

Importancia de las separaciones en el análisis químico

1- Introducción.

En virtud de todo tipo de conveniencia, espera de economía de tiempo hasta la de simplicidad operatoria, el ideal sería poder llegar a cumplir el doble objetivo del análisis químico: el de la identificación y la valoración de los componentes y tema, en forma directa.

Sin embargo, desgraciadamente esa situación está muy lejos de poder ser alcanzada, sobre todo en los casos de componentes de propiedad muy semejantes, como es el de los elementos de transición interna y transuránicos, de compuestos homólogos o aún isómeros, y, con mayor razón, los integrantes de pares racémicos y los isótopos.

2- Pretratamientos.

De ahí que, en todo análisis, ya desde la investigación cualitativa de los constituyentes materiales, se requieren pretratamiento de las muestras que permitan alcanzar de las reacciones y de las mediciones una especificidad tal que asegure un suficiente grado de confianza en los resultados.

2.1- acondicionamiento químico vs. separación física.

En general, salvo en casos relativamente simples, en que los componentes de un sistema poseen propiedades suficientemente diferente como para poder modificar el medio por vía química, o, lo que es menos frecuente, manifiesten características muy particulares que posibilita su determinación directa, se impone la necesidad de algún tipo de separación física.

2.1.1 - acondicionamiento químico. El acondicionamiento químico, muchas veces rutinariamente inadvertido, aunque frecuentemente aplicado, apunta a la eliminación de interferencias e incluye todo mecanismo de regulación selectiva de concentraciones, como ser: 1) el ajuste del P. H., particularmente efectivo en la disociación de ácidos y de bases débiles; 2) modificaciones del potencial, de modo de asegurar la oxidación o reducción de las especies deseadas; y 3) todo tipo de enmascaramiento, sea por complicación por formación de nuevos compuestos, situaciones que estas sensibles a su vez, muchas veces, a la concentración hidrogeniónica.

2.1.2 - determinaciones directas fundadas en propiedades específicas. Algunos de las propiedades que permiten valoraciones directas, aprovechando efectos altamente singulares, las más de las veces estructurales, como pueden ser la actividad óptica propia de las moléculas con átomos de carbono asimétricos y manifestada por el poder rotatorio ejercido sobre un haz de luz polarizada, o la exhibición de fluorescencia como consecuencia de excitación, sin entrar a considerar características que posibilita la resolución directa de mezclas complejas por técnicas instrumentales - termogravimetría, análisis térmico diferencial; espectrografía; absorción, emisión, difracción y fluorescencia con rayos X; aprovechamiento de efectos como el de Raman y el de Mössbauer; espectrometría de masa; resonancia magnética nuclear o para magnética electrónica y sus variantes más recientes; diferentes formas de radiación, espontánea o inducida, etc.- que, si bien resultan atractivas por su alta especificidad, suponen equipos sofisticados y, sobre todo, de costo elevado.

Quedarían aún por mencionar casos todavía poco explotados, como podrían ser los que recurren al uso de enzimas, microorganismos y agentes biológicos organizados, de metabolismo muy específicos, por una parte, hubo aspectos simétricos de amplísima posibilidades, por otra parte, así como el uso de electrodos específicos.

2.2 - procesos que exigen separaciones. Aún cuando las vías señaladas pudiesen llevar a prescindir, eventualmente, de técnicas de separación a efecto determinativos, seguiría todavía en pie la necesidad de la separaciones al menos en dos aplicaciones de importancia creciente: 1) la concentración de trazas, como etapa previa a su identificación y valoración y 2) la aislación y purificación de componentes.

2.2.1 - trazas. La concentración de trazas, vestigios por impurezas, adquiere muy diferente significación, según que las mismas tengan valor económico (metales preciosos en menos, residuos y catalizadores), acción fisiológica (hormonas, vitaminas) y eventualmente tóxica (alcaloides, barbitúricos, residuos de plaguicidas) o higiénica (polución atmosférica y de aguas) o afecten las propiedades del material huésped (semiconductores y, en general, materias primas para aplicaciones electrónicas).

2.2.2 - factores que complican la situación. Por su parte, la muy baja concentración de los componentes buscados, exigen ordinaria la manipulación de grandes cantidades (masas como lumen es) del material, lo que impone condiciones tales características del equipo dispositivo separador.

Esa situación se dé a una grabada cuando el producto sometido análisis es resistente al ataque o cuando es de vida efímera -como sucede típicamente en el caso de especies radiactivas y sustancias de interés bioquímico, genético o fisiológico, la lábiles y fácilmente degradables- o cuando la naturaleza del proceso que se pretende controlar y eventualmente corregir no admite dilaciones -coladas de metales y aleaciones, industria petroquímica y de polímeros y elastómeros, en general-espacio o, cuando, simplemente se requiere una identificación rápida de productos elaborados, como control de calidad y para su comercialización, en cuyo caso se recurre las más de la desesperanza de los físicos.

2.2.3 - casos particulares. Sólo faltaría agregar, entre los factores aumentan el desafío a la imaginación y recursos del químico: 1) en no infrecuente de la exigüidad muestra disponible sea por consideraciones equipo humano -fluidos biológicos de criaturas-espacio o por limitaciones experimentales-espacio disponibilidad de sólo decenas de átomos de elementos transuránicos; 2) la complejidad de materiales muchas veces ricos en familias de homólogos, que dificultan su aislación individual, necesaria pese a nuevas reacciones y métodos físicos altamente selectivos, como sucede notoriamente en el caso de las tierras raras, combustibles líquidos, hidrolizados de proteínas, mezclas de ácidos grasos, etc.. 3) la pureza excepcional requerida en ciertos elementos y compuestos binarios, por la incidencia de hasta nanogramos y picogramos de impurezas sobre sus propiedades eléctricas con fotoeléctricas.

4- FUNDAMENTOS y caracteres comunes de las separaciones.

El estudio de los trabajos publicados surge, por un lado la complejidad y dificultad de clasificar métodos, establecer criterios simplificadores y coordinarlos y, por el otro, algunas notas comunes y principios generales a todas las técnicas, así como también factores básicos determinantes, imitaciones y condiciones de eficiencia.

4.1 - notas comunes.

En cuanto a las notas comunes, puede decirse que cualquiera sea el mecanismo, la naturaleza de las fuerzas actuantes y de las diferentes especies a separar, y el grado y tipo de equilibrio que se alcance, toda separación supone, exige y se funda en la migración diferencial, orientada por aplicación de un flujo o de un campo, de las partículas de los diferentes componentes en un sistema, sea éste homogéneo o heterogéneo, y la separación permanente o transitoria.

4.2 - principios generales. Con relación a los principios generales, independientemente de las características del dispositivo separador, quien lo que ha mecanismo posible se refiere padecer la resultante de la concurrencia, sobre cada uno de los componentes, de diferentes fuerzas que incluyen: 1) entre las impulsoras: acciones meramente mecánicas (tamizado), gravitacionales (espontáneas-filtración-, o modificadas-filtración a presión y con vacío, centrifugación-), magnéticas, eléctricas, gradientes de concentración y de temperatura, y flujos de fluidos (líquidos o gases); 2) entre las decisivas: la viscosidad, la densidad, gradiente estático, diferentes tipos de sorción, permeabilidad, etcétera.

4.3 - grado de separación alcanzado. El grado de separación que, en definitiva se alcance como consecuencia de la interacción recíproca de estas fuerzas y acciones sobre los componentes individuales de una mezcla, ha de depender: 1) de las diferencias inherentes a la naturaleza, composición y demás circunstancias del medio en que se encuentren los componentes al producirse la separación y, 2) de las propiedades de las partículas a separar, en lo que respecta a tamaño, forma, peso, carga y polaridad. Existe al menos un ensayo de predicción sistemática de los factores que inciden en una separación.

4.4 - eficiencia de una separación. Según el conjunto o asociación medio-partícula, que ha sido llamado "ambiente", por diversos autores y "estado de partición" por Rony, y su distribución en el sistema separador, en cuanto a la posición original de las partículas, dimensión de la zona inicial, su proporción con relación a la capacidad total del dispositivo, y la distancia alcanzada por las partículas en función de la diferente velocidad de migración y el tiempo transcurrido, ha de ser la eficiencia de la separación.

4.5 - eficiencia vs. capacidad. pureza vs. rendimiento o recuperación. De todos modos, no debe perderse de vista que, lamentablemente, y por razones rigurosamente matemáticas que permiten predecir una aproximación asintótica a las situaciones ideales de máxima pureza y recuperación, los objetivos analíticos de una separación, a saber selectividad y cuantitividad, resultan imposibles de alcanzar simultáneamente, así como es sabido que una alta pureza resulta incompatible y excluyente con una recuperación elevada.

De igual manera, Dámaso capacidad de un sistema conspira contra el poder de resolución y, consiguientemente, la eficiencia del procesos operativos; ejemplos conocidos de esta alternativa lo son la mucho menor selectividad de técnicas fundadas en fenómenos que permiten capacidades grandes, como los de sorción física con relación a las de quimisorción, o la extracción de pares iónicos comparada con la de quelatos.

7-espacio criterio de selección de métodos de separación.

Priístas la variedad de posibilidades en cuanto la naturaleza de fuerzas actuantes y dispositivos, y su incidencia sobre la capacidad y el caudal, surge necesariamente y de inmediato el interrogante acerca de cómo se ha de determinar el método más conveniente para una separación dada, por cuanto, a no dudarLO, una ha de ser el tipo que mejor se adapte a las circunstancias.

Diversos también han de ser los factores para tener en cuenta para tal opción, algunos de los cuales no por subjetivos, como el hábito y la preferencia personal del químico analítico, son menos importantes o influyentes.

De entre los elementos de juicio intervienen en la decisión cabe al menos señaladas los que se refieren a: 1) la muestra, tanto lo que se refiere a su naturaleza (estado físico, sensibilidad y susceptibilidad térmica, reactividad química), tamaño, composición global (mas o menos compleja), concentración individual del pop de los componentes a recuperar coeficiente de separación del par a separar, los que, en conjunto, han de determinar la capacidad y régimen de trabajo del tren separador a utilizar; 2) las posibilidades del métodos de separación, según su sencillez y aplicabilidad general, que han de acondicionar la demora y el costo de la separación, y su selectividad, en estrecha dependencia con el grado de resolución requerida; y 3) el equipo y materiales disponibles, que constituyen limitaciones adicionales a las impuestas por la muestra y el grado de separación buscados.