

dos en dos series. Los errores medio cuadráticos de las coordenadas de los puntos, fueron calculados por las diferencias de estas coordenadas en los puntos de apoyo y de control.

"z" del teodolito (fig. 1), de una medición a otra. Pero según la teoría de este método, la posición en el espacio del eje "z" puede ser

CDU: 535. 372: 543. 862

TABLA 1

| Precisión de las coordenadas de los ptos. de apoyo. (M) | Teodolito nivelado | | | | | Teodolito inclinado | | | |
|---|----------------------------------|------------|---|-------|--------|-----------------------------------|------|---|-------|
| | Precisión de los ángulos medidos | | Precisión de las coordenadas de los ptos. (M) | | | Precisión de los ángulos medidos. | | Precisión de las coordenadas de los ptos. (M) | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| m_x | 0,001 | | " | m_x | 0,003 | | " | m_x | 0,004 |
| m_y | 0,004 | m_β | 16,1 | m_y | 0,0011 | m_β | 21,5 | m_y | 0,04 |
| m_z | 0,001 | m_γ | 6,6 | m_z | 0,002 | m_γ | 21,6 | m_z | 0,006 |

Como muestra esta tabla, la inclinación del teodolito no influye en la posición para determinar las coordenadas de los puntos. La precisión un poco reducida del teodolito inclinado en comparación con el teodolito nivelado, es provocada por la menor precisión de las mediciones de los ángulos (compara las columnas 4 y 8), que fueron realizadas con teodolito desnivelado. Todo eso conjuga con la teoría y muestra que el método es correcto y algoritmo y programa funcionan bien.

En conclusión hay que decir, que utilizando este método no se recomienda aplicar el teodolito con el nivel compensador de la visual, porque a la hora de inclinar el teodolito algunos grados y realizar las mediciones en diferentes direcciones, el compensador trata de cambiar la posición del eje vertical

cualquiera, pero estable durante todas las mediciones realizadas en la estación del teodolito.

REFERENCIAS

1. FORBIR N., Y. y OTROS : Fotogrametría. Moscú, Edit. Mir, 1982.
2. MIJAYLOV, A. y OTROS : "Método analítico del tratamiento de las observaciones angulares", en Geodesia y aerofotolevantamiento.

LOS ESPECTROS CUASILINEALES COMO METODO DE IDENTIFICACION Y DETERMINACION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS EN ROCAS Y RESIDUOS DE LA PRODUCCION

Lic. Elsy A. Ferrer G., Lic. Guillermo Rosario A., Instituto Superior Minero Metalúrgico.

RESUMEN

ABSTRACT

Se explican las posibilidades de empleo de los espectros cuasilineales en la determinación de hidrocarburos aromáticos presentes en rocas, minerales, aguas residuales y subterráneas, y en los residuos de la producción.

Se analizan los principios físicos de obtención de estos espectros y presentan los resultados experimentales obtenidos.

Here it is explained the use of quasi-linear spectra for determining the occurrence of aromatic hydrocarbons in rocks, ores, industrial wastes and underground water, and residues from production.

Physical principles for attaining these spectra, as well as, experimental results presented.

INTRODUCCION

La geoquímica, mineralogía del carbono en diferentes procesos geológicos, y el proceso y grado de contaminación constituyen aspectos de extraordinario interés desde el punto de vista teórico y práctico. Sin embargo la información y los trabajos que se han hecho al respecto, no responden a una serie de interrogantes que plantea la cuestión.

La profundización en la geoquímica y mineralogía del carbono es imposible sin la existencia de métodos eficaces, que nos permitan analizar la presencia de estas sustancias en diferentes muestras geológicas.

Para detectar una regularidad geoquímica es necesario analizar un gran número de muestras, rigurosamente seleccionadas. Estos análisis se realizan convenientemente hasta identificar cada uno de los compuestos presentes en las muestras. Es por eso que los métodos más cómodos para realizar este tipo de análisis, son aquellos que permitan un análisis rápido y detallado, no exijan una gran preelaboración de las muestras y para los cuales sean suficiente, pequeñas cantidades de las mismas.

El presente trabajo tiene como objetivo dar a conocer la posibilidad de análisis de hidrocarburos aromáticos de forma rápida y precisa, mediante la utilización de los espectros cuasilineales de Shpol'ski, como uno de los métodos más eficaces que cumple con todos los requerimientos anteriores [3].

PARTICULARIDADES DE LOS ESPECTROS CUASILINEALES

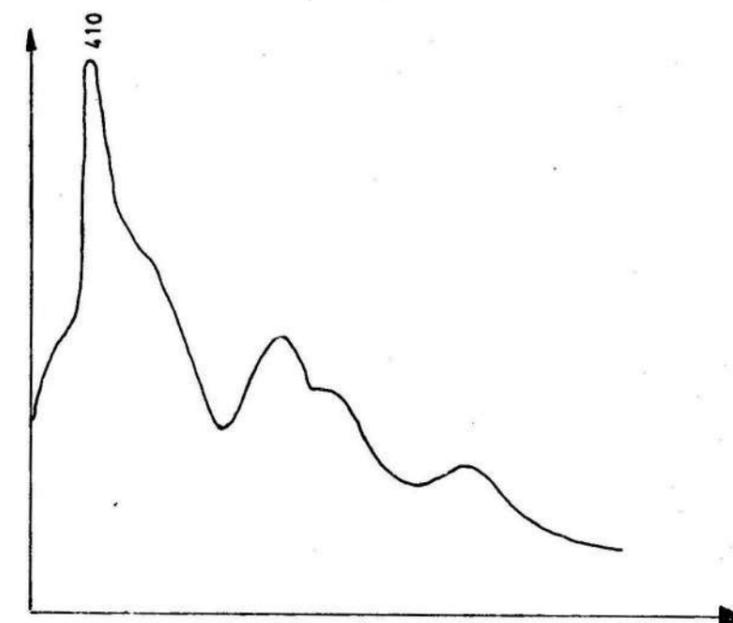
Los compuestos orgánicos complejos representan en sí sistemas con un gran número de grados de libertad.

A cada estado electrónico de estas moléculas corresponde un gran número de estados oscilatorios y de rotación. De ahí que la luminiscencia de dichas moléculas, al ser el resultado de las transiciones vibratorio-eléctricas a temperaturas normales ($T = 293 \text{ K}$), está compuesta de una serie de bandas que se superponen unas a otras. Esto elimina la posibilidad de utilizar todas las ventajas que puede dar el estudio de los espectros electrónicos en determinadas condiciones. Ahora bien, ¿Cuáles son esas condiciones?. Estas condiciones son aquellas en que se pueda observar la estructura fina de las transiciones vibratorio-eléctricas. Una forma de lograr las condiciones anteriores fue propuesta por E. V. Shpol'ski, en 1952 [3]. El método consistió en disolver la sustancia a analizar en determinados disolventes (n-parafinas) y enfriar la disolución hasta la temperatura del nitrógeno líquido ($T = 77 \text{ K}$) y menores. Bajo estas condiciones es posible observar la estructura fina de los espectros se puede observar un gran número de líneas de ancho de $5-20 \text{ cm}^{-1}$, a diferencia de los espectros de luminiscencia y absorción a temperatura ambiente, en los cuales se observan muy pocas bandas de ancho, aproximadamente igual a 1000 cm^{-1}

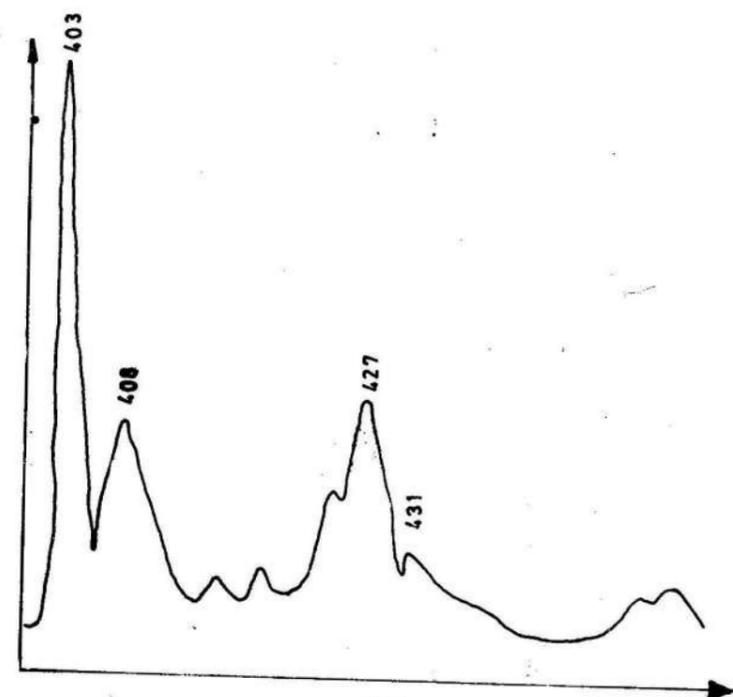
En las condiciones del efecto de Shpol'ski, las moléculas a analizar se encuentran en la red cristalina de la matriz disolvente. A bajas temperaturas estas moléculas se encuentran en un estado que se puede analizar sobre la base del modelo del "gas orientado". En este estado las moléculas no tienen posibilidad de girar libremente y se encuentran a grandes distancias unas de otras, de forma tal que no pueden interactuar entre sí.

Además si tenemos en cuenta que el disolvente es neutral con relación a las moléculas que analizamos la interacción entre éstas y las moléculas del disolvente será débil. Todo esto hace que en el espectro de estas moléculas sean observables sus estados vibratorio electrónicos, lo cual constituye una condición favorable para su utilización con fines analíticos pues los espectros de estructura fina son rigurosamente individuales, sobre la base de ellos es posible diferenciar, incluso compuestos isómeros [1] (fig. 1).

Durante el proceso de enfriamiento el disolvente debe cristalizar fácilmente



(a)



(b)

Fig. 1 Espectros de fluorescencia del 1,2-benzopireno (a) y 3,4-benzopireno (b)

te, tiene que permanecer neutral con relación a las moléculas de las sustancias analizadas que a él se agregan, y además debe ser ópticamente transparente en aquella región del espectro donde emiten o absorben las moléculas del compuesto analizado. Estas características las poseen las parafinas normales desde el n-peptano hasta el n-hexano y superiores. Es bueno destacar que en los últimos tiempos el diapasón de disolventes, en los cuales se observa el efecto de Shpolski, se ha ampliado considerablemente.

La condición de que el disolvente cristalice en el proceso de enfriamiento es necesaria, ya que de lo contrario, la estructura fina del espectro no se puede observar.

El método de análisis de hidrocarburos aromáticos de forma individual, basado en el empleo de los espectros cuasilineales, tiene sus ventajas en relación con otros métodos ampliamente empleados. En primer lugar la gran sensibilidad de las determinaciones, el carácter estrictamente individual; que permite la determinación simultánea de una serie de compuestos presentes en la mezcla compleja y la sencillez de las instalaciones empleadas.

La sensibilidad del método en la determinación individual de hidrocarburos en soluciones de parafinas normales es muy alta, y alcanza valores de 10^{-11} - 10^{-10} g/mL, en el caso de las determinaciones con ayuda de los espectros de fluorescencia y 10^{-9} - 10^{-8} g/mL, en el caso de determinaciones con ayuda de los

espectros de absorción [1]. De esta forma se tiene la posibilidad de determinar simultáneamente diez o más moléculas orgánicas presentes en muestras geológicas, en minerales, aguas subterráneas, residuos industriales.

ANÁLISIS CUALITATIVO DE LA MUESTRA

Para este tipo de análisis es necesario tener en cuenta algunos principios generales:

1. El disolvente debe seleccionarse de forma tal, que la mayor cantidad de hidrocarburos de interés presentes en la muestra den un espectro cuasilineal de fluorescencia lo suficientemente nítido.
2. Es necesario determinar la concentración óptima de las disoluciones de estas sustancias.

Debe congelarse la disolución, sumergiendo la cubeta en un recipiente de Dewar de cuarzo, que contenga nitrógeno líquido ($T = 77$ K).

La determinación de las concentraciones óptimas es de suma importancia. Los espectros cuasilineales, que se obtienen para pequeñas concentraciones de las moléculas de interés, tienen en mayor o menor grado una dependencia de la concentración. Un aumento de la concentración de las moléculas de interés conlleva al surgimiento de interacciones considerables entre ellas, al intercambio de energía entre diferentes componentes de la mezcla y a la formación de diferentes agregados de las moléculas de interacción

Como resultado de esto el espectro se va a ver afectado por un fondo difuso y las líneas se ensanchan, e incluso es posible una variación de la posición de las mismas dentro del espectro.

En este trabajo se utilizó como objeto de investigación el alquitrán obtenido como derivado del proceso de carbonización de la hulla. Esta sustancia fue disuelta en n-octano sin efectuarse un tratamiento preliminar de la misma

Para la determinación cualitativa de los hidrocarburos aromáticos que formaban parte del alquitrán se estudió el espectro de fluorescencia del mismo en las zonas visibles y ultravioleta

Los espectros se registran en un espectrógrafo de difracción DFC-8 de fabricación soviética (Fig. 2) con registro fotoeléctrico (adaptado en el laboratorio), red de difracción de 600 st/mm y una dispersión lineal de orden de los 0,625 nm/mm.

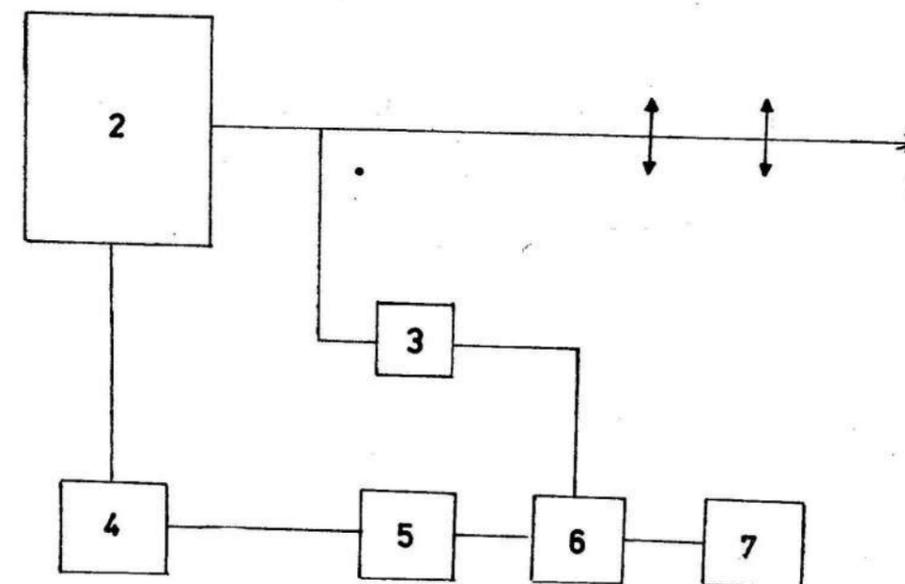


Fig. 2 Diagrama de bloque del espectrógrafo DFC-8 con registro fotoeléctrico utilizado en los análisis.

1. Fuente de luz
2. Monocromador
3. Modulador
4. Fotomultiplicador
5. Amplificador de señales
6. Detector sincrónico
7. Registro con cursor

Se preparó un conjunto de 10 disoluciones de $5 \cdot 10^{-8}$ g/mL y 10 disoluciones con concentración de $5 \cdot 10^{-9}$ g/mL

La muestra, después de ser vertida en una cubeta de cuarzo de espesor 0,3 mm y sumergida en el nitrógeno líquido contenido en un termo de

cuarzo transparente, se coloca según se presenta en el esquema.

En calidad de fuente de excitación se utilizó una lámpara DPW - 500 M con los filtros de 360 nm , 313 nm y 405 nm .

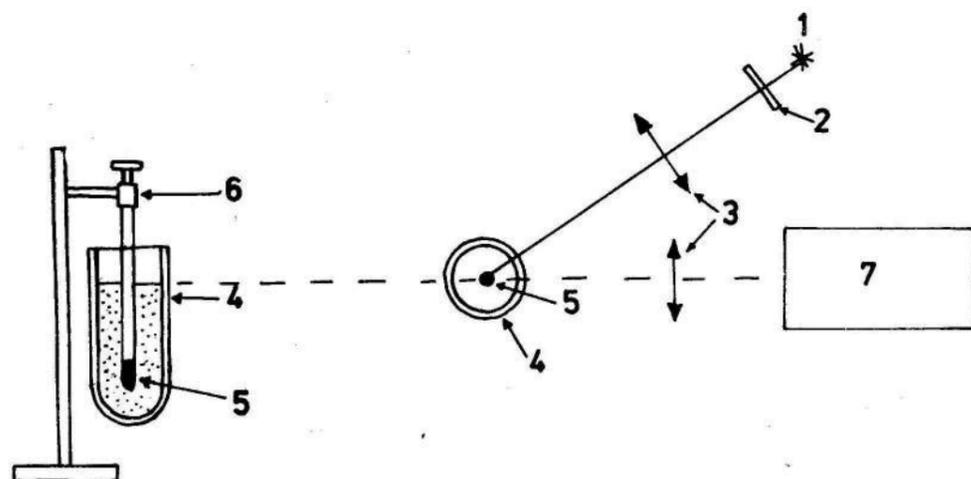


Fig. 3 Esquema para la obtención de los espectros de fluorescencia cuasilineales.

1. Lámpara DPW-500 M
2. Filtro
3. Lentes convergentes
4. Termo de cuarzo (transparente)
5. Muestra de la disolución
6. Ajuste del tubo con la muestra
7. Espectrógrafo.

De todos los espectros analizados los que mayor información brindaron fueron los obtenidos con el filtro 313 nm con la disolución de concentración $5 \cdot 10^{-8}$ mL .

Esto permitió identificar siete compuestos presentes en la mezcla, cuyas líneas más intensas aparecen registradas en la Tabla 1.

ANÁLISIS CUANTITATIVO (determinación del perileno)

El análisis cuantitativo mediante

el empleo de los espectros cuasilineales se realizó solamente para determinar la concentración de perileno, ya que, entre los hidrocarburos aromáticos, es uno de los más estudiados y del que más información se posee.

El análisis cuantitativo se realizó sobre la base de dos métodos:

1. El método de comparación con patrones estándares.
2. El método de adición.

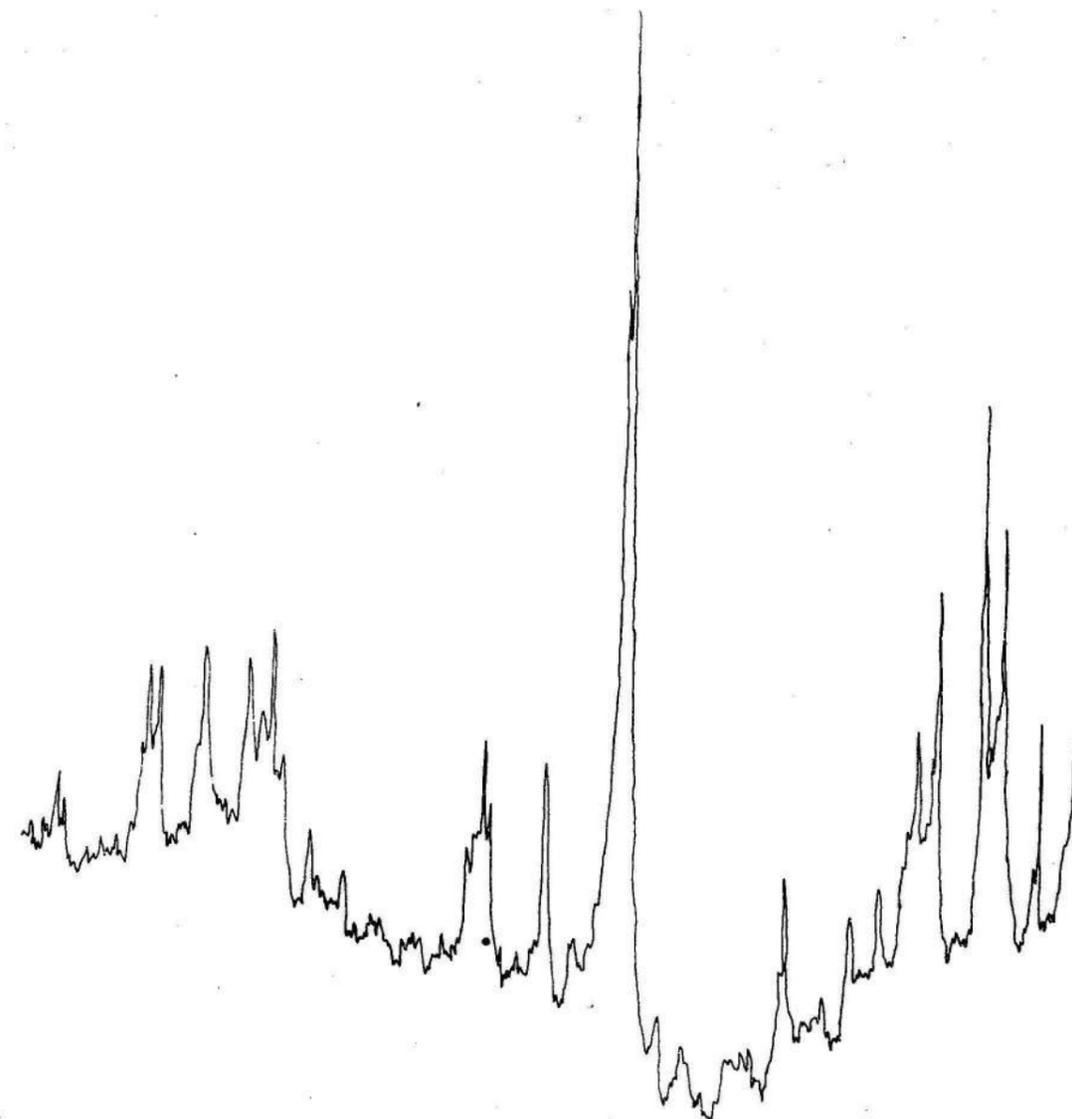


Fig. 4 Parte del espectro de fluorescencia del alquitrán en octano. Longitud de onda 313 nm , concentración de la disolución $5 \cdot 10^{-8}$ g/mL .

Se empleó como línea analítica la línea 443,9 nm . Mediante la utilización del método de comparación con patrones estándares se obtuvo un valor medio de concentración $2,3 \cdot 10^{-9}$ g/mL ; $2,5 \cdot 10^{-9}$ g/mL ; $2,4 \cdot 10^{-9}$ g/mL ; $1,8 \cdot 10^{-9}$ g/mL y $2,7 \cdot 10^{-9}$ g/mL .

Estas concentraciones se determinan con una exactitud de 15-20 % .

Con el objetivo de obtener resultados confiables, ya que en la disolución pueden estar presentes compuestos que influyan sobre la fluorescencia del perileno, se recurrió a su determinación mediante el método de adición. Fueron preparados cuatro volúmenes de 0,5 mL de la disolución a analizar. A tres de ellos se les adicionó una cantidad determinada de la disolución patrón de perileno de concentración $3,3 \cdot 10^{-9}$ g/L

TABLA 1 COMPUESTOS IDENTIFICADOS EN LA MUESTRA Y LONGITUDES DE ONDA
(en Nm) DE SUS LINEAS MAS INTENSAS

| ALQUI TRAN | 1,2-BENZO PIRENO | 3,4-BENZO PIRENO | CORO NENO | PERI LENO | ANTRA CENO | ANTAN TRENO | 5-OXI-3,4 BENZOPIRE NO |
|---------------|---------------------|---------------------|--------------|--------------|---------------|----------------|------------------------------|
| 387,8 | 387,6 | | | | | | |
| 396,1 | 396,0 | | | | | | |
| 399,9 | 399,9 | | | | | | |
| 404,7 | 404,6 | | | | | | |
| 407,4 | 407,4 | | | | | | |
| 409,9 | 410,1 | | | | | | |
| 414,2 | | 414,1 | | | | | |
| 416,7 | 416,6 | | | | | | |
| 417,3 | | 417,3 | | | | | |
| 418,2 | 418,1 | | | | | | |
| 421,2 | 421,2 | | | | | | |
| 422,7 | | | | 422,7 | | | |
| 424,0 | | | | 424,1 | | | |
| 424,2 | | 424,2 | | | | | |
| 425,3 | | | | | | 425,4 | |
| 425,9 | | 426,1 | | | | | |
| 427,6 | | 427,5 | | | | | |
| 429,1 | | | | | 429,2 | | |
| 431,3 | | 431,4 | | | | | |
| 431,7 | | | 431,8 | | | | |
| 432,6 | | | 432,6 | | | | |
| 439,3 | | | | | 439,4 | | |
| 443,7 | | | | 443,9 | | | |
| 444,4 | | 444,6 | | | | | |
| 446,2 | | | | | 446,1 | | |
| 449,3 | | | | | | 449,3 | |
| 450,3 | | | | | | 450,2 | |
| 452,1 | | 452,2 | | | | | |
| 453,1 | | 453,0 | | | | | |
| 455,2 | | | | 455,1 | | | |
| 456,0 | | | | | 456,1 | | |
| 457,1 | | | | | 457,1 | | |
| 458,3 | | | | 458,4 | | | |
| 459,0 | | 459,0 | | | | | |
| 459,9 | | | | | | 460,0 | |

Luego se completó el volumen de la disolución hasta 2 mL con n-octano (Tab.2), Obteniendo cuatro concentraciones que contenían perileno en la cantidad de X; $X + 0,82 \cdot 10^{-9}$ g/L; $X + 1,65 \cdot 10^{-9}$ g/mL; $X + 3,30 \cdot 10^{-9}$ g/L

Las correcciones de fondo se hicieron sobre la base de la longitud de

onda de 441 nm para la cual el perileno prácticamente no emite, colocando la pluma del cursor a un mismo nivel sobre el papel. Esto permitió registrar todos los espectros como si estuvieran en igualdad de condiciones y medir las intensidades de la línea analítica sobre la base de su altura con respecto al fondo.

TABLA 2 SISTEMA DE PREPARACION DE LAS DISOLUCIONES mL PARA EL ANALISIS POR METODO DE ADICION

| No | DISOLUCION ANALITICA | DISOLUCION PATRON | N-OCTANO |
|----|-------------------------|----------------------|----------|
| 1 | 0,50 | 0,00 | 1,50 |
| 2 | 0,50 | 0,25 | 1,25 |
| 3 | 0,50 | 0,50 | 1,00 |
| 4 | 0,50 | 1,00 | 0,50 |

Cuando se llevaron a un gráfico (Fig. 4) los valores relativos de la intensidad de la línea 443,9 nm en los espectros de las cuatro concentraciones obtenidas y pasando hasta su intersección con el eje de las abscisas, se obtuvieron $X = 10 \cdot 10^{-9}$ g/mL. Como X representó la cantidad de perileno 0,5 mL, tomado para el análisis de la disolución, entonces la concentración buscada de perileno en la misma es 'nú-

méricamente igual a 2X, o sea, $2,0 \cdot 10^{-9}$ g/mL.

La media de las cinco concentraciones de perileno en la muestra estudiada, determinadas por el método de adición ($2,4 \cdot 10^{-9}$ g/mL; $1,5 \cdot 10^{-9}$ g/mL; $2,5 \cdot 10^{-9}$ g/mL; $2,0 \cdot 10^{-9}$ g/mL; $2,4 \cdot 10^{-9}$ g/mL) fue $2,1 \cdot 10^{-9}$ g/mL con una exactitud de un 10 %.

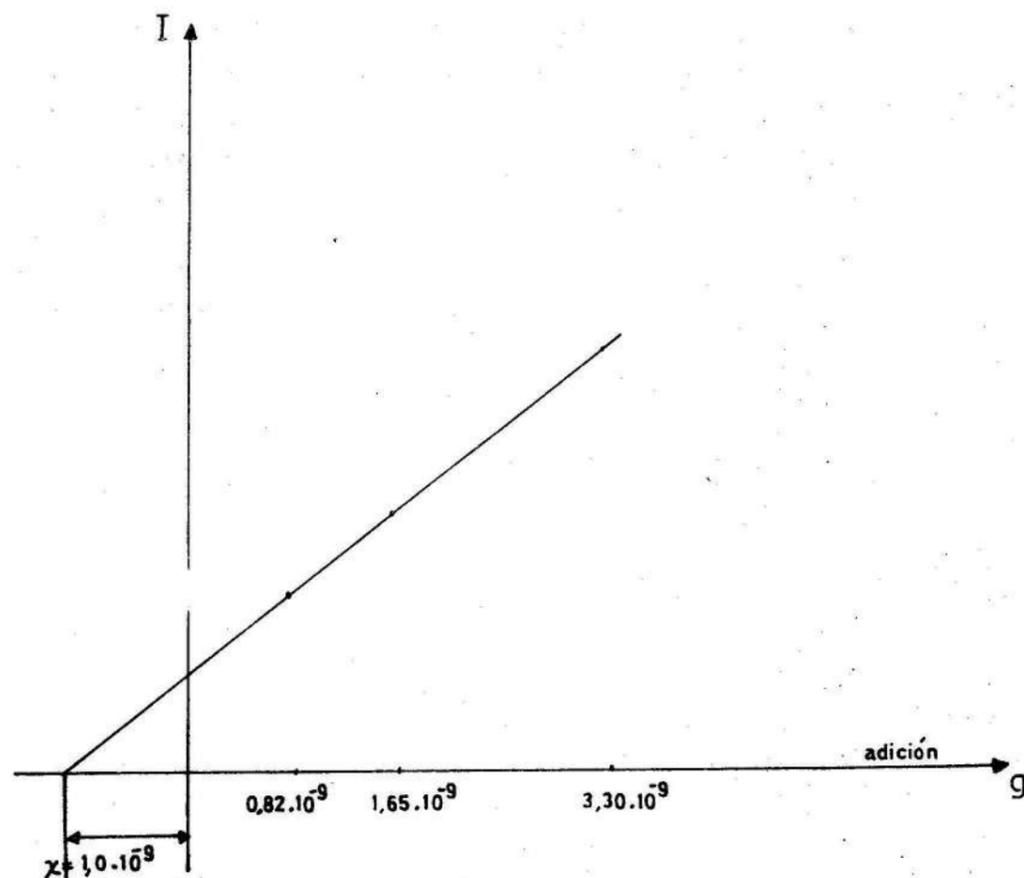


Fig. 5 Análisis del perileno por el método de adición. Curva analítica

CONCLUSIONES

Atendiendo a los resultados obtenidos se puede afirmar que:

1. El análisis cualitativo de las muestras permitió comprobar la efectividad del empleo del efecto Spholski (espectros cuasilineales) para la identificación de hidrocarburos aromáticos presentes en rocas, y residuos de la producción.
2. Se comprobó la individualidad de los espectros de los hidrocarburos

aromáticos presentes en las muestras.

3. Se pone en evidencia la posibilidad del empleo de los espectros cuasilineales para el estudio de identificación y determinación cuantitativa de hidrocarburos aromáticos presentes en rocas, minerales, aguas subterráneas y residuos de la producción.

4. Se debe trabajar en el sentido de poder hallar explicación a relaciones genéticas entre determinados tipos de minerales y las sustancias aromáticas asociadas a ellos.

1. BOLOTNICOVA T., N.: "Cuestiones acerca de la interpretación del espectro de fluorescencia de naftalina", en *Revista Óptica y Espectroscopia*. No. 7, p. 44. (En ruso).
2. NEPORENT B., C. y I. STEPANOV B.: *Revista Adelantos de las Ciencias Físicas*. No. 43, p., 1951 (En ruso).
3. SHPOLSKIE E., V.; A. CLIMOLOVA L. y A. ILINA A.: "Espectros de fluorescencia del coronen en disoluciones congeladas" en *Diario de la Academia de Ciencias de la URSS*. No. 87. p. 935, Moscú, 1952, Moscú, 1952 (En ruso).

4. SHTERN, E. y P. TIMMONS: *Espectrometría de absorción en química orgánica*. Moscú, Ed. Mir, 1984 (En ruso)
5. STEPANOV B., I.: *La Luminiscencia de las moléculas complejas*. Academia de Ciencias de la URSS. Academia Nauk, 1955.