disolventes orgánicos de que disponíamos, nos decidimos a emplear exclusivamente el metil y etilcellosolve para extraer el agua a determinar de los hidratos, con el fin de proponer un método analítico apropiado, aplicando la cromatografía de gases.

Para ello, hemos empleado dos métodos: la destilación y la extracción a temperatura controlada. Antes de entrar propiamente en la descripción de los experimentos realizados, discutiremos el enfoque para la aplicación del primer método, el de destilación.

### Destilación.

El primer dilema que se nos presenta, al querer aplicar este método, es el de elegir uno de los dos disolventes antes seleccionados. Para resolver esta cuestión y, además obtener una idea concreta de cuál debe ser la cantidad de disolvente a destilar para eliminar prácticamente la totalidad del agua a determinar, hemos acudido a la teoría de la destilación.

Para obtener algunos datos cuantitativos hemos tenido que realizar algunas simplificaciones:

1ª).- Suponer que en el momento en que se inicia la destilación el agua del hidrato ha pasado ya al disolvente. De este modo desglosamos el fenómeno de transferencia de materia del de destilación.

2<sup>a</sup>) Aceptaremos la hipótesis, a primera vista "más desfavorable", de que se trata de una destilación simple sin ningún plato teórico.

Para la destilación simple, de tipo diferencial, es aplicable la ecuación de Rayleigh.

$$\int_{L_1}^{L_2} \frac{dL}{L} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{y-x}$$

donde:

$L_1$  cantidad inicial a destilar

$L_2$  residuo no destilado

$x_1$  fracción molar en la mezcla inicial del componente volátil

$x_2$  fracción molar del componente volátil en el residuo

$y$  fracción molar del componente volátil en la fase vapor en equilibrio con el líquido.

$\alpha$  volatilidad relativa del componente volátil respecto al menos volátil.

Si la volatilidad relativa es constante, lo cual es admisible en nuestro caso, ya que trabajamos en la parte inferior del diagrama  $x/y$ , es aplicable entonces la siguiente expresión integrada de la ecuación diferencial anterior (27).

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[ \ln \frac{x_1}{x_2} + \ln \frac{1 - x_2}{1 - x_1} \right] \quad (2)$$

De los respectivos diagramas de equilibrio obtenemos las siguientes volatilidades relativas:

$$\alpha_{a/m} = 3,08 \quad (\text{agua-metilcellosolve})$$

$$\alpha_{a/e} = 8,6 \quad (\text{agua-etilcellosolve})$$

Con estos datos de volatilidad relativa, aplicando la fórmula [2], podremos obtener datos ilustrativos sobre la destilación de mezclas de agua con cualquiera de los dos disolventes. A continuación exponemos los cálculos realizados para un caso práctico.

Partiendo de 30 gr. de metilcellosolve con un 2% en peso de agua, y queremos calcular la cantidad a destilar para que la concentración de agua en el residuo sea del 0,1% en peso.

Recurriendo a la fórmula anterior obtenemos que

$$L_2 = 1,87 \text{ gr.}$$

O sea, que para eliminar el 99,65% del agua deberíamos destilar el 93,25% de disolvente.

Si, por el contrario, partiésemos de 30 gr. de etilcellosolve con un 1,67% en peso de agua, para llegar a un residuo con un 0,084% de agua tendríamos que destilar únicamente el 57% de la mezcla inicial; o sea,  $L_2 = 13,0 \text{ gr.}$

Es evidente que empleando etilglicol la cantidad a destilar, para reducir el contenido en agua a una proporción similar a la anterior, sería bastante menor.

Por esta razón, hemos creído que el etilcellosolve era el solvente más adecuado para la extracción de agua de hidratos por destilación. Además, el etilglicol tiene otra ventaja sobre su homólogo inferior: al tener el punto de ebullición superior, se facilita la pérdida del agua por parte de los hidratos.

Ensayos previos

Antes de pasar a determinar agua en hidratos, era necesario aclarar experimentalmente dos cuestiones fundamentales:

- a) Si mediante la destilación obtendríamos prácticamente la totalidad del agua extraída del hidrato. Esto, ya previsto por cálculo, pudimos comprobarlo experimentalmente destilando mezclas de etilcellosolve y agua.
- b) Si al destilar debíamos tener en cuenta la velocidad de transferencia de agua del hidrato al disolvente. Para ello realizamos unas experiencias con el fin de obtener alguna idea sobre la "cinética" del fenómeno.

A) Destilación de mezclas de etilcellosolve-agua.-

Estas experiencias tenían la finalidad de comprobar lo ya previsto anteriormente por cálculo. Además queríamos cerciorarnos de que, mientras se realizaba la destilación no tenía lugar, en modo perceptible, ninguna reacción entre el etilglicol y el agua, que pudiera alterarnos los resultados. Finalmente, también debíamos poner en claro algunos detalles de tipo práctico referentes al modo de efectuar la destilación.

Preparamos un aparato de destilación a escala "semimicro" con piezas "Afora", fig.E (pág. 164).

Para evitar la entrada de humedad atmosférica, hemos tomado precauciones idénticas a las explicadas en la pág. 55.

La mezcla a destilar estaba constituida por 20 ml de metilglicol, conteniendo un 0,04 % de agua en peso, y 200 mg de agua exactamente pesados.

Se destiló a una velocidad de 0,5 a 1 ml/min. Destilada la cantidad prevista de disolvente, tomamos muestra con la jeringa cromatográfica, a través del tapón de goma perforable, y realizábamos el análisis mediante cromatografía de gases. A continuación pesamos el matrascito conteniendo el destilado; esta operación se efectuó después de la toma de muestra para evitar la entrada de humedad.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

<u>experiencia</u> <u>nº</u>	<u>particularidades</u> <u>del aparato</u>	<u>agua de</u> <u>partida</u>	<u>agua hallada</u> <u>destilado</u>	<u>% de</u> <u>destilado</u>
1	con columna de Vigreux	199 mg.	170 mg.	70%
2	sin columna de Vigreux	200 mg.	195 mg.	70%
3	" "	200 mg.	201 mg.	87%
4	" "	201 mg.	200 mg.	85%

En el análisis cromatográfico hemos empleado, para el cuantitativo, el método cronométrico.

De estos ensayos se deduce que la columna de Vigreux es inadecuada en este caso, pues al concentrar el agua en las cabezas, nos dificulta la condensación total de la misma, y por ello posiblemente obtuvimos resultados bajos.

Esto último quedó claro al realizar un balance de material.

Después de haber destilado el 70% de la mezcla inicial, se analizó también el residuo, obteniéndose un 0,038% de agua. El destilado contenía un 1,46% de agua.

Peso del destilado	11,707 gr.
Peso del residuo	5,972 gr.
Cantidad de agua en el destilado	0,170 gr.
Cantidad de agua en el residuo	0,002 gr.
Agua que contenía inicialmente el disolvente. . . . .	0,008 gr.
Agua introducida por pesada	0,187 gr.

A la vista de estas cifras, es evidente la pérdida de agua, la cual únicamente se explica admitiendo una condensación defectuosa al realizar la destilación.

$$\text{agua perdida} \quad 0,205 - 0,172 = 0,033 \text{ gr.}$$

lo cual representa un 17% del agua total.

La experiencia nº 2 se realizó ya sin columna Vigreux, con lo cual se mejoraron considerablemente los resultados. Sin embargo, podemos observar que éstos son aún algo bajos.

Las determinaciones 3 y 4 dieron ya resultados francamente buenos, pues las pequeñas diferencias quedan totalmente dentro del límite de error admitido en este tipo de análisis. Ello se ha debido, sin lugar a dudas, a que en estos casos hemos destilado el 85% de la mezcla inicial.

De estos ensayos, obtenemos dos datos importantes:

- 1ª) La destilación debe efectuarse sin columna Vigreux.  
 2ª) La cantidad a destilar para determinar la totalidad del agua, no debe ser inferior al 70% de la inicial.

b) Velocidad de deshidratación.-

Una cantidad exactamente pesada, de tartrato sódico dihidrato ha sido sometida a un reflujo con metilcellosolve al abrigo de la humedad exterior.

El aparato está provisto de un cierre con una goma perforable mediante la cual es posible extraer muestra, utilizando una jeringa cromatográfica.

La experiencia consiste en calentar la mezcla del hidrato y disolvente a reflujo, durante un cierto tiempo, y realizar análisis del disolvente a distintos tiempos para ver cuándo se llega a una cantidad constante de agua en el disolvente.

Las determinaciones realizadas han dado los valores dados a continuación, y que hemos representado en el gráfico de la pág. 157, fig. 38.

<u>tiempo mín.</u>	<u>temperatura °C.</u>	<u>% en peso de agua en el disolvente</u>
0	23	0,247
5	117 (se inicia el reflujo)	1,15
10	"	3,16
15	"	3,14
20	"	3,10
30	"	3,20

Es evidente que a los pocos minutos de reflujo, el disolvente ha adquirido ya una cantidad de agua que permanece constante.

La experiencia se ha realizado con 48,3 gr. de metilglicol y 10,747 gr. de hidrato.

El resultado obtenido, aunque es algo bajo, lo consignamos por tratarse de una experiencia previa, cuya finalidad es exclusivamente obtener una idea de la velocidad de deshidratación. En efecto; al hidrato le corresponde un 14,2% de agua, según los resultados anteriores, frente a un 15,66%, tanto por ciento real que contiene el tartrato.

DETERMINACIONES REALIZADAS MEDIANTE LA TECNICA DE DESTILACION

Vamos a describir ahora las determinaciones de agua realizadas con algunos hidratos, mediante la técnica de destilación. Para no alargarnos demasiado, explicaremos con detalle la metódica empleada para uno de los hidratos, y para los demás daremos únicamente los resultados obtenidos y las variaciones del método general efectuadas en cada caso particular.

Sulfato de cobre pentahidrato.-

Operaciones previas.- En primer lugar se destiló una buena cantidad de etilcellosolve, según la técnica indicada anteriormente; el agua en el disolvente así purificado fue de 0,006%, véase el cromatograma de "nivel de cero", de la pág. 157.

Aparato empleado.- Para efectuar la destilación, de la mezcla del disolvente y el hidrato, utilizamos algunas piezas del equipo "Afora" (semimicro). Sin embargo tuvimos que hacernos fabricar a expreso unos baloncitos de 50 ml., con una tubuladura lateral, para poder adaptar un tapón de goma perforable, pág. 164. El aparato constaba de las piezas siguientes:

Matracito de 50 ml. con tubuladura lateral y tapón perforable de caucho.

Cabeza de destilación con termómetro.

Refrigerante Liebig de 12 cm de long. útil y 12 mm de diámetro.

Alargadera acodada

Balón colector con tubuladura lateral y tapón de caucho perforable.

En la figura de la pág. 164 puede verse el aparato completo, el cual creemos no necesita aclaración alguna.

Para la calefacción se empleó una manta eléctrica, con un "variac" para poder regular fácilmente la ebullición.

El secado del aparato se efectuó mediante corriente de nitrógeno con calefacción simultánea. El gas entraba mediante una aguja de inyección, que atravesaba el tapón de caucho del balón de destilación, y salía por otra aguja colocada en el baloncito colector.

Para permitir la expansión del aire, durante la operación de destilación y evitar simultáneamente la entrada de humedad atmosférica, conectamos a la aguja de salida del colector una bolsa de plástico previamente secada.

Preparación de la muestra.- La muestra, sulfato de cobre pentahidrato "Reactivo", de la casa "Probus", fue triturada y tamizada. Para las determinaciones a que nos referimos, tomamos la parte comprendida entre los tamices 60 y 80 D.I.N.

Determinación termogravimétrica.- Con la finalidad de lograr disponer de un dato de referencia para nuestros análisis, realizamos con la muestra una termogravimetría. Creímos más adecuado efectuar este tipo de análisis, ya que en el caso del  $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  el reactivo de Karl-Fischer presenta dificultades debido a la posible formación de yoduro cuproso y consiguiente desprendimiento de yodo(28)

Para la determinación termogravimétrica partimos de 499 mg, de la muestra antes preparada, y calentamos hasta  $190^{\circ}$ , temperatura a la cual, según Duval (29), es aún estable el monohidrato.

No hemos intentado, en el termograma, llegar al sulfato de cobre anhidro, porque lo único que pretendíamos obtener era un dato de referencia para nuestros análisis; y desde un punto de vista teórico es ya previsible que por destilación será imposible, con nuestro método, llegar al sulfato anhidro.

La pérdida de peso observada en la termogravimetría fue de 150 mg., lo que representa un 30,0%, valor que coincide bastante con la cantidad estequiométrica, del 28,85%, correspondiente a cuatro moléculas de agua.

Destilación del agua del sulfato de cobre pentahidrato.- En un recipiente adecuado pesamos exactamente 0,5480 gr. del sulfato de cobre, antes tamizado, e introducimos la sal en el baloncito de destilación.

Montado ya todo el aparato, con la cantidad pasada de hidrato, tomamos 20 ml. de etilcellosolve con una jeringa de inyecciones y los introducimos en el matraz de destilación. El disolvente había sido analizado previamente, dando un 0,006% de agua, y la jeringa había sido calibrada: 20 ml. corresponden a 18,05 gr. de etilcellosolve.

Se inició la destilación a unos  $100-103^{\circ}$  C., a la presión atmosférica de 759,5 mm de Hg., la ebullición no era muy regular, debido a que la sal se depositaba en el fondo del baloncito donde se for-

maban las burbujas. No obstante, se pudo regular la velocidad de destilación a unos 0,5 ml por minuto.

A medida que avanzaba la destilación, el hidrato perdía color y al final era casi completamente blanco.

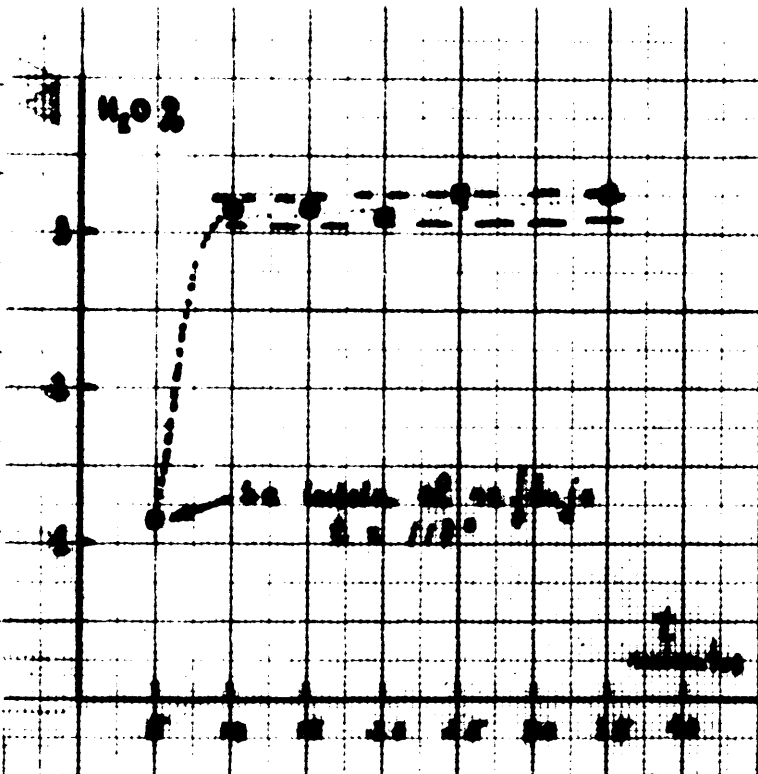
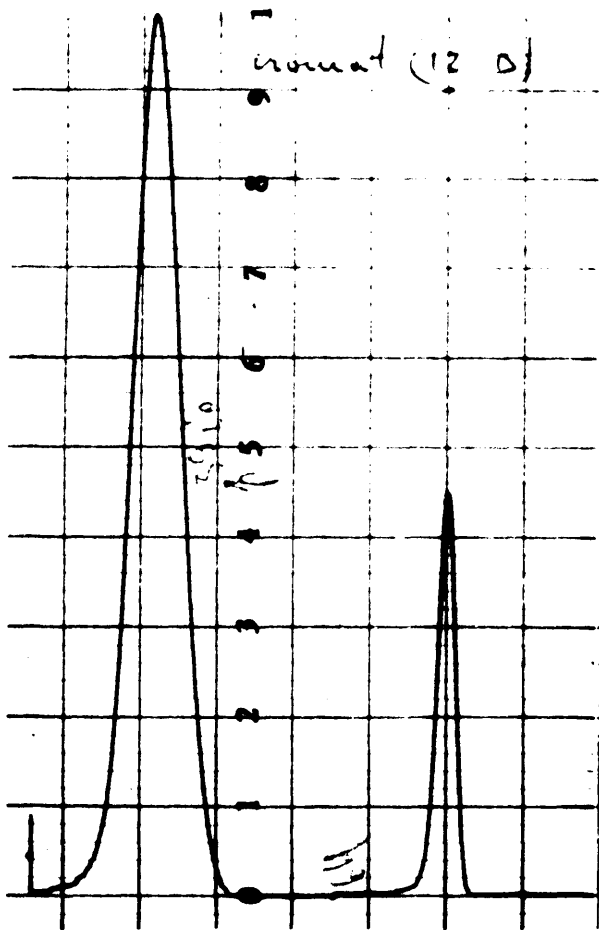
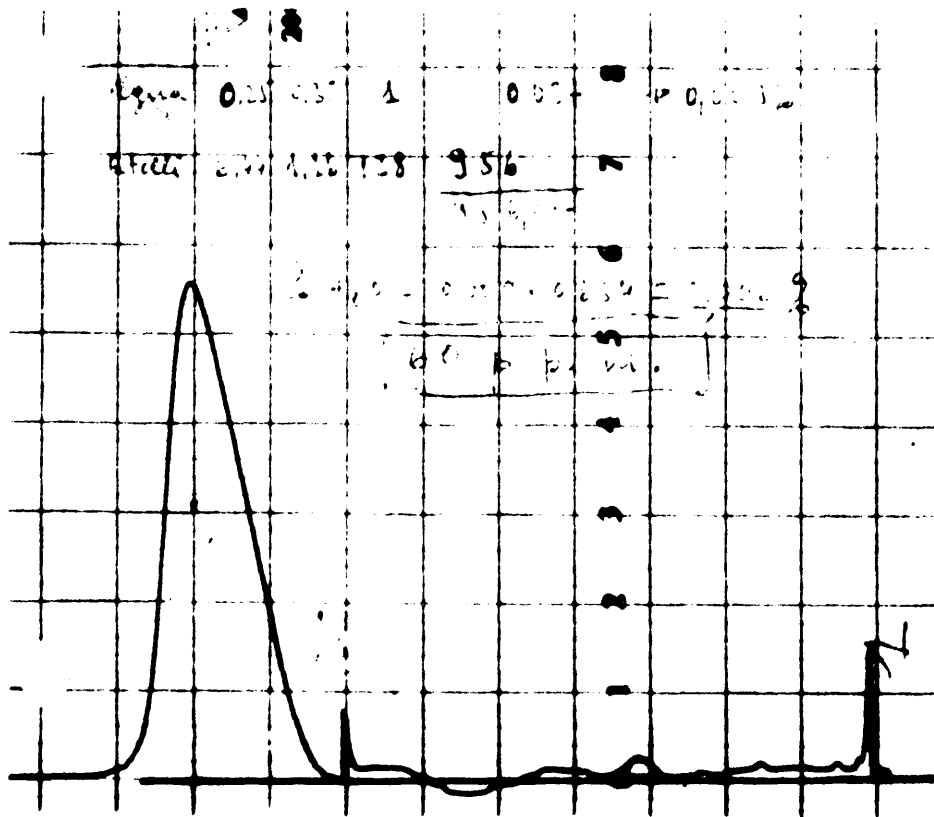
Interrumpimos la operación, cuando hubieron pasado unos 14 ml. de líquido.

Determinación del agua en el destilado.- En primer lugar hallamos el factor de calibración para el método cronométrico, tal como se indicó en las pág. 107. El valor del factor fue de 0,654.

El valor de este factor discrepa de los obtenidos antes al estudiar la metódica de determinación de agua en etilcellosolve. Esto es muy frecuente en cromatografía de gases; pues, aunque las condiciones de trabajo sean las mismas, la naturaleza de la columna cambia con el tiempo, y esto junto a otros factores nos ha obligado a efectuar calibraciones frecuentes.

Terminada la destilación, extraemos muestra del destilado con la jeringa cromatográfica, 7 ml, a través del tapón perforable.

Tomamos la muestra antes de pesar, para evitar la contaminación atmosférica; después corregimos la pesada añadiendo los miligramos correspondientes al número de extracciones realizadas. Este detalle es muy importante, ya que, al no efectuarlo así, obtuvimos resultados altos. Pues, al ser relativamente baja la proporción de agua en el destilado, la entrada de una pequeña cantidad de humedad produce errores importantes.



El peso de destilado fue de 12,157 gr. La corrección a realizar, debido a las dos muestras de 7 l extraídas para efectuar las dos cromatografías, consistirá en añadir al peso de destilado 14,0,96 mg., siendo 0,96 la densidad del etilglicol. Por tanto, el peso total de destilado será 12,170 gr.

Nótese que a pesar de haber medido estos 13 mg. con poca precisión, ( $\pm 1$  mg.), no pueden darnos error apreciable en el valor del peso de destilado, pues  $\pm 1$  ml. representa el 1/10000 del total.

Realizamos dos cromatogramas. En ambos obtuvimos el mismo resultado; a continuación damos los cálculos efectuados con el primero de ellos, representado en la pág. 157, fig. 40.

	<u>altura</u> <u>cm.</u>	<u>anchura</u> <u>seg.</u>	<u>factor</u>	<u>atenuación</u>	<u>áreas</u>	<u>% área</u>
agua	5,2	27,4	1,20	1	171,1	2,04
etilglicol	11,37	88,6	1,02	8	8220,2	

Seguidamente indicamos los cálculos realizados para obtener el agua de la muestra.

Cantidad de agua en el destilado:

$$2,04 \cdot 0,654 \cdot 12,170 / 100 = 0,1624 \text{ gr.}$$

Agua inicial en el disolvente:

$$18,5 \cdot 0,006 / 100 = 0,0011 \text{ gr.}$$

Agua correspondiente al hidrato:

$$0,1624 - 0,0011 = 0,161 \text{ gr.}$$

Tanto por ciento de agua en el sulfato de cobre analizado:

$$0,161 / 0,5480 \cdot 100 = \underline{29,4\%}$$

Este valor es ligeramente bajo, un 2%, respecto al obtenido por termogravimetría. Aunque es evidente que mediante este método determinamos únicamente cuatro de las cinco moléculas de agua del sulfato de cobre.

Este resultado era de esperar, considerando los datos de presión de vapor de las diversas formas hidratadas del sulfato de cobre, véanse las págs. 139 y 143. Efectivamente, vemos en aquellos gráficos, fig. 37, que la presión de vapor del sulfato de cobre monohidrato en equilibrio con el anhidro es a cien grados inferior a los 10 mm.Hg.

Otras determinaciones han dado resultados similares, que incluimos en la tabla general de la pag. 163.

#### Tartrato sódico dihidrato.-

Una metódica análoga a la anterior, pero empleando metilcellosolve, como disolvente y columna de Vigreux, la hemos aplicado al tartrato sódico dihidrato, patrón para la estandarización de las soluciones del reactivo de Karl Fischer. La muestra analizada, producto patrón de la casa Merck, contiene un 15,66% de agua.

Con esta sustancia hemos realizado tres determinaciones; los resultados están incluidos en la tabla general de la pag. 163. Obsérvese que se determinan las dos moléculas de agua.

La única diferencia, entre el método aplicado aquí y el empleado para el sulfato de cobre, estriba en que, al emplear metilglicol, hemos destilado casi hasta sequedad, el 90% del disolvente, y muy lentamente, a una velocidad de 0,25 ml/min. Esto era previsible teniendo en

cuenta los cálculos previos realizados en la pág. 146, basándonos en la teoría de la destilación.

Cloruro de bario dihidrato.-

También hemos aplicado dicho método al cloruro de bario dihidrato. El disolvente utilizado fue etilglicol, como en el caso del sulfato de cobre, y se prescindió de la columna de Vigreux. La muestra analizada dio previamente un 15,0% de agua mediante termogravimetría (30), siendo la cantidad estequiométrica de 14,72%.

En este caso, en las dos determinaciones el porcentaje obtenido corresponde a las dos moléculas de agua. Véanse los resultados en la pág. 163.

Sulfato de aluminio y potasio dodecahidrato.-

Al intentar determinar el agua de cristalización en el alumbre potásico, nos hemos encontrado con serias dificultades. En efecto, en todas las pruebas realizadas mediante el método de destilación hemos determinado únicamente entre nueve y diez moléculas de agua, o sea, valores alrededor de un 35%.

En este caso no pudimos emplear la termogravimetría, ya que según Duval, (33), se obtienen valores bajos. Por esta razón utilizamos el método de Karl-Fischer para tener una referencia para nuestros análisis; el resultado fue de 45,1% de agua, valor muy próximo al estequiométrico que es 45,5%.

Los valores bajos, obtenidos mediante destilación y posterior determinación cromatográfica del agua, están de acuerdo con las

previsiones de G. Nencetti y A. Pennacchi, (32). Según estos autores, al intentar aplicar la destilación azeotrópica a hidratos con bajo punto de fusión, pueden tener lugar reblandecimientos y fusiones incipientes, que disminuyendo la porosidad de la superficie del sólido, dificulten la salida del agua.

Nosotros hemos podido comprobar este fenómeno, pues al examinar el residuo, después de realizada la destilación con etilglicol, pudimos observar que éste tenía un aspecto vítreo formando aglomerados esféricos huecos. Además el alumbre potásico funde a  $92,5^{\circ}$  C. (33) Es por tanto lógico que en este caso no sea aplicable la extracción del agua por destilación.

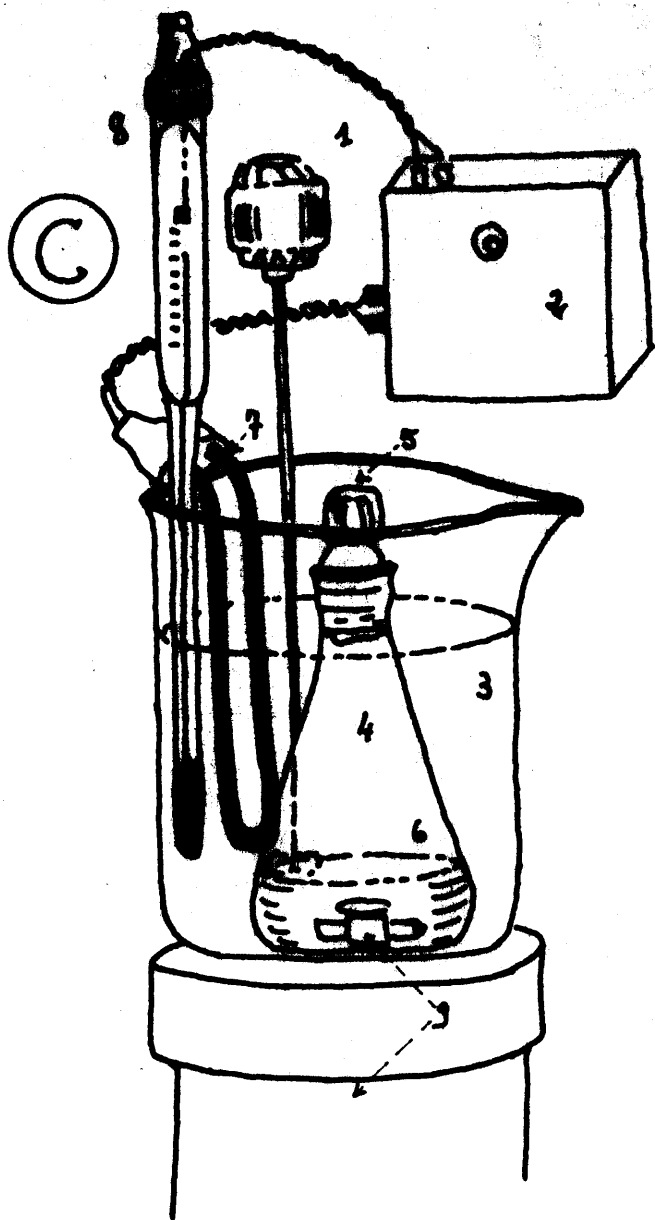
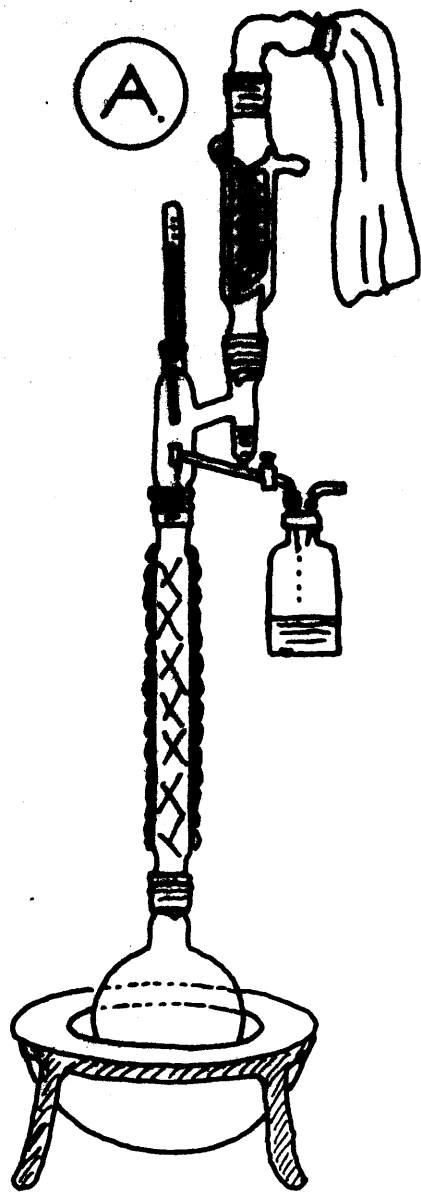
Para este caso concreto hemos puesto en marcha otro método de extracción, con agitación a temperatura controlada, que ha dado muy buenos resultados; a él dedicaremos la última parte de este Capítulo.

<u>Sustancia</u>	<u>disolvente empleado</u>	<u>Aparato</u>	<u>Resultado obtenido</u>	<u>Resultado otros mé- todos</u>	<u>Moles de agua</u>	<u>% de desti- lado</u>
199 mg. de H <sub>2</sub> O en 20 ml. disolv.	etilgli- col	con Vi- greux	170 mg	-----	-----	70 %
200 mg de H <sub>2</sub> O en 20 ml, disolv.	id	sin Vi- greux	195 mg	-----	-----	70 %
200 mg de H <sub>2</sub> O en 20 ml. disolv.	id	id	201 mg	-----	-----	87 %
201 mg. de H <sub>2</sub> O en 20 ml. disolv.	id	id	200 mg	-----	-----	85 %
SO <sub>4</sub> Cu 4 5H <sub>2</sub> O	etilgli- col	sin Vi- greux	28,45%	termogra- vimétrica 30,0%	4	60,8%
SO <sub>4</sub> Cu 4 5H <sub>2</sub> O	id	id	29,4 %	id	4	67,5%
SO <sub>4</sub> Cu 4 5H <sub>2</sub> O	id	id	32,1 %	id	4	70 %
Tartrato sódico di- hidrato	metilce- llosolve	con Vi- greux	15,80%	-----	2	90 %

<u>Sustancia</u>	<u>Disolvente empleado</u>	<u>Aparato</u>	<u>Resultado obtenido</u>	<u>Resultado otros me- todos.</u>	<u>Moles de agua</u>	<u>% de desti- lado</u>
Tartrato sódico di- hidrato	metilce- llosolve	con Vi- greux	15,58%	_____	2	91 %
Tartrato sódico di- hidrato	id	id	16,0 %	_____	2	88 %
Cloruro bárico di- hidrato	etilgli- col	sin Vi- greux	14,4 %	termogra- vimetría 15,0%	2	68 %
Cloruro bárico di- hidrato	etilgli- col	sin Vi- greux	15,2 %	id	2	71 %

- A Aparato utilizado para la destilación de metil y etilglicol
- B Aparato para la extracción por destilación del agua de hidratos
- C Aparato para extracción de agua a temperatura controlada

(B)



Determinaciones realizadas mediante la técnica de Extracción

Las dificultades con que tropezamos en la determinación de agua de cristalización en el alumbre potásico, nos hizo pensar en la posibilidad de separar esta agua por simple extracción, y posterior análisis del disolvente mediante Cromatografía de gases; eludiendo así la operación de destilación.

El método de extracción presenta, a priori en este caso, considerables ventajas sobre el de destilación.

- 1º) La operación de extracción es, en general, mucho más simple que la destilación.
- 2º) Es mucho más fácil garantizar la no entrada de humedad exterior.
- 3º) La operación se podrá realizar fácilmente a distintas temperaturas; siendo posible elegir la más adecuada.
- 4º) Posiblemente obtengamos con este método mayor precisión que mediante la destilación, pues en aquel caso era prácticamente imposible destilar siempre, con exactitud, la misma cantidad de disolvente. Lo cual podía influir en los resultados, debido a la pequeñísima cantidad de agua, algo distinto en cada operación, que quedaba en el residuo no destilado.

Sin embargo, el método de extracción presenta la dificultad de que no hay modo posible de desplazar convenientemente el equilibrio entre el hidrato y la solución; lo cual era posible, en principio, en el método de destilación, a través de la eliminación de agua. Por tanto, será fundamental en este caso tener en cuenta los datos

de presión de vapor, tanto del hidrato como del agua en el disolvente empleado. Con este método se ha utilizado siempre etilcellosolve,

#### Breve descripción de las técnicas empleadas.

Para la extracción de agua de hidratos hemos desarrollado dos técnicas distintas, en cuanto a detalles prácticos, pero con idéntico fundamento teórico.

La primera de ellas, la más sencilla, consistía en calentar a reflujo la mezcla del hidrato con el disolvente. El aparato comprendía un baloncito de 50 ml. con tubuladura lateral, provista de tapón de caucho perforable, y refrigerante de reflujo cerrado con una bolsa de plástico.

En el segundo sistema la extracción se realizaba a una temperatura dada, inferior a la de ebullición del disolvente. La estabilidad de la temperatura se garantizaba con un baño termostático. Mediante un agitador magnético se lograba un mezclado más perfecto en el interior del matraz, donde se realizaba la extracción.

Una descripción más detallada se da en los próximos párrafos al explicar las determinaciones de agua en el cloruro bórico y alumbre potásico.

#### Cloruro de bario dihidrato.-

En este caso hemos aplicado el método de extracción mediante

ebullición a reflujo de la mezcla de hidrato y disolvente. Como consecuencia debido a la poca cantidad de agua que contendrá el etilglicol, (inferior al 1%), podremos admitir que la temperatura de extracción será muy próxima a la de ebullición del etilglicol.

A la temperatura de ebullición del disolvente la presión de vapor del agua en equilibrio con el cloruro de bario monohidrato será de unos 350 mm Hg. (Véase el gráfico fig. 34). Por tanto la cantidad de agua que podemos extraer sin llegar al equilibrio será suficiente para poder realizar después un análisis. En efecto:

En el gráfico de la pág. 137 se puede apreciar, aunque allí no esté representada la recta de 135°, que con fracciones molares inferiores a 0,05 (1,03 en peso) la presión de vapor del agua en el disolvente debe ser bastante inferior a 300 mm Hg. Concretamente, de cumplirse la ley de Raoult, serían 118 mm Hg.

Una cantidad de  $\text{Cl}_2\text{Ba}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de unos 0,500 gr. nos dará 0,075 gr. de agua, que en los 19 gr. de etilglicol representa un 0,4% en peso. Cantidad muy inferior al 1% que nos garantizaba una presión de vapor de agua bastante inferior a la de equilibrio.

Después de estas consideraciones previas, vamos a describir las operaciones realizadas en el laboratorio.

Se toman 0,5539 del cloruro de bario, (analizado según indicamos en el capítulo anterior), y los colocamos en un baloncito de 50 ml, con tubuladura y tapón de goma perforable. Seguidamente conectamos

este balón a un refrigerante de reflujo, cuyo extremo superior estaba cerrado con una bolsa de plástico. Todo el aparato había sido secado cuidadosamente. Mediante una jeringa de inyecciones calibrada, introducimos, a través del tapón de caucho, 20 ml., (exactamente 19,60 gr.), de etilcellosolve. El disolvente había sido analizado previamente y contenía un 0,04% de agua.

Comenzamos el calentamiento y a los cinco minutos se inició el reflujo; procuramos que éste fuera suficientemente intenso para que la misma ebullición mantuviera una buena agitación en el interior del balón.

Pasados 25 minutos, interrumpimos la calefacción y, a través del tapón de caucho, tomamos la muestra para realizar el cromatograma.

El resultado del análisis, teniendo en cuenta el agua inicial en el disolvente, fue de 0,0803 gr. de agua correspondientes a la muestra. Lo cual representa un 14,5% de agua en el cloruro de bario analizado; este valor coincide con el obtenido mediante la técnica de destilación, descrita anteriormente.

Los resultados obtenidos en otros análisis, así como los datos de referencia obtenidos por otros métodos y los valores estequiométricos, están incluidos en la tabla de la pág.176.

#### Sulfato de aluminio y potasio dodecahidrato.-

En este caso, dada la experiencia adquirida en los ensayos me-

diante destilación, no nos pareció indicado realizar la extracción mediante reflujo con etilglicol. El problema práctico que se nos planteaba comprendía las partes siguientes:

a) Poder extraer el agua a una temperatura adecuada y constante. Este aspecto pudo solucionarse mediante un buen termostato.

b) Comunicar una buena agitación a la mezcla del hidrato con el disolvente para favorecer la transferencia de agua entre las dos fases: sólida (hidrato) y líquida (disolvente). Esto se resolvió mediante un agitador magnético.

c) Garantizar la no entrada de humedad exterior. Para ello el matraz que contenía la muestra estaba cerrado mediante un tapón de caucho perforable.

En primer lugar construimos un termostato electrónico a transistores, capaz de mantener cualquier temperatura entre  $50^{\circ}$  y  $130^{\circ}\text{C}$ , con fluctuaciones inferiores a  $0,5^{\circ}$ .

La fig. C de la pág. 164 es un esquema del aparato construido para estas determinaciones, en el cual los números indican las siguientes partes del mismo:

- 1) agitador para el baño termostático
- 2) circuito electrónico del termostato
- 3) baño termostático de glicerina
- 4) matraz Erlenmeyer de 50 ml donde tiene lugar la extracción
- 5) tapón de goma perforable del recipiente de extracción
- 6) muestra de hidrato junto con el disolvente

- 7) calefactor eléctrico sumergible de 225 w
- 8) termómetro de contacto, regulable entre 40 y 150°C
- 9) agitador magnético para el interior del matraz de extracción

En el baño termostático había un termómetro, además del de contacto, para poder leer más correctamente la temperatura de trabajo.

Experiencias realizadas.-

Solucionadas algunas dificultades de tipo práctico, especialmente en la construcción del termostato, pudimos realizar diversas determinaciones extrayendo el agua del alumbre potásico a distintas temperaturas.

Las operaciones a realizar eran las siguientes:

Ajustar la temperatura del termostato al valor deseado.

Pesar la cantidad adecuada de hidrato, introducirla en el matraz de extracción con el husillo agitador, tapar y volver a pesar el frasco con su contenido.

Determinar el agua en el etilcellosolve, a emplear en la extracción, para obtener el cromatograma de nivel de cero.

Introducir el Erlenmeyer dentro del baño termostático, con una aguja de inyecciones atravesando el tapón de goma, para permitir la expansión del aire.

Colocar correctamente el matraz en el interior del baño, iniciar la agitación en el interior del matraz y sacar la aguja que atraviesa el tapón de caucho.

Pasado el tiempo adecuado, se saca el Erlenmeyer del baño, y con una jeringa cromatográfica se extrae la muestra, inclinando suavemente el matraz para que la mayor parte de sólido quede en el fondo.

Con la muestra extraída del matraz proceder al análisis cromatográfico.

La cantidad de alumbre potásico, del cual hemos partido, ha sido siempre de unos 0,3 gr.; con lo cual se obtenían en el disolvente concentraciones de agua próximas al  $1/3$ , o sea, una fracción molar cercana a 0,05. Si tenemos presente que la presión de vapor del agua en equilibrio con la forma menos hidratada del alumbre es de 115 mm Hg., comprenderemos que no existe peligro de llegar al equilibrio, admitiendo que la temperatura de extracción sea de  $98^{\circ}$ .

Influencia de la temperatura en la cantidad de agua extraída en el alumbre potásico dodecahidrato.- Realizamos las extracciones de agua, a distintas temperaturas, siguiendo el método antes indicado. En todas las experiencias el tiempo fue el mismo, 55 min.; tanto la cantidad de muestra como de disolvente fueron prácticamente iguales en todas las determinaciones. Y sin embargo los valores hallados aumentan desde  $68^{\circ}$  hasta  $86^{\circ}$ , hallándose a esta temperatura el valor correspondiente a las doce moléculas de agua, que coincide con el obtenido mediante valoración con el reactivo de Karl-Fischer.

Los resultados obtenidos en las diversas experiencias, realizadas a distintas temperaturas, los incluimos en la tabla de la pág.

174, también los hemos representado en el gráfico de la pág. 176, fig. 41.

Puede observarse en el gráfico que los valores obtenidos a temperaturas superiores a  $86^{\circ}$  son nuevamente bajos y todo parece indicar que disminuyen al aumentar la temperatura. Esta anomalía desaparece si se inicia una intensa agitación en el instante de introducir el Erlenmeyer en el baño termostático. Lo cual se realizó en la determinación efectuada a  $100^{\circ}$ .

Es fácil explicar este hecho si tenemos en cuenta que el punto de fusión del alumbre potásico dodecahidrato es de  $92,5^{\circ}\text{C}$ , (33). En efecto, la temperatura de  $88^{\circ}$  es ya muy cercana al punto de fusión, y, por tanto, es muy posible que tenga lugar un reblandecimiento, o fusión incipiente, formando pequeños aglomerados, que disminuyen la porosidad de la fase sólida y dificultan notablemente el fenómeno de transporte de agua del hidrato al disolvente.

Ya G. Nencetti y A. Penachi, (32), observaron fenómenos análogos al estudiar la posibilidad de deshidratación de hidratos mediante destilación azeotrópica. Según ellos una buena agitación y una temperatura inferior, alejándose del p.f. del hidrato, favorecerá la total extracción de las moléculas de agua.

Por nuestra parte hemos querido observar el efecto exclusivo de una intensa agitación. Efectivamente en la determinación realizada a  $100^{\circ}$  se dio al agitador magnético el máximo de velocidad en el mismo instante de introducir la muestra en el baño termostático;

el resultado 46,0% no se aleja considerablemente del obtenido a 86°, el cual coincide con el de Karl-Fischer.

Los valores hallados a temperaturas inferiores a 86° se comprenden fácilmente mediante la operación realizada a 69°; el tiempo de extracción ha sido mayor, 80 min., con lo cual obtenemos un resultado bastante más alto que el correspondiente a una temperatura casi idéntica, 68°, con una extracción de 50 min. La conclusión es inmediata, por debajo de 86° los 50 min. de extracción son insuficientes para obtener la totalidad de agua del hidrato en el disolvente.

Después de estas experiencias hemos optado por las siguientes condiciones de trabajo para la extracción y determinación del agua de cristalización del alumbre potásico:

cantidad de muestra unos 0,3 gr.

cantidad de disolvente 20 ml. pesados con exactitud

temperatura de extracción 86°

tiempo de extracción 60 min.

Los resultados obtenidos se incluyen también en la tabla general de la pág. 176.

Determinación de agua en alumore uodecahidrato a distintas temperaturas.

Tiempo de extracción : 50 minutos

<u>Temperatura de extracción</u> ° C.	<u>Agua hallada</u>	
	<u>% en peso</u>	<u>moles determi- nados.</u>
68	41,1	10,8
69	45,5 (1)	11,75 (1)
74	42,2	11,1
78,5	43,5	11,5
82,5	44,4	11,7
86	45,5	12,0
86	45,2	11,9
88	44,3	11,6
91	43,1	11,35
100	46,0	12,15

(1) para esta determinación el tiempo fue de 80 minutos.

Sulfato de cobre pentahidrato.-

El mismo procedimiento utilizado para el alumbre ha sido aplicado al sulfato de cobre pentahidrato. La temperatura de extracción ha sido la misma que en el caso anterior, 86°. Sin embargo, aquí no hay inconveniente en emplear temperaturas superiores ya que el punto de fusión del  $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  es elevado.

Naturalmente las cantidades de hidrato y disolvente serán distintas, para no salirnos del margen adecuado de concentraciones de agua en el disolvente.

Hidrato unos 0,4 gr.

Disolvente 20 ml, exactamente pesados.

Como era de esperar, teniendo en cuenta los gráficos de presión de vapor de hidratos de la pág. 135, (fig. 34), en este caso logramos extraer únicamente las cuatro moléculas de agua. Según Duval (29) estas cuatro moléculas de agua se pierden, mediante termogravimetría, entre 67 y 153°C.

Los resultados obtenidos en las determinaciones realizadas están expuestos en la tabla de la página siguiente.

Determinación de agua en hidratos mediante  
extracción a temperatura controlada

<u>Sustancia</u>	<u>Tipo de extracc.</u>	<u>Temperatura de extracc.</u>	<u>Resultados obtenidos</u>	<u>Moles de H<sub>2</sub>O det.</u>	<u>% de H<sub>2</sub>O estequiom.</u>	<u>Resultados otros métodos</u>
Cloruro bórico dihidrato	Reflujo	de 130° a 133°C	14,4%	2	14,75	15,0 termograv.
Cloruro bórico dihidrato	Reflujo	de 130° a 133°C	14,4%	2	14,75	15,0 termograv.
(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ALK	Temperatura controlada agitación	86°	45,5%	12	45,5	45,5 Karl-Fischer
(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ALK 12H <sub>2</sub> O	Temperatura controlada agitación	86°	45,2%	12	45,5	45,5 Karl-Fischer
(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cu 5H <sub>2</sub> O	Temperatura controlada agitación	86°	28,05	4	28,8 (4H <sub>2</sub> O)	30,0 termograv.
SO <sub>4</sub> Cu 5H <sub>2</sub> O	Temperatura controlada agitación	86°	28,2	4	28,8 (4H <sub>2</sub> O)	30,0 termograv.

C O N C L U S I O N E S

- 1ª) Después de ordenar esquemáticamente y estudiar todos los métodos curométricos, localizados en la literatura a nuestro alcance, hemos podido comprobar que la Cromatografía de gas-líquido ha sido poco aplicada en este campo de la Química Analítica.
- Hemos observado que la mayoría de los autores, que emplean la cromatografía de gases para determinaciones de pequeñas cantidades de agua, procuran eludir por sistema la cromatografía directa del agua. Sin embargo nosotros, junto con R. Aubeau, L. Ehampeix y J. Reiss, creemos, -y se razona en la presente tesis-, que la cromatografía directa de la muestra, sin ningún tipo de manipulaciones, con detección catarométrica, ofrece grandes ventajas de tipo práctico, junto con una buena sensibilidad.
- 2ª) Demostramos que la cromatografía gas-líquido es susceptible de dar resultados más precisos. Por ello, junto con una breve introducción a esta técnica analítica, profundizamos en los diversos métodos para realizar el análisis cuantitativo.
- 3ª) Después de numerosas experiencias previas con las columnas a nuestro alcance, consideramos como idónea y proponemos para determinación de agua, la de poliglicol (carbowax 1500) con soporte teflón.
- 4ª) Un estudio experimental de la deformación de los picos de

agua en función de la temperatura y de las diversas cantidades de la misma nos permite indicar que la formación de puentes de hidrógeno con la fase estacionaria puede ser el motivo de tal asimetría.

5ª) Después de puesto a punto el método que proponemos de las "tres anchuras seleccionadas", la asimetría de los picos de agua ya no es un inconveniente importante para la determinación de esta substancia, incluso cuando se deban inyectar cantidades notables.

6ª) Se comprueba experimentalmente el método de las tres anchuras antes mencionado, ideado por nosotros y ya aplicado en un trabajo previo (14).

El método permite medir correctamente las áreas de picos, ya sean simétricos o asimétricos.

7ª) Hemos desarrollado en segundo método, para picos simétricos, el cual, con utillaje muy sencillo, permite obtener áreas de picos con precisión muy superior a los métodos clásicos de triangulación. Lo denominamos método "cronométrico", y con él obtenemos áreas de picos con una desviación típica relativa al valor medio de 0,5%.

8ª) Se pone a punto una metódica para determinar pequeñas cantidades de agua en algunos disolventes orgánicos:

En etanol, con un límite de sensibilidad de 100 p.p.m.

En metilglicol " " 25 p.p.m.

En etilglicol " " 20 p.p.m.

La precisión en los resultados depende del método empleado para la determinación de las áreas. Si se aplica el método cronométrico, la desviación típica, relativa al valor medio, es del orden del 0,7%.

- 9<sup>a</sup>) Se extiende la aplicación de la cromatografía de gases a la acuometría de muestras sólidas. Para ello hemos esbozado dos técnicas para la separación previa del agua de cristalización de hidratos, mediante un disolvente adecuado; la destilación y la extracción a temperatura controlada. Posteriormente se determina el agua en el disolvente mediante cromatografía en fase vapor.
- 10<sup>a</sup>) Empleando las técnicas antes indicadas, hemos logrado determinar la totalidad de moléculas de agua de cristalización para los siguientes hidratos: Tartrato sódico dihidrato y Cloruro bórico dihidrato. En el sulfato de cobre hemos logrado determinar exclusivamente cuatro de las cinco moléculas de agua, y razonamos el motivo de este resultado.
- 11<sup>a</sup>) Mediante la técnica de extracción, a una temperatura de 86°C, y posterior análisis del disolvente por cromatografía de gases, es posible determinar la totalidad del agua de cristalización en el alumbre potásico, cuando, mediante termogravimetría, no se observa la pérdida total de agua, según Duval, hasta los 336°.

B I B L I O G R A F I A

- (1) Mitchell y Smith; "Aquametry"; Interscience; Nueva York, 1948;  
págs. 39 y 103.
- (2) Mitchell (en Kolthoff y Elving); "Treatise on Analytical Chemistry"; II parte, vol. 1; Interscience; Nueva York, 1961; págs. 82,96,101,126.
- (3) L. Meites; "Handbook of Analytical Chemistry"; Mc. Graw Hill;  
1964; págs. 12-45.
- (4) H. S. Knight y F. T. Weiss; "Anal. Chem"; 34,749, (1962)
- (5) M. Hager y C. Baker; "Proc. Mont. Acad. Sci."; 3-4,22,(1963)  
Analytic. Abstr.; sept. 1964; 3710
- (6) Berezkin, A. E. Mysak y L. S. Polak; "Neftokhimiya"; 4,156, (1964) C. A.  
60: 498 f (1964)
- (7) V. G. Berezkin; "Kim. i Teknol Topliv i Masel"; 9,67, (1964)  
C. A. 61: 2484 h (1964)
- (8) R. Aubeau, L. Champeix y J. Reiss; "Journal of Chromatography";  
16,7, (1964)
- (9) A. I. M. Keulemans; "Gas-Chromatography"; Reinhold Publish., Corp.;  
Nueva York 1957; pág. 2
- (10) Id Id Id Id Id pág. 9
- (11) M. Cassiot Matas y L. Condal Bosch; "Afinidad"; 20,397,(1963)
- (12) L. Condal Bosch; "Afinidad"; 20, 219,(1963); "Jour. Chem. Ed.";  
41,A 235, (1964).
- (13) H. Furnell; "Gas Chromatography"; John Wiley & Sons; Nueva York-Londres; 1962; pág. 9 y siguientes.

- (14) L. Condal Bosch y M. Cassiot Matas; "Afinidad"; 21,580, (1964)
- (15) J. Tranchant; "Manuel de Chromatografie en Phase Gaseuse"; Masson & Cia.; París 1964; pág. 52
- (16) Samuel Glastone; "Tratado de Química Física"; Aguilar; Madrid 1956; págs. 646-658
- (17) "Cellosolve and Carbitol solvents"; Union Carbide Chemicals Company
- (18) R. Keiser; "Chromatografie in der Gasphase"; Tomo 4<sup>a</sup>; Mannheim; 1965; pág. 121
- (19) Lebbe (en Tranchant cita (15) ) pág. 186
- (20) P. Ferrer Pl y L. Condal Bosch; "Afinidad"; 32,280, (1960)
- (21) Roberston G. R.; "Ind. Eng. Chem. Anal. Ed."; 15,451, (1943)
- (22) Doerffel; "Z. Anal. Chem."; 185,35, (1962)
- (23) W. R. Fetzer; "Anal. Chem."; 23,1062, (1951)
- (24) "International Critical Tables"; VII; págs., 263, 305, 299.
- (25) E. M. Baker, R. E. Chaddock, R.A. Lindsay y R. C. Werner; "Ind. Eng. Chem."; 31,1260, (1939)
- (26) R.J. Hengstebeck; "Destilación"; Compañía Editorial Continental; México; 1964; pág. 371
- (27) Robinson y Gilliland; "Elements of Distillation"; Chemical Engineering Series; Mc. Graw Hill; Nueva York; 1950; pág. 110
- (28) Mitchell Jr. I.; "Anal. Chem."; 23, 1069, (1951)
- (29) Duval; "Anal. Chim. Acta."; 16,223, (1957)

- (30) Duval; "Anal. Chim. Acta."; 13, 36, (1955)
- (31) Duval; "Anal. Chim. Acta."; 13, 429, (1955)
- (32) G. Nencetti y A. Penacchi; "Chim. Ind. (Milan)"; 46, 518, (1964)
- (33) Charles D. Hodgman; "Handbook of Chemistry and Physics"; The  
Chemical Rubber Co.; Ohio; 1964; págs. A-107  
y B-204