



VII

SEMINARIO

IIE-IMP-ININ

SOBRE  
ESPECIALIDADES  
TECNOLOGICAS

MX-5000-47

MX-5000-47

MEMORIAS

Instituto Mexicano del Petróleo

MEXICO, D.F. 7 DE SEPTIEMBRE DE 1994

# **VII SEMINARIO IIE-IMP-ININ**

**SOBRE ESPECIALIDADES TECNOLOGICAS**

**MEXICO D.F. A 7 DE SEPTIEMBRE DE 1994**

**INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO**

# **VII SEMINARIO IIE-IMP-ININ**

**SOBRE  
ESPECIALIDADES  
TECNOLOGICAS**

**MEXICO D.F. A 7 DE SEPTIEMBRE DE 1994**

**INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO**

**MESA 8.**

**QUIMICA ANALITICA**

**Moderador: Quim. Francisco Abascal Garrido (I.N.I.N.)**  
**Relatores: Quim. Emma García Figueroa (I.M.P.)**  
**Dra. Georgina Izquierdo (I.I.E.)**

# CONTENIDO

## INTRODUCCION.

## TRABAJOS IIE.

- ✓ \* MODELO QUI MICO PARA PREDECIR LA SOLUBILIDAD DEL CO<sub>2</sub> EN EL SISTEMA CO<sub>2</sub>-Na-K-Cl-CaCO<sub>3</sub> A 25° C - 50° C.
- ✓ \* DIFERENTES FUENTES DE EXCITACION PARA LA DETERMINACION DE ELEMENTOS TRAZA EN ROCAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X.
- ✓ \* ANALISIS ISOTOPICO DE CARBONO DE ESPECIES CARBONICAS EN SOLUCION

## TRABAJOS IMP.

- ✓ \* DETERMINACION DE BENCENO, TOLUENO Y XILENOS EN GASES PROCEDENTES DEL SUBSUELO POR CROMATOGRAFIA DE GASES.
- ✓ \* ALCANCES DE LA MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y EL SISTEMA DISPERSIVO DE ENERGIA EN LA IDENTIFICACION DE ASBESTOS.

## TRABAJOS ININ.

- ✓ \* DETERMINACION CUANTITATIVA DE Cd, Mo, Ni, Pb, Sn, W Y Zn EN ESTEARATO DE ZINC POR LA TECNICA DE ESPECTROMETRIA DE EMISION POR PLASMA CON ACOPLAMIENTO INDUCTIVO. 1-9
- ✓ \* ESTUDIO MULTIELEMENTAL EN ARENA DE RUTILO EMPLEANDO LA TECNICA NO DESTRUCTIVA DE ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA. 10-11
- ✓ \* EVALUACION DEL METODO PARA LA DETERMINACION DE IMPUREZAS EN PRODUCTOS DE URANIO POR LA TECNICA DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.. 16-22

## CONCLUSIONES.

# **INTRODUCCION**

**Con el propósito de continuar con el intercambio de experiencias e impulsar el desarrollo de especialidades comunes entre el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), se celebró el " VII Seminario IIE-IMP-ININ Sobre Especialidades Tecnológicas ", el 7 de septiembre de 1994, en las instalaciones del IMP en Eje Central Lazaro Cardenas México D.F. Se contó con la asistencia de 163 investigadores de las tres instituciones, así como representantes de entidades invitadas.**

**El objetivo del Seminario fue relacionar a los investigadores de una misma especialidad, con la idea de que los especialistas intercambien experiencias y establezcan vías de cooperación. Para ello, el evento se organizó en 11 mesas de trabajo, correspondientes a 11 especialidades tecnológicas, en las que se presentaron 111 ponencias, de las cuales 43 correspondieron al IIE; 42 al IMP; 22 al ININ y 4 a entidades invitadas.**

**Durante el seminario, las 11 mesas sesionaron simultáneamente, se discutieron las ponencias que analizaron el desarrollo de las técnicas y metodologías utilizadas en cada una de las especialidades tecnológicas de interés para las tres instituciones. Asimismo, se discutieron posibles acciones futuras de cooperación interinstitucional con el propósito de impulsar el desarrollo de la especialidad.**

**En la sesión plenaria respectiva se expusieron ante los directivos de las tres instituciones, las conclusiones a las que llegaron los especialistas en cada una de las mesas de trabajo.**

# **TRABAJOS "IIE"**

**Mesa No. 8      QUIMICA ANALITICA**

**Institución:    IIE**

**Ponente:        SUSANA SILVA MARTINEZ**

**Curriculum:    Licenciatura en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Zacatepec. Maestría en Ciencias Químicas (Química Analítica). Universidad Nacional Autónoma de México. Desde 1984 trabaja como investigadora en el Departamento de Sistemas de Combustión del Instituto de Investigaciones Eléctricas. Ha colaborado en proyectos relacionados con la química del agua (control químico y calidad del agua) de las Centrales Termoeléctricas de la Comisión Federal de Electricidad.**

**Ponencia:       + MODELO QUIMICO PARA PREDECIR LA SOLUBILIDAD DEL CO<sub>2</sub> EN EL SISTEMA: CO<sub>2</sub>-Na-K-Cl-CaCO<sub>3</sub> A 25-50°C.**

**Resumen:        Se desarrolló un programa de cómputo que permite predecir la solubilidad del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y del carbonato de calcio en soluciones acuosas de electrólitos puros y mezclados a diferentes temperaturas (25-50 °C) y a fuerzas iónicas en el intervalo de 0-6 mol/kg H<sub>2</sub>O. El programa se basa en el enfoque semiempírico de la teoría de Pitzer, la cual considera la formación de dobletes y tripletes de los iones presentes en la solución acuosa. Los resultados teóricos de la solubilidad del CO<sub>2</sub> y del carbonato de calcio se compararon con datos experimentales reportados en la literatura encontrándose, en ambos casos, errores menores de ± 5%. Este programa puede ser aplicado a procesos industriales, por ejemplo, para simular solubilidades en Sistemas de Enfriamiento.**

**VII SEMINARIO DEL IMP - ININ - IIE  
7 DE SEPTIEMBRE DE 1994**

**Mesa No. 8 :** QUIMICA ANALITICA

**Institución:** INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRICAS

**Ponente:** SUSANA SILVA MARTINEZ

**Autores:** SUSANA SILVA MTZ. Y ALBERTO ALVAREZ G.

**Ponencia:** MODELO QUIMICO PARA PREDECIR LA SOLUBILIDAD DEL CO<sub>2</sub> EN EL SISTEMA: CO<sub>2</sub>-Na-K-Cl-CaCO<sub>3</sub>, A 25-50°C.

**INTRODUCCION.**

El sistema del ácido carbónico (  $H_2CO_3^*(CO_2, H_2O + H_2CO_3)$  ,  $HCO_3^-$  ,  $CO_3^{2-}$  ) desempeña un papel muy importante en la regulación de la química de aguas naturales y en la interacción del agua con los minerales en el medio ambiente. En el agua de los sistemas de enfriamiento ocurren varios fenómenos químicos que complican su operación, tales como: el impacto del bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) de la atmósfera en la composición química del agua de enfriamiento y ésta a su vez en el desarrollo de potenciales de incrustación y corrosión (el sistema del ácido carbónico). En general, el primero se favorece a pH alto (pH > 8) mientras que el segundo a pH bajo (pH < 6). El bióxido de carbono presente en el agua altera la alcalinidad y el desarrollo de reacciones biológicas además de ser volátil. La predicción del pH es difícil debido a que éste depende de la concentración del CO<sub>2</sub> de la atmósfera y su solubilidad en el agua de enfriamiento.

El promedio de las concentraciones de bióxido de carbono en la atmósfera es alrededor de 320 ppm, pero varía con el tiempo, el lugar y las estaciones del año. Las variaciones naturales ocurren debido a la fotosíntesis, la cual fija al bióxido de carbono, y a la respiración, la cual libera al bióxido de carbono. Generalmente la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera es baja durante el día y alta en la noche. Similarmente ésta disminuye durante el verano y aumenta durante el invierno. Los procesos industriales, tales como: calderas, calentadores, hornos, etc., incrementan la concentración de bióxido de carbono en el aire. En áreas urbanas, la gran variedad de pequeños orígenes de combustión (autos, calentadores residenciales, etc.) pueden originar el incremento en la concentración de bióxido de carbono en una área amplia, cuyo efecto sería más notable en invierno. Incrementos en la concentración del bióxido de carbono mayores que 320 ppm son comunes mientras que concentraciones menores que 300 ppm son raros[1].

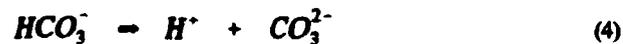
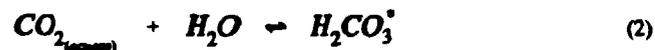
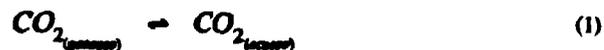
Para predecir la solubilidad del bióxido de carbono y su efecto en la disolución/precipitación del carbonato de calcio en sistemas acuosos (sistemas de enfriamiento), es necesario conocer el coeficiente de actividad del CO<sub>2</sub> en el intervalo de temperaturas de 15 < Temp. °C < 40 y considerar la concentración (Fuerza iónica > 0.2 mol/Kg H<sub>2</sub>O) y composición química (presencia y naturaleza de los iones: cationes y aniones) de los mismos.

## OBJETIVO.

Pedecir la curva de solubilidad del bióxido de carbono y su efecto en la solubilidad del carbonato de calcio en soluciones acuosas de electrólitos en función de la composición química y de la temperatura, aplicable a los sistemas de enfriamiento.

## EFECTO DEL BIÓXIDO DE CARBONO SOBRE EL PH Y LA DEPOSITACIÓN DEL CARBONATO DE CALCIO EN EL AGUA DE ENFRIAMIENTO.

El bióxido de carbono al disolverse en el agua toma diversas formas. El  $\text{CO}_2$  disuelto, el cual se encuentra en forma hidratada ( $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ), puede reaccionar con el agua para formar ácido carbónico y generalmente se escribe como  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  [2]. La cantidad de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  es pequeña comparada con el  $\text{CO}_2$  acuoso. El  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ) puede disociarse para formar el ion bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ , y el ion hidrógeno,  $\text{H}^+$  el cual le confiere características ácidas al sistema. Estas reacciones se pueden escribir como:



donde  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  representa al  $\text{CO}_2$  acuoso y al ácido carbónico. Las constantes de equilibrio ( $K_1$  y  $K_2$ ) de las reacciones (3) y (4) se definirán como sigue:

$$K_1 = \frac{a_{(\text{H}^+)} a_{(\text{HCO}_3^-)}}{a_{(\text{H}_2\text{CO}_3^*)}} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{a_{(\text{H}^+)} a_{(\text{CO}_3^{2-})}}{a_{(\text{HCO}_3^-)}} \quad (6)$$

donde  $a_{(i)}$  denota actividades de los iones.

El ion bicarbonato puede, a su vez, ionizarse y formar al ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , el cual participa en el equilibrio de solubilidad del  $\text{CaCO}_3$ . Un ácido o una base podría adicionarse al sistema los cuales afectarían a las reacciones de equilibrio desde la disociación del  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  hasta la precipitación del  $\text{CaCO}_3$ .

El agua en contacto prolongado con el aire tiende hacia el equilibrio con la

concentración del CO<sub>2</sub> y el pH. La concentración al equilibrio del CO<sub>2</sub> se determina con la Ley de Henry:

$$H_2CO_3^* = K_H(P_{CO_2}) \quad (7)$$

donde  $P_{CO_2}$  representa la presión parcial del CO<sub>2</sub> y  $K_H$  es la constante de Henry a una temperatura dada.

De acuerdo con la ecuación (1), la constante de equilibrio de Henry se expresa como sigue:

$$K_H = \frac{a_{(CO_2)_{(acuoso)}}}{a_{(CO_2)_{(gaseoso)}}} \quad (8)$$

$$K_H = \frac{m_{CO_2} \gamma_{CO_2}}{P_{CO_2} \gamma_{CO_2}} \quad (9)$$

donde  $m_{CO_2}$ ,  $\gamma_{CO_2}$  y  $\gamma_{CO_2}$  denotan la molalidad, el coeficiente de actividad y el coeficiente de fugacidad del CO<sub>2</sub> respectivamente.

### COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DEL CO<sub>2</sub>.

Para determinar el coeficiente de actividad del bióxido de carbono se empleó la ecuación de Pitzer[3] para las especies neutras:

$$\ln(\gamma_{CO_2}) = \sum_c 2m_c \lambda_{CO_2c} + \sum_a 2m_a \lambda_{CO_2a} + \sum_c \sum_a m_c m_a \zeta_{CO_2ca} \quad (10)$$

los parámetros de Pitzer para  $CO_2$  con los cationes y aniones ( $\lambda_{CO_2c}$ ,  $\lambda_{CO_2a}$ ,  $\zeta_{CO_2ca}$ ) fueron determinados estadísticamente por varios autores[3,4] a partir de valores experimentales.

La predicción de los coeficientes de actividad del CO<sub>2</sub> en soluciones acuosas se hizo mediante un programa de cómputo el cual se desarrollo de la siguiente forma:

1). Se consideraron los iones que mayoritariamente se encuentran presentes en el agua del sistema de enfriamiento (iones: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, pH, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

2). Se formó el banco de datos con los parámetros (interacciones-iónicas) de Pitzer[3] para las interacciones:  $\lambda_{CO_2c}$ ,  $\lambda_{CO_2a}$ ,  $\zeta_{CO_2ca}$  en el intervalo de temperaturas de 0-90°C.

3). Se desarrolló el algoritmo de cómputo (llamado CO2GAMFT.PAS) para calcular el  $\gamma_{CO_2(aq)}$  a 25°C empleando las ecuaciones presentadas.

### CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD DEL CO<sub>2</sub>.

La solubilidad del bióxido de carbono se determinó a partir de la ecuación (9) la cual se transforma en (11) al despejar  $m_{CO_2(aq)}$ :

$$m_{CO_2(aq)} = \left( \frac{K_H}{\gamma_{CO_2(aq)}} \right) P_{CO_2} \quad (11)$$

esta ecuación se integró al programa CO2GAMFT.PAS y es válida para presiones menores que una atmósfera. Se desarrolló una nueva versión del programa CO2GAMFT.PAS el cual reporta el cálculo tanto del  $\gamma_{CO_2(aq)}$  como de la  $m_{CO_2(aq)}$  (programa llamado:

SolGCO2.PAS) en el intervalo de temperatura de 0 a 90°C en los sistemas acuosos: Na-Cl-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, K-Cl-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, H-Cl-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Mg-SO<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Ca-Cl-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Na-SO<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Mg-Cl-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Na-Cl-Ca-SO<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Por otro lado, también se observó el efecto del CO<sub>2</sub> sobre la solubilidad del carbonato de calcio a 25°C y presiones menores que una atmósfera en los sistemas Na-Cl-Ca-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O y K-Cl-Ca-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Para calcular la solubilidad del carbonato de calcio se desarrollo un algoritmo llamado CaSolCO2.PAS en el cual se emplearon las ecuaciones de Pitzer (para calcular los coeficientes de actividad de aniones, cationes y especies neutras) además de la ecuación (12).

$$m_{Ca^{2+}} = \left( \frac{K_1 K_{CaCO_3} K_H}{4K_2(\gamma_{Ca^{2+}})(\gamma_{(HCO_3)^-})} \right)^{1/3} P_{CO_2} \quad (12)$$

en donde  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes termodinámicas de equilibrio de las ecuaciones (3) y (4);  $K_{CaCO_3}$  es la constante termodinámica de equilibrio (Ec. 14) del equilibrio del carbonato de calcio (Ec. 13)



$$K_{CaCO_3} = (a_{(Ca^{2+})}) (a_{(CO_3^{2-})}) \quad (14)$$

### RESULTADOS.

Los programas desarrollados en Lenguaje Pascal (Turbo Pascal V-7): SolGCO2 y CaSolCO2 se validaron con la experimentación de varios autores.

## SOLUBILIDAD DEL BIÓXIDO DE CARBONO.

Las figuras 1-3 y 5-7 muestran la comparación de la predicción de la solubilidad del bióxido de carbono con valores experimentales[4] en sistemas acuosos de electrólitos puros a una presión parcial de  $\text{CO}_2$  de 0.942 atm., y temperatura de 25°C; la presión parcial del bióxido de carbono en la figura 4 es de 0.039 atmósferas. La variación de la solubilidad del  $\text{CO}_2$ , en la figura 8, corresponde a una mezcla de NaCl (concentración variable) y  $\text{CaSO}_4$  (concentración fija: 0.01 m). En general se observa un buen ajuste de la predicción teórica con lo experimental. El porcentaje de error encontrado entre lo predicho con el programa SolGCO2 y la experimentación fue menor al  $\pm 5\%$

Las figuras 9-17 presentan la variación de la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura en diferentes sistemas acuosos a diferentes presiones parciales de  $\text{CO}_2$ ). Los valores experimentales para las Fig. 9-11 se tomaron de la Ref.[5] y los de las Fig. 12-17 de la Ref.[4]. La predicción teórica prácticamente coincide con los valores experimentales.

## SOLUBILIDAD DEL CARBONATO DE CALCIO EN LOS SISTEMAS ACUOSOS: Na-Cl-Ca-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O y K-Cl-Ca-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C.

Las figuras 18-23 presentan variación de la solubilidad del carbonato de calcio (calcita) en el sistema acuoso: Na-Cl-Ca-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O en función de la concentración molal del cloruro de sodio a 25°C y a diferentes presiones parciales de bióxido de carbono. La figura 24 presenta al sistema acuoso: K-Cl-Ca-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O en función de la concentración molal de cloruro de potasio a 25°C y 0.0092 atmósferas de presión parcial de  $\text{CO}_2$ . Estas figuras muestran la comparación de lo calculado con el programa CaSolCO2 y lo experimental observándose un buen ajuste aún a fuerzas iónicas mayores de 5 molal. A la presión de 0.97 atm., los valores experimentales se tomaron de las Ref.[6-9] y a bajas presiones de la Ref.[6]. Algunos investigadores[10] realizaron la predicción de la solubilidad del carbonato de calcio (programa de cómputo: PHREEQE) en los mismos sistemas estudiados aquí y observaron un buen ajuste con lo experimental a bajas fuerzas iónicas ( $I < 1$  molal), mientras que a altas fuerzas iónicas (concentración molal de NaCl  $> 2$ ) lo predicho presentó mayor desviación. El programa CaSolCO2 presentó, en la predicción, errores menores de  $\pm 5\%$ .

## CONCLUSIONES.

Las conclusiones que se derivan del presente estudio son:

1. Los resultados obtenidos con el programa SolGCO2, muestran que la predicción de la curva de solubilidad del  $\text{CO}_2$  es consistente con los valores experimentales, lo cual indica que la teoría de Pitzer es satisfactoria para calcular los coeficientes de actividad de las especies neutras hasta fuerzas iónicas de  $6 \text{ mol/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ .

2. Los resultados predichos con el programa CaSolCO2 presentan consistencia con los valores experimentales. La curva de solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  (calcita) prácticamente se

ajusta a lo experimental cuya fuerza iónica alcanza valores hasta de  $6 \text{ mol/Kg}_{H_2O}$ .

3. Los errores en la predicción de la solubilidad tanto del  $\text{CO}_2$  como de la calcita fueron menores al  $\pm 5\%$ .

## APLICACION.

El trabajo desarrollado se puede aplicar a los siguientes procesos:

### El bióxido de carbono:

- 1) Es empleado en los procesos de tratamiento[11] para recarbonatar el agua que ha sido ablandada con óxido de calcio y/o con hidróxido de sodio específicamente para estabilizar el carbonato de calcio y prevenir que éste precipite sobre los equipos y los dañe.
- 2) Se usa para abatir el pH de aguas residuales para llevarlas al pH establecido por las NORMAS que regulan el medio ambiente.
- 3) Se emplea para controlar la precipitación del carbonato de calcio.
- 4) Se emplea para acondicionar[12] el agua de alimentación (agua cruda) al sistema de enfriamiento cuando el agua cruda tiene baja alcalinidad y bajo contenido de calcio.

## REFERENCIAS

- [1] Borouhgs R.D, McKee J.E, Moss R. D. Tennessee Valley Authority, Chattanooga, Tennessee. "The effect of Carbon Dioxide Transfer on Cooling Water pH and Calcium Carbonate Deposition". *International Water Conference*. Paper 27, 1981.
- [2] Stumm, W. and J.J. Morgan. *Aquatic Chemistry*, Chapter 4. John Wiley and Sons. New York. 1970.
- [3] K.S. Pitzer. "A Thermodynamic Model for Aqueous Solution of Liquid-like Density" *Mineralogy Society of America*. Chap. 4 Reviews in Mineralogy. Vol. 17 1987.
- [4] He S. and Morse J.W. "The Carbonic Acid System and Calcite Solubility in Aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub> Solutions from 0 to 90°C" *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 57, pp. 3533-3554, 1993.
- [5] Yasunishi A. and Yoshida F. *J. Chem. Eng. Data* 24, 1, 1979.
- [6] Shternina E. B., and Frolova E. V. "The solubility of calcite in the presence of  $\text{CO}_2$  and  $\text{NaCl}$ " *Iz. Sek. Fiz. Khim. Anal. Inst. Ob. Neorg. Khim. Akad. Nauk USSR* 21, 271-287, 1952 (English translation: associated Tech. Services New. Jersey, USA).
- [7] Shternina E. B., and Frolova E. V. "Extraction of Ballast Carbonates from Kara-tau phosphorite Ore," *Zh. Prikl. Khim.* 35, 751-756, 1962 (English translation: J. Chem. USSR, 35, 729-733, 1962).
- [8] Frear G. L. and Johnston J., "The solubility of calcium carbonate (calcite) in certain aqueous solutions at 25°C". *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 2082-2093, 1929.
- [9] Cameron F. K., Bell I. M. Robinson. W. O. "The solubility of certain salt present in alkali soils", *J. Phys. Chem.*, 11, 396-420, 1907.
- [10] Wolf M., Bretkopf and Puk R. "Solubility of calcite in different electrolytes at temperatures between 10° and 60°C and at  $\text{CO}_2$  partial pressures of about 1 KPa". *Chem. Geology*, 76 291-301, 1989.
- [11] Wine R.D. and Morrison R.D. "Effective use of Carbon Dioxide for pH Control in Utility Service and Waste Water". V578, 1042-1045.
- [12] Merrill D. T. and Sanks R. L. "Corrosion Control by Deposition of  $\text{CaCO}_3$  Films: Part 3, A Practical Approach for Plant Operators" *J. AWWA*, 12-18, 1978.

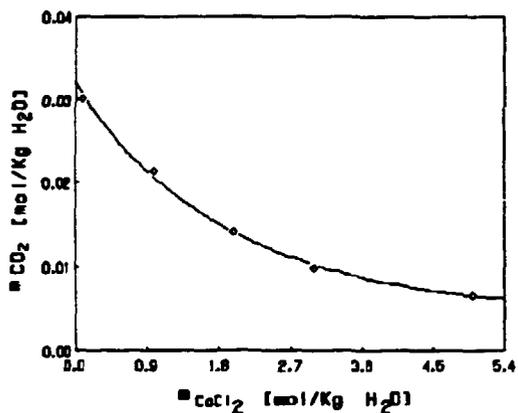


FIG. 1

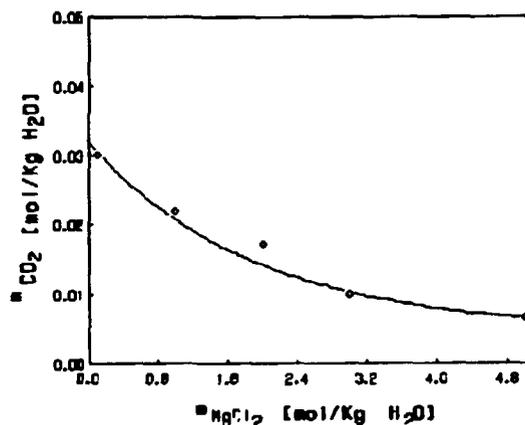


FIG. 2

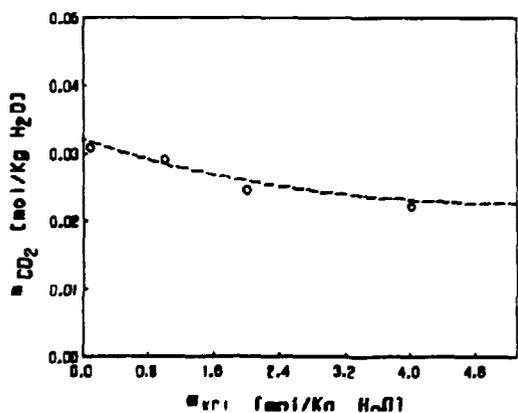


FIG. 3

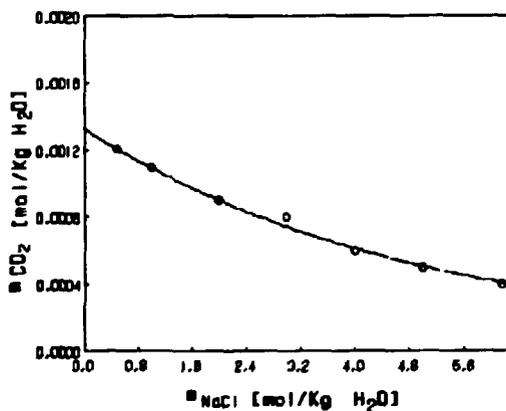


FIG. 4

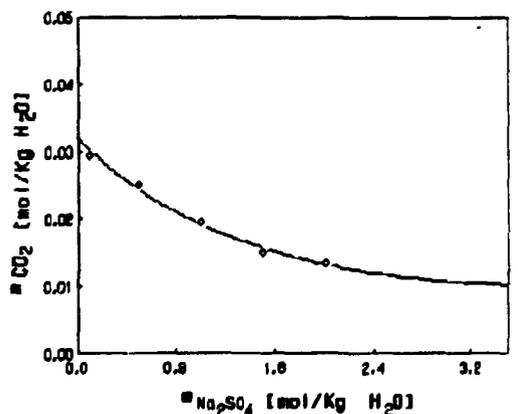


FIG. 5

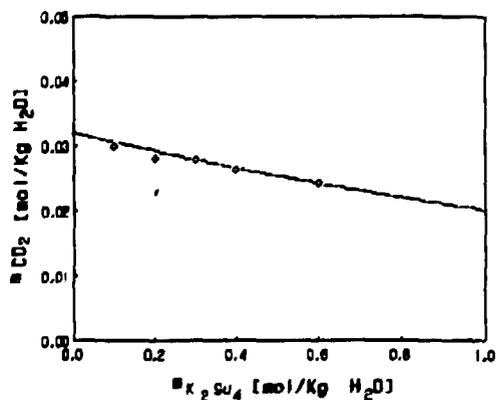


FIG. 6

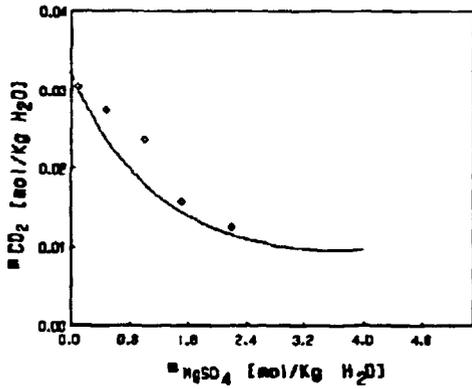


FIG. 7

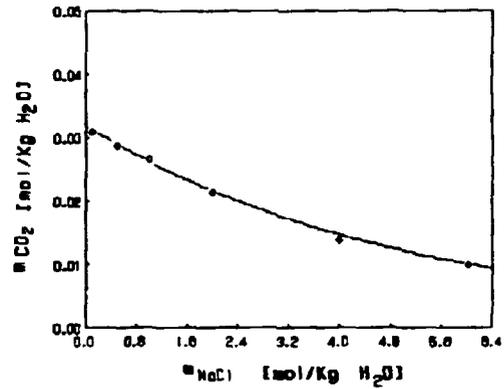


FIG. 8

Solubilidad del CO<sub>2</sub> en Función de la Concentración de Electrolitos Puros a Diferentes Temperaturas.

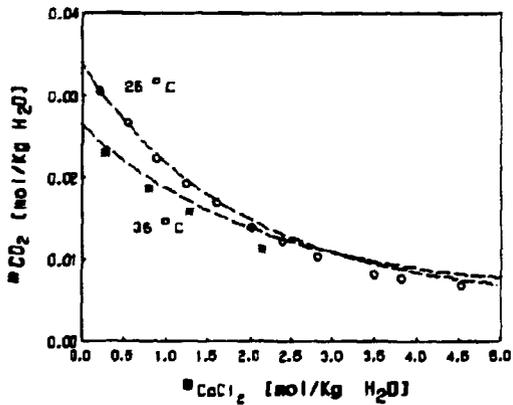


FIG. 9

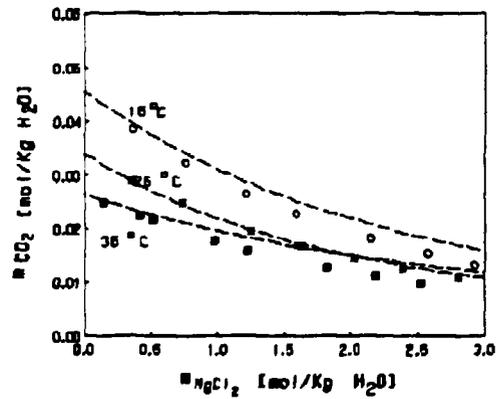


FIG. 10

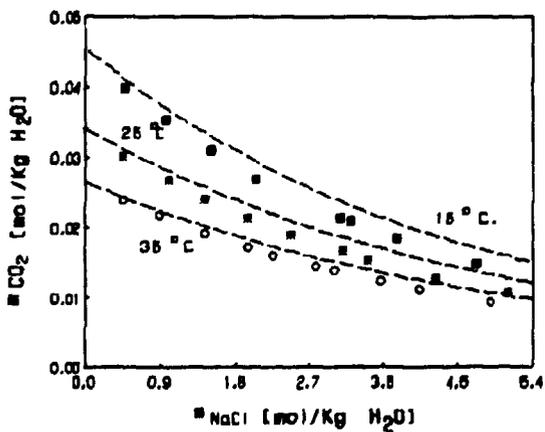


FIG. 11

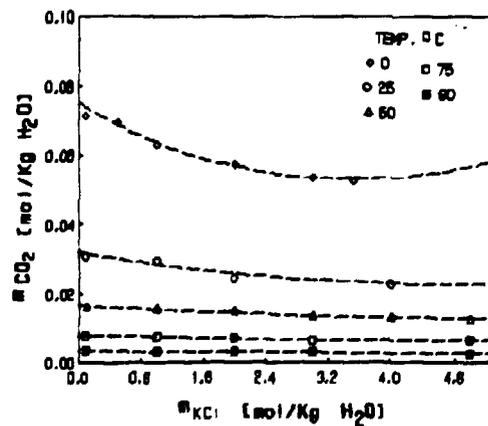


FIG. 12

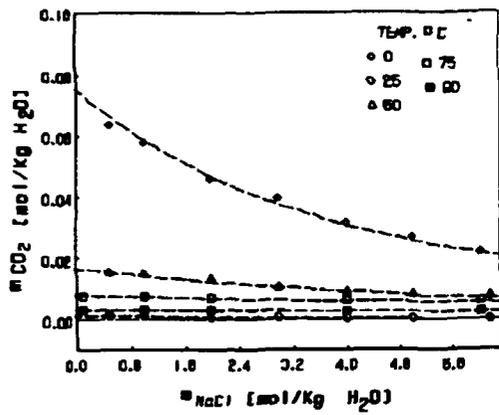


FIG. 13

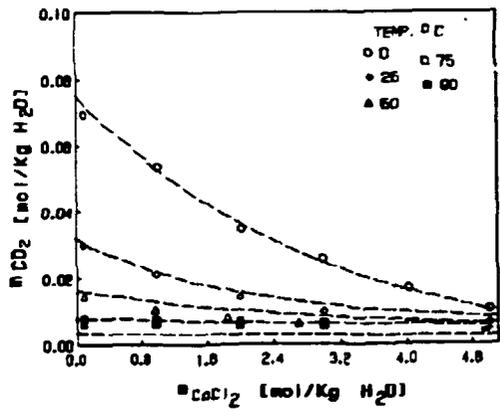


FIG. 14

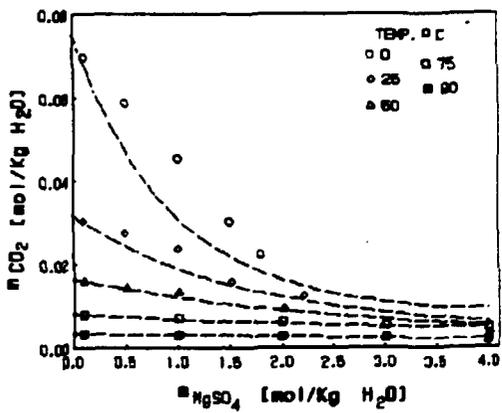


FIG. 15

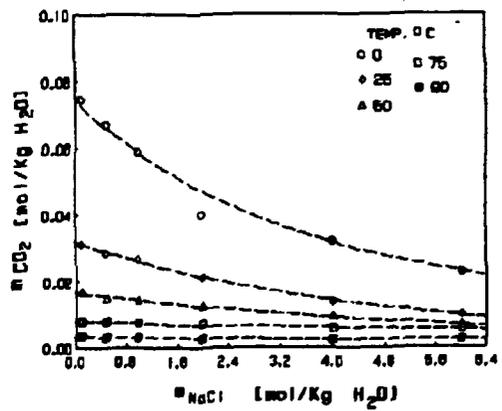


FIG. 16

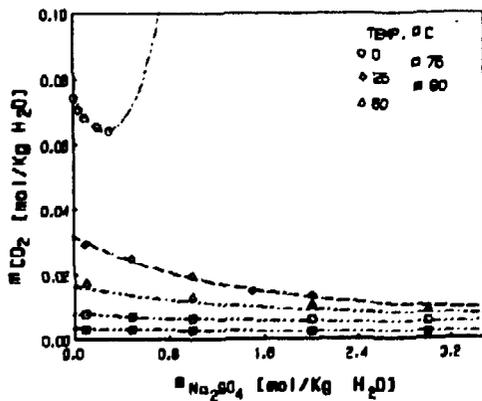


FIG. 17

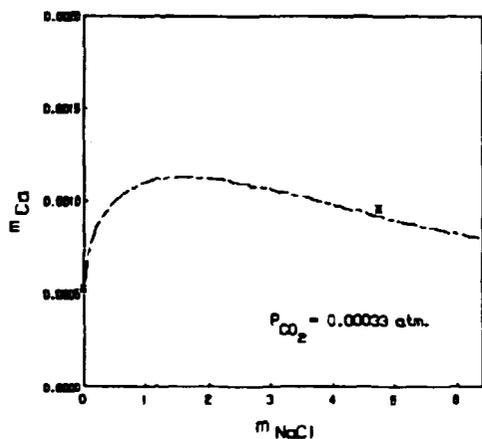


FIG. 18

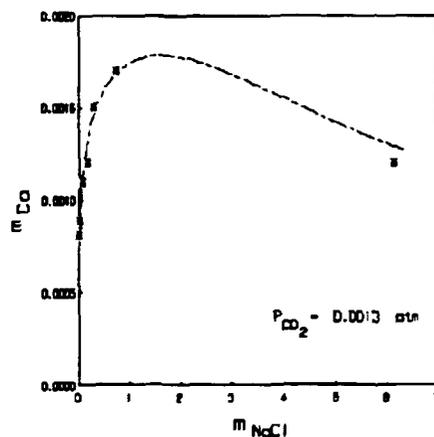


FIG. 19

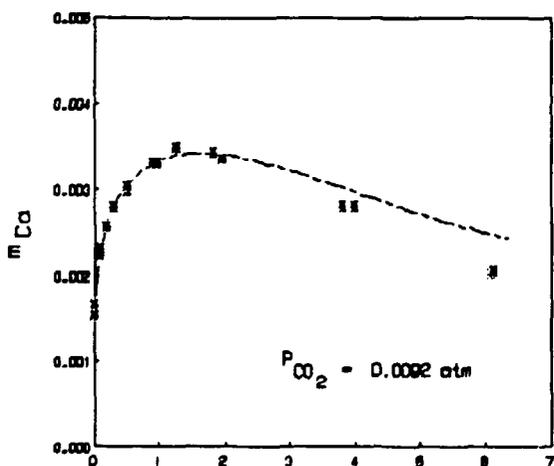


FIG. 20

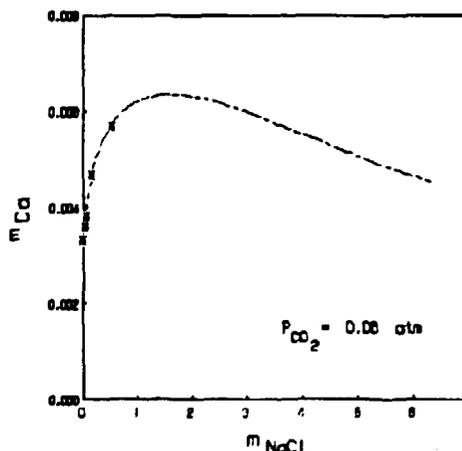


FIG. 21

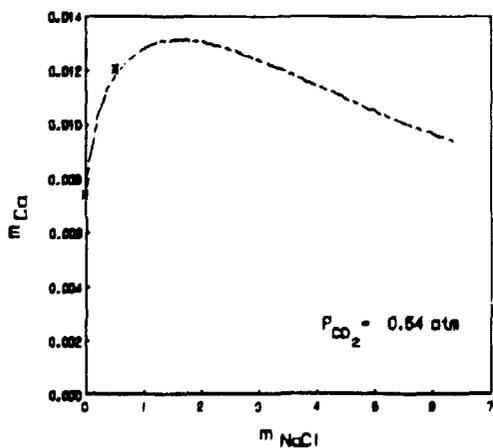


FIG. 22

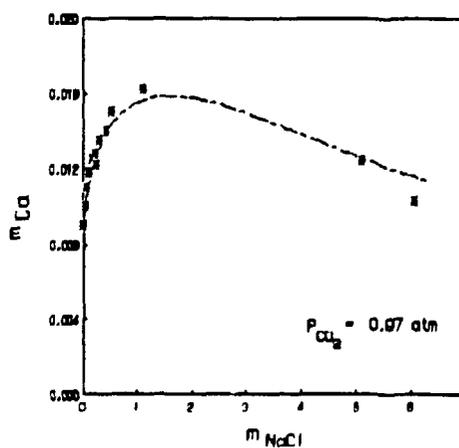


FIG. 23

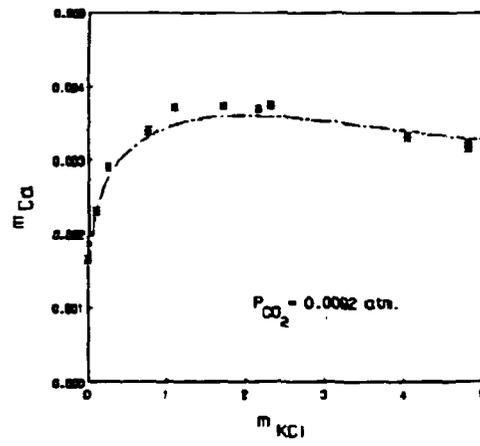


FIG. 24

**Mesa No. 8**            **QUIMICA ANALITICA**

**Institución:**    **IIE**

**Ponente:**            **MIRNA GUEVARA GARCIA**

**Curriculum:**    **Licenciatura en Química, Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla (1974-1978). Maestría en Geoquímica, Depto. de Ciencias de la Tierra, Universidad de Leeds, Gran Bretaña (1987-1988). Investigador del área de Geociencias del Depto. de Geotermia del IIE (Desde 1980 a la fecha). Miembro del Sistema Nacional de Investigadores (1989 a la fecha).**

**Ponencia:**        **✓ DIFERENTES FUENTES DE EXCITACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN ROCAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X. M. Guevara y G. Izquierdo.**

**Resumen:**        **El desarrollo de nuevos métodos analíticos, entre ellos Fluorescencia de Rayos-x, ha permitido detectar un gran número de elementos traza con un mínimo de tratamientos químicos. Para el análisis, por FRX, de elementos traza en concentraciones menores o traza se adoptó el método de pastillas prensadas usando como aglutinante una resina orgánica. Las mediciones se efectuaron en un espectrómetro de rayos-x Siemens SRS 200. La calibración del espectrómetro para el análisis de elementos traza se llevó a cabo empleando básicamente: 18 muestras de rocas consideradas como patrones geoquímicos de referencia internacional y como fuentes de radiación primaria, tubos de rayos-x con ánodo de Cromo y de Molibdeno. Para la validación del método se emplearon, como desconocidos, rocas patrón de referencia internacional no incluidas en las curvas de calibración. Con radiación de Cr, se determinaron cuantitativamente Zr, Sr, Rb, Zn, Cu, Ni y Ba. Empleando radiación de Mo se mejoraron los límites de detección, la exactitud y se aumentó el número de elementos analizados. En total se determinaron 11 elementos: los 7 antes mencionados y Ga, Y, Cr y V. Con la calibración del espectrómetro de rayos-x para la determinación de elementos traza en rocas se ha incrementado la capacidad analítica del laboratorio de rayos-x proporcionando soporte analítico a estudios petrogenéticos.**



De todos los campos de análisis por espectrometría de rayos x, el análisis geoquímico es probablemente el mas complejo, para muchos elementos traza el nivel de concentración se encuentra en el rango de unas cuantas partes por millón. Las condiciones de medición para este grupo de elementos, deben elegirse de tal manera que proporcionen la máxima resolución con un mínimo de interferencia.

El uso de elementos traza como huellas digitales de la composición de rocas, se ha llegado a emplear para descifrar el origen y evolución de rocas ígneas (Duchesne y Demaiffe, 1978; Hanson, 1978; O'Nions y Minster, 1978). La importancia del estudio de elementos traza en rocas (Allegre y Minster, 1978; Kay y Hubbard, 1978)) es ampliamente reconocido.

Con la calibración del espectrómetro de rayos x para la determinación de elementos traza en rocas se ha incrementado la capacidad analítica del laboratorio de rayos x proporcionando mayor soporte analítico a estudios petrogenéticos.

## **INSTRUMENTACION**

La aplicación de la técnica de espectrometría de rayos x al análisis de rocas, en particular a la determinación de elementos traza, tiene como principales restricciones el límite de detección de la técnica misma y debido a la complejidad de la matriz en muestras de origen geológico, la posibilidad de un traslape de las líneas espectrales que se están midiendo.

El equipo empleado para las mediciones fue un espectrómetro secuencial SIEMENS SRS200 con un cambiador automático para 10 muestras. El equipo cuenta con detectores de centelleo y flujo, cinco cristales analizadores y como fuentes de excitación, tubos con ánodo de cromo y de molibdeno. Para garantizar que el mayor número de elementos se excite en la muestra y se obtenga la máxima intensidad posible, se requiere emplear la máxima potencia permisible para un tubo. El equipo fue operado a 50KV y 40 mA. El

tubo de ánodo de molibdeno, de mayor número atómico que el de cromo, presenta mayor intensidad del espectro continuo lo que le hace adecuado para excitar los elementos mas pesados como zirconio.

La elección del método de preparación de las muestras se hizo después de varios ensayos empleando diferentes proporciones de la muestra pulverizada y una resina como compactante. Se consiguió obtener un método de preparación de muestras reproducible. El análisis de elementos traza se llevó a cabo sobre muestras preparadas en forma de pastillas prensadas. Se obtuvieron pastillas homogéneas compactas y resistentes empleando 4 gr de muestra y una resina como aglutinante; estas pastillas se midieron directamente en el espectrómetro de rayos x.

## **METODOLOGIA**

En la etapa de calibración se seleccionaron 18 muestras internacionales de referencia geoquímica de composición variada y procedentes de diferentes países (Tabla 1).

Para los elementos de interés (Zr, Sr, Rb, Zn, Cu, Ni, Y, Ba, Ga, Cr y V) se fijaron las posiciones angulares para la medición de pico y fondo. Se eligieron las líneas que evitaran cualquier traslape con elementos que pudieran estar presentes en cantidades apreciables y producir un efecto de matriz fuerte.

Inicialmente se probó la radiación de cromo y se lograron fijar las condiciones de medición óptimas para Zr, Sr, Rb, Zn, Cu, Cr, Ni y Ba. Se obtuvieron las curvas de calibración correspondientes y los límites de detección. Posteriormente, para evaluar la precisión y exactitud, se midieron duplicados de muestras de referencia internacional no incluidas en las curvas de calibración.

<b>Tabla 1. Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica</b>	
<b>Procedencia: Japón (GSJ)</b> Jb-1a Basalto JR-1 Riolita JGb-1 Gabro JG-1a Granodiorita JA-1 Andesita	<b>Procedencia: Sud-Africa (MINTEK)</b> MIN-S Sienita NIM-G Granito NIM-N Norita NIM-D Diorita
<b>Procedencia: Estados Unidos (USGS)</b> BIR-1 Basalto RGM-1 Riolita	<b>Procedencia: Francia (ANRT)</b> GS-N Granito DR-N Diorita
<b>Procedencia: Canadá (CCRMP)</b> SY-2 Sienita SY-3 Sienita	<b>Procedencia: Francia (CRPG)</b> GH Granito BR Basalto
	<b>Procedencia: Francia (GIT-IWG)</b> BE-N Basalto

GIT-IWG	Grupo Internacional de trabajo
USGS	Centro Geológico de los Estados Unidos
CRPG	Centro de Investigaciones Geoquímicas y Petrográficas
ANRT	Asociación Nacional de Investigación Técnica
GSJ	Centro Geológico de Japón
MINTEK	Consejo para Tecnología Minera
CCRMP	Proyecto Canadiense de Certificación de Materiales de Referencia

Estos "desconocidos" permitieron comparar los resultados obtenidos con los reportados en la literatura (Govindaraju, 1989). Se determinaron precisión, exactitud y límites de detección.

Buscando mejorar estos parámetros e incrementar el número de elementos analizados, se probó la radiación de molibdeno como fuente de excitación. Fue posible analizar tres elementos adicionales a los determinados: Y, Ga y V. Se evaluó también la precisión, exactitud y límites de detección.

## **CORRECCION DE EFECTO DE MATRIZ**

En algunos casos de elementos con un rango limitado de variación en su concentración, es factible el uso de curvas de calibración lineales, pero para propósitos generales debe generarse un proceso de calibración aplicable a una matriz que cubra rangos de concentración mas amplios.

La complejidad de las muestras geológicas, requiere que se efectúen correcciones por medio de los coeficientes de absorción que se determinan empíricamente mediante la medición de las intensidades de una serie de muestras de referencia de composición conocida. Para el cálculo de estos coeficientes, se utilizó el paquete SPECTRA AT de SIEMENS. Sin embargo, esta determinación es susceptible de error, atribuible a varias fuentes, por ejemplo: la aplicación de un término de corrección que no es apropiado, una baja calidad en los estándares de calibración o la aplicación de la técnica a muestras que no son suficientemente homogéneas. Estos parámetros se controlaron al máximo para poder obtener resultados confiables.

## **RESULTADOS**

Se generaron curvas de calibración para cada uno de los elementos traza y empleando las dos fuentes de excitación. Las posiciones angulares se fijaron tomando mediciones con los estándares de mayor y menor concentración, la posición del fondo se seleccionó de manera que no se presentase ninguna interferencia con otros elementos, se fijaron posiciones para fondo alto y fondo bajo y salvo los casos de Zn, Cu, Ni y Ba, que se midieron con sola una posición de fondo.

El tiempo de medición para cada elemento se varió hasta que se obtuvo un conteo alto y constante. Exceptuando el Rubidio, con tiempo de conteo de 80 segundos, el resto de los elementos se midió durante 40 segundos en las posiciones angulares correspondientes al pico y a los fondos. El tubo con ánodo de cromo no proporcionó una señal adecuada para la determinación de Y, Ga, V y Cr.

Dada la importancia de contar con resultados analíticos confiables, se eligieron 11 muestras de referencia consideradas como "desconocidos" para probar la exactitud del método. Cabe aclarar que estas muestras no formaban parte del grupo de muestras empleadas en la etapa de calibración. En todos los casos se aplicaron correcciones por efecto de matriz haciendo uso de paquete SPECTRA AT de SIEMENS. Se comparó la concentración obtenida con la reportada en la literatura y se obtuvo el % de error relativo (ER) y coeficiente de variación (CV).

El error de preparación de muestras se evaluó determinando el valor de CV para duplicados y triplicados de varias muestras. Es importante recalcar que el valor de CV involucra las variaciones en la preparación de la muestra así como las variaciones del equipo.

Un ejemplo de estos resultados se presenta en la Tabla 2, en ella se muestra la confiabilidad en las mediciones efectuados sobre una muestra seleccionada como monitor que se midió 28 veces empleando radiación de cromo como fuente de excitación.

Tabla 2. Confiabilidad en la medición del monitor (Número de mediciones = 28)

Elemento	Valor Recom. (ppm)	Valor Observ. (ppm)	Intensidad promedio (cps)	Desviación estándar	% CV
Zr	144	148	324	36.2	4.60
Sr	443	458	1064	411.0	20.92
Rb	41	32	54	10.3	6.68
Zn	82	67	168	5.8	3.91
Cu	56	49	327	11.7	3.60
Ni	140	146	302	7.3	2.36
Ba	497	425	500	70.0	13.97

## **CONCLUSIONES**

Se cuenta con un nuevo método de preparación de muestras que ofrece ventajas como: baja dilución de la muestra, bajo costo de materiales y reactivos y alta reproducibilidad.

Con el desarrollo de esta metodología, se pueden cuantificar con radiación de cromo 7 elementos: Zr, Sr, Rb, Zn, Cu, Ni, y Ba. Con radiación de molibdeno se aumenta a 11 el número de elementos traza, adicionales a los ya mencionados: Y, Cr, V y Ga.

La determinación de elementos traza por espectrometría de rayos x, empleando radiación de cromo, proporciona resultados con exactitud de  $\pm 20\%$  y precisión de  $\pm 25\%$ .

La determinación de elementos traza por espectrometría de rayos x, empleando radiación de molibdeno, proporciona resultados con exactitud de  $\pm 15\%$  y precisión de  $\pm 10\%$ .

El límite de detección para ambas radiaciones se encuentra en el rango de 25 a 40 ppm, y el %de error relativo en concentraciones menores de 20 ppm es mayor de 20%.

## **REFERENCIAS**

DUCHESNE J.C. y DEMAIFFE D. (1978). Trace elements and anorthosite genesis. Earth and Planetary Science Letters, 38, 249-272.

EBY G.N. (1972) Determination of rare-earth, yttrium and scandium abundances in rocks and minerals by an ion exchange -X-ray fluorescence procedure. Analytical Chem. 44, 2137-2143.

GOVINDARAJU, K. (1989) 1989 Compilation of working values and sample description for 272 geostandards. Geostand. Newslett., 13: 113pp.

**GUEVARA, M. e IZQUIERDO G. (1991) Calibración del espectrómetro de rayos x para el análisis de elementos traza en rocas. Reporte interno IIE/11/2964/1 01/F, 16 p.**

**HARVEY P.K. (1989) Automated x-Ray fluorescence in Geochemical exploration. En X-ray fluorescence analysis in the geological Sciences. 221-257. Advances in methodology. S.T. Ahmedali, editor. Asociación Geológica de Canadá.**

**JOHNSON W.M. y MAXWELL J.A. (1981) Methods for determination of major, minor and trace elements in rocks and minerals using x-Ray fluorescence spectroscopy. En Rock and mineral Analysis. 2nd. Ed/Wiley Interscience Publication.**

**O'NIONS R.K. y PANKHURST R.J. (1978) Early archean rocks and geochemical evolution of the earth's crust. Earth and Planetary Science letters, 38, 211-236.**

**VERMA, S.P., BESCH, T., GUEVARA, M. y Schulz-DOBRICH, B. (1992) Determination of twelve trace elements in twenty-five and ten major elements in twenty-three international geochemical reference samples by x-ray fluorescence spectrometry. Geostand. Newslett. 16, 301-309.**

**VERMA, S.P., GUEVARA, M. BESCH, T. y Schulz-DOBRICH, B. (1993) Elementos mayores y traza en muestras internacionales de referencia geoquímica por espectrometría de rayos-X. Geofís. Int., Volumen especial, en prensa.**

**WOLF E., WEGSCHEIDER W. y KOLMER H. (1987) Multielement preconcentration of rare earth elements for their determination at ppm levels in geological samples. Adv. X-ray Anal., 117, 273-280.**

**Mesa No. 8:** QUIMICA ANALITICA

**Institución:** IIE

**Ponente:** ENRIQUE PORTUGAL MARIN

**Curriculum:** Licenciatura en Química Farmacéutica, Facultad de Química, UNAM con Mención Honorífica. Maestría en Ingeniería Química, Fac. Ciencias Químicas e Industriales, UAEM. Investigador del área de Geociencias del Depto. de Geotermia del IIE (desde 1984).

**Ponencia:** ANALISIS ISOTOPICO DE CARBONO DE ESPECIES CARBONICAS EN SOLUCION

**Resumen:** En sistemas hidrotermales las emanaciones de fluidos generalmente contienen cantidades apreciables de especies carbónicas en la fase líquida ( $\text{CO}_{2,\text{dis}}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) y gaseosa ( $\text{CO}_{2,\text{gas}}$ ). Diversos estudios han demostrado la marcada influencia que presentan estos compuestos químicos sobre algunos procesos fisicoquímicos que ocurren en el yacimiento, entre los que se encuentra los procesos de ebullición, precipitación de minerales, el pH, etc. Desde el punto de vista geoquímico los datos de  $\Sigma^{13}\text{CO}_2$  junto con datos químicos e isotópicos del fluido, contribuyen a discernir su origen y comportamiento durante la trayectoria en el subsuelo, además, constituyen una valiosa herramienta para esclarecer el origen geoquímico de las especies químicas y estimar las temperaturas de equilibrio isotópico en ambientes geotérmicos y a niveles más profundos donde se encuentran temperaturas más altas. Por tal motivo se contempló desarrollar la infraestructura para medir  $^{13}\text{C}$  de  $\Sigma\text{CO}_{2,\text{dis}}$  en salmuera. La técnica isotópica consiste en realizar una purificación de los carbonatos, contenidos en las muestras de aguas naturales, en una línea de preparación que opera en condiciones de vacío y un análisis isotópico en un espectrómetro MAT-250, cuya reproducibilidad para el carbono es de 0.08 ‰. El error analítico del método es de 0.2 ‰.

Mesa No 8: Química Analítica

Institución: IIE

Ponente: Enrique Portugal Marín

Ponencia: ✓ANÁLISIS ISOTÓPICO DE CARBONO DE ESPECIES CARBÓNICAS EN SOLUCIÓN.

En este trabajo se presentan los resultados de la adaptación del método para medir la composición isotópica de carbono de  $\text{CO}_{2,\text{ac}}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\Sigma\text{CO}_{2,\text{ac}}$ ) en presencia de otras especies aniónicas. La técnica puede ser aplicada para determinar confiablemente la abundancia de  $^{13}\text{C}$  en aguas cuya concentración de carbonatos se encuentre en el rango de 1500 a 25 ppm. Las pruebas analíticas se realizaron empleando soluciones carbonatadas preparadas con un reactivo comercial de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de valor  $\delta^{13}\text{C}$  conocido. El rendimiento promedio de purificación de  $\text{CO}_2$  de las aguas altamente carbonatadas (equivalente a 1500 ppm de  $\text{CO}_2$ ) fue de 99 %, mientras que, para aquellas con baja concentración (equivalente a 25 ppm de  $\text{CO}_2$ ) se obtuvo un rendimiento promedio mayor de 97 %. Los valores isotópicos promedio de carbono determinados para ambas soluciones fueron  $-7.5 \text{ ‰}$  y  $-8.0 \text{ ‰}$  respectivamente, con una desviación estándar de  $\pm 0.2 \text{ ‰}$ .

## INTRODUCCION

En sistemas hidrotermales el fluido que alcanza la superficie contiene cantidades apreciables de especies carbónicas en la fase líquida ( $\text{CO}_{2,\text{ac}}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ) y  $\text{CO}_{2,\text{gas}}$  en la fase gaseosa en fracciones mayores de 0.9 (en base seca). Diversos estudios han demostrado la marcada influencia del comportamiento químico de estos compuestos, sobre algunos procesos fisicoquímico que ocurren en ambientes naturales, específicamente en los geotérmicos, destacan los procesos de ebullición y condensación, la precipitación de minerales, el pH etc. Desde un punto de vista geoquímico, los datos  $\delta^{13}\text{CO}_{2,\text{ac}}$  junto con los datos químicos e isotópicos de hidrógeno y oxígeno del fluido contribuyen a esclarecer el origen de las aguas naturales, y su comportamiento durante su dinámica. En general, los datos isotópicos aportan evidencias sobre el origen geoquímico de las especies y sobre temperaturas subterráneas y de zonas más profundas donde se encuentran valores más altos. Un caso particular es el del carbono, en donde con datos  $\delta^{13}\text{C}$  de carbonatos es posible a su vez corregir los valores de  $^{14}\text{C}$  en el fechamiento relativo de las aguas.

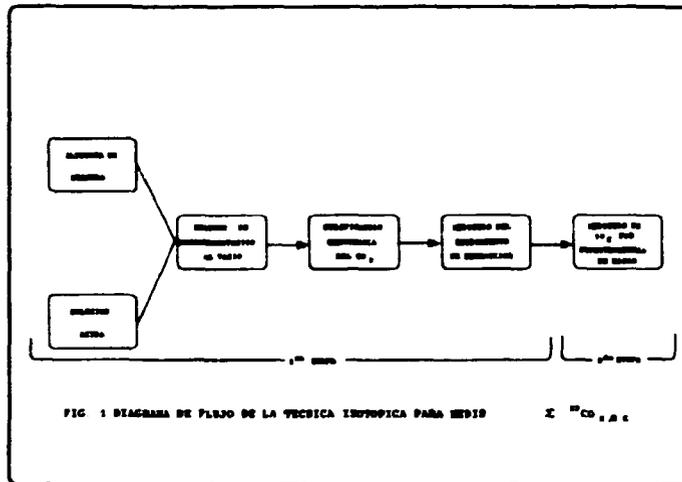
Los primeros métodos desarrollados para purificar especies carbónicas

emplean procesos de separación por precipitación con soluciones de metales alcalino-térreos (sales de  $\text{SrCl}_2$  ó  $\text{BaCl}_2$ , saturadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y regeneración de  $\text{CO}_2$  con ácido fosfórico de alta pureza, (McCrea, 1959; Pearson y Hanshaw, 1970; Truesdell y Hulston, 1980; Gleason et al., 1969). Los problemas más importantes que se presentan al aplicar este principio son la contaminación con  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  de los reactivos empleados y con  $\text{CO}_2$  atmosférico, lo que complica el manejo del proceso disminuyendo la confiabilidad de los resultados. Aunado a esto, durante el procedimiento existe precipitación de compuestos químicos que se forman con los metales alcalino-térreos debido a la cercanía de los Kps (valores del producto de solubilidad) de los compuestos formados.

En este trabajo se presenta una metodología mejorada para purificar y analizar isótopos de carbono de especies carbónicas, basada en los trabajos publicados por Wong (1970) y Kroopnick (1974). El método es similar al propuesto por Shigeno y Abe (1989), sin embargo presenta modificaciones en el reactor donde se realiza la descarbonatación de las soluciones y es aplicable a diferentes tipos de aguas naturales (oceánica, geotérmica, subterránea y de yacimientos petroleros) que contengan hasta 10 ppm de  $\text{CO}_2$  y cualquier especie aniónica. La técnica mejora algunos aspectos del procedimiento original. Esta contribución es una continuación de un desarrollo documentado previamente por el autor (Portugal et al., 1993). El objetivo medular de éste nuevo trabajo fue desarrollar la infraestructura para aplicar el método en aguas naturales con bajos contenidos de carbonatos (5 ppm de  $\text{CO}_2$ ) con la finalidad de abarcar todo el rango aguas naturales (superficiales, oceánicas, subterráneas, geotérmicas y de yacimientos petroleros). El método permitirá obtener evidencias sobre el origen de los fluidos y de las especies carbónicas, y evaluar estados de equilibrio isotópico entre especies químicas con carbono, lo cual evidentemente contribuirá como una herramienta geoquímica adicional para el desarrollo de modelos sobre la dinámica del fluido en sistemas naturales.

## **PROCEDIMIENTO ANALITICO Y RESULTADOS.**

El método consiste básicamente en dos etapas: en la primera se realizan los procesos de extracción y purificación de los compuestos carbonatados obteniéndose  $\text{CO}_2_{\text{gas}}$ , mientras que en la segunda etapa se lleva a cabo la medición isotópica por espectrometría de masas (figura 1). Para llevar a cabo la primera etapa (extracción-purificación del  $\text{CO}_2$ ) se construyó un sistema de vidrio que lleva acoplado un manómetro diferencial de mercurio. El método se inicia con la descarbonatación de una muestra de agua, cuyo volumen requerido depende del contenido de  $\Sigma\text{CO}_2_{\text{ac}}$ , mediante una reacción de extracción en medio ácido bajo condiciones de vacío. El arrastre de humedad es eliminado por medio de una trampa enfriada a  $-60^\circ\text{C}$  por un sistema criogénico (CRIOCOOL-CC100II). Posteriormente se se lleva a cabo una purificación final del  $\text{CO}_2$  mediante destilaciones criogénicas con una mezcla preparada con hielo seco y propanol con la finalidad de asegurar la eliminación de humedad. La cantidad total de  $\text{CO}_2$  extraído es medido en el manómetro previamente calibrado e instalado en la parte final de la línea de preparación. Las condiciones óptimas de reacción (volumen de muestra, pH etc.) y extracción fueron establecidas utilizando una solución carbonatada de 200 ppm preparada con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cuya composición isotópica de carbono es conocida. Las muestras sintéticas se prepararon con agua destilada tratada según las recomendaciones usuales, en una atmósfera saturada con nitrógeno de alta pureza para evitar contaminación con  $\text{CO}_2$  ambiental. Siete diferentes concentraciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (25, 50, 100, 200, 400, 800 y 100) fueron experimentadas y a cada una de ellas se le realizó por triplicado la purificación de  $\text{CO}_2$ . La tabla 1 presenta las características (contenido inicial de  $\text{CO}_2$  y pH) para cada una de ellas y los resultados de la extracción de  $\text{CO}_2$  (cantidad de  $\text{CO}_2$  recuperado, rendimiento del proceso de extracción-purificación). Sólo se midió la composición isotópica de carbono de las soluciones con 25 y 1000 ppm dando valores de  $-7.5\text{‰}$  y  $8.0\text{‰}$  ppm respectivamente.



## CONCLUSIONES

Se encontraron rendimientos de extracción de  $\text{CO}_2$  mayores de 99% para aquellas soluciones con alto contenido de carbonatos, mientras que, para las soluciones con bajas concentraciones de  $\text{CO}_2$  (25ppm) se obtuvo un

Tabla 1. Resultados de la extracción y purificación de  $\text{CO}_2$  de soluciones preparadas con  $\text{NaCO}_3$ .

No	$\text{CO}_2$ (ppm)	$\text{CO}_2$ (mmol)	Volumen de Muestra (ml)	pH	$\text{CO}_2$ Recuperado (mmoles)	Rendimiento (%)
1.	25	0.083	150	8	0.081	97
2.	50	0.18	160	9	0.176	97
3.	100	0.214	95	9	0.206	96
4.	200	0.35	77	11	0.331	95
5.	400	0.27	30	11	0.261	96
6.	800	0.363	25	12	0.347	96
7.	1000	0.73	16	12	0.70	99

rendimiento ligeramente más bajo, arriba del 97%. Únicamente la solución de 200 ppm presentó el más bajo porcentaje de descarbonatación (95%), atribuible a la poca experiencia que se tenía inicialmente en el manejo de la muestra en la línea de purificación. Los valores isotópicos promedio de carbono para la solución de 1000 ppm de CO<sub>2</sub> fue -7.5 ‰ y -8.0 ‰ para la muestra menos concentrada (25 ppm) con una desviación analítica de ± 0.2 ‰. La purificación es muy buena, por lo tanto, la técnica puede ser utilizada para separar cuantitativamente el CO<sub>2</sub> en solución. El método no es complicado, ni utiliza gran cantidad de reactivos, lo que constituye una ventaja en su uso, es confiable, además, los datos isotópicos δ<sup>13</sup>C obtenidos concuerdan perfectamente con los ya medidos (Portugal et al., 1993).

## **BIBLIOGRAFIA**

GLEASON I.D., FRIEDMAN I. y HANSHAW B.B. (1969). Extraction of dissolved carbonate species from natural waters. Carbon-isotope analysis. Geological Survey Research, 650, 248-250.

KROOPNICK, P. (1964). The dissolved O<sub>2</sub>-CO-<sup>13</sup>C system in the eastern Ecuatorial Pacific. Deep-Sea Res., 21, 211-227

McCREA, J.M (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. J. Chem. Phys. 18, 6, 849-857

PEARSON F.J, y HANSHAW, B.B. (1970). Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating. In isotope Hydrology 1970, IAEA Vienna, 271-286.

PORTUGAL, E., VERMA, M.P. y AQUINO, M.A. (1993). determinación de Σ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> en presencia de especies aniónicas. 3<sup>er</sup> congreso nacional de geoquímica, ed. Armienta, M.A., F. Juárez,

G. Izquierdo y M. Guevara. ISBN 968-36-3325-0, 91-92.

SHIGENO H. y ABE, K. (1989).  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios of  $\Sigma\text{CO}_2$  in alkaline hot-spring waters discharging along zones in the Abukuma metamorphic belt, Northeast Japan. WRI, Miles (ed), ISBN 9061970; 629-632

TRUESDELL, A. y HULSTON J.R. (1980). Isotopic evidence on environment of geothermal system. In, P. Fritz y J. Ch. Fontes (eds). Handbook of environment isotope geochemistry, IA, Amsterdand Elsevier, 179-226 p.

WONG C.S. (1970). Quantitative analysis of total carbon dioxide in sea water: A new extraction method. Deep-Sea Res. 17:9-17

# **TRABAJOS "IMP"**

**MESA No. 8:** QUIMICA ANALITICA

**INSTITUCION:** INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

**POWENTE:** QUIM. EUNICE DEL C. FLORES A.

**CURRICULUM:**

LICENCIATURA EN QUIMICA, U DE G. ANTIGÜEDAD EN EL I.M.P.:20 AÑOS ACTUALMENTE ENCARGADA DE: LABORATORIO DE CROMATOGRAFIA DE LA DIV. DE QUIMICA ANALITICA IMP.

**POWENCIA:**

X DETERMINACION DE BENCENO, TOLUENO Y XILENOS EN GASES PROCEDENTES DEL SUBSUELO POR CROMATOGRAFIA DE GAS.

**RESUMEN:**

Para la correcta identificación y mapeo de un derrame de hidrocarburos ligeros en el subsuelo, es necesario determinar la concentración de los vapores orgánicos antes de iniciar cualquier actividad de recuperación y limpieza. Para evaluar la probable presencia de estos hidrocarburos se utiliza cromatografía de gas de alta resolución con un detector de ionización de flama en donde se cuantifica Benceno, Tolueno y Xilenos (BTEX) por ser componentes indicadores de primer orden de contaminación por hidrocarburos ligeros (gasolina) en concentraciones mínimas de 0.5 ppm-vol. Los datos obtenidos permiten identificar las áreas contaminadas y realizar los estudios geoquímicos para su comprobación. En este trabajo se reporta la repetibilidad y exactitud del método cromatográfico.

**MESA No. 8**

**QUIMICA ANALITICA**

**INSTITUCION:**

**INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO**

**PONENTE:**

**QUIM. EUNICE DEL C. FLORES ASTORGA**

**AUTORES:**

**Q. EUNICE FLORES ASTORGA  
I.Q MARILU GONZALEZ FERNANDEZ  
Q. SANTIAGO SEPULVEDA  
Q. HECTOR DEL RIO MORENO  
BIOL. SERGIO FRANCISCO MENDEZ V.  
BIOL. JESUS OCHOA**

**PONENCIA:**

**★ DETERMINACION DE BENCENO, TOLUENO  
Y XILENOS EN GASES PROCEDENTES DEL  
SUBSUELO POR CROMATOGRAFIA DE GAS.**

#### **OBJETIVO**

Cuantificación de los hidrocarburos aromáticos presentes en gases extraídos del subsuelo en sitios donde han ocurrido derrames o se sospecha la presencia de estos hidrocarburos, permitiendo identificar las áreas contaminadas, independientemente de su procedencia y del tipo de hidrocarburo.

#### **ANTECEDENTES**

La técnica de análisis de vapores en el subsuelo fué originalmente utilizada para llevar a cabo un mapeo indirecto de aguas subterráneas, en la detección de desechos orgánicos enterrados, así como para la identificación de mantos petrolíferos.

De igual forma estudios en geoquímica del petróleo y contaminación subterránea, indican que el análisis gasométrico es una de las mejores opciones para delimitar las áreas afectadas por estos compuestos.

El resultado final será el mapeo específico del recinto ocupado por los hidrocarburos ya sea en fase libre, impregnados en el suelo o en aguas subterráneas obteniéndose así elementos de juicio para decidir hacia donde se debe hacer un estudio más intenso.

## **METODOLOGIA**

Existen varias técnicas para coleccionar y analizar estos gases, una de ellas es coleccionar los gases y analizarlos por medio de sensores conectados a cromatógrafos portátiles.

En el presente método se realiza la colección de gases por medio de una sonda y un sistema de extracción que deposita la muestra en un contenedor de vidrio al vacío el cual se traslada al laboratorio para su análisis, muestreando el área afectada mediante perforaciones de una pulgada de diámetro a diferentes niveles de profundidad.

## **ANALISIS**

Se realizó en una columna de alta resolución de sílice fundida de Metil Silicón con las siguientes características: 50 mts., 0.32 mm D.I y 0.52  $\mu$ m de espesor de película, detector de Ionización de Flama, inyector Split-Splitless, gas de arrastre helio, vol. de inyección de 2 ml, modo de inyección: jeringa.

## **CONDICIONES DE OPERACION**

Temperatura del detector: 300 °C

Temperatura del inyector: 300 °C

Temperatura de la columna: isotérmica 35 °C durante 15 min.

Velocidad de programación: 5 °C/min

Temperatura final: 220 °C

Vel. Flujo: 1.4 ml/min

Relación Split: 1 a 20

Relación aire-hidrógeno óptimas para un límite de detección de 0.5 ppm.

Cuantificación: Estandar externo

Estandar: Mezcla de hidrocarburos de metano a undecano de 5 ppm (Ver Cromatograma 1). Procedente de la Cía. Air Products.

Los datos se procesaron en un sistema de cómputo (Ver cromatograma 2).

## REPETIBILIDAD Y EXACTITUD

La repetibilidad se calculó analizando el estandar en diferentes días. La desviación estandar y el % de error se determinaron tomando las relaciones de área de cada uno de los componentes con respecto al para-xileno. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 1.

## RESULTADOS

Con los resultados obtenidos del muestreo se graficaron las concentraciones de cada uno de los puntos como se muestra en la figura 1, donde podemos apreciar diferentes concentraciones de hidrocarburos que nos marcan la zona más contaminada.

## CONCLUSIONES

Se cuantifican los aromáticos porque son los indicadores de la presencia de productos del petróleo y son los más tóxicos.

Es necesario analizar estandar-muestra debido a la baja repetibilidad del método, causada probablemente por el sistema de inyección.

Cuando las muestras están muy concentradas el % de error se incrementa por las diluciones.

La medición de estos hidrocarburos no indica la procedencia del derrame, por tanto, será necesario comprobar mediante excavaciones si se trata de filtraciones o rupturas de ductos.

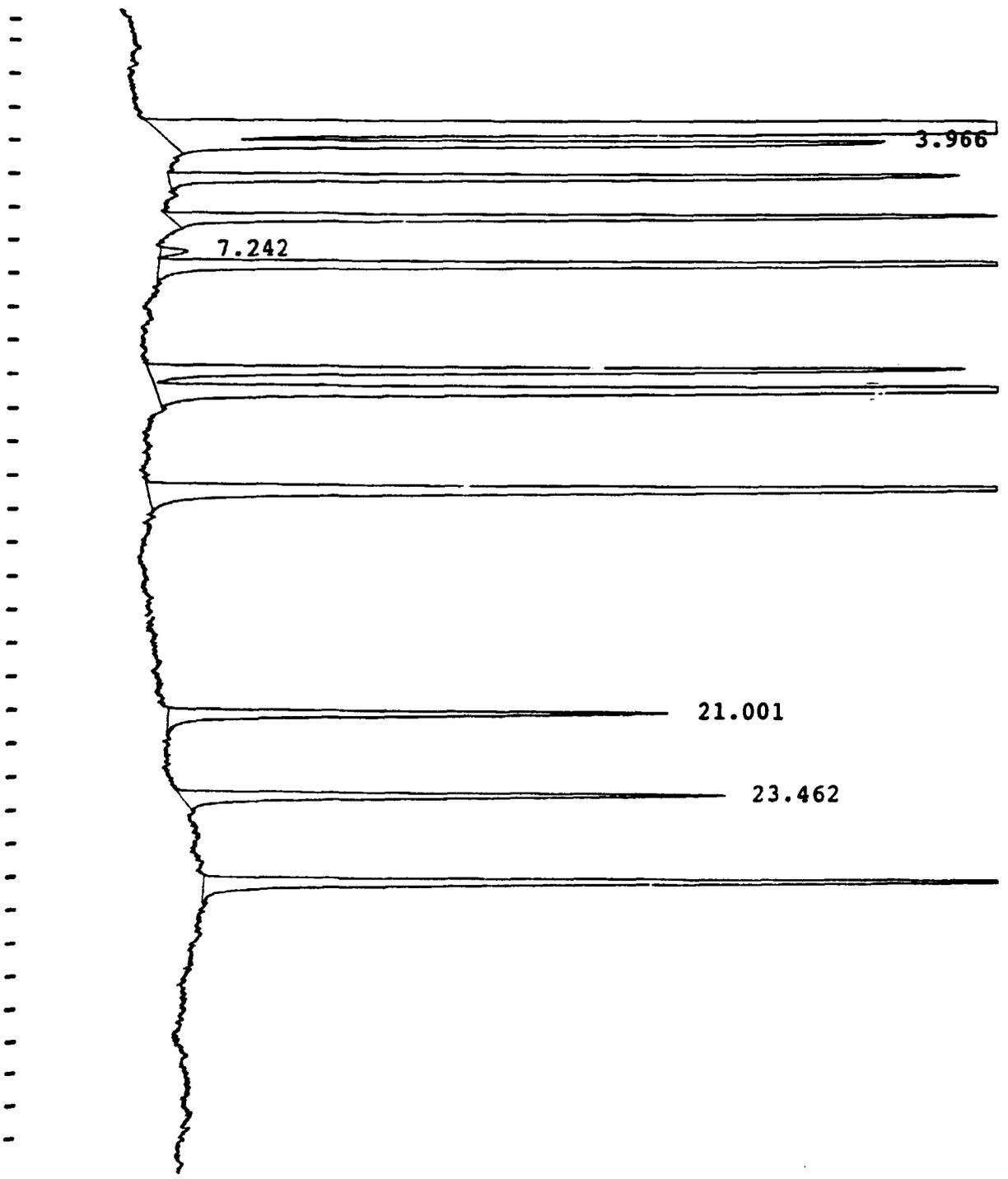
File : ESTANDAR 5ppm HIDROCARBUROS  
In File : C:\STAR\MODULE16\BTX088.RUN  
Method File : C:\STAR\BTXAIRE.MTH  
Sample ID : EST 5ppm HIDROC.

Injection Date: 16-JUN-94 3:00 PM

Operator :  
Workstation: MS-DOS\_5?  
Instrument : I.M.P.  
Channel : A = FID 12  
Detector Type: ADCB (10 Volts)  
Bus Address : 16  
Sample Rate : 10.00 Hz  
Run Time : 62.002 min

\*\*\*\*\* Varian GC Star Workstation \*\*\*\*\* Version A2 \*\*\*\*\*

Start Speed = 0.57 cm/min Attenuation = 8 Zero Offset = 10%  
Start Time = 0.000 min End Time = 35.000 min Min / Tick = 1.00



Title : GCI-159 12V94 14:33 DIL 1/100  
Run File : C:\STAR\MODULE16\BTX087.RUN  
Method File : C:\STAR\BTXAIRE.MTH  
Sample ID : GCI-159 DIL 1/100

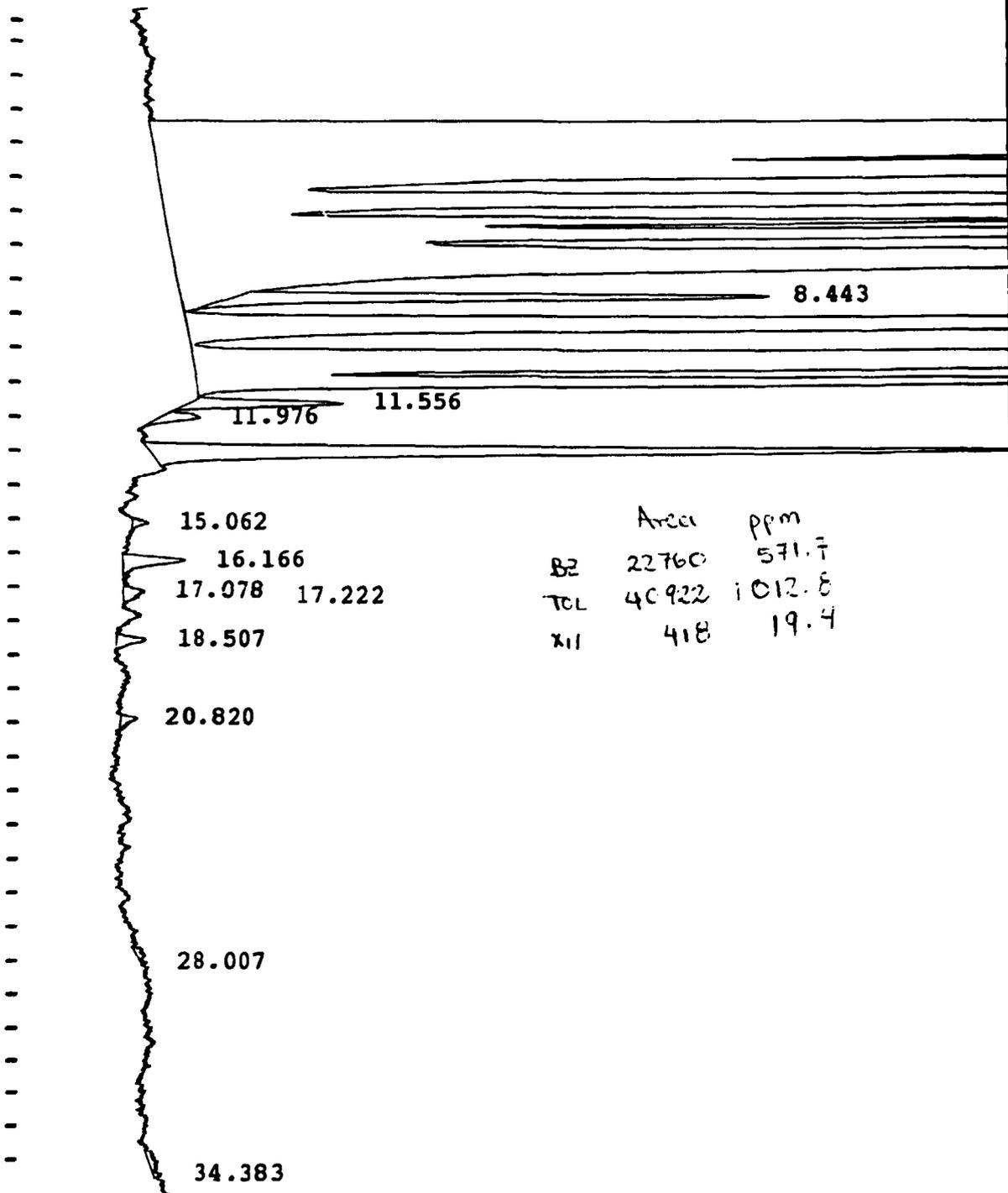
CR 5721

Injection Date: 16-JUN-94 1:43 PM

Operator : Detector Type: ADCB (10 Volts)  
Workstation: MS-DOS\_57 Bus Address : 16  
Instrument : I.M.P. Sample Rate : 10.00 Hz  
Channel : A = FID 12 Run Time : 62.002 min

\*\*\*\*\* Varian GC Star Workstation \*\*\*\*\* Version A2 \*\*\*\*\*

Chart Speed = 0.57 cm/min Attenuation = 8 Zero Offset = 10%  
Start Time = 0.000 min End Time = 35.000 min Min / Tick = 1.00



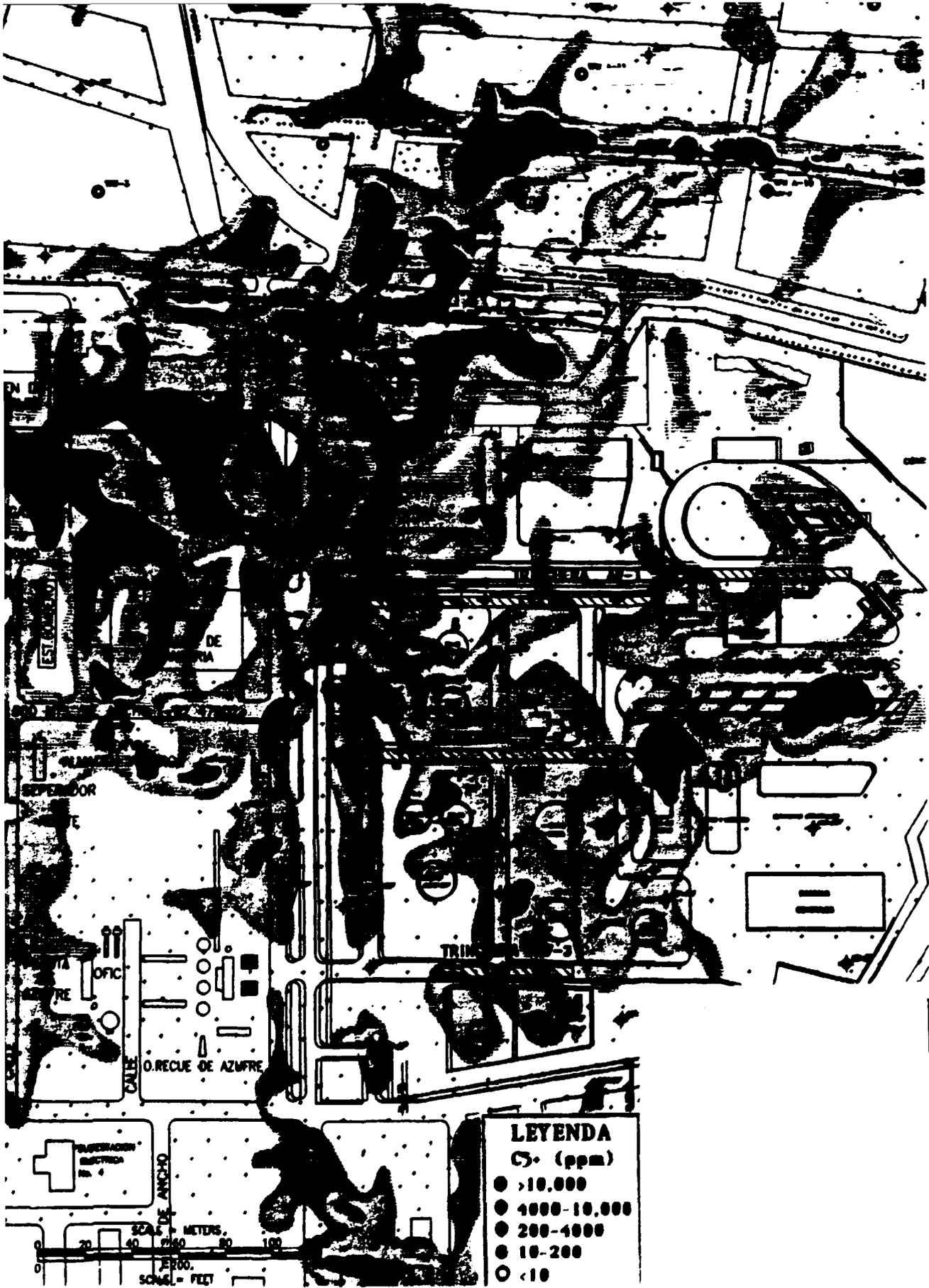
# TABLA 1

	REL. 1	REL. 2	REL. 3	REL. 4
	3.25	2.16	1	0.97
	5.71	3.71	1	1.07
	3.7	2.3	1	1.05
	3.5	2.4	1	1.07
	6.7	3.6	1	1.06
	5.18	2.8	1	0.94
	4.2	3.4	1	1.07
PROMEDIO	4.63	2.91	1	1.026
DESV. STD	1.23	0.60		0.0518
% ERROR	26.6	20.79		5.05

REL. 1 =  $\frac{\text{AREA O}}{\text{AREA P-X}}$       REL. 2 =  $\frac{\text{AREA TOL}}{\text{AREA P-X}}$       REL. 3 =  $\frac{\text{AREA P-X}}{\text{AREA P-X}}$       REL. 4 =  $\frac{\text{AREA O-X}}{\text{AREA P-X}}$



SCALE - METERS  
0 20 40 60 80 100 120  
200 400  
SCALE - FEET



**LEYENDA**

- (ppm)
- >10,000
  - 4000-10,000
  - 200-4000
  - 10-200
  - <10

SCA DE ANCHO  
 METERS. 0 20 40 60 80 100  
 FEET. 0 20 40 60 80 100

ESTACION DE  
 DE  
 SUPERIOR  
 O.FIC  
 O. RECUE DE AZUFRE  
 TRIN

Mesa No. 8: **QUÍMICA ANALÍTICA**

Institución: **LM.P.**

Ponentes: **PATRICIA RAYO MAYORAL**  
**EMMA GARCIAFIGUEROA MEDINA**

**Ponencia**

**ALCANCES DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y EL SISTEMA DISPERSIVO DE ENERGÍA EN LA IDENTIFICACIÓN DE ASBESTOS.**

El asbesto es un mineral cuya variedad más pura es el amianto, (1) el amianto es un silicato hidratado de calcio y magnesio que se caracteriza por su textura fibrosa y flexible. El amianto constituye una de las raras fibras textiles de origen mineral. Los minerales considerados dentro del amianto pertenecen a dos familias diferentes: serpentinas de fórmula  $Mg_6(OH)_8(Si_4O_{10})$  que son blancos o verdosos y sus fibras llegan a medir hasta 3 m en los yacimientos canadienses; y anfíboles donde figuran la tremolita, la antofilita, etc.

La industria distingue entre el amianto propiamente dicho que es blanco y brillante y el asbesto, en el cual la presencia de impurezas se traduce por una coloración grisácea o verdosa. La principal característica del amianto es su resistencia a la acción del fuego, soporta las llamas y sólo puede fundirse con sopletes, de ahí su uso para la confección de prendas no-combustibles, decorados de teatros, revestimientos de tuberías, filtros y forros de frenos; también se usa mezclado con cemento constituyendo el fibrocemento.

Sin embargo, las numerosas aplicaciones del amianto están sufriendo restricciones desde que se hizo patente su carácter cancerígeno y nuevas normas de seguridad se han impuesto en las minas, fábricas y otros lugares donde se manipula, especialmente para impedir o limitar la inhalación de sus fibras, por lo que la detección e identificación de fibras de asbesto en filtros de aire acondicionado es importante.

La microscopía óptica y la microscopía electrónica de transmisión se aplican ampliamente en la identificación de asbestos en el ambiente (2,3). En el presente trabajo se analizan los alcances y las limitaciones de la microscopía electrónica de barrido en

combinación con el sistema dispersivo de energía en la identificación de asbestos.

## **PARTE EXPERIMENTAL.**

### **Equipo y reactivos**

Microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo 35CF.

Sistema dispersivo de energía Kevex con detector de Rayos X de Si/Li y ventana de Be.

Evaporadora a vacío Jeol JEE-4X.

Estándares de asbesto certificados de SPI-Supplies (Crisotilo, Antofilita, Amosita y Crocidolita).

Muestras A y B de asbesto comercial.

### **Procedimiento**

Los estándares de asbesto así como las muestras que se analizaron se prepararon por separado dispersando muy poca cantidad de las mismas en etanol mediante un baño ultrasónico.

Para observación de la morfología mediante el microscopio de barrido, los estándares y las muestras por separado se aplicaron sobre soportes y se recubrieron con una película de oro mediante una evaporadora a vacío.

Para microanálisis mediante el sistema dispersivo de energía, los estándares y las muestras por separado se fijaron sobre soportes de grafito y se recubrieron con una película de grafito mediante una evaporadora a vacío.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

### **Análisis Morfológico**

Las muestras se observaron en el microscopio electrónico de barrido a las ampliaciones que se consideraron convenientes considerando que la identificación del asbesto se llevará a cabo en muestras con poca cantidad de material y con material de tamaño pequeño.

En las Figs.1 a 4 se presentan microfotografías representativas de la morfología de los estándares considerados y en las Figs.5 y 6 las microfotografías representativas de las muestras A y B que se analizaron.

El crisotilo (Fig.1) está constituido de fibras largas y delgadas que se ondulan fácilmente y con puntas que se dividen en otras fibras,

también se observa la presencia de material de morfología no definida.

La antofilita, amosita y crocidolita (Figs.3, 4 y 5 respectivamente) tienen morfología muy semejante entre si, son fibras de aspecto rígido y de poca longitud comparadas con las de crisotilo. estos asbestos como se observa en las microfotografías también presentan partículas de forma irregular.

La morfología del material que constituye la muestra A (Fig.5) es semejante a la morfología de los asbestos antofilita, amosita y crocidolita, estos es, fibras rígidas de poca longitud.

La morfología del material que constituye la muestra B (Fig.6) es semejante a la morfología del crisotilo.

### **Microanálisis**

Los análisis mediante el sistema dispersivo de energía se llevaron a cabo en su mayoría en forma puntual (sobre una fibra en especial) debido a que en el análisis de las partículas presentes en un filtro millipore por ejemplo, el análisis se llevará a cabo en forma puntual. Para comparación, también se hicieron algunos análisis en forma global (sobre grupos de fibras).

En la Tablas 1 y 3 se presenta la información cualitativa y cuantitativa (% en peso) respectivamente sobre los estándares que proporciona SPI-Supplies en sus certificados. En la Tabla 1 de análisis cualitativo, se definen los elementos que están en concentraciones % en peso y los que están en ppm . En la Tabla 3 se presenta el análisis cuantitativo que se determinó por técnicas diversas, entre otras, absorción atómica, métodos gravimétricos, etc. Aunque estos valores no pueden compararse con los que se obtienen mediante un sistema dispersivo de energía, se consideraron como referencia para determinar las posibilidades de detección cualitativa y semicuantitativa del sistema dispersivo de energía.

En la Tabla 2 se presentan los resultados del análisis cualitativo global y/o puntual que se obtuvo para los estándares de asbesto y para las muestras A y B.

Como se observa en estas tablas, hay diferencias en las determinaciones cualitativas entre el sistema dispersivo de energía y otras técnicas..

En las Tablas 4a y 4b se proporcionan los análisis semicuantitativos de un análisis puntual de cada estandar y de cada muestra que se obtuvieron mediante el sistema microanalyst 7500 con el que cuenta el sistema dispersivo de energía con correcciones ASAP y ZAF y que consiste en una normalización de las

intensidades de las señales presentes en el espectro de Rayos X. Señales que se atribuyen de manera automática o manual a los elementos antes del análisis semicuantitativo y cuyos resultados se proporcionan en % en peso.

En la Fig. 7 se grafican los resultados de los análisis puntual 1 que aparecen en las Tablas 4a y b con el objeto de buscar un método de comparación que permita una identificación casi inmediata. En esta comparación la Muestra a es semejante por el microanálisis a el estándar de antofilita.

Como se observa a partir de los análisis semicuantitativos no es fácil decidir sobre la presencia o ausencia de asbesto en una muestra o sobre el tipo de asbesto.

## **CONCLUSIONES.**

### **Desde el punto de vista morfológico:**

Tres de los estándares que se analizaron antofilita, amosita y crocidolita, tienen morfología muy semejante.

La morfología del crisotilo es diferente a la de los otros asbestos que se analizaron.

De las dos muestras comerciales que se analizaron y de las que sólo se tiene la información de que son asbestos, una tiene morfología semejante al crisotilo y la otra tiene una morfología semejante a la de los otros asbestos.

La microscopía electrónica de barrido puede aplicarse como técnica para identificar asbestos mediante el análisis morfológico, siempre y cuando correspondan con los dos tipos de morfologías que se encontraron, sin embargo, no será capaz de determinar el tipo de asbesto presente debido a que tres tipos de asbestos que se analizaron en este trabajo tienen morfología semejante.

Es conveniente contar con estándares certificados de todos los tipos de asbestos que pueden estar presentes en una muestra con el propósito de obtener mejores resultados.

### **Desde el punto de vista de microanálisis:**

El análisis cualitativo o semicuantitativo del material no basta para decidir sobre la presencia de asbesto en una muestra, pero puede ser de utilidad al combinarse con el análisis morfológico.

Se propone intercambio estrecho de estándares, muestras e ideas para la validación de este método y de otros de interés común para las 3 instituciones aplicando las técnicas de microscopía óptica y electrónica.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 -Diccionario Ilustrado de las Ciencias, Larousse, T-1(1988).

2 -Método ASTM.

3 -Asbestos in ambient Air by direct and Indirect TEM, EPA 540/2-90--005a(01/20/92).

**Tabla 1**  
Análisis cualitativo reportado en el certificado de los estándares.

ESTANDAR	FORMULA	ANALISIS ELEMENTAL
Crisotilo	$(H_4Mg_3Si_2O_9)$	(%) Al Fe Na Mg Si (ppm) Co Cr Sc Ni
Antofilita	$(Mg_7Si_2O_2(OH)_2)$	(%) Al Fe Na Mg Si (ppm) Co Cr Sc Ni
Amosita	$(FeMgSi_8O_{22}(OH)_2)$	(%) Al Fe Na Mg Si (ppm) Co Cr Sc Ni Mn Sb
Crocidolita	$(Na_6Fe_{10}Si_{16}O_{46}(OH)_2)$	(%) Al Fe Na Mg Si (ppm) Co Cr Sc Ni Sb

**Tabla 2**  
Análisis cualitativo determinado mediante el sistema dispersivo de energia.

MUESTRA	TIPO ANAL.	ANALISIS ELEMENTAL
CRISOTILO	Puntual 1	Si Mg Al Fe S Cl K
	Puntual 2	Si Mg
	Puntual 3	Si Mg Fe S Cl
ANTOFILITA	Global	Si Al Mg Fe
	Puntual 1	Si Mg Ca Fe
	Puntual 2	Si Mg Fe
	Puntual 3	Si Mg Fe Al
AMOSITA	Global	Si Fe Al Mn K
	Puntual 1	Si Fe Mg Mn Al K
	Puntual 2	Si Fe Mg Mn K Ca
CROCIDOLITA	Puntual 1	Si Fe Na Mg Ca
	Puntual 2	Si Al Fe Na Ca
MUESTRA A	Puntual 1	Si Mg Fe
	Puntual 2	Si Mg Fe
MUESTRA B	Puntual 1	Si Mg Fe

**Tabla 3**

Análisis cuantitativo reportado en los certificados de los estándares.

<b>ESTANDAR</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>
Crisotilo	0.27	2.60	0.08	32.00	38.60
Antofilita	0.72	4.40	0.08	24.00	58.20
Amosita	0.34	28.00	0.11	11.00	50.30
Crocidolita	0.47	27.00	4.40	3.60	49.10

**Tabla 4a**

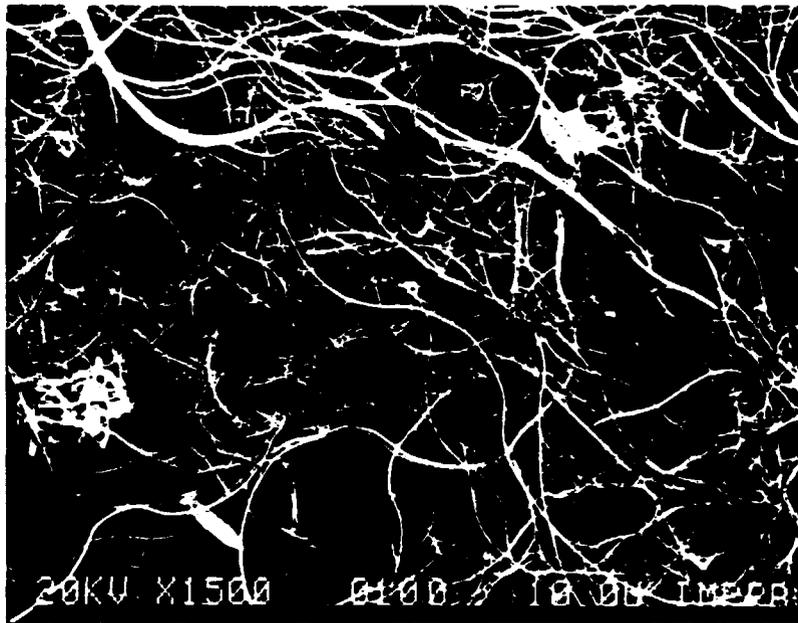
Análisis semicuantitativo obtenido mediante el sistema dispersivo de energía.

<b>MUESTRA</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
Crisotilo	22.39	12.13	40.89	6.04	5.61
Antofilita	25.51		55.71		
Amosita	7.66	3.45	35.5		
Crocidolita	4.28	3.04	39.66		
M-A	25.32		60.54		
M-B	38.98		54.47		

**Tabla 4b**

Análisis semicuantitativo obtenido mediante el sistema dispersivo de energía

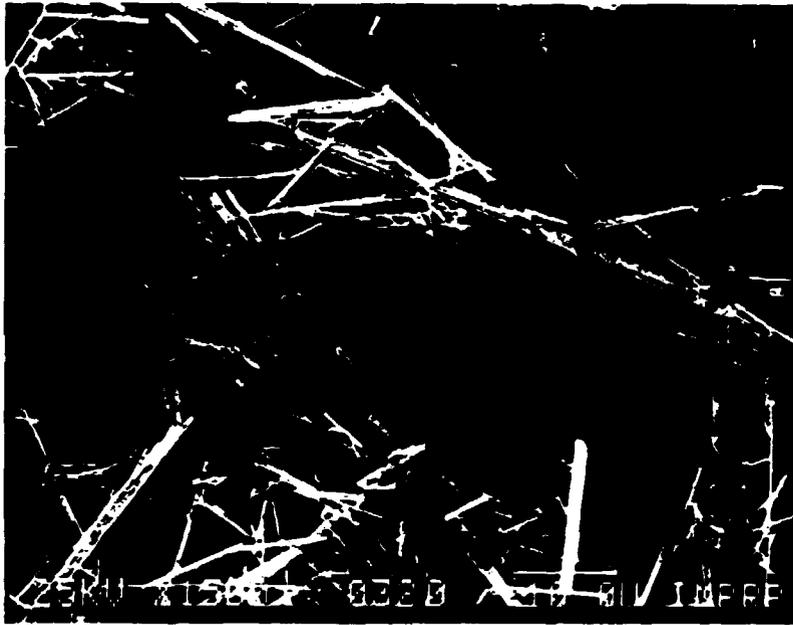
<b>MUESTRA</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Na</b>
Crisotilo	4.77			8.17	
Antofilita		1.92	2.2	14.67	
Amosita	1.65		4.03	47.91	
Crocidolita		1.36		41.38	10.28
M-A				14.14	
M-B				6.55	



**Figura 1 Morfología del Crisotilo.**



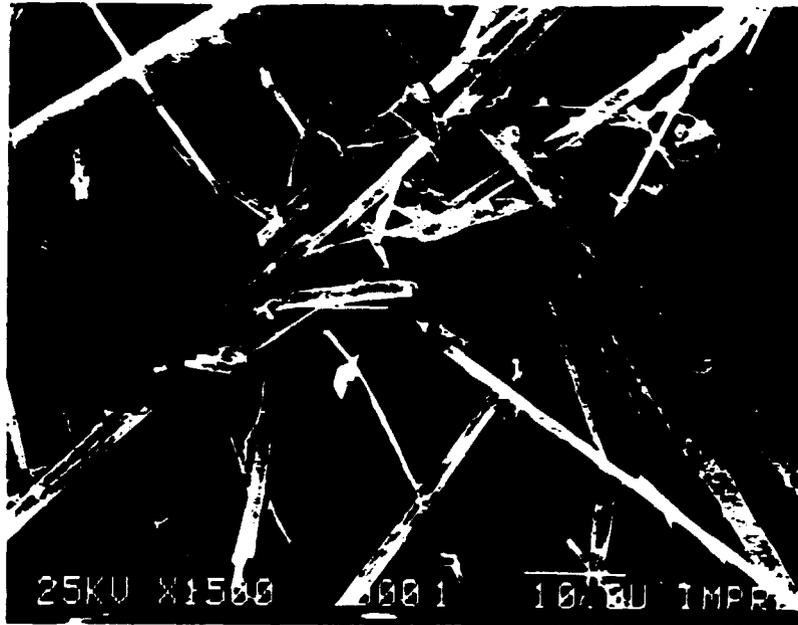
**Figura 2 Morfología de la Antofilita.**



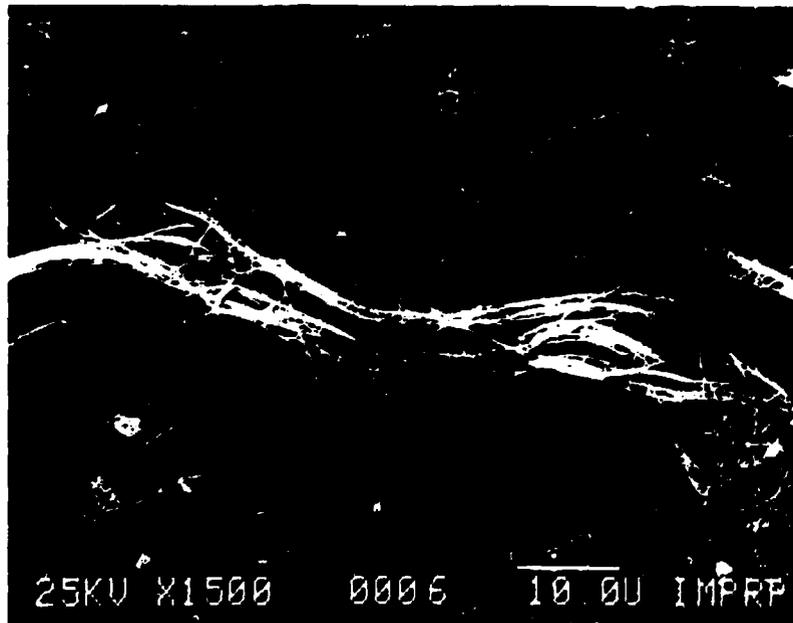
**Figura 3 Morfología de la Amosita.**



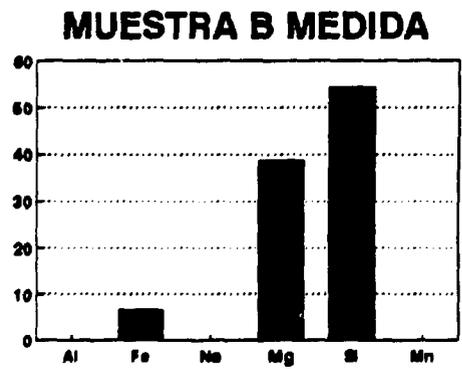
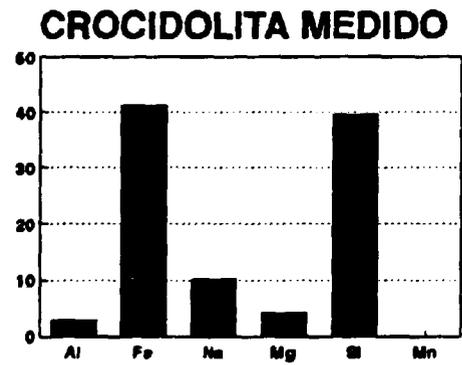
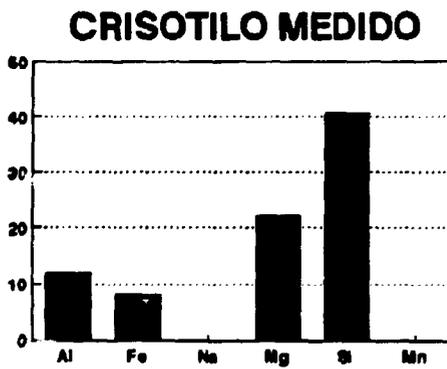
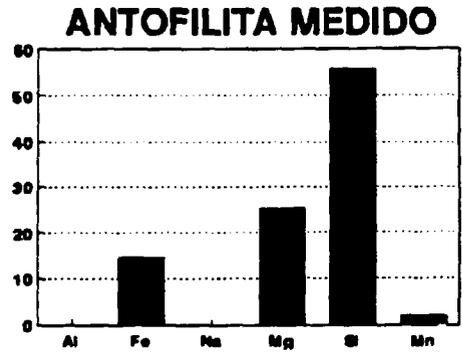
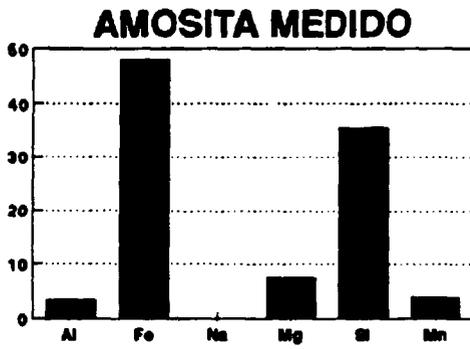
**Figura 4 Morfología de la Crocidolita.**



**Figura 5 Morfología de la Muestra A.**



**Figura 6 Morfología de la Muestra B.**



**Figura 7 Comparación de análisis semicuantitativos.**

# **TRABAJOS "ININ"**

**Mesa No.8:** QUIMICA ANALITICA

**Institución:** I.N.I.N

**Ponente:** ROMEO FERNANDO RODRIGUEZ LOYA

**Curriculum:**

Licenciatura en Ingeniería Química Industrial. Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Tam. 1967 a 1972. Ingreso al ININ en enero de 1973 como becario para realizar tesis profesional y desde entonces realiza actividades en el Departamento de Análisis Químicos con relación al análisis de impurezas en los diferentes materiales del ciclo de combustible nuclear y así como la participación con proyectos con el Organismo Internacional de Energía Atómica.

**Ponencia:**

DETERMINACION CUANTITATIVA DE Cd, Mo, Ni, Pb, Sn, W Y Zn EN ESTEARATO DE ZINC POR LA TECNICA DE ESPECTROMETRIA DE EMISION POR PLASMA.

**Resumen:**

**OBJETIVO:** Desarrollar y poner a punto un método en el cual se determinen Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, Sn, W y Zn en Estearato de Zinc.

**METODOLOGIA:** Se prepara un juego de siete patrones en la cual se agrupan los elementos por sus características químicas y rangos de concentración que van desde 500 hasta 200 ppm para Zn y de 2 a 10 ppm para el resto de los elementos. La muestra se digiestiona con  $\text{HNO}_3$  conc. suprapur y HCl, el reactor conteniendo la muestra se introduce al horno de microondas a 60 psi durante 4 min. Enseguida se recupera con  $\text{HNO}_3$  al 10% a un volumen de 100 ml. Posteriormente la solución se nebuliza e introduce en el plasma por el tubo interior de la antorcha arrastrado por una corriente de gas argón donde las moléculas se disocian y finalmente los átomos se excitan.

**RESULTADOS:** La validación del método propuesto se hizo mediante la comparación de resultados analíticos con la técnica de Espectrometría, de Absorción de Atómica, debido a que no existe un material de referencia certificado.

**CONCLUSIONES:** Al contar en el Departamento de Análisis Químicos del ININ con normalizados aplicables a este trabajo por las técnicas Espectroquímicas, se esta garantizando un resultado analítico satisfactorio y confiable.

**Mesa 8: QUIMICA ANALITICA**

**Institución: INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES**

**Ponente: ROMEO F. RODRIGUEZ LOYA**

**Ponencia: DETERMINACION CUANTITATIVA DE Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, Sn, W Y Zn EN ESTEARATO DE ZINC POR LA TECNICA DE ESPECTROMETRIA DE EMISION POR PLASMA CON ACOPLAMIENTO INDUCTIVO.**

## **1. INTRODUCCION**

Se desarrolló un método para determinar cuantitativamente por la Técnica de Espectrometría de Emisión por Plasma, las impurezas de Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, Sn, W y Zn en estearato de zinc ( $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$ ), material utilizado como lubricante y aglutinante en la producción del prensado de pastillas de dióxido de uranio en el ciclo del combustible nuclear, haciendo un estudio comparativo de los resultados analíticos por esta Técnica, con la Técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica para la certificación del mismo.

## **2. EQUIPO, MATERIAL Y REACTIVOS**

### **2.1. Equipo**

- Espectrómetro de emisión por plasma ARL 35000 C. Secuencial

Esta comandado por un ordenador PDP 11/03-V de 32K (64 Kbytes) de Digital Equipment con doble sistema de memoria auxiliar sobre discos floppy. Los resultados los imprime una teleimpresora modelo LA36 con una velocidad de 30 caracteres por segundo.

- Generador de frecuencia
- El nebulizador empleado es del tipo concéntrico con cabezal de teflón, alimentado por una bomba peristáltica Gilson Miniplus 3.
- Reactivo de teflón para la disgregación de las muestras
- Horno de microondas CEM MDS-81D
- Micropipetas

## 2.2. Material

Material de vidrio, de plástico y de platino

## 2.3. Reactivos

- Reactivos espectroscópicamente puros para preparar las soluciones patrón

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Se puso a punto un método en el cual se determinan las impurezas presentes de Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, Sn, W y Zn en estearato de zinc grado farmacéutico, alcanzando un límite de detección respectivo de 0.1, 0.01, 0.025, 0.02, 0.1, 0.4, 0.2 y 1.25 ppm. La muestra previa a su análisis se somete a un ataque ácido en reactor de teflón y posteriormente la solución es llevada a un volumen determinado para ser nebulizada e introducida en el plasma por el tubo interior de la antorcha en forma de aerosol, previamente homogeneizado dentro de una corriente de argón. Al llegar al extremo del tubo interno, el aerosol se seca, las moléculas se disocian y finalmente los átomos se excitan.

### 3.2.Preparación de la Muestra

Se pesan 1.5 g de muestra problema y se trasvasan al reactor de teflón para su disgregación con 5 ml de HNO<sub>3</sub> conc. suprapur o purificado y 2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. suprapur. El reactor de teflón con la muestra, se introduce al horno de microondas a 60 PSI de presión, durante 4 minutos. Después de este tiempo se saca del reactor de teflón y es llevado casi a sequedad, recuperándolo y aforándolo en un matraz volumétrico de 100 ml con HNO<sub>3</sub> al 10%. Conjuntamente es llevado un blanco de reactivos.

### 3.3.Preparación de Patrones

Se prepara un grupo de 7 patrones que agrupa a los elementos Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, Sn, W y Zn en las concentraciones dadas en ppm. Que se muestran en la Tabla I

ELEMENTO	PATRON 1	PATRON 2	PATRON 3	PATRON 4	PATRON 5	PATRON 6
Mo	2	5	10	0	0	0
Cr	2	5	10	0	0	0
Cd	2	5	10	0	0	0
Pb	2	5	10	0	0	0
Ni	2	5	10	0	0	0
W	2	5	10	0	0	0
Sn	2	5	10	0	0	0
Zn	0	0	0	500	1000	2000

La preparación de los patrones se subdivide en dos partes, una con todos los elementos con excepción del Zn (patrón del 1 al 3), y la otra únicamente con Zn y en concentraciones más altas (patrones del 4 al 6), para corregir la interferencia de este elemento sobre los demás.

- Patrón 1** 0.5 ml de cada una de las soluciones individuales de Mo, Cr, Cd, Pb, Ni, W y Sn, conteniendo una concentración de 1 g/l, aforando a 250 ml con HNO<sub>3</sub> al 10%.
- Patrón 2** 0.5 ml de cada una de las soluciones individuales de Mo, Cr, Cd, Pb, Ni, W y Sn, conteniendo una concentración de 1 g/l, aforando a 100 ml con HNO<sub>3</sub> al 10%.
- Patrón 3** 1 ml de cada una de las soluciones individuales de Mo, Cr, Cd, Pb, Ni, W y Sn, conteniendo un concentración de 1 g/l, aforando a 100 ml con HNO<sub>3</sub> al 10%.
- Patrón 4** 5 ml de una solución de Zn, conteniendo una concentración de 5 g/l, aforando a 50 ml con HNO<sub>3</sub> al 10%.
- Patrón 5** 10 ml de una solución de Zn, conteniendo una concentración de 5 g/l, aforando a 50 ml con HNO<sub>3</sub> al 10%.
- Patrón 6** 20 ml de una solución de Zn conteniendo una concentración de 5 g/l, aforando a 50 ml con HNO<sub>3</sub> al 10%.

### **3.4 Condiciones de excitación**

#### **3.4.1. Generador de Radio Frecuencia**

Radio Frecuencia 27.12 MHz

Potencia Incidente 1150 W

Potencia Reflejada 20 W

Corriente de placa 0.8 A

Corriente de rejilla 0.12 mA

#### **3.4.2. Caseta de Excitación**

Argón de enfriamiento 44 psi

Argón de plasma 25 psi

Argón de arrastre 0.3 l/min

#### **3.4.3. Sistema de introducción de muestra**

Bomba peristáltica 40 r.p.m.

Capilar de aspiración 0.76 mm

Volumen de aspiración 2 ml/min.

### **3.5 Líneas analíticas utilizadas, límites de detección y atenuadores**

Las líneas analíticas utilizadas, los límites de detección y atenuadores, se muestran en la Tabla II.

## **4. CALIBRACION DEL ESPECTROMETRO**

La calibración del espectrómetro se efectúa mediante la rutina del programa denominado Zero, iniciando los

parámetros instrumentales y estableciendo la posición de barrido de longitud de onda del instrumento que comprende dos operaciones.

a) Encontrar la máxima intensidad de reflexión de orden Zero de la rejilla de difracción

b) Establecer la posición exacta de la longitud de onda de referencia (línea de Argón en 3555.31 A) y cualquier otra línea será localizada con referencia a esta

TABLA II

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA	LIMITE DE DETECCION	ATENUADOR
Mo	2020.3	0.025	10
Cr	2055.52	0.01	10
Cd	2144.38	0.01	10
Pb	2203.53	0.1	10
Ni	2316.04	0.02	10
W	2248.75	0.2	10
Sn	2354.84	0.4	10
Zn	4810.53	1.25	8

##### 5. CERTIFICACION DEL METODO

Se ha estudiado la precisión de las determinaciones a varios niveles de concentración, observándose que se encuentran siempre por debajo del 2%.

La validación del método propuesto se hizo mediante una comparación de resultados analíticos por medio de la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica, debido a que no existe en el mercado de materiales certificados, un patrón de estearato de zinc con impurezas conocidas. Los resultados obtenidos por las dos técnicas, la de Espectrometría de Emisión por Plasma y la de Espectrofotometría de Absorción Atómica, se muestran en la Tabla III.

TABLA III

ELEMENTO	ESPECTROMETRO DE EMISION POR PLASMA	ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA
Mo	2.85 ppm	3.18 ppm
Cr	0.95 ppm	1.05 ppm
Cd	15.60 ppm	15.40 ppm
Pb	38.90 ppm	40 ppm
Ni	4.16 ppm	4.80 ppm
W	2.30 ppm	4.50 ppm
Sn	0,15 ppm	0.20 ppm
Zn	10.22 %	10.25 %

## 6. CONCLUSIONES

Al contar en el Departamento de Análisis Químicos del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares con métodos aplicables a este trabajo, en las técnicas de espectrometría de absorción atómica y espectrometría de

emisión por plasma, se garantiza un resultado analítico satisfactorio, y una entrega de resultados analíticos, en su tiempo de compromiso.

**Mesa No.8:** QUIMICA ANALITICA

**Institución:** I.N.I.N

**Ponente:** CARMEN LOPEZ REYES

**Curriculum:**

Química farmacobióloga egresada de la Fac. de Química de la UNAM, con créditos cubiertos de la Maestría en Ciencias Nucleares de la Facultad de Química de la UNAM, responsable desde 1986 del área de Análisis por Activación del Centro Nuclear de México, (ININ).

**Ponencia:**

ESTUDIO MULTIELEMENTAL EN ARENA DE RUTILO EMPLEANDO LA TECNICA NO DESTRUCTIVA DE ANALISIS POR ACTIVACION.

**Resumen:**

**OBJETIVO:** Determinación cualitativa y cuantitativa de Ti, Al, Cr, Fe y Zr en arena de Rutilo.

**METODOLOGIA:** La técnica empleada de análisis por activación que consiste en someter al material, sin ninguna preraración previa, a un flujo de neutrones termicos por diferentes tiempos de irradiación con la finalidad de activar los elementos presentes en el material. Una vez irradiado el material éste se cuenta en un Espectrometro gamma, del cual uno de sus principales componentes es el detector de Ge HP. Gracias a la alta resolución del detector es posible realizar la determinación simultanea de varios elementos en forma cualitativa y cuantitativa. Para la cuantificación de los elementos se emplean patrones multielementales.

**RESULTADOS:** Se determinaron en la arena de Rutilo los siguientes elementos: Ti, Mn, Al, Hf, Dy, Au, W, La, Eu, Ca, Cr, Sc, No y Fe.

**CONCLUSIONES:** Esta técnica es bastante empleada para la determinación de elementos traza en materiales puros o con varios elementos mayores.

**Mesa 8: QUIMICA ANALITICA**

**Institución: INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES**

**Ponente: CARMEN LOPEZ REYES**

**Ponencia: ESTUDIO MULTIELEMENTAL EN ARENA DE RUTILO, EMPLEANDO LA TECNICA NO DESTRUCTIVA DE ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA.**

## **I. Resumen.**

El análisis por activación en forma no destructiva consiste en someter el material, sin ninguna preparación previa, a un flujo de neutrones térmicos por diferentes tiempos de irradiación con la finalidad de activar los elementos presentes en el material.

Una vez irradiado el material, éste se mide en un espectrómetro gamma, del cual uno de sus principales componentes es el detector de Ge-HP. Gracias a la alta resolución del detector es posible realizar la determinación simultánea de varios elementos en forma cualitativa y cuantitativa. Para la cuantificación de los elementos se emplearon patrones multielementales.

Empleando esta técnica se determinaron en la arena de rutilo los siguientes elementos: Ti, Mn, Al, Hf, Dy, Au, W, La, Ta, Eu, Ca, Cr, Sc, Na, y Fe.

## **II. Introducción.**

Los minerales de uranio, la ilmenita y el rutilo, por ser una fuente de titanio, tienen una gran importancia económica, la mayoría de los depósitos explotados son de carácter detrital, como la arena de la playa.

1. Introducción

El rutilo es un mineral de titanio formado por el  $TiO$  y el  $TiO_2$ , el titanio es usado en la producción de aleaciones especiales como con el hierro o con la aleación hierro-carbón y en el caso de la aleación titanio-carbón resulta una aleación extremadamente dura que se emplea para la fabricación de herramientas de corte.

Dada la compleja composición de los minerales, para su estudio se prefiere el empleo del análisis por activación debido a que el material no requiere de un tratamiento previo para su estudio. La irradiación del material se llevó a cabo en el reactor TRIGA MARK III del Centro Nuclear de México que cuenta con una potencia nominal de 1 Mw y con un flujo de neutrones térmicos de  $10-13 \text{ ncm}^{-2}/\text{seg}$ . empleando esta técnica se pudieron determinar Ti, Al, Cr, Fe Y Zr en arena de rutilo.

### III. Metodología.

#### 1.-Determinación de titanio y aluminio

Se tomaron pequeñas fracciones de arena de rutilo y fueron colocadas en contenedores de polietileno de baja densidad y se irradiaron por 2 seg, se midió la actividad a un tiempo de enfriamiento de aproximadamente 35 seg, para su identificación y cuantificación se emplearon las siguientes características nucleares

ISOTOPO ESTABLE	ABUNDANCIA ISOTOPICA %	RADIOISOTOP O PRODUCIDO	VIDA MEDIA	ENERGIA (keV)
Al-27	100	Al-28	2.25 m	1779
Ti-50	5.4	Ti-51	5.76 m	320

Para la cuantificación se emplearon pequeñas cantidades del material del orden de 10 - 15 mg, y el patrón multielemental soportado en pequeños triángulos de papel filtro. Las concentraciones empleadas de patrones para la cuantificación fueron:

Al 255.34  $\mu\text{g}$

Ti 423.42  $\mu\text{g}$

(Figura 1. )

2. - Determinación de cromo, hierro y zirconio. Para la determinación de estos elementos, se empleó una irradiación de 2 h en la instalación SIFCA del reactor a un flujo de  $1.2 \times 10^{12}$  ncm<sup>-2</sup>/seg y la cantidad de material empleado fue de 15 - 20 mg, las características nucleares de los elementos de interés son las siguientes:

ISOTOPO ESTABLE	ABUNDANCIA ISOTOPICA %	RADIOISOTOPO FORMADO	VIDA MEDIA	ENERGIA (keV)
Cr-50	4.345	Cr-51	27.70d	320
Fe-58	0.28	Fe-59	44.51d	1099-129 2
Zr-94	17.38	Zr-95	64.02d	756-724. 6

Para la cuantificación se siguió el método anteriormente mencionado empleando las concentraciones siguientes de patrones elementales:

Cr 19.5  $\mu\text{g}$

Fe 4235.597  $\mu\text{g}$

Zr 35.5  $\mu\text{g}$

Después de la irradiación el material se trasvasó en contenedores inertes, para su medición posterior. (Figura 2.)

#### IV. Detección y conteo.

Se realizaron en un espectrómetro gamma, el que se representa en la figura 3.

El cual consta de un detector de Ge-HP, acoplado a una tarjeta multicanal marca Nucleus, de 4096 canales.

Inicialmente se realizó la calibración del equipo, empleando fuentes calibradas de Na-22, Cs-137 y Co-60. Para mantener fija la geometría de conteo, se colocan centradores de lucita en el detector.

Los tiempos de medición para las muestras de irradiación corta fueron de 90 - 120 seg, y un tiempo de enfriamiento de 35 - 40 seg y para las irradiaciones largas el conteo fue de 20 m - 1 h, y el tiempo de enfriamiento fue de 8 d.

Los elementos determinados en el análisis cualitativo fueron los siguientes: Ti, Mn, Al, Hf, Dy, Au, W, La, Ta, Eu, Ca, Cr, Sc, Na, y Fe.

## V. Resultados y discusión.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

ELEMENTO	CONCENTRACION
Ti	41.56 ± 1.29 %
Al	1459.15 ± 71.90 ppm
Cr	121.62 ± 17.39 ppm
Fe	1.02 ± 0.17
Zr	no se encontró

En las determinaciones de hierro se obtuvo una desviación grande, debido a que es pequeña su abundancia isotópica y por lo tanto es poco sensible a ser determinado por esta técnica.

En el caso de zirconio, se realizó la búsqueda de los fotopicos del Zr-95 y Zr-97 y de sus respectivos hijos el Nb-95 y el Nb-97, no encontrándose en los espectros, por lo que se reportó su ausencia.

## VI. Conclusiones.

El análisis por activación realizado en forma instrumental es bastante útil para realizar tanto el análisis cualitativo y cuantitativo en materiales de composición compleja, como los minerales, debido a que una de las características principales de esta técnica, es que no se requiere dar a las muestras un tratamiento previo al análisis. Además como se observa en el análisis cualitativo es bastante sensible para la determinación de tierras raras y la presencia de los elementos se puede confirmar por los hijos de los nuclidos, producto del decaimiento radioactivo.

## VII. Referencias.

1. C.E. CROUTHAMEL, Applied Gamma Ray Spectrometry, Pergamon, Press, 1970.
2. A. TRAVESI, Análisis por Activación Neutrónica, Servicio de Publicaciones de la JEN, Madrid, 1975.
3. E.S. DANA, Tratado de Mineralogía, Compañía Ed. Continental, S.A., 1978.

**Mesa No.8:** QUIMICA ANALITICA  
**Institución:** I.N.I.N  
**Ponente:** LAURA ALEJANDRA SANCHEZ PAZ

**Curriculum:**

Licenciatura en Química de Alimentos. Facultad de Química. U.A.E.M. 1985 a 1990. A partir de octubre de 1991 se ha colaborado en el Departamento de Análisis Químicos, utilizando la Técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica para el el análisis de diferentes muestras, tales como aguas de la piscina del rector, del irradiador gamma, aguas residuales, suelos, aleaciones, muestras biológicas, zircaloy, pastillas de uranio. Determinando impurezas o concentraciones más elevadas de elementos metálicos.

**Ponencia:**

EVALUACION DEL METODO PARA LA DETERMINACION DE IMPUREZAS EN PRODUCTOS DE URANIO POR LA TECNICA DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

**Resumen:**

**OBJETIVO:** Establecer un método confiable para la determinación de Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Mg, Ni, Pb, V, y Zn como impurezas en un óxido de uranio ( $U_3O_8$ ).

**METODOLOGIA:** La muestra que generalmente es un sólido o polvo, se solubiliza mediante la digestión ácida con  $HNO_3$  conc., llevando a sequedad y recuperando con  $HNO_3$  6N. Se extrae la matriz de Uranio utilizando TBP al 30% en  $CCl_4$ , la fase acuosa que contiene las impurezas se calienta con  $HClO_4$  para eliminar el residuo de solvente orgánico, se evapora y recupera con 2 ml de  $HNO_3$  conc. se afora a 50 ml con agua destilada. Para el análisis se utiliza un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 5000.

**RESULTADOS:** Las 10 muestras se leyeron 5 veces y el promedio se reporta a continuación:

Al	107.8	Co	13.4	Cr	51.0
Cd	2.5	Fe	110.2	Cu	25.4
Ca	94.7	Pb	27.4	Mo	47.5
Mg	50.2	V	26.8	Zn	110.4
Mn	25.5	Ni	102.3		

**CONCLUSIONES:** El método se considera como válido, ya que se cumple una linealidad en la concentración de cada uno de los elementos, la precisión del método se verifica con la repetibilidad de los resultados. Se utiliza un Patrón Certificado de Referencia para evaluar la exactitud del método.

**Mesa 8: QUIMICA ANALITICA**

**Institución: INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES**

**Ponente: LAURA ALEJANDRA SANCHEZ PAZ**

**Ponencia: ✓ EVALUACION DEL METODO PARA LA DETERMINACION DE IMPUREZAS EN PRODUCTOS DE URANIO POR LA TECNICA DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.**

Muchas decisiones en la Comisión de Seguridad Nuclear y Salvaguardias así como en la Industria e Investigación en el Campo Nuclear, están basadas en el Control Analítico de las impurezas presentes en los compuestos de uranio, siendo de especial interés los óxidos de uranio, ( $UO_2$  y  $UO_3$ ), en los cuales finalmente se convierten los compuestos destinados para su utilización en ese ámbito. Es por ello que dentro del laboratorio, se desarrollan métodos analíticos confiables utilizando patrones certificados de referencia, y comparando generalmente los resultados obtenidos con otras técnicas analíticas como ICP.

Para poder establecer la confiabilidad del método, es necesario cumplir con una serie de elementos, tales como:

- Utilizar los patrones adecuados, certificados, que sirvan de referencia para corroborar los resultados obtenidos
- Que la sensibilidad en el equipo sea suficientemente buena para cada elemento
- Trabajar en rangos de concentración lineales
- Observar repetibilidad y exactitud en los resultados obtenidos para las diferentes muestras.

La Espectrofotometría de Absorción Atómica es una Técnica Analítica ampliamente utilizada en la determinación de elementos metálicos en concentraciones que van desde porcentaje a partes por millón (ppm). Su principio se basa en la absorción de la radiación emitida por los átomos que en estado excitado regresan a su estado basal. Para ello se uti-

liza un sistema de excitación que es la flama de un mechero, una fuente luminosa que absorba la radiación emitida por los átomos en el mechero, que es una lámpara de cátodo hueco; un sistema óptico que conduzca las radiaciones hasta el detector; un sistema electrónico que amplifica y convierte las radiaciones en pulsos eléctricos de una señal proporcional a la concentración, y un sistema de registro.

#### OBJETIVO:

Establecer un método confiable para la determinación de Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Mg, Ni, Pb, V y Zn como impurezas en un óxido de uranio ( $U_3O_8$ ), que puede ser aplicable a una serie de productos de uranio, efectuando corridas de 10 muestras y utilizando patrones de referencia del CRM 124-2.

#### RESUMEN DEL METODO

Utilizando digestión ácida con  $HNO_3$  conc. se solubiliza la muestra con calentamiento hasta llegar a sequedad, recuperando después con  $HNO_3$  6N, y extrayendo el Uranio utilizando TBP al 30% en  $CCl_4$ , una vez eliminado el uranio en la fase orgánica, se tienen las impurezas en la fase acuosa, la cual se calienta con  $HClO_4$ , para eliminar materia orgánica remanente, se lleva a sequedad y se recupera con unas gotas de  $HNO_3$  conc., aforando posteriormente a 50 ml con agua destilada. De ésta forma la muestra está lista para su análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

#### METODOLOGIA

##### Material utilizado:

- Material de vidrio usual de laboratorio
- Embudos de separación de 200 ml.

##### Reactivos y soluciones:

- $HNO_3$  6N
- TBP al 30% en  $CCl_4$
- $HClO_4$
- Patrón certificado 124-2 del CRM ( $U_3O_8$  con impurezas)

- Soluciones "titrisol" de 1000 ppm de cada uno de los elementos

Equipo utilizado:

Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 5000 y lámparas de cátodo hueco de cada uno de los elementos a analizar.

Preparación de Patrones.

1. Pesar en 10 vasos de precipitado de 250 ml, 3.0 g del patrón CRM 124-2 de  $U_3O_8$  con impurezas.
2. Agregar 10 ml de  $HNO_3$  conc. y calentar en parrilla a calor moderado hasta disolver la muestra, colocando un vidrio de reloj en la parte superior del vaso. Llevar a sequedad, si la muestra aún no se ha disuelto completamente adicionar 5 ml más de  $HNO_3$  conc. y llevar a sequedad.
3. Retirar de la parrilla, dejar enfriar un poco y agregar 10 ml de  $HNO_3$  6N, hasta disolución completa.
4. Transferir a un embudo de separación de 200 ml. Enjuagar el vaso de precipitado con 10 ml más de  $HNO_3$  6N y agregar 20 ml de solución de TBP al 30% en  $CCl_4$ . Agitar vigorosamente por un minuto.
5. Esperar el tiempo necesario para la completa separación de las fases. Drenar la fase orgánica que se encuentra en la parte inferior del embudo y que es la fase que contiene el uranio.
6. Repetir dos veces más la extracción o hasta que el color amarillo haya desaparecido de la fase acuosa. Transferir la fase acuosa a un vaso de precipitado, que es donde se tienen las impurezas y agregar 1.0 ml de  $HClO_4$  conc. para eliminar residuos de solvente orgánico que hayan pasado.
7. Llevar a calentamiento moderado hasta sequedad para eliminar el  $HClO_4$  y recuperar con 2 ml de  $HNO_3$  conc. Aforar a 50 ml con agua destilada. De esta forma se tienen ya listas las muestras para el análisis por E. de Absorción Atómica.

Para la lectura de los diferentes elementos del patrón de referencia, se preparan patrones de diferentes concentraciones de soluciones titrisol de cada elemento de la siguiente manera:

Elemento	Conc. para la curva de Calibración (ppm)	Conc. cercana al patrón de ref. (ppm)
Al	2.0, 4.0, 6.0	5.0
Cd	0.5, 1.0, 2.0	1.0
Ca	0.5, 1.0, 2.0	1.0
Cr	1.0, 2.0, 4.0	2.0
Co	0.5, 1.0, 2.0	1.0
Cu	0.5, 1.0, 2.0	1.0
Fe	2.0, 4.0, 6.0	6.0
Pb	0.5, 1.0, 2.0	1.0
Mg	1.0, 2.0, 4.0	2.0
Mn	0.5, 1.0, 2.0	1.0
Mo	1.0, 2.0, 4.0	2.0
Ni	2.0, 4.0, 6.0	5.0
Zn	2.0, 4.0, 6.0	5.0
V	1.0, 2.0, 4.0	2.0

#### RESULTADOS

Se trazó la curva de calibración para cada elemento y se verificó su linealidad en las concentraciones dadas.

Para el análisis de cada elemento, se tomaron 5 lecturas, comparando directamente con el patrón de concentración más cercana, el resultado reportado en la tabla es el promedio de las 5 lecturas.

Muestra	Al	Cd	Ca	Cr	Co	Cu	Fe	Pb	Mn	Mg	Mo	Ni	V	Zn
1	107.3	2.6	93.6	50.5	13.6	25.4	109.3	29.3	26.1	49.6	46.6	102.6	24.5	110.4
2	100.0	2.5	93.3	51.0	12.8	25.4	110.3	29.3	25.2	49.9	46.1	102.7	29.5	110.7
3	104.0	2.7	91.8	51.7	13.3	25.4	110.4	26.8	26.2	50.7	47.4	100.6	21.8	110.6
4	107.7	2.5	96.5	50.7	12.8	25.4	110.4	29.3	24.9	50.0	46.0	102.7	29.5	109.9
5	111.4	2.6	96.0	51.3	13.7	25.4	109.8	29.3	25.2	51.0	48.8	101.3	26.0	109.9
6	112.0	2.6	94.1	50.2	13.6	24.9	110.4	21.7	25.2	50.0	47.4	100.0	26.0	109.5
7	107.7	2.4	95.2	51.3	13.6	25.4	110.9	29.3	26.0	50.0	46.0	104.1	26.0	109.6
8	112.0	2.6	96.5	51.6	13.5	25.4	111.5	23.4	25.5	49.7	50.1	102.7	29.5	111.7
9	112.0	2.4	94.5	51.9	13.3	25.4	109.3	29.3	24.8	51.0	47.2	103.3	24.5	111.4
10	103.7	2.6	95.2	50.5	13.6	25.8	109.9	26.8	25.4	50.0	47.2	103.2	30.5	110.7

CRM 124-2 Impurezas, µg elemento/g Uranio

Elemento	Rango (ppm)	Valor preparado	Promedio Obtenido
Al	81-120	105	107.8
Cd	2.0-3.9	2.7	2.5
Ca	79-125	100	94.7
Cr	50-64	52	51.0
Cu	21-30	25	25.4
Co	6-20	12.5	13.4
Fe	97-124	110	110.2
Pb	15-28	26	27.4
Mg	37-86	51	50.2
Mn	20-35	26	25.5
Mo	30-50	50	47.5
Ni	92-158	102	102.3
V	23-30	25	26.8
Zn	75-115	102	110.4

## CONCLUSIONES:

De acuerdo a los resultados obtenidos, puede observarse que el método utilizado es confiable.

El método se considera como válido, ya que se ha determinado la linealidad de cada uno de los elementos en las concentraciones trabajadas al efectuar la curva de calibración.

La precisión del método se verifica con la repetibilidad de los resultados al leer cada muestra varias veces y entre las muestras analizadas.

Se utiliza un Patrón Certificado de Referencia para evaluar la exactitud del método, siendo ésta bastante aceptable, pues los valores obtenidos se aproximan en gran medida al valor preparado del patrón.

## REFERENCIAS:

- Analytical Chemical Acta 43 (1968) pag. 27-31.

# **CONCLUSIONES**

**VII SEMINARIO IIE-IMP-ININ  
SOBRE ESPECIALIDADES  
TECNOLÓGICAS.  
CONCLUSIONES  
MESA 8 QUÍMICA ANALÍTICA**

**En esta mesa se presentaron ocho ponencias, tres del IIE, dos del IMP, tres del ININ.**

**La asistencia promedio durante las sesiones fue de diez personas.**

**Los temas comunes a las tres instituciones que se destacaron durante el desarrollo del seminario, fueron los siguientes : Se tienen técnicas analíticas comunes, estas técnicas se aplican para dar soporte a los proyectos internos de las tres instituciones o a Pemex, Comisión Federal, etc., Se tienen las mismas inquietudes en cuanto a trabajar en verdaderos sistemas de calidad.**

**En cuanto a acciones futuras que los integrantes de esta mesa recomendamos seguir en el futuro inmediato, se pueden recomendar las siguientes : Reunirse para conocer equipos y Formar un directorio de especialistas; Buscar los mecanismos para llevar a cabo un proyecto de colaboración global de análisis interlaboratorios.**



**INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
SUBDIRECCION GENERAL DE CAPACITACION  
Y SERVICIOS TECNICOS.**