UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

ANALISIS DE ADULTERACION EN GASOLINAS AUTOMOTRICES EN BASE AL CONTENIDO DE PLOMO

TESIS
PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA
POR

Q. I. JUANA MARIA OBREGON OBREGON

Monterrey, N. L. Diciembre de 1984.

TM
Z5521
FCQ
1984
O2

1020066879

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

ANALISIS DE ADULTERACION EN GASOLINAS AUTOMOTRICES EN BASE AL CONTENIDO DE PLOMO

TESIS
PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA
POR

Q. I. JUANA MARIA OBREGON OBREGON

Monterrey, N. L. Diciembre de 1984.

TM
Z 5521
FCQ
1984
O2

153111

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

Sr. Coordinador de la Maestría en Ciencias,
la tésis elaborada por la:

Q.I. JUANA MARIA OBREGON OBREGON

intitulada

"Análisis de adulteración en gasolinas automotrices en base al contenido de plomo"

ha sido aceptada como requisito parcial para optar el grado académico de:

MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD QUIMICA ANALITICA

en virtud de haber cumplido íntegramente con el reglamento de tésis vigente y a la vez solicitamos de usted la aprobación final.

Comité Dictaminador de Tésis:

DR. GABRIEL GOJON ZORRILLA
Asesor

DR. JUAN L. AGUIRRE VILLAFAÑA
Sinodal

M.C. BLANCA E. VILLARREAL DE S.
Sinodal

M.C. BLANCA E. VILLARREAL DE SALINAS
Coordinador de la Maestría

Con todo cariño y entusiasmo, dedico esta tésis, a todas y cada una de las personas que de una - u otra manera han sido soporte en el cual me he apoyado para seguir adelante en mi realización y superación.

ANALISIS DE ADULTERACION EN GASOLINAS AUTOMOTRICES EN BASE AL CONTENIDO DE PLOMO

C O N T E N I D O

Pág.

RESUMEN 1

OBJETIVOS GENERALES 3

INTRODUCCION. 5

CAPITULO I:

GASOLINAS AUTOMOTRICES.

1. Gasolinas, formas de obtención, usos. 7
2. Especificaciones y requerimientos para gasolinas extra y nova. 14
3. Selección de propiedades a evaluar. 18
4. Selección de métodos de análisis a evaluar. . 19
5. Criterios considerados para la evaluación de los métodos de análisis seleccionados 22

CAPITULO II:

TRABAJO EXPERIMENTAL Y EVALUACION DE LOS METODOS DE ANALISIS.

A. FORMATO A SEGUIR PARA LA PRESENTACION DE CADA UNO DE LOS METODOS PROBADOS 24

B. DESARROLLO DE LA INVESTIGACION. 24

1. Una determinación titrimétrica simple de plomo en gasolina. 25
2. Plomo en gasolina. Método volumétrico del cromato. ASTM D2547-70 32
3. La determinación de plomo en productos del petróleo, un nuevo método tentativo. IP75-002.. 43
4. Compuestos antichoque de plomo en gasolina. - Método gravimétrico. ASTM D526-61 52
5. Plomo en gasolina (espectroscopía de absorción atómica. 60
6. Método estándar de prueba para trazas de plomo en gasolina. ASTM 3116-72. 68

Pág.

7. Método modificado. La determinación de plomo en productos del petróleo. Un nuevo método - tentativo. IP75-002 83

CAPITULO III:

DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

1. Análisis de Varianza (ANOVA). 96
2. Comparación de Grupos 100
3. Discusión de Resultados 102
4. Conclusiones Generales 104

CAPITULO IV:

SUGERENCIAS.

1. Sugerencias en cuanto a posibles investigaciones futuras sobre el tema 105

APENDICES

I. ESPECIFICACIONES PARA TETRA-ETILO DE PLOMO .. 107
II. FORMULARIO PARA LA EVALUACION DE LOS METODOS DE ANALISIS 108
III. FORMULARIO Y CALCULOS NECESARIOS PARA EL ANALISIS DE VARIANZA 110
IV. FORMULARIO Y CALCULOS NECESARIOS PARA LA COMPARACION DE GRUPOS 113
V. FORMULARIO PARA EL AJUSTE DE CURVAS POR EL METODO DE MINIMOS CUADRADOS . . . . . 115.
VI. TABLAS ESTADISTICAS . . . . . 117.
VII. ESPECTROS DE ABSORCION . . . . . 119.

BIBLIOGRAFIA . . . . . 137.

ABREVIATURAS:

aprox.	Aproximadamente.
ASTM	Sociedad Americana de Prueba de Materiales.
°C	grados centígrados.
g	gramos
gal.	galón.
ISO/T.C.-28	Comité Técnico 28 de la Organización Internacional de --- estandares.
I.P.	Instituto del Petroleo de Londres Inglaterra.
hr.	hora
L.	litro
lb	libra.
M	molar.
max	máximo
min	minuto
Mg	microgramos
ml	mililitro
nm	nanómetro
mm	milímetro.
p.e.	peso específico
ppm	partes por millón.
ref.	referencia.
vol.	volumen.

TABLAS.

Pag.

—— Tipos de aditivos para gasolina 11

—— Especificaciones para gasolinas automotrices 15

—— Tabla de resultados obtenidos en el análisis de muestras de gasolina, por el método . . . 28

—— Tabla de resultados obtenidos para la curva de calibración a partes del estandar #1 de PEMEX 29

—— Tabla de resultados obtenidos en el análisis de muestras de gasolina por el método 2 . . . 41

—— Tabla de resultados obtenidos en el análisis de muestras de gasolina por el método 3 . . . 50

—— Tabla de resultados obtenidos en el análisis de muestras de gasolina por el método 4 . . . 58

—— Tabla de resultados obtenidos para la curva de calibración para el método 5 62

—— Resultados obtenidos con el análisis de muestras de gasolina por el método 5 65

—— Tamaño de muestra recomendado, para el método 6 74

—— Curva de calibración para el método 6 (espectroscopía del visible) 76

—— Segunda curva de calibración para el método 6 78

—— Resultados obtenidos en el análisis de muestras de gasolina por el método 7 90

—— Comparación de resultados obtenidos en la evaluación de los métodos de análisis 94

—— Datos necesarios para el análisis de varianza (ANOVA) 97

—— Resultados obtenidos en el ANOVA 99

—— Tabulación y ordenamiento de las medias de cada grupo 101

GRAFICAS:

- Efectividad relativa de los compuestos antichoque . . 12

- Curva de calibración a partir del estandar #1 de Pemex 29

- Curva de calibración para el método 4 (espectroscopía de absorción atómica) 63

- Curva de calibración para el método 6 (espectroscopia del visible) 76

- Segunda curva de calibración para el método 78

FIGURAS.

Diagrama de flujo sobre el proceso de refinación del petroleo y elaboración de gasolinas 8

Diagrama de flujo sobre elaboración de gasolinas comerciales 10

Aparato para la extracción de plomo 34

Aparato para la extracción de plomo (ampliado)..... 54

R E S U M E N

En la presente investigación, se busca un método analítico que sirva para detectar la adulteración en gasolinas automotrices, cuando ésta se debe al mezclado de gasolina - extra con nova. Se seleccionó éste tipo de adulteración porque es la más atractiva económica y prácticamente hablando, a diferencia de la debida a la adición de agentes químicos.

En primer lugar se buscaron las características y -- propiedades de uno y otro tipo de gasolinas, así como los - aditivos y las propiedades que estos les imparten, todo para localizar un "indice" mediable que permita diferenciar - entre uno y otro tipo de gasolina y así poder detectar cuando han sido mezcladas.

Se encontró que su contenido de tetraetilo de plomo- cumplía con todo lo anteriormente expuesto (ya que la gasolina Extra no contiene y la Nova sí) por lo que el siguiente paso consistió en buscar un método analítico adecuado, - para determinar el contenido de plomo en las gasolinas; los criterios considerados para la selección del método fueron: rápidez, precisión, el no uso de material y equipo de laboratorio muy sofisticados. Se encontró un número muy grande - de métodos reportados, pero considerando los criterios antes mencionados solo se seleccionaron seis para ser evaluados.

El método que mejor cumplía con los criterios de evaluación considerados fué el reportado como N°3 pero siendo un método volumétrico presentaba dificultad en la detección del punto final por lo que tuvo que hacerse un estudio de - él más detenidamente, haciéndole algunos modificaciones se- reporta como método N°7.

Otra aportación de la presente investigación la constituye la sugerencia que se hace de analizar el contenido - de dicloruro y/o dibromuro de etileno, como índices para detectar contaminación en las gasolinas automotrices, ya que- dichos compuestos constituyen aditivos del tetraetilo de --

plomo y por lo tanto los contiene únicamente la gasolina - del tipo Nova, por lo que su detección en gasolinas del tipo Extra implica adulteración por mezclado de ambos tipos- de gasolinas. Además se sugiere el diseño de un método de análisis de plomo en gasolinas propio para pruebas de campo, el cual eliminaría el problema del manejo y consevación de muestras, incluso éste podría llegar a comercializarse.

OBJETIVOS GENERALES

Tomando en cuenta que la forma más atractiva tanto práctica como económicamente de adulterar una gasolina, consiste en mez -- clar gasolina de mayor calidad con una de menor calidad y que en el caso de las gasolinas nacionales esto crorresponde al mezclado de gasolina Extra con Nova; la presente investigación presenta -- los siguientes objetivos generales:

I.- Seleccionar la propiedad o característica de las presentadas por las gasolinas nacionales, que resulte - más confiable, para determinar la adulteración.

II.- Evaluar algunos de los métodos analíticos ya reportados, para determinar la adulteración en ellas considerando el contenido de Plomo.

III.- De acuerdo con el objetivo anterior, recomendar ó desarrollar un método, relativamente sencillo y rápido que a la vez requiera equipo simple, para determinar la adulteración en dichas gasolinas.

IV.- Mediante el logro de los objetivos II y III concluír sobre un método que sea recomendable para normalizar la determinación de plomo en gasolinas automotrices a nivel nacional.

La importancia que tiene el logro de estos objetivos es evidente, tomando en cuenta la gran demanda de gasolina que se esta presentando en nuestro país, lo cual se refleja en las recientes alzas de precio que ha sufrido. (más del 100% de su valor con respecto al período: Dic. 1981 a Abril de 1983). Esta situación propicia cada vez más la posibilidad de que las gasolinas del tipo - "Extra" libre de plomo, de mayor calidad y precio sea adulterada por mezclado con gasolina del tipo "Nova" con plomo, dando como - resultado una pseudo gasolina "Extra" de infima calidad y alto - costo. Tal adulteración tiene repercusión directa en el manteni-

miento y desgaste de los motores de los vehículos que utilizan dichas gasolinas.

Solamente mediante la aplicación de métodos analíticos adecuados, se puede aseguar al consumidor que está obteniendo la calidad adecuada del producto por el cual paga.

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

El uso de la gasolina como combustible en los motores se remonta un poco más de medio siglo, se ha vuelto un producto tan indispensable en la vida moderna, que ha pasado de ser un subproducto del petróleo a convertirse en un producto de elaboración especial en las refinerías. Ya que nuestro país se encuentra entre -- los principales productores de petróleo contribuyendo con cantidades de importancia comercial creciente, se hace indispensable - establecer guías sobre las propiedades y especificaciones para -- los distintos productos del petróleo, así como establecer métodos de prueba para verificar el cumplimiento de tales especificaciones.

En la presente investigación se pretende comparar una serie de métodos analíticos enfocados a la determinación de plomo en gasolinas automotrices, con la finalidad de encontrar el método que resulte más confiable, fácil de aplicar y que requiera equipo poco sofisticado y que pueda ser usado en la detección de adulteración de gasolinas debido especialmente al mezclado de gasolina -- del tipo Extra (libre de plomo) con Nova (gasolina con plomo).

También se pretende con los resultados de la presente investigación, sugerir la normalización de un método para la determinación de plomo en gasolinas, a nivel nacional.

Una investigación similar a la presente la contituye el trabajo presentado por C. Siniramed, F. Renzanigo (verse Ref. No. 21 el cual esta enfocado a la normalización a nivel internacional. El problema en cuestión fué tratado por el comite técnico 28 de la Organización Internacional de Estandares (ISO/T.C. 28). Dicho comite realizó la comparación de 3 métodos: El método ASTM D-526-61 basado en la determinación de plomo como $PbCrO_4$; la delegación Rusa propuso la normalización del método volumétrico del cromato GOST 63-52 el cual implica el uso del mismo equipo de extracción

del método de la ASTM antes mencionado y la determinación difiere solamente en el uso de una titulación con tiosulfato de sodio como estándar, como parte final del análisis; la delegación Americana propuso un tercer método que consiste en una modificación al método volumétrico propuesto por los Rusos, la cual implica la oxidación del residuo de la extracción con ácido clorhídrico. En resumen, de lo anterior se puede observar que dicho comité trabajó sobre los métodos propuestos por el ASTM, el volumétrico del cromato ASTM D 2547-70 que a su vez es una extensión del método gravimétrico ASTM D526-61. El comité realizó la comparación de los 3 métodos en función de la precisión en la determinación y el tiempo requerido para su ejecución. La presente investigación considera como criterios para la evaluación de los 6 métodos comparados: su precisión, tiempo de ejecución y simplicidad del equipo utilizado.

Es importante hacer notar que no se considera el criterio de exactitud debido a dos grandes dificultades que se presentan para su evaluación: una es la dificultad del manejo, medición y conservación de muestras debido a su volatilidad, aún a temperaturas relativamente bajas; la segunda dificultad la constituye el no contar con el reactivo estándar adecuado (tetraetilo de plomo 100% puro), ya que debido a las normas y reglas del Departamento de Salud Pública de los Estados Unidos Americanos, no es posible el traslado de dicho producto.

C A P I T U L O I

GASOLINAS AUTOMOTRICES

1.- Gasolina. Formas de Obtención y Uso.

La industria del petróleo que nació mundialmente hace aproximadamente 100 años, en la actualidad maneja más de 2,500 productos comerciales diferentes, cuya variedad va desde: combustibles, lubricantes, ceras, asfaltos, etc., hasta solventes y otros productos químicos que ha su vez son la base de muchos otros procesos industriales. De los productos del petróleo la gasolina es el más importante mundialmente, por su volumen de producción y costo.

El uso de la gasolina como combustible de motores data de más de medio siglo. Es una mezcla líquida compleja de hidrocarburos, de 3 a 10 átomos de carbono, como parafinas, olefinas, naftenos y algunos compuestos aromáticos con un intervalo de ebullición de 38-200°C; que se obtiene por refinación del petróleo crudo.

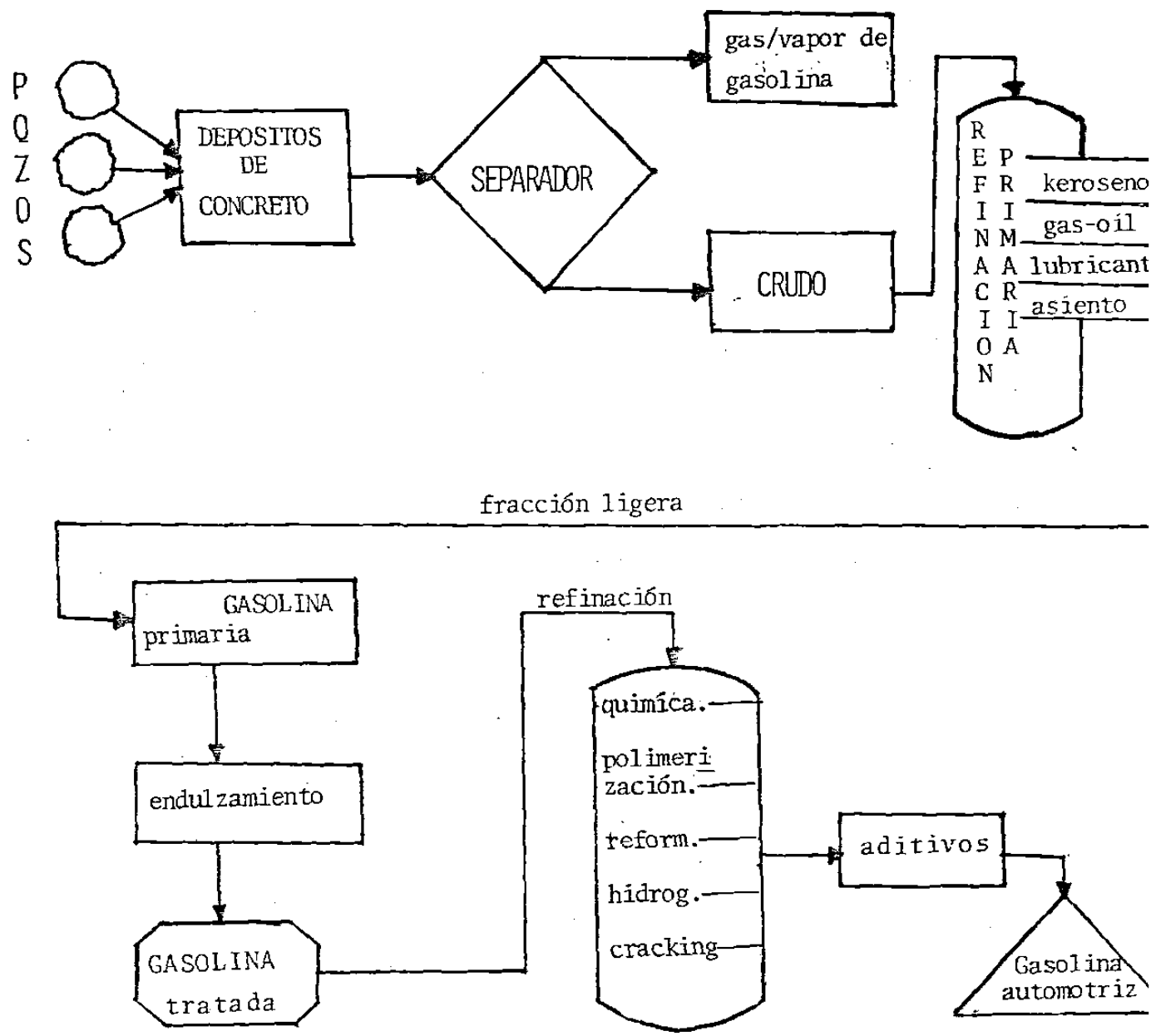
Formas de Obtención.

Las fracciones que se obtienen de la destilación primaria del petróleo crudo posteriormente se someten a diferentes procesos de refinación y tratamientos encaminados a satisfacer las características y requerimientos de los diferentes productos que se desean obtener. De tal destilación del crudo se obtiene como parte de lo que se conoce como fracción ligera, las gasolinas llamadas "primarias" o directas las cuales posteriormente se somenten al proceso de endulzamiento, que tiene como objetivo bajar su con

tenido de azufre, tratando las gasolinas con hidróxido de sodio, el producto a obtener se conoce como: gasolina tratada.

La gasolina tratada pasa a producto final mediante procesos tales como: craqueo (catalítico o térmico), reformación, alquilación, polimerización, isomerización, hidrogenación, uso de aditivos, etc.

Diagrama de Flujo sobre el proceso de Refinación del petróleo y elaboración de gasolinas.



Atendiendo al tipo de proceso de elaboración del cual procede se pueden distinguir los siguientes tipos de gasolinas:

Gasolina Natural. Se obtiene de la recuperación de los hidrocarburos líquidos que contiene el gas natural presente en los pozos de petróleo. Esta fracción tiene alto punto de ebullición y constituye una fuente de mezclado usada para obtener posteriormente otro tipo de gasolina.

Gasolina Directa. Se obtiene en el fraccionamiento primario del petróleo crudo. Con pocas excepciones esta gasolina no puede ser usada directamente en los automóviles de alta comprensión.

Gasolina de Craqueo o Pirolítica. Son el producto de la conversión térmica (pirólisis) de hidrocarburos petróliticos de punto de ebullición elevado en hidrocarburos de punto de ebullición bajo.

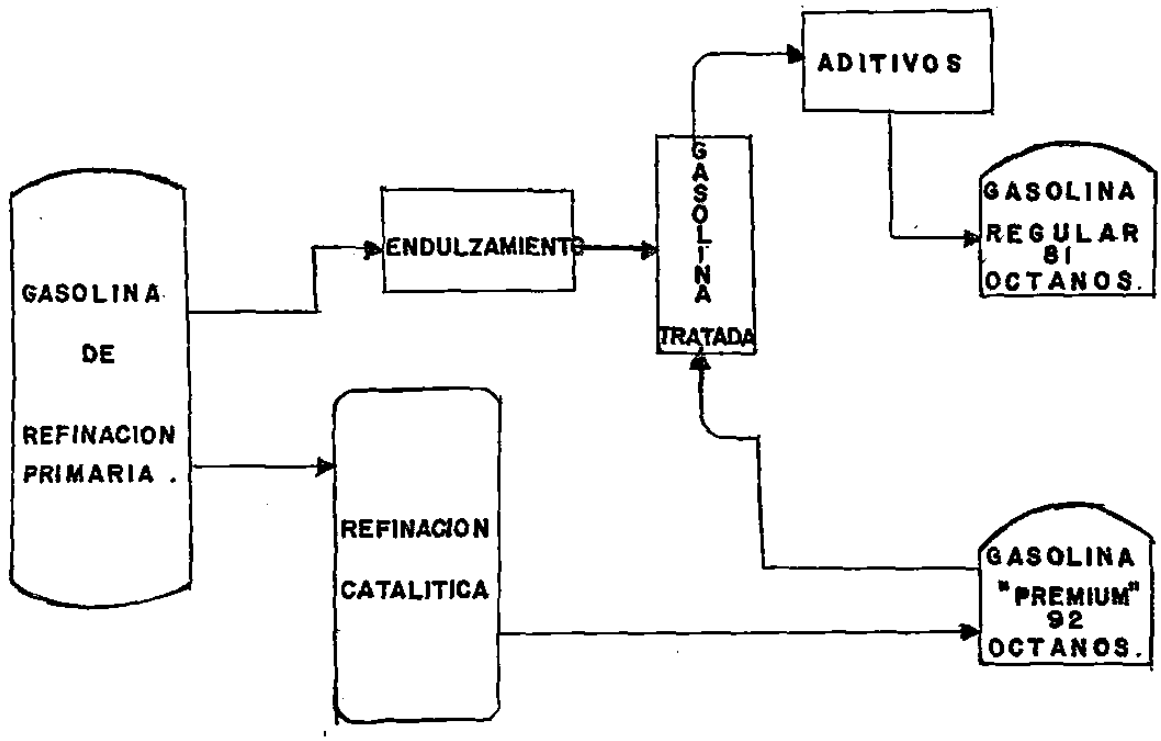
Gasolina Comercial. Las gasolinas comerciales generalmente son una mezcla de los diferentes tipos de gasolinas, obtenidos por mezclado de las corrientes de vapor de cada uno de los procesos de refinación del crudo que se esten llevando a cabo en la refinería.

En México se manejan 2 principales tipos de gasolina automotrices.

a) Gasolina grado Premium "Extra". Tiene un alto octanaje (92) por lo tanto buenas propiedades antichoque y se puede obtener mediante procesos de: craqueo catalítico, reformación, alquilación, polimerización, isomerización, etc.

b) Gasolina grado Regular "Nova". Tiene menor octanaje (81) que la anterior por lo tanto menores propiedades antichoque. Generalmente se obtiene como una mezcla de naftas de los diferentes procesos de refinación, a la que se le añade tetra etilo de plomo, para improvisar su índice de octanos a 81.

Diagrama de flujo sobre la elaboración
de gasolinas comerciales.



Casi todas las gasolinas requieren de un tratamiento final así como de la adición de pequeñas cantidades de ciertos productos químicos conocidos con el nombre de aditivos; los cuales van a mejorar o realzar ciertas propiedades deseables en el producto final para que satisfaga las necesidades de los motores de los automóviles en los cuales va a ser usada. Y así hacerlas apropiadas para su venta. Los tratamientos finales aplicados, varían según el origen de la gasolina y las proporciones de componentes directo, pirolítico y sintético que contenga.

Aditivos para Gasolina

Estos se añaden con el objeto de proporcionar características deseables en las gasolinas sin elevar extremadamente su costo. A continuación se dá una Tabla con los aditivos más comúnmente empleados, así como sus concentraciones típicas.

T A B L A I

Tipos de Aditivos para Gasolinas

Fluido Antichoque	0 - 3 mL por galón, máximo
Antioxidante	0 - 16 lb por 1,000 bbl
Desactivador de metales	1 - 3 lb por 1,000 bbl
Inhibidores de corrosión	10 a 50 ppm
Anticongelante	0.5 - 1.0 %
Colorantes	Unas cuantas partes por millón

En el caso de las gasolinas nacionales es importante hacer notar que debido a la gran demanda que de ellas existe, no se almacenan por largos períodos de tiempo lo cual repercute en simplificar su elaboración ya que hace innecesario el uso de la mayor parte de los aditivos antes mencionados (antioxidante, inhibidores de corrosión, anticongelantes, etc.), salvo el aditivo antichoque y los colorantes[1].

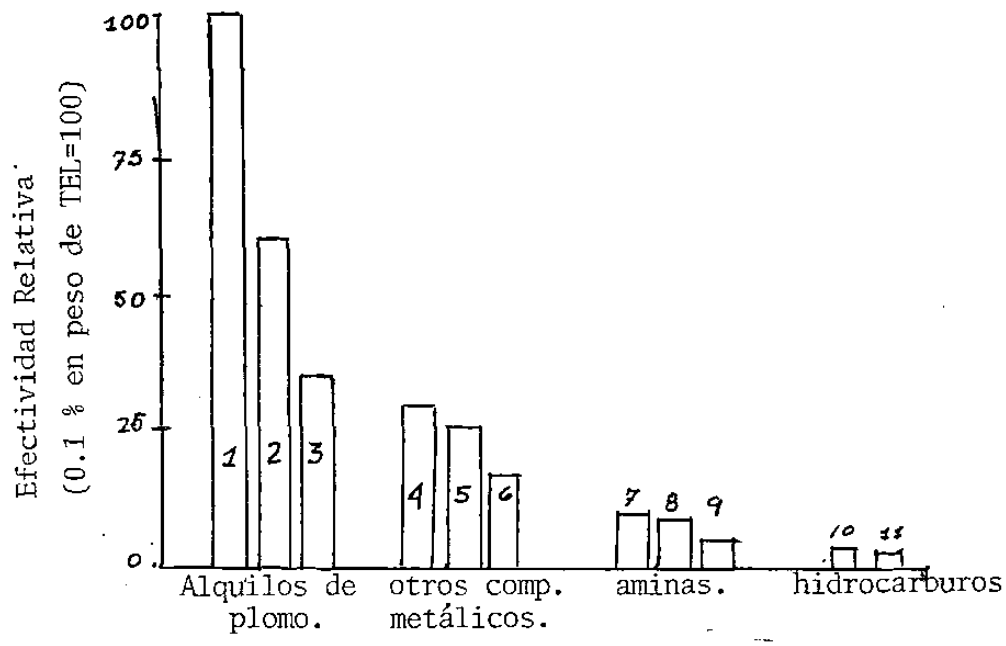
Nota:

1.- Esta información la proporcionó personal capacitado de la Refinería de Cadereyta Jiménez, N.L., de Petróleos Mexicanos.

Aditivos Antichoque.

Son compuestos químicos que se añaden a las gasolinas usadas en máquinas de ignición por chispa con el objeto de mejorar sus propiedades antichoque la cual se expresa en función del número de octanos (octanaje).

Hay tres clases de compuestos que imparten propiedades antichoque a las gasolinas. (1) Hidrocarburos de natural alto número de octanos, (2) aminas aromáticas y (3) compuestos organometálicos. La selección de tales aditivos se efectúa en función de: efectividad relativa para incrementar el octanaje, su solubilidad, volatilidad, costo, etc. Debido a su bajo costo y mayor efectividad (véase gráfica No. 1) se ha seleccionado el Tetraetilo de plomo (TEL) como el estándar comercial de los agentes antichoque a usar en las gasolinas automotrices y para aviones.



EFECTIVIDAD RELATIVA DE LOS COMPUESTOS ANTICHOQUE.

Figura No. 1

1.Tetraetilplomo, 2.tetrafenilplomo, 3.dibutil difenilplomo, 4.carbonilo de níquel, 5.carbonilo de fierro, 6.teluro de dietilo, 7.xilidinas 8.toluidinas, 9.anilina, 10.isooctano, 11.benceno.

Una de las desventajas de usar el TEL, la constituye los depósitos de ceniza (óxido de plomo) que deja en la máquina durante la combustión, los cuales ocasionan su deterioro, para contrarestar tales efectos se adicionan compuestos del tipo haluros orgánicos como el etilendicloruro y etilendibromuro; ambos compuestos se adicionan en las gasolinas para motor para eliminar la -- formación de depósitos de la combustión debido a la formación de los haluros de plomo correspondientes que son volátiles, en las gasolinas para aviación se utiliza únicamente etilendibromuro, - en una cantidad tal que convierta teóricamente todo el plomo a - bromuro de plomo durante la combustión[1].

Clorantes para Gasolina.

La principal función de la adi ción de colorantes a la gasolina es us identificación y diferenciación, mediante el color se- identifica las gasolinas que contienen plomo y que se debe usar - únicamente en las máquinas, previniendo así su uso en cocinas, -- limpieza, etc. En el caso de las gasolinas nacionales, el color amarillo identifica a las gasolinas libres de plomo o del tipo -- Extra y el color azul sirve para identificar a las gasolinas "Nova" que contienen plomo. La cantidad de colorantes adicionado depende del tipo e intensidad del color deseado por el fabricante y las agencias de salud pública del gobierno. Las propiedades que- debe cubrir un buen colorante son: uniformidad de color, buena solubilidad, fluidez, rápida solubilización, no extractable con agua destilada, agua de mar o soluciones débilmente alcalinas. Los tipos más comunes de compuestos químicos usados como colorantes son: -- anilinas alquílicas, colorantes del tipo azo y compuestos derivados de la antroquinona, éstos últimos dos tipos son los que más - se usan.

Nota:

1.- Tanto el dicloruro como el dibromuro de etileno se adicionan al tetraetilo de plomo que se distribuye comercialmente (véase apéndice I). Esta información la proporcionó personal capacitado de la empresa Tetraetilo de México, S.A.

2.- Especificaciones y Rquerimientos para las gasolinas Nova y Extra.

El buen funcionamiento de las máquinas de los automóviles modernos, exige el cumplimiento por parte de las gasolinas usadas; de una serie de especificaciones exactas. La normalización, pruebas y establecimiento de dichas especificaciones la realizan organizaciones internacionales como: La Sociedad Americana Para Prueba de Materiales, El Instituto del Petróleo de Londres Inglaterra (véase tabla I)

En algunas ocasiones, para el cumplimiento de tales esficaciones, el proceso de elaboración de una gasolina requiere (como se había mencionado con anterioridad) el uso de agentes químicos o aditivos, los cuales cumplen con la función de improvisar o mejorar ciertas propiedades deseables en producto final.

En el siguiente cuadro se mencionan las especificaciones para los dos tipos de gasolinas manejados en el país y el método de prueba de dichas propiedades, sugerido por la Sociedad Americana de Prueba de Materiales.

TABLA II

Especificaciones para Gasolinas Automotrices

Pruebas	Método ASTM	Especificaciones para gasolina: EXTRA	NOVA
Destilación (1)	D-86-67 (72)		
el 10% destila		70°C Máx.	70°C Máx.
el 50% destila entre		77/121°C	77/121°C
el 90% destila entre		190°C Máx.	190°C Máx.
Temp. final de la ebullición		225°C Máx.	225°C Máx.
Residuo de la destilación		2% Máx.	2% Máx.
Presión de vapor Reid	D-323-72	9.5 Lb. Máx.	95 Lb Máx.
Período de ebullición	D-525-74	240 mínimo	240 mínimo
Gravedad específica	D-1298-55	700 - 760	700 - 760
Azufre	D-1266-70	0.2% Máx.	0.2% Máx.
Corrosión	D-130-74	STD 1 Máx.	STD 1 Máx.
Goma Preformada	D-381-70	5.00 mg/100 mL Máx.	5.00 mg/100 mL Máx.
Indice de Octano F-1	D-2699-70	92 mínimo	81 mínimo
Contenido de plomo por contaminación.	D-3116-72	0.05 g/gal Máx.	
Tetraetilo de plomo	D-526-70 ó D-2547-70		3.5 mL/gal
color	visual (2)	amarillo (3)	azul (4)

Notas: (1) Las temperaturas de destilación no han sido corregidas por presión barométrica.

(2) Para fines de comparación póngase la muestra problema en botellas de 4 Oz.

(3) El color será amarillo de igual o menor intensidad al de la muestra tipo que se prepara en solución acuosa con:

Compuesto	Concentración
K_2CrO_4	0.15 g/lt.
$CuSO_4.5H_2O$	0.18 g/lt.
H_2SO_4 1N	2 ml/lt.

(4) El color azul debe igualarse al de la muestra tipo que se prepara en solución acuosa con:

Compuesto	Concentración
$CuCl_2.2NH_4Cl.2H_2O$	13.3 g/lt.
$CuSO_4.5H_2O$	11.0 g/lt.
$CoCl_2.6H_2O$	1.0 g/lt.
H_2SO_4 1N	2.0 g/lt.

El que una gasolina cubra tales especificaciones o requerimientos está muy influenciado por el proceso de elaboración del cual procede dicha gasolina, debido a las deficiencias propias de elaboración, así como el tiempo de almacenaje, en ocasiones es necesario el uso de aditivos que permitan a las gasolinas cubrir todas las especificaciones dadas en el cuadro anterior (Tabla II).

Como antes se mencionó gracias a la gran demanda que tienen, las gasolinas nacionales no se someten a almacenamiento, aunado a esto que gracias a los procesos de elaboración empleados las gasolinas nacionales cubren satisfactoriamente los requerimientos de una buena gasolina, por lo que solo se hace nesesaria la adición de colorantes y agentes antichoque, éste último tipo de aditivos se usan en la elaboración de la gasolina del tipo nova exclusivamente, y tiene la función de incrementar su calidad antichoque que se mide como "índice de octanos".

Requerimiento en número de Octanos (Octanaje) para una Gasolina.

Idealmente la mezcla aire-combustible en cada uno de los cilindros de la máquina debiera quemarse suave e uniformemente pos-

teriormente al período de ignición propiciado por la chispa de -- las bujías, pero algunas veces la porción no quemada del combustible está tan caliente que se autoinflama detonando. La repentina energía así liberada ocasiona fluctuaciones de presión de alta -- frecuencia a través de la cámara de combustión, la cual se registra en el oído como un golpe duro metálico, llamado choque, ade-- más; la energía del combustible que debiera convertirse en potencia, se está perdiendo en forma de ondas de presión, calor irra-- diado. Estudios recientes revelan que la estructura química de - la mayor parte de los hidrocarburos que forman las gasolinas, determina su tendencia a causar choques. Las parafinas de cadena - lineal están más propensas al choque, que las parafinas ramificadas, olefinas o hidrocarburos cíclicos. De la misma manera los - naftenos (ciclos saturados) son más propensos al choque que los - aromáticos ciclos insaturados. A partir de estos conocimientos - se ha tratado de mejorar los procesos de elaboración para desde - ahí obtener gasolinas de alto octanaje. En gasolinas que debido a su procedencia de elaboración viene deficiente en octanaje, las investigaciones hechas determinaron que el choque puede ser suprimido por aditivos químicos, se ha hablado hasta de 143 compuestos pero ninguno tan efectivo como los compuestos alquil-plomo.

Escala de Octanaje. Para comparar la calidad antichoque de los - combustibles a los que se les adiciona compuestos antichoque para improvisar su octanaje, en 1926 se desarrolló la escala de octa-- nos, la cual constituye un estándar para estos propósitos. El cero en la escala lo dá el n-heptano, que es un hidrocarburo de cadena recta, el cual es un detonador de primer orden; el cien en - la escala lo dá el 2,2,4 trimetilpentano el cual se conoce como - isooctano que es un hidrocarburo de cadena ramificada, no detonador.

El número de Octanos. De una gasolina se define como el porcentaje de isooctano requerido en una mezcla con n-heptano para igualar sus características antichoque con las de las gasolinas probadas.

3.- Selección de propiedades a evaluar.

Entre las posibles formas de adulterar una gasolina se encuentran: mezclado de gasolina con xilol, diesel, petróleo diáfano, compuestos del tipo amina y el mezclado de una gasolina de mayor calidad con una de menor calidad; en el caso de las gasolinas nacionales esto corresponde al mezclado de gasolina Extra con Nova. Esta última posibilidad es la más atractiva práctica y económicamente. Es por esto que el presente estudio se ha enfocado a la búsqueda de métodos, propiedades y/ó características que permitan diferenciar entre uno y otro tipo de gasolinas.

Comparando las propiedades y características presentadas por ambos tipos de gasolinas, se puede observar que tanto la temperatura de destilación como el peso específico presentan valores característicos que son iguales para ambos tipos de gasolina (véase Tabla I), por lo que estas propiedades si se evalúan, nos indicarán la presencia de adulterantes, por un cambio en dichos valores, pero no nos permiten distinguir el tipo de adulterante adicionado. Lo mismo sucede con el índice de octano, que presenta un valor característico para cada tipo de gasolina (véase Tabla II) y un cambio en dicho valor indica una adulteración, pero no permite identificar el tipo de adulteración.

El color es también característico de cada tipo de gasolina (véase Tabla II), pero debido a que se considera una propiedad secundaria en todos los productos del petróleo, ya que su función es solamente la de auxiliar en la diferenciación de dichos productos, no hay un control rígido en cuanto a la cantidad de colorante adicionado, generalmente su concentración es pequeña dependiendo de la intensidad de color deseada, por lo que esta característica es útil más que para evaluar la adulteración, para identificar cuándo ésta es debida al mezclado de gasolina Extra con Nova; puesto que cada color presenta una longitud de onda de máxima absorbancia la cual varía por la presencia de otra especie que absorba en la misma región del espectro electromagnético. (véase espectros 17, 18 en el Apéndice VI).

Tetraetilo de Plomo (véase Tabla II): es un aditivo característico de la gasolina Nova, éste se le adiciona en una cantidad determinada (véase la Tabla II) con el objeto de aumentar su octanaje. Por el contrario la gasolina Extra no contiene dicho aditivo, sin embargo existe un límite máximo de contenido de plomo, -- (véase Tabla II) para esta gasolina; ya que existe la posibilidad de contaminación con gasolina nova, debido a que ambas son bombeadas de refinería por el mismo oleoducto.

De las observaciones anteriores se puede concluir que las -- primeras tres características mencionadas (temperatura de destilación, gravedad específica, índice de octano) si se evalúan, nos - pueden indicar la presencia de adulterantes en las gasolinas pero no permite distinguir si la adulteración es debida al mezclado de gasolina Extra con Nova, que es uno de los objetivos de la presente investigación. El color en cambio puede ser un índice cualitativo que puede confirmar la adulteración debido al mezclado de ambos tipos de gasolinas, pero no es confiable para determinar el - grado de contaminación debido a que no hay un estricto control sobre la cantidad de colorante adicionado a uno y otro tipo de gasolina.

De lo anteriormente expuesto se concluye que debido a la similitud que existe entre los constantes físicos de ambos tipos de gasolina, se debe descartar la posibilidad de determinar la adulteración por métodos físicos. De la misma manera se llega a la conclusión que la diferencia esencial entre los dos tipos de gasolina en cuanto a su contenido de plomo es un buen índice para determinar el grado de contaminación por mezclado de uno y otro tipo de gasolina (Extra con Nova).

4.- Selección de métodos de análisis a evaluar.

Una vez seleccionada la característica más confiable (su contenido de plomo) para detectar la adulteración de gasolina debida

al mezclado de gasolina Extra con Nova, se inicia la búsqueda de un método de análisis de plomo que sea rápido, sencillo y confiable, ésto implica una revisión bibliográfica exhaustiva de los métodos reportados para el análisis de plomo en gasolinas, en virtud de gran número de métodos reportados para éste propósito, se delimitó la revisión bibliográfica a fechas relativamente recientes (1960 - 1978 aproximadamente), de las cuales tomando en cuenta el equipo usado, tiempo requerido para el análisis, confiabilidad y su reconocimiento por instituciones especializadas (como el Instituto del Petróleo en Londres Inglaterra, la Sociedad Americana para Prueba de Materiales, el Instituto Nacional del Petróleo en México). Se seleccionaron los siguientes métodos reportados.

Métodos por vía húmeda.

1er Método: "Una determinación titrimétrica simple de plomo en gasolinas.

Esta técnica usa hipoclorito de calcio proporcionado por los blanqueadores caseros como fuente generadora de cloro, el cual rompe los enlaces carbón-plomo del tetraetilo, el cloro en exceso se reduce por la adición de ácido ascórbico; posteriormente se ajusta el pH de la capa acuosa a 4.7; en el cual el complejo plomo-EDTA es estable; se titula con solución estd. de EDTA usando naranja de xilenol como indicador (Ref. No. 23).

2º Método: "Plomo en gasolina. Método volumétrico del cromato". ASTM D2547-70

En este método se determina el contenido total de plomo en gasolina en un rango de concentración de 1.0 a 4.2 g de plomo por galón. La técnica implica la conversión de los alquilos de plomo a cloruro de plomo, por medio de una extracción a reflujo con ácido clorhídrico concentrado, en seguida el extracto se evapora a sequedad y la materia orgánica se elimina por oxidación con ácido

nítrico, posteriormente el plomo se precipita como cromato, el - plomo se determina por el método yodométrico del cromato usando tiosulfato de sodio como solución estandar. (Ref. No.35).

3er. Método: "La determinación de plomo en productos del petróleo. Un nuevo método tentativo". IP75-002

Este método lo propone el Instituto del Petróleo en Inglaterra como un método rápido para la determinación de Plomo. En el la extracción del plomo se efectúa con una mezcla de Clorato de potacio y ácido nítrico, posteriormente el plomo se valora con -- una solución de EDTA, usando como indicador del punto final Naranja de Xilenol. Referencia No. 8.

4º Método: "Compuestos antichoque de plomo en gasolina. Método Gravimétrico". ASTM D526-61

En este método la muestra se trata de la misma forma que en el método volumétrico (Ref. No.35) aquí el plomo es determinado - gravimétricamente como cromato de plomo. (Ref. No.39).

Métodos Instrumentales.

5º Método: "Plomo en gasolina".

Determinación de plomo en gasolina usando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica.
Este método usa como solvente metilisobutilcetona que actúa como un combustible suplementario en la llama. Se lee la absorbancia de la muestra y se compara con la absorbancia de los estándares - preparados con tetrametil plomo en concentración tal que corres-- ponda a 1.0, 2.0, 3.0 g de plomo por galón. (Ref. No.49).

6º Método: "Método estandar de prueba para cantidades de trazas de plomo en gasolina" ASTM 3116-72.

Este método puede usarse para determinar plomo de 0.001-0.1 g/gal. En él, la extracción del plomo se efectúa con una solución acuosa de monocloruro de Iodo, el plomo pasa a fase acuosa, el exceso de reactivo extractor se destruye con sulfito de sodio. El pH se estabiliza mediante la adición de una solución buffer y el plomo se determina espectrofotométricamente como Ditizonato de plomo.

5.- Criterios considerados para la evaluación de los métodos de análisis seleccionados.

Una vez seleccionados los métodos para la determinación de plomo en gasolinas se procedió a su evaluación considerando los siguientes criterios.

Equipo requerido. Uno de los objetivos de esta investigación es tratar de encontrar un método que a la vez que proporcione resultados confiables sea rápido y use equipo simple y de bajo costo como el de uso diario en los laboratorios de análisis, que además sea fácil de transportar para así poder realizar el análisis de muestras en el lugar (oleaductos, estaciones de servicio, refinerías, etc.) y momentos necesarios. No obstante, en virtud de la aceptación que tienen en los laboratorios especializados que cuentan con aparatos y equipo sofisticado (y costoso), se consideró necesario comparar contra los métodos de vía húmeda 2 métodos espectrofotométricos(Absorción atómica y colorimetría).

Tiempo para el análisis. Este se determinó en función del tiempo consumido en la preparación de la muestra y el tiempo para efectuar el análisis en sí, reportándose en base al aná

lisis simple de una muestra [1,2] (las muestras se analizaban por triplicado generalmente) como "tiempo para el análisis".

Confiabilidad. La confiabilidad de los resultados obtenidos por los diferentes métodos se basa en los criterios de Reproducibilidad y Exactitud.

Reproducibilidad. Esta se reporta en función de la desviación estandar obtenida de los análisis repetidos (Triplicados) de una muestra de gasolina. (véanse fórmulas en el apéndice II).

Exactitud. Este criterio de suma importancia para los resultados obtenidos por cada método en el análisis de las diferentes muestras se evalúa en función del criterio estadístico del "error relativo" (véase apéndice II). Para su evaluación se requiere de estándares apropiados (100% de pureza) de Tetraetilo de plomo. Debido a la toxicidad y riesgos de manejo pese a los múltiples esfuerzos que se hicieron no se logró adquirir dicho estándar por lo que no fué posible evaluar los métodos aplicando este criterio. Sin embargo mediante el criterio estadístico del análisis de varianza (véase apéndice II) se efectúo una comparación de la exactitud relativa de un método con respecto a otro la cual se discutirá en el capítulo II del presente trabajo. Otro inconveniente de suma importancia para determinar la exactitud de los métodos probados, lo constituye el hecho de que idealmente debería usarse la misma muestra para ser analizada por los diferentes métodos, lo cual resulta imposible considerando la volatilidad de las muestras aún cuando se conservaron en refrigeración.

NOTAS:

1 La evaluación de los métodos se efectuó sobre muestras colectadas de diferentes expendios, localizados en diferentes zonas de la ciudad.

2 Las muestras para evaluar cada uno de los métodos generalmente fueron de gasolinas del tipo "NOVA".

CAPITULO II

TRABAJO EXPERIMENTAL Y EVALUACION DE LOS METODOS DE ANALISIS

A) Formato para la presentación que se dará a cada uno de los métodos probados.

Con el objeto de facilitar la lectura del presente trabajo y evitar repeticiones innecesarias, se ha tratado de uniformar la presentación de cada uno de los métodos probados experimentalmente, mediante el siguiente formato:

- Fundamento
- Material y reactivos
- Procedimiento
- Cálculos y resultados
- Discusión de resultados
- Conclusiones (sobre cada método en particular)

En capítulos posteriores se detallarán las conclusiones generales sobre la comparación de los métodos entre sí.

B) Desarrollo de la investigación:

En este punto se presentarán uno a uno los métodos probados experimentalmente presentándose en primer lugar los 4 métodos de análisis por vía húmeda. Seguidos de los 2 métodos instrumentales.

METODO I

UNA DETERMINACION TITRIMETRICA SIMPLE DE PLOMO EN GASOLINA .

Fundamento.

Este método se basa en la transformación del tetraetilo de plomo(ó cualquier compuesto organometálico de plomo usado como-aditivo en las gasolinas) en una sal inorgánica ($PbCl_2$) mediante la ruptura de los enlaces C-Pb, mediante la reacción de óxido-reducción con el hipoclorito de calcio de los blanqueadores caseros, que es una fuente potencial de cloro.

$$Pb(CH_3CH_2)_4 + 2ClO^- + 4H^+ \longrightarrow 2\ CH_3^-(CH_2)_2\text{-}CH_3 + Pb^{+2} + Cl_2 + 2H_2O$$

El Pb^{+2} en condiciones favorables de pH (4.7) reaccionará con la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético (EDTA -- $H_2Y^=$) usada como solución valorante, en presencia del Naranja - de Xilenol usando como indicador del punto final de la titula-- ción; el cual se reconoce or la formación de un color amarillo-limón en la solución.

REACCION DE TITULACION

$$Pb^{+2} + H_2Y^{-2} \longrightarrow PbY^{-2} + 2H^{+1}$$

Material y Reactivos.

a) Solución estandar de EDTA 0.001 M
b) Solución estandar de plomo 0.6 g de Pb/Lto.
c) Buffer ácido acético-acetato de sodio pH=4.7
d) Solución indicadora, naranja de xilenol 0.1%
e) Solución de ácido nítrico 6M
f) Solución de blanqueador casero (comercial)
g) Solución de acetato de sodio 0.6 g/10 ml.

h) 6 tubos de ensaye de 18 x 150 mm
i) 6 tapones para tubos de 18 x 150
j) 1 plancha de calentamiento
k) 1 vaso de precipitados de 600 mL
l) 1 termómetro de -10-110°C

Procedimiento.

Estandarización del EDTA.

Colocar en un tubo de ensayo de 18 x 150 mm, 2.0 mL de la solución de nitrato de plomo, añadir 1.0 mL de la solución de buffer 0.4 M, agregar 3 gotas del indicador naranja de xilenol, homogenizar y titular con la solución de EDTA hasta observar un color amarillo claro.

Como el vire del indicador es gradual, pasando de un color naranja al color amarillo antes mencionado, se recomienda efectuar la titulación sobre una hoja de papel blanco.

Tratamiento de la muestra.

En un tubo de ensayo de 18, 150 mm, colocar 1.0 mL de gasolina, añadir 4 gotas de ácido nítrico 6 M y 1.0 mL de blanqueador casero, tapar inmediatamente el tubo y agitar suavemente. Colocar en baño María precalentado a 92 - 95°C y calentar por espacio de 1.5 hr asegurándose que al inicio del calentamiento el tapón del tubo de ensaye esté ligeramente flojo y una vez que haya rebasado la evolución rigurosa de cloro, sujetar el tapón firmemente. Completado el tiempo de calentamiento, destapar el tubo y añadir 2 gotas de una suspensión de ácido ascórbico (0.15 g del ácido en 10 gotas de agua) recientemente preparada, para eliminar el exceso de cloro, agregar 2-3 gotas del indicador y mezclar bien, añadir gota a gota la solución de hidróxido de amonio 7 M hasta que la muestra adquiera un color violeta, entonces agregar gota a gota la solución de ácido nítrico 2-3 M hasta que aparezca un color amarillo-naranja o amarillo, finalmente agregar gota a

gota una solución de acetato de sodio (disolver 0.6 g de la sal - anhidra en 10 mL de agua) hasta obtener un color violeta, en se-- guida agregar 1.0 ml de solución buffer 0.4 M, es posible que en este paso, el color violeta se intensifique. Titular la muestra con la solución de EDTA hasta que aparezca el color amarillo indi cando el punto final.

Cálculos y Resultados.

a) Cálculo de la concentración de plomo (g/gal) en la muestra Nova "M". Considerado para la evaluación del método.
fórmula:
plomo g/gal = V x N x Pmeq. x 3,785
V = Volumen de solución estandar, consumido en la titulación de la muestra.
N = Normalidad de la solución estandar de EDTA (0.001 N)
Pmeq = Peso miliequivalente del plomo
3,785 mL por galón

El análisis se efectuó por triplicado obteniéndose los siguientes resultados:
M_{11}= 3.01 g de Pb/gal
M_{12}= 3.02 "
M_{13}= 3.06 "
$\bar{M}_1$ = 3.03 "

b) Límites de confianza (véase apéndice II). Considerando 95% de confiabilidad: 0.0483

c) Concentración de plomo en la muestra de referencia: 3.03 $\pm$ 0.0483 g/gal. de Pb

d) Reproducibilidad (véase apéndice II). S = 0.0264

e) Desviación estandar relativa (véase apéndice II): S_R = 0.0087

f) Tiempo de análisis para una muestra: aproximadamente 3 hrs.

g) Reporte de otras muestras analizadas por este método.

I TABLA DE RESULTADOS OBTENIDOS
PARA OTRAS MUESTRAS ANALIZADAS
POR ESTE METODO

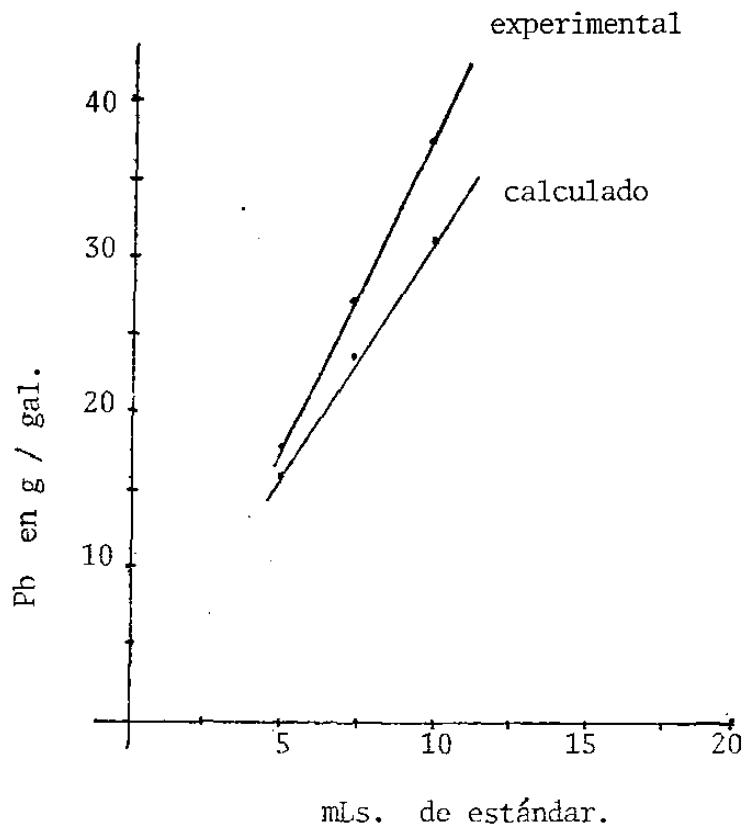
MUESTRA NOVA	MUESTRA EXTRA	CONTENIDO DE Pb EN g/gal
M_1		3.03
M_2		2.052
M_3		4.65
M_4		3.14
M_5		3.93
M_6		5.90
M_7		3.19
M_8		3.26
M_9		3.29
	M_1	0.392
	M_2	0.00
	M_3	0.00
	M_4	0.00
	M_5	0.00
	M_6	0.00
	M_7	0.00
	M_8	0.00
	M_9	0.647
	M_{10}	0.00
	M_{11}	0.00
	M_{12}	0.00
	M_{13}	0.58

NOTAS:
- Las muestras se tomaron de diferentes estaciones de servicio ubicadas al sureste y noroeste de la ciudad, así como de la terminal oleoducto-San Rafael de Petróleos Mexicanos.
- Se trató de recolectar siempre ambos tipos de gasolinas en cada una de las estaciones de servicio. Así para muestra M_1 Nova, corresponderá una muestra M_1-Extra, en la Tabla.
- Los análisis de cada una de las muestras se efectuaron por triplicado.

h) Curvas de calibración teórica y experimental para una muestra estandar proporcionada por petróleos Mexicanos (std #1 de --- PEMEX) preparada a partir de TEL. (véase apéndice I) y gasolina tratada, como solvente.

II TABLA DE RESULTADOS OBTENIDOS AL CONSTRUIR LA CURVA DE CALIBRACION DEL ESTANDAR #1 DE PEMEX

mL std. #1 PEMEX	Pb EN g/gal EXPERIMENTAL	Pb g/gal CALCULADO	% ERROR
5.0	17.62	15.7	7.14
7.5	26.72	23.55	13.46
10.0	37.58	31.4	19.68



CURVA DE CALIBRACION PARA EL ESTANDAR NO. 1 DE PEMEX

Observaciones sobre las gráficas.

- Los valores de plomo reportados como "calculados" se obtuvieron a partir de los datos de porciento y densidad que se reportan para el tetraetilo de plomo (véase apéndice I).

- El error relativo se calculó en base a los mililitros de muestra tomada.
  La curva de calibración se corrió con el objeto de verificar, el posible uso del tetraetilo de plomo como estandar que permita evaluar la exactitud de los diferentes métodos a probar en la presente investigación. A partir de dichas curvas (experimental y calculada) se deduce la presencia de un error sistemático, el cual se puede adjudicar al método de análisis (véase "discusión del método de análisis" en la siguiente sección; la parte de posibles causas de error.).

Discusión del método.

A partir de los resultados obtenidos en la evaluación del método se puede deducir que dicho método presenta una buena precisión y límites de confianza bastante aceptables. Además se puede considerar como un método muy sencillo, realizable en un tiempo relativamente corto (3 hrs.).

Entre las posibles causas de error se puede citar el riguroso control que se requiere del pH (a 4.7) ya que este cumple con dos funciones primordiales como son: el dar estabilidad y favorecer la formación del complejo plomo-EDTA; así como favorecer la nitidez del vire del indicador en el punto final de la titulación, ya que es justo a este pH (4.7) donde presenta su vire más efectivo.

La desventaja más importante que presenta el método es la posible interferencia de los iones Ca^{+2}, los cuales pueden reaccionar con el estandar (EDTA).

Conclusiones.

En virtud de todo lo anteriormente expuesto, este metodo puede ser considerardo de gran utilidad práctica en el análisis de plomo en gasolina, ya que presenta:

a) Buena reproducibilidad.
b) Límites de confianza aceptables (± 0.0483)
c) Tiempo corto para el análisis (3 hrs.)
d) Límites de detección satisfactorios para el rango de concentración que presentan las gasolinas automotrices del tipo Nova (aprox. 3 g de Pb/L).
e) Reactivos de uso común y fáciles de preparar.
f) Uso de equipo ordinario en los laboratorios de análisis.

METODO 2

PLOMO EN GASOLINAS METODO VOLUMETRICO DEL CROMATO. ASTM D2547-70

Fundamento.

Este método se basa en la transformación de los compuestos orgánicos de plomo en la sal inorgánica de cloruro de plomo mediante el ataque de la muestra con ácido clorhídrico concentrado a elevada temperatura.

$$(CH_3CH_2)_4Pb + 2Cl^- + 2H^+ \longrightarrow 2CH_3(CH_2)_2CH_3 + Pb^{++} + 2Cl^-$$

Posteriormente se separa la capa acuosa que lleva el plomo disuelto, se evapora y trata con ácido nítrico, para eliminar cualquier residuo de materia orgánica. El plomo se precipita como cromato de plomo usando dicromato de potasio en un medio de pH regulado con una mezcla de ácido acético y acetato de sodio.

En la reacción de titulación se aprovecha que tanto el ión cromato como el ión dicromato en solución ácida, oxidan cuantitativamente el ión yodato a yodo, el cual se valora con una solución de tiosulfato de sodio.

$$PbCrO_4 + 2HCl \rightleftharpoons H_2CrO_4 + PbCl_2$$
$$2H_2CrO_4 + 6KI + 12HCl \rightleftharpoons 2CrCl_3 + 6KCl + 3I_2 + 8H_2O$$

Reacción de titulación:

$$I_2 + 2S_2O_3^{=} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{=}$$

Material y Reactivos.

a) Acido acético (1:1) - mezclar el volumen de ácido acético glacial con un volumen de agua.

b) Hidróxido de Amonio (1:1) mezclar un volumen de hidróxido de amonio concentrado con un volumen de agua.

c) Destilado Pesado - Un destilado del petróleo libre de plomo de bajo número de bromo con un rango de destilación de 10% a 400°F (205°C) y 90% a 460°F (240°C).

d) Acido Clorhídrico (peso específico 1.19 gr) ácido clorhídrico concentrado.

e) Solución de Acetato de Plomo - disolver 100 gr de acetato de plomo ($Pb(C_2H_3O_2)_2.3H_2O$) en agua y diluir a 1 litro.

f) Solvente para el cromato de plomo - disolver 300 g de cloruro de sodio (NaCl)en agua y diluir a un litro. Añadir 200 mL de ácido clorhídrico concentrado (Pb 1.19) a 350 mL de agua. Combinar las soluciones de la sal y el ácido.

g) Solución estandar de plomo (1 mL = 2 mg Pb) - transferir 3.197 g de nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$) a un matraz volumétrico de 1 litro disolver con agua destilada, a 1 L.

h) Acido Nítrico (p.e.gr 1.42) - ácido nítrico concentrado.

i) Acido Nítrico (1:20) - mezclar un volumen de ácido nítrico concentrado (p.e gr 1.42) con 20 volumenes de agua.

j) Solución de indicador p-Nitrofenol - disolver 0.5 g de p-nitrofenol en 100 mL de agua y filtrar si es necesario para remover el material insoluble.

k) Clorato de Potasio-Acido Nítrico - disolver 78 g de clorato de potasio ($KClO_3$) en 550 mL de ácido nítrico concentrado (p.e 1.42).

1) Solución de dicromato de potasio (100 g/L) - disolver 100 gr de dicromato de potasio en agua, diluir a 1 L y filtrar si es necesario.

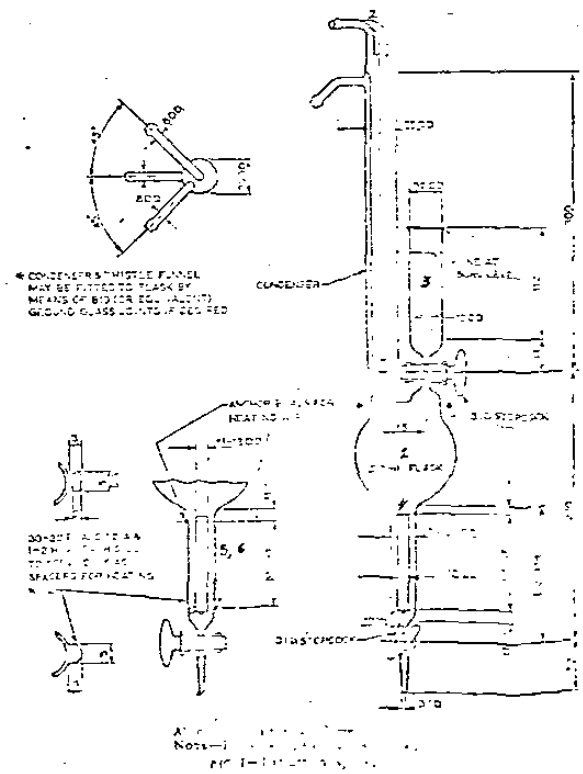
m) Ioduro de potasio (KI).

n) Solución estandar de tiosulfato de sodio (0.05M) - pesar 124 g de tiosulfato de sodio pentahidratado ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) - disolver en agua y diluir a 1 lto. añadir 5 mL de cloroformo como un preservativo agitar vigorosamente, dejar reposar por 3 días antes de estandarizar.

o) Solución de almidón - disolver 1 g de almidón soluble en 100 mL de agua. Calentar a ebullición y filtrar.

Aparatos.

a) Aparato para extracción hecho de vidrio de boro silicato (véase la figura 1).



Componentes del Aparato.

(1) Matraz de ebullición de 500 mL de capacidad.

(2) Condensador a reflujo Hopkins, tiene una salida lateral a la que se conecta por medio de una manguera de hule a una ventila o a una campana.

(3) Tubo de 70 mL de capacidad con una línea indicando aproximadamente el nivel de 50 mL.

(4) Tubo de calentamiento, el cual está provisto de una chimenea para incrementar la convección en el líquido.

(5) Alambre de calentamiento de 250 w de alambre de micromo del No. 30.

(6) Reostato resistencia de 25 ohm, capacidad mínima de 2 amp. para regular el calentamiento.

(b) Crisoles de vidrio filtrantes - crisoles con placa de vidrio sinterizado de 25 mL de capacidad.

(c) Matraces Erlenmeyer de 500 mL.

Procedimientos.

Estandarización de la solución de tiosulfato de sodio, pipetear 25.0 mL de la solución de nitrato de plomo, en un vaso de precipitados de 400 mL. Añadir 10 mL de ácido nítrico (1:20), y diluir la solución de 250-300 mL con agua. Añadir 6 gotas del indicador p-nitrofenol y añadir hidróxido de amonio hasta que el indicador cambie de color, luego añadir 4-5 mL en exceso. Añadir ácido acético para neutralizar el hidróxido de amonio; luego añadir 1-2 mL en exceso. Diluir la solución a 300-350 mL con agua destilada. Calentar la solución en una plancha de calentamiento y añadir 10 mL

de la solución de dicromato de potasio, gota a gota por medio de una pipeta. Continuar hirviendo hasta que aparezca el precipitado naranja del cromato de plomo (generalmente se requiere de 5 a 7 minutos). Dejar reposar el precipitado 3 a 4 hrs. Filtrar la muestra a través del crisol filtrante, lavar el precipitado con agua caliente hasta que no se produzca turbidez cuando una gota de la solución de acetato de plomo se añada a 1 gota del filtrado.

Disolver el cromato de plomo contenido en el crisol en un vaso usando 50 mL del solvente para cromato, añadir dicho solvente en pequeñas porciones hasta que el precipitado esté completamente disuelto. Lavar el filtro y el vaso varias veces con pequeñas porciones de agua fría, colectar los líquidos de lavado y la solución del precipitado en un matraz erlenmeyer de 500 mL hasta obtener un volumen de 200-250 mL.

Añadir 1 g de KI a la solución anterior, titular inmediatamente el I_2 liberado con la solución de tiosulfato 0.05 N hasta un color amarillo pálido. Añadir 1 mL de la solución indicadora de almidón y continuar la titulación hasta que el color azul desaparezca. El color no debe retornar por 30 segundos.

Tratamiento de la muestra.

Medir la temperatura de la muestra hasta $\pm$ 0.5°C . Usando una pipeta transferir 50 $\pm$ 0.05 mL de la gasolina al matraz (vease la fig. 1) a traves del tubo y añadir 50 mL del destilado pesado. Añadir 50 mL de ácido clorhídrico refluír la mezcla por 30 min. Colectar la muestra por medio del calentador del aparato hasta llevarla a ebullición (generalmente se requiere de 0.5 a 1 min.). Entonces reajustar el reostato para regular el calor de tal manera que la muestra se mantenga en ebullición cuidando de que no se produzcan ligeras explosiones en el matraz. Después de refluir por 30 min. dejar de calentar, enfriar pasar la capa ácida a un vaso de 400 mL. Entonces añadir 50 mL de a--

gua al aparato y refluir de nuevo, el agua y gasolina por 5 min. pasar la capa acuosa, a un vaso de 400 mL y repetir la extrac -- ción con agua.

Evaporar a sequedad los extractos acuosos. Añadir 3 mL de ácido nítrico concentrado (p.e. 1,42) al residuo, cubrir el vaso con un vidrio de reloj y calentar para oxidar alguna materia organica presente[3]. Repetir el tratamiento con ácido nítrico. Si no se obtiene un residuo blanco despues de 2 adiciones de ácido nítrico, oxidar la materia orgánica remanente con la solución -- mezcla de clorato de potasio-ácido nítrico[3]. Despues añadir 4 - mL de ácido nítrico (1:20) y 25 mL de agua; calentar hasta que - toda la sal de plomo este en solución.

Enfriar la muestra, añadir 6 gotas de la solución indicadora p-nitrofenol y añadir hidróxido de amonio hasta que el indicador cambie de color. Entonces añadir aproximadamente 4 a 5 mL - en exceso. Añadir ácido acético, para neutralizar el Hidróxido de Amonio, luego añadir 1 a 2 mL en exceso. Diluir la solución a 300 mL con agua.

Calentar la solución a ebullición en la plancha de calentamiento y añadir 10 mL de la solución de Dicromato de potasio, gota a gota usando una pipeta. Continuar ebullendo hasta que el - precipitado de cromato de plomo tome un color naranja oscuro (generalmente tarda de 5 a 7 min.). Dejar reposar el precipitado de 3 a 4 hr. Filtar a través de crisol de placa porosa. Lavar el precipitado y agitar con agua caliente hasta que no se produzca turbidez cuando se añade una gota de solución de actato de plomo a una gota del filtrado.

Disolver el cromato de plomo en el filtro y enjuagar el vaso con 50 mL. del solvente para cromato de plomo, añadir el solvente en pequeñas porciones hasta que el precipitado este comple

tamente disulto. Lavar el filtro y el vaso varias veces con pequeñas porciones de agua fría. Colectar los lavados en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. llevar la solución a un volumen de 200 a 250 mL.

Añadir 1 g. de yoduro de potasio a la solución. Titular inmediatamente el yodo liberado con la solución de tiosulfato de sodio 0.05 N hasta tener un color amarillo pálido. Añadir 1 mL de la solución indicadora de almidón y continuar la titulación hasta que el color azul desaparzca. El color no debe regresar en 30 segundos.

Notas:

1.- Para gasolina con una presión de vapor (Reid) de aproximadamente 70 lb. el envase cerrado que contiene la muestra debe enfiarse aproximandamente a 15°C, antes de sacar la muestra para el análisis.

2.- Un aparato nuevo o exremadamente limpio tiene tendencia a inducir un sobre calentamiento y el burbujeo violento de la solución puede ocurrir. Estas dificultades se reducen y la ebullición premanece constante en un amplio rango una vez que el aparato ha sido usado en varios análisis.

3.- Para reducir el tiempo de evaporación se puede sustituir el vaso de 400 mL por un matraz Erlenmeyer de 500 mL., evaporar en una plancha de calentamiento cuya temperatura de la superficie se mantiene entre 230 y 260°C se pasa sobre la superficie del liquido una corriente de aire caliente limpio con un flujo de alrrededor de 10 L/min. la corriente de aire debe introducirse al matraz por un tubo de vidiro con un orificio de 5 mm de diámetro colocado a 60 mm. de la superficie del líquido.

Cálculos y Resultados.

a) Cálculo de la concentración de plomo (g/gal) en la muestra NOVA "M_2" Considerada para la evaluación del método.

1.- Cálculo del factor de plomo para la solución estandar de tiosulfato.

$$F = \frac{G}{V}$$

F = factor de tiosulfato equivalente a g de Pb por mL de solución.

G = gramos de Pb encontrados para 25 mL de la solución estandar de plomo.

V = volumen en mililitros de la solución de tiosulfato requerida para titular una alícuota de 25 mL de la solución - estandar de plomo.

Datos:

La estandarización del tiosulfato se efectuó por triplicado los volúmenes gastados fueron los siguientes:

V_1 14.4 mL
V_2 14.2 mL
V_3 14.2 mL
Vm = 14.26 mL

$$F = \frac{0.050}{14.26} = 0.003506 \text{ g/mL.}$$

2.- Cálculo de la concentración (g/gal) de Pb en la muestra Nova "M_2".

Fórmula:

g de Pb/U.S. gal a 60°C (15.5°F) = 75.71 (F)(V)[1+0.00005(t-60

F = factor del tiosulfato equivalente a g de Pb/mL

V = volumen de solución de tiosulfato consumido en la titu ción de la muestra.

t = temperatura de la gasolina al tomar la muestra; en °F

Constante obtenida de la relación 3785.3 mL U.S. gal/50 mL. de la muestra =75.71

Coeficiente de expansión de la gasolina por grado Fahrenheit = 0.00065

El análisis se efectuó por triplicado obteniéndose los si-- guientes resultados:

M_{21} = 3.84 g de Pb/gal	t_1 = 71.6 °F
M_{22} = 3.50 g de Pb/gal	t_2 = 77.0 °F
M_{23} = 3.51 g de Pb/gal	t_3 = 78.8 °F
$\bar{M}_2$ = 3.62	

b) Límites de confianza (véase apéndice II) considerando 95% de confiabilidad: 0.0635 (se rechazó el resultado identificado- como M_{21}).

c) Concentración de plomo en la muestra de referencia: 3.62 $\pm$ 0.0635 g/gal de Pb.

d) Reproducibilidad (véase apéndice II): s = 0.0070.

e) Desviación estandar relativa (véase apéndice II): S_R = 0.002

f) Tiempo de análisis para una muestra: apróximadamente 6 hrs.

g) Reporte de otras muestras analizadas por este método.

TABLA DE RESULTADOS OBTENIDOS PARA OTRAS MUESTRAS ANALIZADAS POR ESTE METODO

MUESTRA		CONTENIDO DE PLOMO EN g/gal
NOVA	EXTRA	
M_1	——	11.46
M_2	——	3.62
	M_1	0.00

Discusión del Método.

Al aplicar el presente método se pudieron observar las siguientes ventajas:

- El método es útil para determinar plomo independientemente del tipo de alquilo de plomo usado como agente antidetonante en las gasolinas.

  La extracción del plomo es bastante rápida y sencilla ya que esta se logra por simple reflujo de la muestra con ácido clorhídrico en un lapso de 40 min.

- La precisión de los resultados obtenidos es buena (0.0070)

- Los limites de confianza para los resultados obtenidos son bastantes satisfactorios (± 0.0635).

El método presenta las siguientes desventajas:

- El equipo para efectuar la extracción del plomo es de diseño especial.

- La técnica empleada para la precipitación del cromato de plomo requiere de mucho tiempo (3-4 hrs.).

- La estandarización del tiosulfato de sodio se efectua mediante el mismo procedimiento que el análisis de la mues

tra, lo que implica desventajas tales como el largo - tiempo requerido para la precipitación y disolución - del cromato de plomo, que se han discutido previamente.

Conclusiones:

Podemos considerar el método como poco recomendable prácticamente ya que:

1) Implica un largo tiempo en el tratamiento de la muestra (aproximadamente 5.5. hrs.).

2) Requiere un equipo de extracción de diseño especial.

METODO 3

LA DETERMINACION DE PLOMO EN PRODUCTOS DEL PETROLEO. UN NUEVO METODO TENTATIVO. IP 75-002

Fundamento.

Mediante este método se puede determinar el plomo de las gasolinas que lo contienen como tetraetilo de plomo, usando como solución extractora una mezcla de clorato de potasio y ácido nítrico.

$$(CH_3CH_2)_4Pb + 2CLO_3^- + 12H^+ \longrightarrow 2CH_3^-(CH_2)_2^-CH_3 + PbCL_2 + 6H_2O$$

Para combustibles que contienen el plomo en la forma de cualquier otro compuesto alquil-plomo se usa como solución extractora ácido clorhídrico concentrado.

El plomo extraído en la fase acuosa se determina con la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) usando como indicador naranja de xilenol.

$$PbIn + H_2Y^{-2} \rightleftharpoons H_2In + PbY^{-2}$$

donde

H_2Y^{-2} = representa el anión de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético.

PbIn = complejo metal-indicador.

Material y Reactivos.

a) Solución de EDTA 0.01M. Disolver 3.722 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético con agua destila

da, pasarlo a un matraz de aforación de 1 L, aforar con agua destilada hasta la marca y homogenizar.

b) Solución del indicador naranja de xilenol. Disolver 0.5 g de naranja de xilenol en 100 mL de agua destilada.

c) Solución de Hexamina. Disolver 50 g de Hexametilentetramina en 100 mL de agua destilada.

d) Solución estandar de plomo de 2,000 ppm. Secar 5 a 6 g de nitrato de plomo en una estufa a 105 ± 5°C por una hora; enfriar en un desecador hasta temperatura ambiente. Disolver 3.197 g en agua destilada en un matraz volumétrico de 1 L, aforar a la marca con agua destilada y agitar bien.

e) Solución extractora No. 1. (Esta solución se usa cuando el tetraetilo de plomo es el único compuesto de plomo presente). Mezclar 750 mL de ácido nítrico concentrado (gravedad específica 1.42) y 250 mL de agua destilada. En esta mezcla disolver 78 g de clorato de potasio. Cuando se enfríe la solución se activa por adición de 1, 1-2 g de cloruro de sodio.

Nota: Esta solución se puede almacenar en un frasco oscuro por un período no mayor de dos meses.

f) Solución extractora No. 2. (Esta solución se usa cuando el tetraetilo de plomo y/o algún otra forma de alquilo de plomo están presentes). Acido clorhídrico concentrado (gravedad específica 1.19).

g) Destilado Pesado. Un destilado directo del petróleo libre de plomo, de las siguientes especificaciones:

Destilación 10% destila a 204°C
90% destila a 245°C

No. de Bromo 1.5 máx.
La fracción conocida como Kerosina, cumple con estas especificaciones y es la que se utilizó en la presente investigación.

h) Peróxido de Hidrógeno 30% Vol.

i) Acido Nítrico concentrado, gravedad específica 1.42.

Aparatos.

a) Pipetas de: 2 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL.

b) Probetas graduadas. De 25 mL, 500 mL.

c) Plancha de calentamiento.

d) Embudo de separación de 250 mL, con tapón.

Procedimiento:

Determinación de la constante de plomo; para la solución de EDTA 0.01M.

Por medio de una pipeta transferir 10 mL de la solución estandar de nitrato de plomo (2000 ppm) a un matraz cónico de 25 mL. Añadir 0.2 a 0.5 mL de la solución del indicador[1] y 2 mL de la so-

Nota:

1.- Si el color de la solución es rojo antes de la adición de la solución de hexaamina, añadir ácido nítrico muy diluído cuidadosamente y con agitación hasta que la solución adquiera un color amarillo. Entonces añadir la hexaamina hasta obtener un color rojo subido.

lución de hexamina seguida por 40 mL de agua destilada. La solución toma un color violeta rojizo.

Titular la solución directamente con la solución de EDTA -- 0.01M hasta obtener un color amarillo naranja. Registrar la lectura de la bureta. Repetir la titulación y tomar la media de -- las dos lecturas de la bureta (V_1).

Ecuación para calcular la constante del plomo.

$$C_1 = \frac{9.654}{V_1}$$

Procedimiento de extracción. Usando la solución de extracción - No. 1

Por medio de una pipeta, transferir 100 mL del combustible a un embudo de separación, añadir 20 mL de la solución de extracción No. 1. Tapar el embudo y agitar suavemente al principio y liberar la presión del gas frecuentemente. Continuar agitando - vigorosamente durante 4 min. el tiempo de agitación total no debe ser menor de 5 min., dejar reposar la mezcla por 1 min., desalojar la capa ácida en un matraz erlenmeyer de 250 mL repetir el procedimiento de extracción, agitando por 2 min. con 20 mL de -- agua destilada. Desalojar la capa acuosa en el matraz cónico de 250 mL. Evaporar los extractos combinados a sequedad.

Disolver la sal remanente en el matraz erlenmeyer, con 50 - mL de agua destilada. Añadir 0.5 mL del indicador (véase la nota 1 anterior) y 4 a 5 mL de la solución de haxaamina hasta obtener un color violeta rojizo.

Titular la solución con la solución de EDTA 0.01M hasta obtener un color amarillo naranja en el punto final. Se usa la solución 0.01M de EDTA para combustibles de motor o combustibles - con un contenido de plomo de no más de 0.8 g/L. Para combusti-- bles con alto contenido de plomo usar la solución 0.05 M de EDTA.

Registrar la lectura de la bureta (Vs)

Efectuar una determinación en blanco siguiendo el procedimiento de extracción pero usando 100 mL de gasolina libre de plomo.

Registrar la lectura de la bureta (V_B).

Cálculos y Resultados.

a) Cálculo de la concentración de plomo (g/gal) en la muestra NOVA "M_2" considerada para la evaluación del método.

1) Determinación de la constante de plomo (C_1) para la solución de EDTA 0.1M

$$C_1 = \frac{9.654}{V_1}$$

Datos:

Se efectuó por triplicado

V_{11} = 9.8 mL

V_{12} = 9.7 mL

V_{13} = 9.7 mL

Vm = 9.733 mL

C_1 = 0.991 g de Pb/mL

2) Determinación del blanco

Como se efectuó por triplicado

V_{B1} = 0

V_{B2} = 0

V_{B3} = 0

3) Determinación de plomo en la muestra NOVA "M_2" en g/L. Fórmula

$$\text{Pb en g/L} = \frac{(207.2)\ MxCx(Vs-VB}{V}$$

4) Determinación de plomo en la muestra NOVA "M_2" en g/gal.

Fórmula

Pb en g/gal = (Pb en g/L) (3.785 L)

Definición de terminos en (3) y (4)

Vs = Vol de EDTA usado en la titulación de la muestra

V_B = Vol de EDTA usado en la titulación del blanco

Mx = Molaridad de la solución de EDTA

Cx = Cte. del plomo, C_1 o C_2 dependiendo de la molaridad de la solución de EDTA empleada (0.01 o 0.05 M respectivamente)

V = Vol. de la muestra de combustible (mL)

El análisis de la muestra (M_2) se efectuó por quintuplicado.

1er. Análisis

Vs = indefinido (por vire muy gradual del indicador)

V_B = 0

Mx = 0.01

Cx = C_1 = 0.991 g de Pb/mL

V = 100 mL

Pb en g/L = no se logró determinar

Pb en g/gal = no se logró determinar

2do. Análisis

Vs = indefinido (por vire muy gradual del indicador)

V_B = 0

Mx = 0.01

Cx = C_1 = 0.991 g de Pb/mL

V = 100 mL

Pb en g/L = no se logró determinar

Pb en g/gal = no se logró determinar

3er. Análisis

Vs = 39.6 mL (anteriormente dió 2 vires aparentes)

V_B = 0
Mx = 0.01
Cx = C_1 = 0.991
V = 100 mL
g de Pb/L = 0.813
g de Pb/gal = 3.0776

4o. Análisis
Vs = 40.6 mL (permanece el color 2 min)
V_B = 0
Mx = 0.01
Cx = C_1 = 0.991
V = 100 mL
g de Pb/L = 0.834
g de Pb/gal = 3.1554

5o. Análisis
Vs = 40.5
V_B = 0
Mx = 0.01
Cx = C_1 = 0.991
V = 100 mL
g de Pb/L = 0.832
g de Pb/gal = 3.1476

Estos ultimos 3 resultados se utilizaron para efectuar la evaluación.

b) Limites de confianza (vease apendice II) considerando 95% de confiabilidad: 0.1080

c) Concentración de plomo en la muestra de referencia 3.13 $\pm$ 0.1080 g/gal de plomo.

Reproducibilidad (vease apendice II): S = 0.0436

e) Desviación estandar relativa (vease apendice II): $S_R = 0.0139$

f) Tiempo de análisis para una muestra: aproximadamente 1 hora 40 min.

g) Reporte de otras muestras analizadas por este método.

I TABLA DE RESULTADOS OBTENIDOS
PARA MUESTRAS ANALIZADAS POR ESTE METODO

MUESTRA		CONTENIDO DE PLOMO EN g/gal
NOVA	EXTRA	
M_2	-	3.13

Nota:

En virtud de la dificultad observada en la práctica para detectar el punto final, la cual se refleja en la incertidumbre al reportar los volumenes de estandar consumido durante la titulación, se opto por descartar éste método, por lo que solamente se analizó la muestra M_2 aplicando dicho método.

Discusión del Método.

En la aplicación del presente método se observaron las siguientes ventajas: la técnica de extracción es rápida y fácil de realizar; el método en general es rápido y sencillo ya que el tiempo de análisis por muestra es de aproximadamente 1 hora y 40 minutos.

El método presenta las siguientes desventajas: tiene amplios límites de confianza ($\pm$ 0.1080); aparenta buena reproducibilidad (0.0436) ya que este valor se obtiene considerando las únicas 3 lecturas de volumen (de 5 repeticiones hechas del análisis) que

más o menos se pudieron definir, es importante hacer notar que - en el punto final el vire del indicador es muy gradual y presenta inestabilidad en la coloración esperada, (amarillo manzana) - ya que una vez que han transcurrido algunos segundos (de 3 a 11) de observar dicho color o un color semejante (nunca dió el mismo color más de una vez), este desaparece regenerándose el color -- violeta rojizo original.

Conclusiones.

En virtud de todo lo anteriormente expuesto se considera el método poco preciso y por lo tanto de dudosa aplicación práctica inclusive se descartará en la comparación de los resultados de la evaluación de los métodos probados ya que su aparente buena reproducibilidad puede llevar a conclusiones erróneas sobre - su aplicación en la práctica.

Considerando que puede ser de gran utilidad por lo sencillo y rápido de realizarse se creyó conveniente encontrar, como parte de la presente investigación, las condiciones adecuadas para mejorar la detección del punto final, lo cual se presenta como método # 7, el cual sí se incluirá en la comparación de los méto-- dos probados.

METODO 4

COMPUESTOS ANTICHOQUE DE PLOMO EN GASOLINA. MÉTODO GRAVIMÉTRICO. ASTM D526 - 61

Fundamento:

Este método al igual que el método volumétrico designado por la ASTM como D2547 - 70, se basa en la transformación de los compuestos orgánicos de plomo, mediante el ataque de la muestra con ácido clorhídrico concentrado a elevada temperatura.

$$(CH_3\text{-}CH_2)_4Pb + 2Cl^- + 2H^+ \longrightarrow CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH + Pb^{+2} + 2Cl^-$$

Posteriormente se separa la capa acuosa que lleva él plomo disuelto, se evapora y trata con ácido nítrico, para eliminar cualquier residuo de materia orgánica. El plomo se precipita como cromato de plomo usando dicromato de potasio, en un medio de pH regulado con una mezcla de ácido acético y acetato de sodio. De esta forma el plomo es determinado gravimétricamente.

Material y Reactivos:

a) Acido Acético (1:1). Mezclar 1 volumen de ácido acético glacial con un volumen de agua.

b) Hidróxido de Amonio (1:1). Mezclar 1 volumen de hidróxido de amonio concentrado, con 1 volumen de agua.

c) Destilado pesado. Un destilado del petróleo, libre de plomo, de bajo número de bromo con un rango de destilación de 10% a 400°F (205°C) y 90% a 460°F (240°C).

d) Acido clorhídrico (peso específico 1.19 gr). Acido clor

hídrico concentrado.

e) Acido Nítrico. (p.e. 1.42 gr.). Acido nítrico concentrado.

f) Acido Nítrico (1:20). Mezclar 1 volumen de ácido nítrico (peso específico 1.42 gr.) con 20 volúmenes de agua.

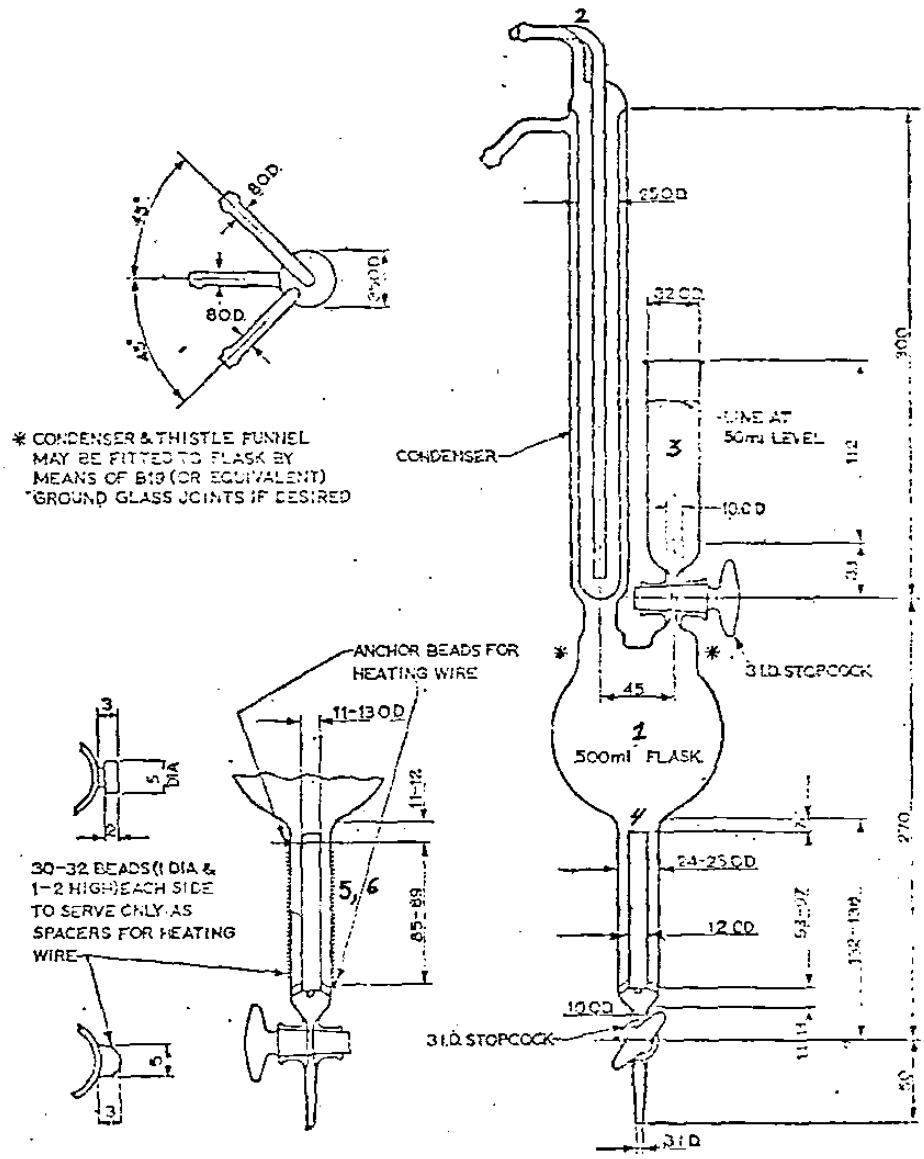
g) Solución indicadora de p-nitrofenol. Disolver 0.5 gr. de p-nitrofenol en 100 mL de agua y filtrar si es necesario, para remover el material insoluble.

h) Solución de clorato de potasio-Acido Nítrico. Disolver 78 gr. de clorato de potasio en 550 mL de ácido nítrico (p.e. 1.42 gr.).

i) Solución de Dicromato de potasio (100 gr/L .).Disolver 100 g de dicromato de potasio en agua y diluir a 1 L y filtrar.

Aparatos:

a) Aparato para extracción hecho de vidrio de borosilicato (vease fig. 1).



All dimensions are in millimeters.
NOTE—Hopkins-type condenser is used.
FIG. 1—Extraction Apparatus.

Componentes del aparato:

(1) Matraz de ebullición de 500 mL de capacidad.

(2) Condensador a reflujo Hopkins, tiene una salida lateral a la que se conecta por medio de una manguera de hule a una ventila ó a una campana.

(3) Tubo de 70 mL de capacidad con una línea indicando aproximadamente el nivel de 50 mL.

(4) Tubo de calentamiento, el cual esta provisto de una chimenea para incrementar la convección en el líquido.

(5) Alambre de calentamiento, de 250 N, 9 fts. de alambre de nicromo del No. 30.

(6) Reostato, resistencia de 25 ohm, capacidad mínima de 2 amp. para regular el calentamiento.

b) Crisoles de vidrio filtrantes - crisoles con placa de vidrio sinterizado de 25 mL de capacidad.

c) Matraces Erlenmeyer de 500 mL.

Procedimiento:

Tratamiento de la muestra.

Medir la temperatura de la muestra hasta $\pm 0.5°C$[1]. Usando una pipeta transferir 50 $\pm$ 0.05 mL de la gasolina al matraz (vease la figura 1) a traves del tubo y añadir 50 mL de ácido clorhídrico y refluir la mezcla por 30 min. Caliente la muestra por medio del calentador del aparato hasta llevarla a ebullición (generalmente se requiere de 0.5 a 1 min.). Entonces ajustar el reostato para

regular el calor de tal manera que la muestra se mantenga en ebullición, cuidando de que no se produzcan ligeras explosiones en el matraz. Después de refluir la muestra por 30 min. dejar de calentar, enfriar y pasar la capa ácida a un vaso de 400 mL. Entonces añadir 50 mL de agua al aparato y refluir de nuevo el agua y gasolina por 5 min. pasar la capa acuosa al vaso de 400 mL y repetir la extracción con agua.

Evaporar a sequedad los extractos acuosos. Añadir 3 mL de ácido nítrico concentrado (p.e. 1.42) al residuo, cubrir el vaso con un vidrio de reloj y calentar para oxidar alguna materia orgánica presente. Repetir el tratamiento con ácido nítrico. Si no se obtiene un residuo blanco después de 2 adiciones de ácido nítrico oxidar la materia orgánica remanente con la solución mezcla de clorato de potasio-Acido Nítrico. Después añadir 4 mL de ácido nítrico (1:20) y 25 mL de agua; calentar hasta que toda la sal. de plomo este en solución.

Enfriar la muestra, añadir 6 gotas de solución indicadora de p-nitrofenol y añadir hidróxido de amónio hasta que el indicador cambie de color; entonces añadir 4 a 5 mL en exceso. Añadir ácido acetico para neutralizar el hidróxido de amonio; luego añadir 1 ó 2 mL en exceso. Filtrar la solución a través de un papel filtro y colectar el filtrado en un vaso de 600 mL. Lavar el papel con agua caliente y diluir el filtrado a 350 ó 400 mL. con agua.

Calentar la solución a ebullición en una plancha de calentamiento, añadir 25 mL de la solución de dicromato de potasio gota a gota con una pipeta continuar hirviendo hasta que precipite el cromato de plomo ($PbCrO_4$) de color naranja oscuro (usualmente en en 5 - 7 min). Dejar reposar el precipitado 3 - 4 hrs. Filtrar la muestra a través de un crisol con placa porosa, previamente secado a 110 - 120°C y pesado hasta el $\pm$ 0.1 mg. Lavar el vaso y el precipitado con agua caliente. Secar el precipitado y el crisol en una estufa a 110 - 120°C por 1 hr. enfriar en deseca-

dor y pesar el $PbCrO_4$ hasta $\pm$ 0.1 mg.

Cálculos y Resultados:

a) Cálculo de la concentración de plomo (g/gal) en la muestra NOVA "M_2". Considerada para la evaluación del método .

Fórmula:

$$g \text{ de Pb/gal a } 60°F = 48.41\ G\ \ 1 + 0.00065(t-60)$$

donde:

G = peso del $PbCrO_4$ en gr.

t = temperatura de la muestra en °F

48.41 = factor para la conversión del $PbCrO_4$ a Pb en los 50 mL de muestra, 3785.3 mls. en un galón

$$0.6394 \times \frac{3785.3}{50}$$

El análisis de la muestra "M_4" se efectuó por triplicado.

1er. Análisis

G = 0.0808 gr. $PbCrO_4$

t = 23°C = 73.4°F

g de Pb/gal a 60°F = 3.9456

2do. Análisis

G = 0.0878 g de $PbCrO_4$

t = 19°C = 66.2°F

g de Pb/gal a 60°F = 4.2675

3er. Análisis

G = 0.0867 g de $PbCrO_4$

t = 19°C = 66.2°F

g de Pb/gal a 60°F = 4.2140

b) Limites de confianza (véase apéndice II) considerando 95% de confiabilidad: 0.4281. (No se rechazó ninguno de los resultados).

c) Concentración de plomo en la muestra de referencia "M_4" 4.1424 $\pm$ 0.4281 g/gal de Pb.

d) Reproducibilidad (véase apéndice II) S = 0.1724.

e) Desviación estandar relativa (véase apéndice II) S_R = 0.0416.

f) Tiempo de análisis para una muestra: 7.0 hrs. aprox.

g) Reporte de otras muestras analizadas por éste método.

I TABLA DE RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL TOTAL DE MUESTRAS ANALIZADAS POR ESTE METODO

MUESTRA		CONTENIDO DE PLOMO EN g/gal
NOVA	EXTRA	
M_4	-	4.1424
Std. #3 PEMEX	-	11.8211

NOTA:

En base al porcentaje y densidad del tetraetilo de plomo usado para preparar el estandar # 3 de PEMEX se calculó su contenido de Pb en g/gal. como 9.4222, el cual difiere grandemente del valor arrojado por los análisis que resulte ser de 11.8211 g de Pb/gal.

Discusión del método:

En la realización del presente método se pudieron observar las siguientes ventajas:

- El método es útil para determinar plomo, independientemente del tipo de alquilo de plomo usado como agente antidetonante en las gasolians.

- La extracción del plomo es bastante rápida y sencilla, ya que ésta se logra por simple reflujo de la muestra con ácido clorhídrico en un lapso de 40 min. aproximadamente.

El método presenta las siguientes desventajas:

- Presenta limites de confianza muy amplios (0.4281)

- La precisión del método no es buena (0.1724)

- El eqipo para efectuar la extracción del plomo es de diseño especial.

- La técnica empleada para la precipitación del cromato de plomo requiere de mucho tiempo (3 - 4 horas).

Conclusiones:

En virtud de todo lo anteriormente expuesto podemos considerar el método como poco recomendable practicamente ya que:

1) Implica largo tiempo en el tratamiento de la muestra (aproximadamente 7.0 hrs.)

2) Requiere equipo de diseño especial.

3) Presenta escasa precisión y amplios límites de confianza

METODO 5

PLOMO EN GASOLINA

Fundamento.

En este método basado en la espectroscopía de absorción atómica, la determinación del plomo se efectúa midiendo su absorbancia a una longitud de onda de 283.3 nm y deduciendo su concentración a partir de la curva de calibración construída a partir de soluciones estandar de tetrametilo de plomo[1].

El método prevé la existencia de uno o varios tipos de compuestos alkil-plomo, los cuales darían absorbancias diferentes, eliminando este problema mediante la adición de un halogeno ya que los haluros de plomo darán cualquiera de ellos la misma absorbancia. (para una misma concentración de plomo).

$$(CH_3CH_2)_4Pb + I_2 \rightleftharpoons PbI_2 + CH_3^-(CH_2)_2^-CH_3$$

Tanto la muestra como los estandares se diluyen con metil-isobutil-cetona que contiene yodo disuelto. El halógeno formará el haluro de plomo correspondiente; mientras que el solvente cumple con la función de actuar como combustible suplementario en la flama.

El combustible utilizado es el acetileno y como gas soporte se utiliza aire.

Nota:

1.- En virtud de las restricciones existentes para la venta de compuestos alkil-plomo y por consecuencia la dificultad de proveerse de un estandar adecuado de dichos compuestos, el tetrametilo se sustituyó por tetraetilo de plomo al 61.48% que se usa en las refinerías nacionales como aditivo anti-choque.

Material y Reactivos:

Soluciones estandar de tetraetilo de plomo.

a) Estandar de 0.0157 g de Pb/gal. Diluir 1.0 mL de la solución estandar I a 200.0 mL con la solución de yodo - metil-isobutilcetona.

b) Estandar de 0.0314 g de Pb/gal. Diluir 2.0 mL de la solución estandar I, a 200.0 mL con la solución de yodo-metil isobutilcetona.

c) Estandar 0.01471 g de Pb/gal. Diluir 3.0 mL de la solución estandar I a 200.0 mL con la solución de yodo-metil-isobutilcetona.

d) Estandar I. Esta solución va a sustituir al estandar puro de tetraetilo de plomo, se preparó por dilución de 1.4 mL de tetraetilo de plomo al 61.40% a un litro con gasolina tratada (libre de plomo). La solución resultante contendrá 0.8298 g de Pb/gal.

e) Solución de yodo-metilisobutilcetona conteniendo 5 mg de yodo por cada 50 mL de metil-isobutilcetona.

Aparato:

Espectrofotómetro de Absorción Atómica.
Varian Techtron
combustible - Acetileno
soporte - aire
longitud de onda - 283.3 nm

Procedimiento:

A) Curva de calibración: leer cada-uno de los estandares a 283.3 nm.

B) Preparación de la muestra: diluir 1.00 mL de gasolina a 50 mL con la solución de yodo-metilisobutilcetona. Leer su absorbancia a 283.3 nm. Deducir su concentración de la curva de calibración.

Determinación de la concentración de los estandares:

1) Solución estandar I (1 mL TEL/L gasolina tratada)

$$\frac{1.505 \text{ g sol'n TEL}}{1 \text{ mL sol'n TEL}} \cdot \frac{61.48 \text{ g TEL}}{100 \text{ g sol'n}} \cdot \frac{207.19 \text{ g Pb}}{323.47 \text{ g TEL}} \cdot \frac{1.4 \text{ mL sol'n TEL}}{1 \text{ L sol'n}}$$

= 0.8292 g de Pb/L

2) Solución estandar de 0.0157 g de Pb/gal

$$\frac{0.8298 \text{ g Pb}}{1 \text{ L Sol'n}} \cdot \frac{0.001 \text{ L Sol'n}}{0.200 \text{ L}} \cdot \frac{3.785 \text{ L}}{1 \text{ gal}} = 0.0157 \text{ g de Pb/L}$$

3) Solución estandar de 0.0314 g de Pb/gal

$$\frac{0.8298 \text{ g}}{1 \text{ L Sol'n}} \cdot \frac{0.002 \text{ L Sol'n}}{0.002 \text{ L}} \cdot \frac{3.785 \text{ L}}{1 \text{ gal}} = 0.0314 \text{ g de Pb/L}$$

4) Solución estandar de 0.471 g de Pg/gal

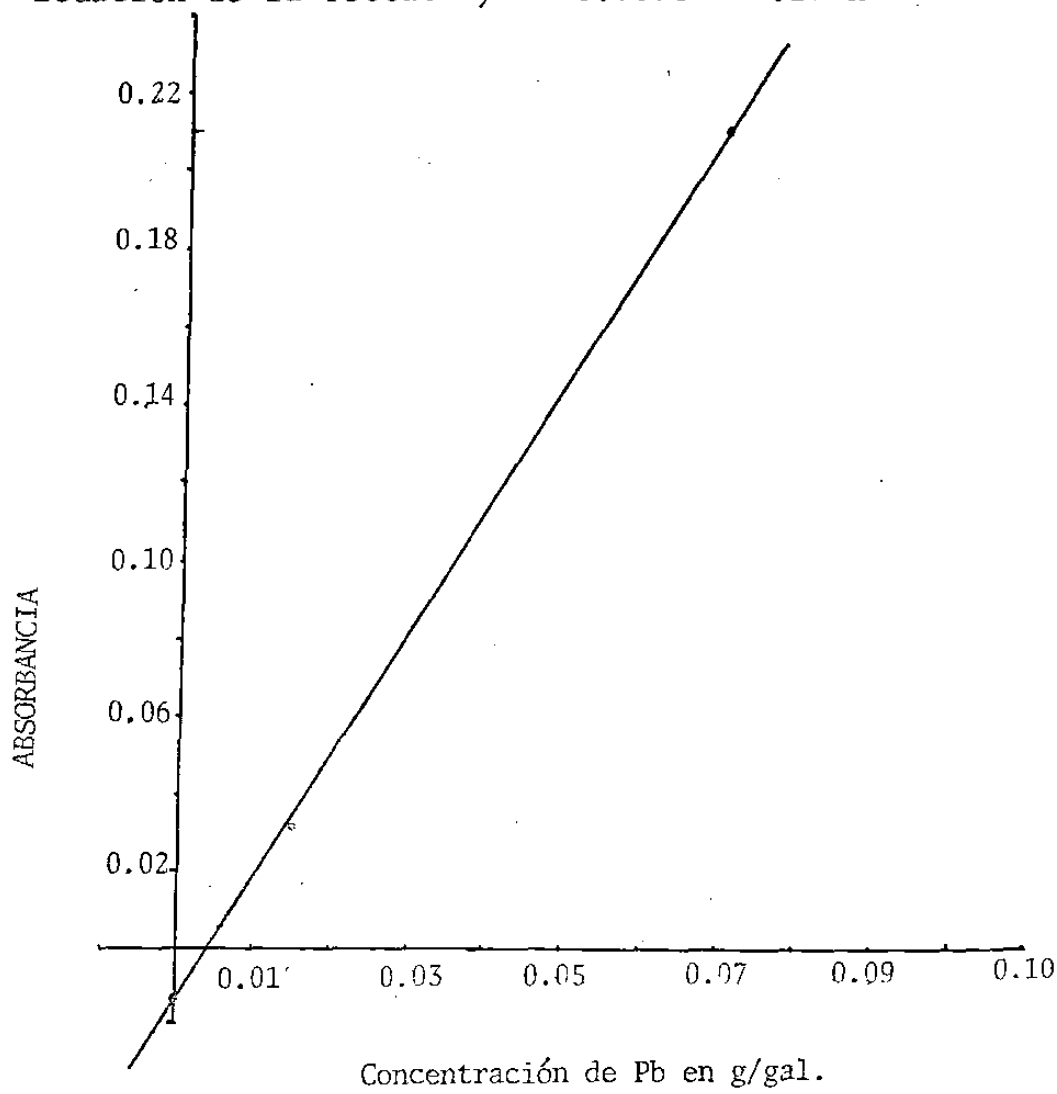
$$\frac{0.829 \text{ g de Pb}}{1 \text{ L Sol'n}} \cdot \frac{0.003 \text{ L Sol'n}}{0.200 \text{ L}} \cdot \frac{3.785 \text{ L}}{1 \text{ gal}} = 0.0471 \text{ g de Pb/L}$$

5) Tabla de datos para los estandares

Conc. x	0.00	0.0157	0.0314	0.0471
Abs. y	0.00	0.09	0.17	0.25

6) Ajuste de la curva de calibración-método "Mínimos Cuadrados".

- Coeficiente de correlación muestral (véase apéndice V) y = 0.9823
- Deducción de la ecuación de la recta $\bar{y} = a + b\bar{x}$
  Intersección con el eje "y" (véase apéndice V): a = -0.0073
  Coef. de regresión lineal (véase apéndice V): b = 3.10038
  $tg^{-1}b = 72.16°$
  Ecuación de la recta: $y = -0.0073 + 3.106\bar{x}$



Notas: 1. Para trazar la curva se consideró un punto (x_i, y_i)
$x_i = 0.07$
$y_i = 0.21$ *deducido de la ecuación de la recta.*
$a = -0.0073$

Cálculos y Resultados.

(a) Cálculo y tabulación de las concentraciones de la muestra "Nova M_5" considerada para la evaluación del método.

1er análisis.
Absorbancia (y) = 0.3
Concentración (x) = 0.0989 (50) = 4.9469 g de Pb/gal.

2do. análisis.
Absorbancia (y) = 0.31
Concentración (x) = 0.1021 (50) = 5.1078 g de Pb/gal.

3er. análisis.
Absorbancia (y) = 0.315
Concentración (x) = 0.10376 (50) = 5.1883 g de Pb/gal.

Las concentraciones se deducen de la ecuación de la recta.
Las concentraciones deducidas deben multiplicarse por el factor de dilución de la muestra f = 50.

(b) Límites de confianza (véase apéndice II) considerando un 95% de confiabilidad: 0.3051 (no se rechaza ningún resultado).

(c) Concentración de plomo en la muestra de referencia 5.082 $\pm$0.3051 g de Pb/gal.

(d) Reproducibilidad (véase apéndice II) S = 0.1229

(e) Desviación estándar relativa (véase apéndice II) S_R = 0.0242

(f) Tiempo de análisis para una nuestra: aproximadamente 1 hora 30 minutos.

(g) Reporte de otras muestras analizadas por éste método.

I. TABLA DE RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL TOTAL DE MUESTRAS ANALIZADAS POR ESTE METODO.

MUESTRA		CONTENIDO DE PLOMO
NOVA	EXTRA	EN g/gal.
M_1		4.51
M_2		5.155
$*M_5$		5.082
	M_5	0.278

Discusión del Método.

Para obtener resultados más representativos en la evaluación del presente método, se efectuó el ajuste de la curva de calibración por el método de mínimos cuadrados y así obtener la "mejor curva de trabajo".

Los parámetros de la curva de calibración fueron satisfactorios ya que indicaron lo siguiente:

- El coeficiente de correlación muestral (r) dá un valor muy próximo a 1.0 (0.9823), lo cual es indicio de que existe una relación directamente proporcional entre la absorbancia y la concentración de los estándares.
- El coeficiente de regresión lineal (b) es de 3.10038 lo que indica una pendiente de 72.16°.

De los valores de los parámetros antes mencionados se confirma que la curva de calibración sigue la ley de Lambert Beer, ya que se tiene una línea recta que pasa muy próxima al origen.

El valor del parámetro "a" que indica la intersección de la recta en el eje "y" es muy próximo a cero (-0.0073) y es satisfactorio ya que teóricamente debe ser igual a la absorbancia del blanco (cero).

El método en sí es bastante sencillo, una vez que se han encontrado las condiciones óptimas de trabajo como son: flujo de la muestra, condiciones de flama, calibración del aparato con estándares adecuados, sobre los cuales es importante comentar que debido a las dificultades (mencionadas previamente en otros métodos) que se tiene para proveerse del estándar de tetraetilo de plomo y/o de cualquier compuesto alquil-plomo, se trató de calibrar el aparato de las siguientes formas:

1.- Se trató de construir la curva de calibración a partir de soluciones que contuviesen diferentes porcentajes de gasolina Nova, diluída en gasolina del tipo Extra (libre de plomo), tomando dichas gasolinas directamente del oleoducto (San Rafael) se obtuvieron de esta manera 3 curvas de calibración y se analizó un total de 15 muestras (análisis triplicados de cada muestra). Fianlmente se descartó estos análisis y las curvas correspondientes, en virtud de que las consultas efectuadas al personal de la Refinería (Cadereyta J., N.L.) indicaron que el contenido de tetraetilo de plomo añadido a la gasolina del tipo Nova, se ajustaba diariamente a las características de octanaje de la gasolina que se obtiene por "refinación primaria" que es la base para obtener la gasolina Nova de 81 octanos.

2.- Por último se consideró conveniente construir la curva de calibración utilizando el tetraetilo de plomo usado en las refinerías (al 61.48% y de peso específico 1.505) que no es un estándar primario, tomando siempre en cuenta las repercusiones que tendrá en la calibración del aparato y análisis de las muestras el hecho de que nuestro "estándar" no es 100% puro.

La evaluación del método indica que éste tiene escasa precisión (0.1229), muy amplios límites de confianza (0.3051), el análisis se efectúa en un tiempo relativamente corto (1.5 hrs.), el método en sí, es rápido y sencillo.

Como desventaja adicional se puede citar el hecho de que requiere equipo costoso, cuya inversión se justificaría en los laboratorios donde este tipo de análisis son de rutina.

Otra desventaja a considerar es el hecho de la dificultad existente para proveerse del estándar alquil-plomo.

Conclusiones:

En virtud de todo lo anteriormente expuesto se comprueba que el método es rápido y sencillo, sin embargo no puede emitirse un juicio absoluto en cuanto a su presión por carecer de una buena base como sería el estándar de alquil-plomo adecuado.

En general se puede considerar con reserva que el método podría ser de gran utilidad en los análisis de rutina.

METODO 6

MÉTODO ESTÁNDAR DE PRUEBA PARA TRAZAS DE PLOMO EN GASOLINA, ASTM 3116 - 72.

Fundamento.

En este método el plomo se determina espectrofotométricamente como Ditizonato de plomo cuya absorbancia se lee a 520 nm y se deduce su concentración en g de Pb/gal. de la curva de calibración correspondiente. El método emplea una solución acuosa de monocloruro de yodo para transformar el compuesto alquil-plomo en una sal inorgánica en fase acuosa de la cual a pH controlado (7.5-11.5) se extrae como Ditizonato de plomo usando una solución de Ditizona en cloroformo.

$$Pb^{++} + 2(H_2Dz)_{CHCl_3} \rightleftharpoons \left[Pb(HDz)_2\right]_{CHCl_3} + 2H^+$$

La extracción se efectúa en presencia de solución acuosa cianuro-citrato los cuales evitan la interferencia de cobre y zinc que pueden reaccionar con la ditizona, así como la precipitación de hidróxidos de metales pesados respectivamente.

Aparatos:

Espectrofotómetro, capaz de medir la absorción de luz a 520 nm. Embudos de separación, con tapón de vidrio y capacidad apropiada al tamaño de la muestra.

Reactivos:

1.- Solución de Citrato de Amonio (46% en peso). Pesar 200 g de ácido cítrico monohidratado, colocarlos en un vaso,

añadir 50 mL de agua destilada y colocar en un baño de hielo.

Añadir suficiente indicador (rojo de o-cresol) para dar un color definido, luego añadir hidróxido de amonio (de gravedad específica 0.880) lentamente y agitando, hasta que aparezca el color rojo-alcalino del indicador. Diluir la solución a 500 mL con agua y eliminar el plomo de esta solución por extracciones sucesivas con porciones de la solución de Ditizona, hasta que el color verde de la Ditizona permanezca. Lavar luego la solución con cloroformo para eliminar cualquier cantidad de ditizona que pudiese haber quedado disuelta. Dejar reposar hasta que la fase acuosa esté clara y separar de la fase de cloroformo. Si es necesario, filtrar la solución para remover cualquier partícula de material.

2.- Hidróxido de Amonio (gravedad específica 0.880). Hidróxido de Amonio concentrado libre de plomo.

3.- Solución Buffer. Mezclar 400 mL de solución sulfito-cianuro con 40 mL de la solución de citrato de amonio al 46% P/V, añadir 350 mL de hidróxido de amonio y diluir a 1 L con agua destilada, almacenar la solución en el refrigerador pero dejarla alcanzar la temperatura ambiente antes de usarla.

4.- Solución de Ditizona (60 mg/L). Disolver 60 mg. de ditizona en 1000 mL de cloroformo y agitar vigorosamente. Almacenar la solución en el refrigerador, pero dejarla alcanzar la temperatura ambiente antes de usarla. Esta solución es estable únicamente por 4 semanas.

5.- Reactivo Monocloruro de Yodo (1M). Mezclar 445 mL de solución al 25% P/V, de solución de yoduro de potasio libre de plomo con 445 mL de ácido clorhídrico (gravedad

específica 1.19). Añadir 75 g de yodato de potasio -- lentamente; mientras se enfría, agitar la solución hasta que todo el yodo libre formado inicialmente se redisuelva hasta dar una solución clara color rojo-naranja. Enfriar a temperatura ambiente y diluir a 1 lto. con - agua destilada. Almacenar en un frasco con tapón de - vidrio de borosilicato.

Precauciones:

- El monocloruro de yodo reacciona con el hule, por lo que - no debe usarse tapones de hule para los frascos de reactivo.

- El monocloruro de yodo puede reaccionar con los iones amonio bajo ciertas condiciones para formar triyoduro de nitrógeno. Deben tomarse precuaciones para que éste reactivo no llegue a estar en contacto con amoníaco o sales de amonio.

6.- Solución stock de nitrato de plomo. (1 mL = 1000 µg de plomo). Secar el nitrato de plomo en una estufa a --- 105°C por 1 hr y enfriar a temperatura ambiente en un desecador. Pesar exactamente 1.599 g del nitrato de - plomo previamente secado y disolver en 300 mL de agua- conteniendo 10 mL de ácido nítrico concentrado (de gravedad específica 1.42). Diluir a 1 L.

7.- Solución estándar I de nitrato de plomo (1 mL = 10 µg de plomo). La solución I se usa para preparar la curva de calibración de 0.50 µg de plomo. Es inestable - por lo que debe ser recientemente preparada a partir - de la solución stock, para cada calibración. Diluir - 10 mL de la solución stock a 1 L. con agua destilada.

8.- Solución estándar (II) de Nitrato de Plomo. (1 mL = 2 μg de plomo). La solución II se usa para preparar la curva de calibración de 0 a 16 μg de plomo. Es inestable y debe ser recientemente preparada para cada calibración. Diluir 100 mL de la solución estándar I de nitrato de plomo a 500 mL con agua.

9.- Solución indicadora de Rojo o-cresol (0.1% P/V) (solución acuosa).

10.- Solución de yoduro de potasio (25% P/V). Disolver 250 g de yoduro de potasio en 500 mL de agua. Hacer la solución ligeramente alcalina por adición de 2-3 gotas de hidróxido de amonio. Transferir la solución a un embudo de separación, eliminar el plomo por agitación con porciones sucesivas de 20 mL de la solución de ditizona. Repetir esta operación hasta que el color verde de la ditizona permanezca invariable. Entonces añadir suficiente ácido nítrico diluido (1 + 1) hasta hacer la solución justamente ácida al papel tornasol y después agitar con 50 mL de cloroformo para disolver y eliminar la ditizona dejar reposar hasta que la capa auosa sea clara y entonces separar la capa de cloroformo. Repetir el proceso de lavado hasta que el cloroformo permanezca incoloro. Colocar la solución de yoduro de potasio libre de plomo en un matraz de aforación de 1 L y aforar con agua destilada.

11.- Solución saturada de sulfito de sodio. Disolver aproximadamente 100 g de sulfito de sodio heptahidratado ($Na_2SO_3 .7H_2O$) en 100 mL de agua y eliminar plomo como en los casos anteriores.

12.- Solución Sulfito-Cianuro. Disolver 250 g de sulfito de sodio heptahidratado en 900 mL de agua destilada, eliminar el plomo, por extracción con porciones sucesivas de

la solución de Ditizona hasta que el color verde de la - ditizona permanezca inalterable. Lavar la solución con cloroformo para eliminar la ditizona y dejarla reposar - hasta que la fase acuosa sea clara. Separar de la fase clorofórmica la capa acuosa y transferirla a un matraz - de aforación de 1 L. Añadir 12.5 g de cianuro de pota-- sio (KCN); y agitar hasta que se disuelva, aforar a 1 L. la solución con agua destilada.

Preparación del Aparato.

1.-) Lavar todo el equipo de vidrio usado durante el procedimiento, con ácido nítrico, lavar con agua destilada antes de usarlo. Remojar los aparatos nuevos en ácido crómico por 24 h - antes del tratamiento con ácido nítrico.

Calibración.-

1.-) Dibujar la curva de calibración antes de la determinación -- espectrofotométrica. Medir la absorbancia de la solución de ditizonato a una longitud de onda de 520 nm.

2.-) Preparar la curva de calibración en una corrida usando el número adecuado de matraces erlenmeyer de 250 mL y embudos de separación.

3.-) Añadir 10± 0.2 mL de la solución de monocloruro de yodo a cada matraz como sigue:

3.1) Para 0 a 50 µg de plomo - Dejar un matraz para el reactivo blanco y añadir a los matraces sucesivos 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 mL de solución estándar (I) de nitrato - de plomo (ésto corresponde a 10, 20, 30, 40 y 50 µg de plomo/mL).

3.2) Para 0 a 16 µg de plomo - Dejar un matraz para el "reac

tivo blanco" y añadir a los matraces sucesivos 2.0, 4.0, 6.0 y 8.0 mL de la solución estándar (II) de nitrato de plomo. (Esta corresponde a 4, 8, 12 y 16 µg de plomo/mL).

4.-) A todos los matraces añadirles 50 mL de agua, mientras se agita y solución saturada de sulfito de sodio gota a gota hasta que el yodo precipitado se redisuelva y la solución se decolore. Hacer justo alcalina al tornasol con hidróxido de amonio. Transferir la solución cuantitativamente a los correspondientes embudos de separación y dejar enfriar. Añadir 50 mL de la solución buffer a cada embudo y agitar bien.

4.1) Pipetear a cada embudo 10 mL de la solución de ditizona. Agitar cada uno de los embudos y su contenido por 30 seg. y luego dejar reposar éste hasta que las 2 fases se separen y la capa inferior sea clara.

4.2) Colocar cada capa inferior en una celda óptica de 5 mm y medir la absorbancia de la solución a 520 nm contra agua.

Nota: Las celdas utilizadas tanto para la curva de calibración como para las muestras fueron de 10 mm por no estar disponibles las de 5 mm.

5.-) Construir la curva de calibración relacionando la absorbancia leída con los microgramos de plomo añadidos.

Procedimiento.

1.-) Análisis de la muestra - para concentraciones desconocidas de plomo hacer una prueba preliminar usando 5 mL de muestra para establecer un contenido aproximado de plomo. Si es necesaria una determinación más precisa, se puede utilizar el tamaño de muestra indicado en la siguiente Tabla:

TABLA I

TAMAÑO RECOMENDADO DE MUESTRA

Volumen de muestra en mL.	g de Pb/gal esperados.
2	0.015 a 0.100
5	0.006 a 0.030
10	0.003 a 0.015
25	0.0012 a 0.0060
50	0.0006 a 0.0030
100	0.0003 a 0.0015

2.-) En un embudo de separación de tamaño apropiado añadir 10±0.2 mL de la solución de monocloruro de yodo. (Se debe tener un "reactivo blanco" en este paso, omitiendo la muestra). Ajustar la temperatura de la muestra a 60±5 °F y medir exactamente el volumen apropiado de muestra y colocarlo en el embudo de separación. Para muestras con volúmenes inferiores a los 25 mL añadir 25 mL de éter de petróleo, queroseno a cualquier hidrocarburo disponible bajo en olefinas. La cantidad requerida de diluyente debe ser incluida en la determinación del blando por si se introducen algunas trazas de plomo con el diluyente. Tapar el embudo y agitar por 3 minutos vigorosamente. Dejar reposar hasta que las dos capas se separen. Colocar el extracto acuoso inferior en un matraz Erlenmeyer de 125 mL. (Si la capa acuosa es amarillo pálido o incolora repetir la extracción con porciones de 10 mL de monocloruro de yodo hasta que el color del reactivo permanezca invariable). Lavar la capa orgánica con 3 porciones de 10 mL de agua, añadir los líquidos de lavado al matraz.