

APLICACIÓN DE LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EN EL MONITOREO DE ACTIVOS OXIGENADOS EN GASOLINA

Jorge Alberto GARCÍA-MARTÍNEZ

Laboratorio Central, Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, 07730 D.F., México

(Recibido abril 2002, aceptado marzo 2004)

Palabras clave: metil *ter*-butil éter, *ter*-amil metil éter, aditivos oxigenados, gasolina, resonancia magnética nuclear

RESUMEN

En este trabajo se presenta un método analítico simple, rápido y confiable para efectuar la determinación de metil *ter*-butil éter (MTBE) y *ter*-amil metil éter (TAME) en gasolinas mexicanas por resonancia magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H). Se utiliza 1,4-dioxano (DIOX) como estándar interno y se aprovecha la región de desplazamientos químicos del espectro de protones de la gasolina, comprendida entre 3 y 4.5 ppm, que se encuentra libre de señales de resonancia provenientes de los hidrocarburos y en la que aparecen tanto las señales de los metoxilos de los éteres en estudio como la de los metilenos del DIOX. Se obtienen curvas de calibración lineales en el intervalo de 2 a 16 % vol de MTBE y en el de 0.6 a 4.8 % vol de TAME. El método analítico no muestra interferencias debido a la presencia de alcoholes que eventualmente pudieran estar contenidos en la gasolina por adición deliberada o por contaminación. Se presentan los datos de validación así como los resultados cuantitativos obtenidos al aplicarlo en el análisis de diversas muestras comerciales y en el de mezclas sintéticas de gasolinas con MTBE y TAME, libres de alcoholes y en presencia de ellos. Puesto que las señales de los protones en posición α al grupo hidroxilo de los alcoholes también aparecen en la región del espectro libre de señales de hidrocarburos, es posible establecer si uno o varios de ellos se encuentran en la muestra.

Key words: methyl *tert*-butyl ether, *tert*-amyl methyl ether, oxygenated additives, gasoline, nuclear magnetic resonance

ABSTRACT

In this work, a reliable, simple and fast method to determine simultaneously methyl *tert*-butyl ether (MTBE) and *tert*-amyl methyl ether (TAME) contained in mexican gasolines by proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) is presented. The ^1H NMR method is reliable because the region from 3 to 4.5 ppm in the spectrum is free of hydrocarbon signals from gasolines. 1,4-dioxane (DIOX) is used as internal standard and linear calibration curves are obtained in the range of 2-16 % v/v for MTBE and 0.6-4.8 % v/v for TAME. The quantitative results obtained from the analysis of unleaded commercial mexican gasolines as well as synthetic gasolines with alcohols and without them in their composition are shown. It is also possible to identify alcohols in the gasoline because the chemical shift and the spin-spin splitting pattern of signals from methyl, methylene or methine, which are in α -position with respect to the hydroxyl group, depend on the alcohol.

INTRODUCCIÓN

Una gasolina comercial es una mezcla compleja de hidrocarburos parafínicos, olefínicos, nafténicos y aromáticos provenientes de fracciones derivadas de diversos procesos de refinación y petroquímicos tales como destilación primaria, desintegración térmica y/o catalítica, reformación, alquilación, polimerización e isomerización (Speight 1999). Dichos hidrocarburos tienen de cinco a doce átomos de carbono. La formulación de la gasolina puede incluir algunos aditivos que mejoren su calidad, tales como antioxidantes, anticongelantes, detergentes, lubricantes y antidetonantes.

Con el fin de proteger a los convertidores catalíticos que se han integrado a los vehículos automotores para disminuir la concentración de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno que se encuentran en sus emisiones y que son contaminantes del ambiente, los aditivos antidetonantes elaborados con plomo se han sustituido, en muchos países, por alcoholes y éteres de bajo peso molecular cuya función es incrementar el octanaje de la gasolina y actuar como fuente de oxígeno que promueva la combustión total de los hidrocarburos (Tejero *et al.* 1987, Mannino y Ekel 1996, Dale *et al.* 1997). Entre los primeros, los más usados poseen de uno a cuatro carbonos mientras que entre los segundos se encuentran el MTBE, el TAME y el etil *ter*-butil éter (ETBE) (Poore *et al.* 1997). Si bien metanol y etanol son los alcoholes que más se han utilizado en la formulación de gasolinas oxigenadas en países como Brasil y algunos de la Comunidad Económica Europea, los problemas de separación de fase que se presentan en mezclas de gasolina-alcohol-agua han desalentado su uso (Beaton *et al.* 1995, Anderson *et al.* 1996, Grosjean *et al.* 1997). Los éteres asimétricos presentan ventajas sobre los alcoholes ya que producen mayor incremento en el número de octano, son más solubles en hidrocarburos, son menos solubles en agua y no forman peróxidos peligrosos. Sin embargo, las mezclas gasolina-éter pueden presentar problemas de toxicidad por absorción a través de la piel o por inhalación de vapores (Heath *et al.* 1977, Marceglia y Oriani 1982). El MTBE y el TAME son particularmente atractivos ya que se obtienen por reacción de metanol con isobutileno e isoamileno respectivamente, lo cual permite aprovechar las fracciones olefínicas C₄ y C₅ de las refinerías (Pecci y Floris 1977, Smith y Huddleston 1982, Piel 1989). Estos éteres son los que actualmente se incorporan en la formulación de las gasolinas mexicanas.

A pesar de los beneficios que tienen las gasolinas oxigenadas en cuanto al mejoramiento de la calidad del aire, su formulación implica algunos riesgos ya que cuando son derramadas accidentalmente o se presentan fugas en los tanques donde se almacenan, los mantos de agua subterránea se pueden llegar a contaminar con los alco-

holes o éteres que contienen. Otras fuentes potenciales de contaminación ambiental por los oxigenados que se encuentran en las gasolinas reformuladas son las descargas de combustible por vehículos acuáticos y automóviles, accidentes de buques cisterna y fugas en líneas de transporte. Los alquil éteres son compuestos que tienden a permanecer en el ambiente ya que son químicamente muy estables. El MTBE es muy usado en la formulación de gasolinas oxigenadas. Este éter tiene alta solubilidad en agua, no es adsorbido fácilmente por el suelo y resiste la biodegradación. Cuando una gasolina que lo contiene alcanza al suelo, el MTBE tiende a desplazarse y concentrarse en los depósitos de agua subterránea. Una de las causas de la presencia de este éter en el aire es su evaporación a partir de aguas superficiales. Así, este compuesto se encuentra ampliamente disperso en el ambiente e implica un riesgo para los ecosistemas ya que es considerado como cancerígeno potencial. El MTBE se ha detectado en lagos, mantos de agua subterránea y suministros de agua potable (Long *et al.* 1994).

Debido a que existen razones de índole económica y ambiental que limitan la concentración permitida de oxigenados en gasolinas, es necesario contar con metodologías analíticas que ayuden a monitorear dichos compuestos. Los métodos ASTM D 4815 (American Society for Testing and Materials 2003) y ASTM D 5599 (American Society for Testing and Materials 2000) están dirigidos a la determinación de éteres y alcoholes en gasolina por cromatografía de gas. En ambos casos el tiempo de análisis de una muestra es de alrededor de 20 min. En el caso particular de las gasolinas mexicanas, la determinación de MTBE y TAME se ha llevado a cabo mediante el empleo de los métodos cromatográficos desarrollados por Flores y Ramírez (1996) y García-Martínez (2000). En el primero de estos el tiempo de una corrida analítica es de 50 min y su utilidad no ha sido probada en el caso de que se encuentren presentes otros compuestos oxigenados. El segundo es mejor ya que se requieren únicamente 8.4 min de análisis por muestra y no hay interferencias por alcoholes.

En virtud de que el espectro de RMN ¹H de una gasolina sin aditivos oxigenados evidencia una región libre de señales que coincide con aquella en la que aparecen las señales de los protones de los metoxilos del MTBE y del TAME, es posible determinar la concentración de estos éteres en gasolina mediante el uso de la técnica de RMN. Meusinger (1999) desarrolló un método analítico para determinar la concentración de MTBE, TAME y algunos alcoholes en gasolinas a partir de la información observada en su espectro de RMN ¹H. No obstante que el método de Meusinger ofrece excelentes cualidades en cuanto al amplio intervalo de concentración de oxigenados que cubre y a la sensibilidad alcanzada, el tiempo de adquisición del espectro de protones de una muestra

es de alrededor de 4 min ya que se obtiene bajo la condición de desacoplamiento intermitente inverso de ^{13}C usando la secuencia de pulsos GARP (Shaka *et al.* 1985).

En búsqueda de alternativas que permitan determinar más rápidamente la concentración de MTBE y TAME en las gasolinas oxigenadas mexicanas se desarrolló un método analítico en el que se emplean los datos contenidos en el espectro de RMN ^1H convencional, esto es, en el espectro de ^1H que se obtiene sin el desacoplamiento de ^{13}C . En este trabajo se presentan el desarrollo y las características de dicha metodología. El método es rápido, tiene alta sensibilidad y no hay interferencias por los hidrocarburos de la gasolina ni por alcoholes que eventualmente estuviesen presentes. A diferencia del trabajo de Meusinger, en esta propuesta el espectro de RMN ^1H de las gasolinas se obtiene sin desacoplamiento de ^{13}C ya que la constante de acoplamiento de los protones de los metilos y de los metilenos α al oxígeno del MTBE, TAME y DIOX, respectivamente, con los núcleos de ^{13}C a través de un enlace es de 141 Hz, lo cual significa que no existe sobreposición entre las bandas satélites resultantes de dicho acoplamiento y las señales de los analitos y del estándar interno que se utilizan en la determinación. Por otra parte, el método analítico propuesto permite identificar alcoholes que coexistan con los éteres mediante los desplazamientos químicos y la multiplicidad de las señales de los protones metílicos, metilénicos y metínicos, en posición α con respecto al grupo hidroxilo (protones carbinólicos), que se observan en el espectro de RMN ^1H convencional. La identificación de los alcoholes se lleva a cabo sin necesidad de usar técnicas de RMN bidimensional (Meusinger 1999), las cuales consumen más tiempo de análisis.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se empleó un espectrómetro de resonancia magnética nuclear con campo magnético de 7.05 T (marca Jeol, modelo Eclipse 300), que permite efectuar experimentos pulsados y transformada de Fourier. La detección de ^1H se realizó en la frecuencia de 300 MHz. Las condiciones de análisis fueron: ángulo de excitación, 45° ; tiempo de relajación, 4 s; temperatura de la muestra, 23°C ; frecuencia de giro de la muestra 15 Hz; ventana espectral, 10 ppm; número de transientes, 8; tiempo de adquisición de la señal inducida por decaimiento libre, 5.45 s. El tiempo de adquisición total de un espectro de gasolina fue de 1.3 min. Los datos fueron apodizados mediante la función exponencial simple empleando un factor de ensanchamiento de línea de 0.2 Hz. Se utilizó cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna para establecer la escala de desplazamiento químico (δ). Se emplearon tubos portamuestra de 5 mm de diámetro externo. Los están-

dares de calibración y las muestras se analizaron como soluciones al 50 % vol en CDCl_3 conteniendo 0.2 % vol de TMS.

El procedimiento de análisis fue el siguiente: se prepararon cinco soluciones estándar consistentes en mezclas de MTBE y TAME en gasolina, en concentraciones de 2, 4, 8, 12 y 16 % vol del primero y 0.6, 1.2, 2.4, 3.6 y 4.8 % vol del segundo. En cinco matraces volumétricos de 5 mL se depositaron 0.1 mL de DIOX y se aforaron a la marca con las soluciones estándar. Se colocaron 0.4 mL de cada una de estas soluciones en tubos portamuestra y se añadieron 0.4 mL de una solución de CDCl_3 con TMS al 0.2 % vol. Se obtuvo el espectro de cada una de las soluciones conteniendo los éteres y el estándar interno y se integraron tanto las señales de los protones de los metoxilos de los éteres como la de los metilenos del DIOX. Se calcularon las relaciones de integración $\text{CH}_3\text{O}_{\text{ÉTER}}/\text{CH}_2\text{O}_{\text{DIOX}}$ correspondientes al MTBE y TAME en cada una de ellas. Los valores obtenidos se graficaron en función de la concentración, en % vol, para construir la curva de calibración de cada uno de los éteres. La ecuación de cada curva de calibración se estableció mediante el método de mínimos cuadrados. El análisis de las muestras se efectuó después de aforar con cada una de ellas un matraz volumétrico de 5 mL en el cual previamente se depositaron 0.1 mL de DIOX. Se integraron las señales de interés y los valores de la relación de integración $\text{CH}_3\text{O}_{\text{ÉTER}}/\text{CH}_2\text{O}_{\text{DIOX}}$ se sustituyeron en la ecuación de la curva de calibración correspondiente para calcular la concentración de los analitos. La gasolina libre de éteres que se usó para preparar los estándares consistió en una mezcla de gasolinas primaria, catalítica y reformada en la proporción de 40:30:30.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Gasolinas que contienen éteres

Las señales de las familias de hidrocarburos que constituyen la gasolina aparecen en cuatro diferentes regiones del espectro de RMN ^1H , como se manifiesta en la **figura 1**: una parafínica-nafténica de 0.5 a 2 ppm; una bencílica de 2 a 2.8 ppm; una olefínica de 4.5 a 6 ppm, y una aromática de 6.6 a 7.8 ppm (Speight 1970, Cantor 1978, Dickinson 1980, Delpuech *et al.* 1985, Calemma *et al.* 1995). El hecho de que la región de 3 a 4.5 ppm está libre de señales se aprovechó para el desarrollo del método ya que como se observa en los espectros del MTBE (**Fig. 2a**) y del TAME (**Fig. 2b**), las señales de los protones de los correspondientes metoxilos aparecen como singuletes en 3.21 y 3.18 ppm, respectivamente. Debido a de esta circunstancia dichas señales se seleccionaron para relacionar su variación en intensidad con la concentración de los analitos y lograr la determina-

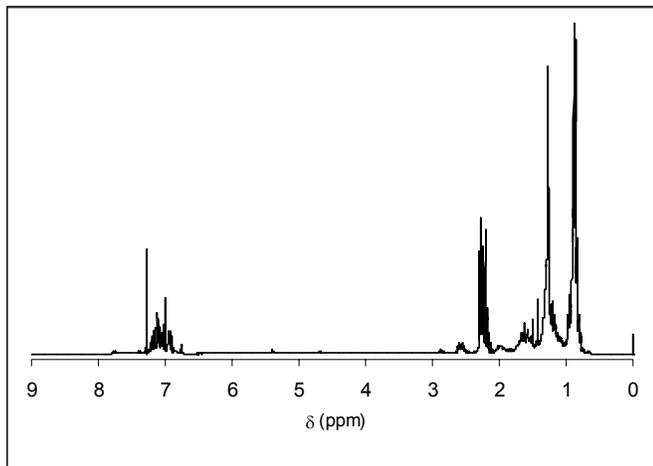


Fig. 1. Espectro de RMN ^1H de una gasolina libre de éteres y DIOX, obtenido en la frecuencia de 300 MHz utilizando CDCl_3 como disolvente. La señal aguda en 7.28 ppm corresponde al CHCl_3 residual en el CDCl_3 . La señal en 0 ppm es debida al TMS

ción cuantitativa de cada uno de ellos en las muestras. El DIOX se eligió como estándar interno ya que no es volátil, tiene buena solubilidad en gasolina y su espectro consiste en una sola señal simple (3.68 ppm) completamente separada de las señales de los metoxilos de los éteres.

En la **figura 3** aparece la región de 3 a 3.8 ppm del espectro de una gasolina a la que se adicionaron los analitos y DIOX. A pesar de que las señales de los éteres elegidas para efectuar la determinación tienen desplazamientos químicos que difieren en solamente 0.03 ppm, esta separación fue suficiente para que la integración individual pudiera efectuarse de manera confiable. En la **figura 4** se presentan las curvas de calibración que se obtuvieron para cada analito al graficar los valo-

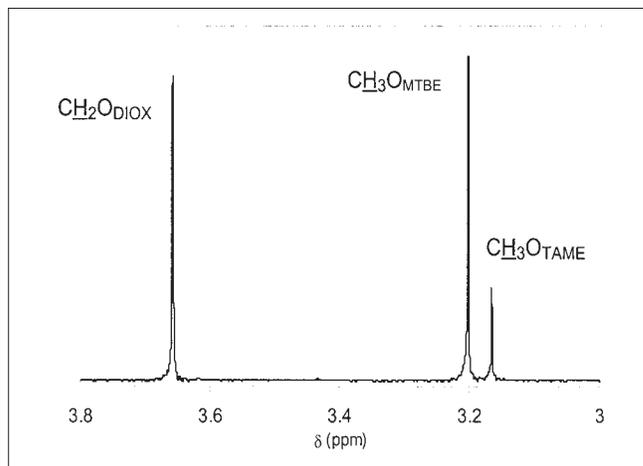


Fig. 3. Región del espectro de RMN de una gasolina que contiene MTBE, TAME y DIOX en una concentración de 8, 2.4 y 2 % vol, respectivamente

res experimentales de la relación de integración $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{O}_{\text{DIOX}}$ correspondiente a cada éter, en función de su concentración en % vol.

La **tabla I** indica los parámetros de validación del método. La desviación estándar relativa se estableció analizando diez veces una misma mezcla sintética de gasolina conteniendo 8 % vol de MTBE y 2.4 % vol de TAME. El porcentaje de recuperación se determinó analizando diez diferentes mezclas sintéticas de gasolina con una concentración de cada uno de los analitos igual a la indicada para establecer la precisión. El límite de detección se estableció por diluciones sucesivas de una mezcla estándar de gasolina con concentraciones conocidas de los analitos.

La aplicación del método al análisis de mezclas sinté-

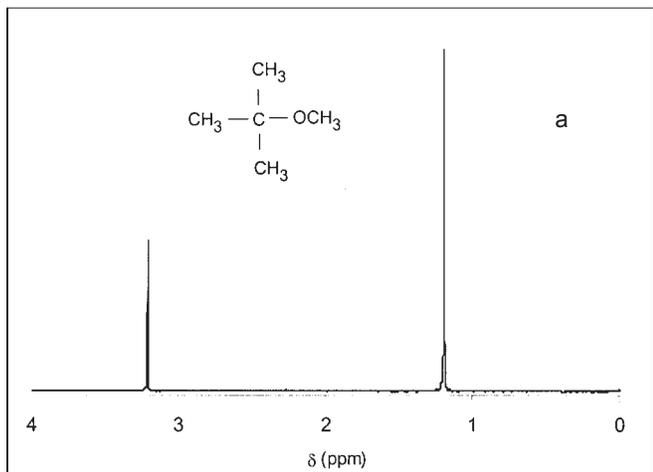
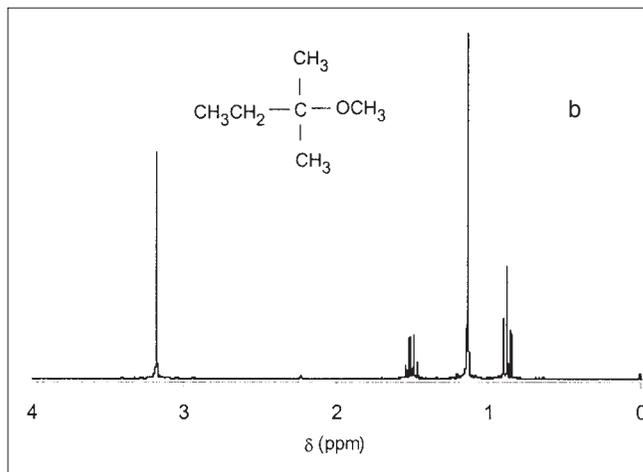


Fig. 2. Espectros de RMN de: a. MTBE, b. TAME



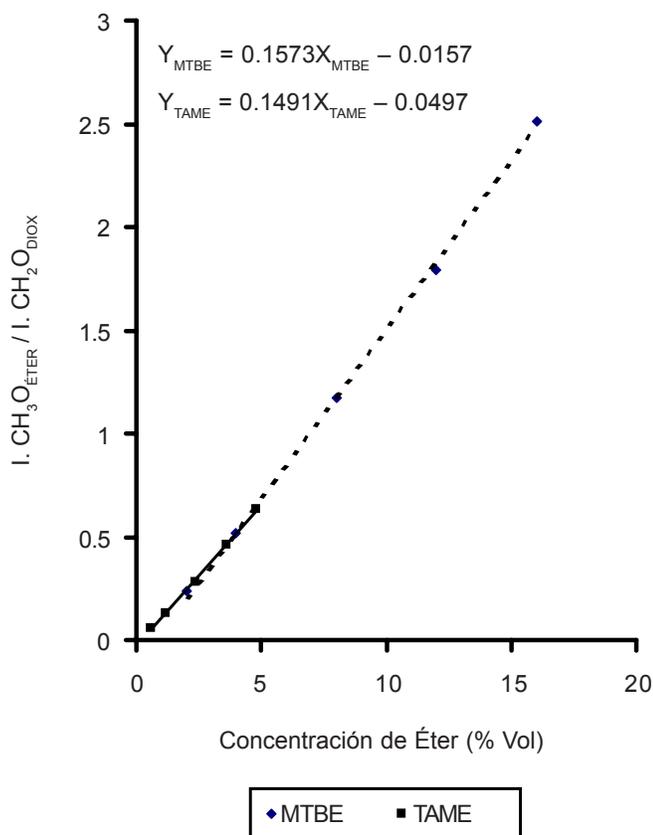


Fig. 4. Curvas de calibración de MTBE y TAME

tas de gasolinas con concentraciones conocidas de los analitos produjo los resultados que se presentan en la **tabla II**, los cuales indican que la concentración medida de los éteres está en concordancia con los valores reales. En la **figura 5** se muestra el espectro de RMN ^1H de una gasolina comercial de la Ciudad de México. En este espectro se observa que la señal del metoxilo del MTBE (3.21 ppm) es de mayor intensidad que la del TAME (3.18 ppm). En la **tabla III** se indica la concentración de los éteres determinada en algunas muestras

TABLA I. PARÁMETROS DE VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE RMN PARA LA DETERMINACIÓN DE MTBE Y TAME EN GASOLINA

Parámetros de validación	Analito	
	MTBE	TAME
Linealidad ^a	0.9994	0.9991
Recuperación (%) ^b	103.58	98.08
Desviación estándar relativa (%) ^b	±0.71	±2.60
Límite de detección ($\mu\text{L/L}$) ^c	50	50

^aíndice de correlación

^ben el nivel de confianza del 95%

^cseñal/ruido = 2

TABLA II. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE GASOLINAS SINTÉTICAS CONTENIENDO MTBE Y TAME

Concentración real (% vol) MTBE/TAME	Concentración calculada (% vol)			
	MTBE	(% R)	TAME	(% R)
4.00/1.00	3.97	99.25	0.97	97.00
8.00/2.00	8.12	101.50	1.99	99.50
12.00/4.00	12.01	100.08	4.04	101.00

% R = % de recuperación

de gasolinas comerciales Magna y Premium. En todos los casos se observó que la concentración del MTBE es mayor que la del TAME.

B. Gasolinas que contienen éteres y alcoholes

Para establecer la posibilidad de aplicar este método en la determinación de MTBE y TAME en gasolinas que también contengan alcoholes, se preparó una mezcla de metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, isobutanol, *ter*-butanol, MTBE, TAME y DIOX en gasolina. Las señales carbinólicas, las de los metoxilos de los analitos y la de los metilenos del estándar interno correspondientes a la mezcla se muestran en la **figura 6**. El metanol exhibe un singulete ($\text{CH}_3\text{-OH}$, 3.40 ppm), el isobutanol un doblete [$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, 3.36 ppm], el *n*-propanol un triplete ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 3.55 ppm), el etanol un cuarteto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 3.66 ppm) y el isopropanol un heptuplete [$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 3.98 ppm]. El *ter*-butanol [$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$] no genera señales carbinólicas ya que no posee protones α al grupo hidroxilo. Puede notarse que la resonancia del DIOX se sobrepone con el par de señales en campo bajo que pertenecen al cuarteto de los protones metilénicos del etanol. Sin embargo, es posible conocer el área de la señal del estándar interno si se integra el par de señales del cuarteto que se encuentra

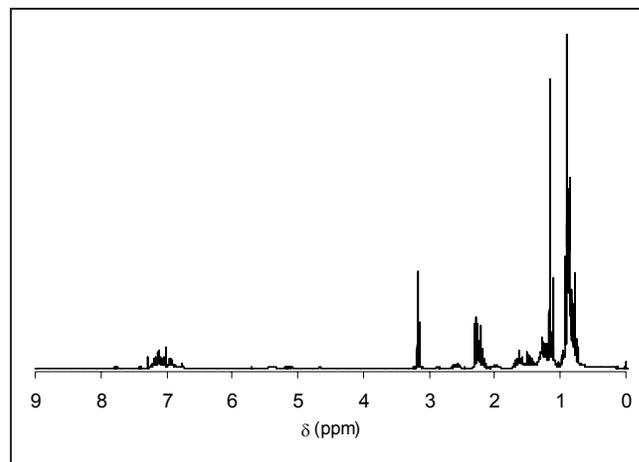


Fig. 5. Espectro de RMN ^1H de una gasolina comercial Premium

TABLA III. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE MTBE Y TAME EN GASOLINAS COMERCIALES DE LA CIUDAD DE MÉXICO

Marca de gasolina	Concentración (% vol)	
	MTBE	TAME
Magna	5.33	1.33
Magna (2ª muestra)	5.89	1.85
Magna (3ª muestra)	5.64	1.48
Premium	9.48	<0.60
Premium (2ª muestra)	10.65	<0.60
Premium (3ª muestra)	11.76	<0.60

en campo alto y el valor obtenido se resta del correspondiente a la integración que abarca al par de señales en campo bajo y a la señal del DIOX.

Para confirmar que el etanol no interfiere en la determinación del MTBE ni del TAME se prepararon mezclas sintéticas de gasolina con concentraciones conocidas de los éteres y dicho alcohol y se analizaron siguiendo el método. La comparación de los resultados obtenidos en la determinación de los éteres en las mezclas sintéticas, sin etanol y con él, se muestra en la **tabla IV**. Los datos encontrados demuestran que el alcohol no interfiere notablemente en la determinación.

Una ventaja adicional de este método es el alcance cualitativo intrínseco de la RMN, ya que la identidad de los alcoholes que se encuentren en la gasolina puede establecerse mediante el desplazamiento químico de los protones carbinólicos y el patrón de multiplicidad de la señal de este tipo de protones causado por el acoplamiento espín-espín con los protones vecinos. Tanto el desplazamiento químico como la multiplicidad de los protones

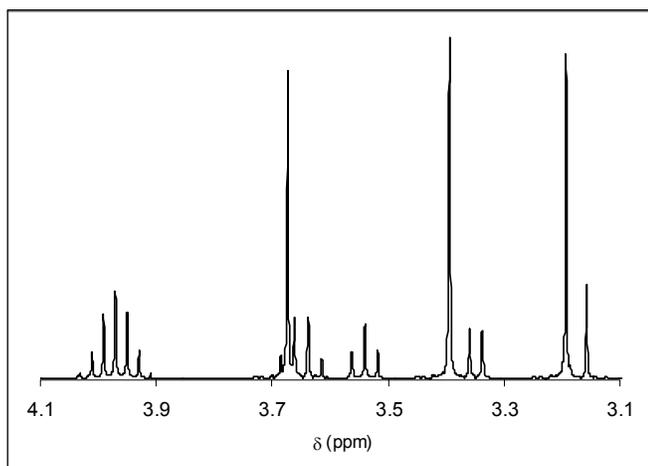


Fig. 6. Porción de la región carbinólica del espectro de RMN de una gasolina que contiene alcoholes C₁ a C₄, MTBE, TAME y DIOX. La concentración en % vol de isopropanol es 15 mientras que la de cada uno de los restantes alcoholes es 3; la del MTBE, 8; la del TAME, 2.4 y la del DIOX, 2

carbinólicos son observados en el espectro de RMN ¹H en una dimensión y no es necesario recurrir al experimento de RMN bidimensional utilizado por Meusinger (1999). La presencia de alcoholes terciarios, como el *ter*-butanol, no puede determinarse fácilmente ya que no muestran señales carbinólicas. A pesar de este inconveniente, cuando un alcohol terciario es el único que se encuentra en la gasolina, puede detectarse por la aparición de la señal del protón hidroxílico. El desplazamiento de los protones hidroxílicos depende del disolvente, de la concentración y de la temperatura (Silverstein *et al.* 1991). Así, la señal del protón hidroxílico del *ter*-butanol aparece reportada en la literatura con diferentes valores de desplazamiento químico. Dicho protón se ha encontrado en 1.92 ppm, cuando la concentración del *ter*-butanol es de 9 % vol en CDCl₃ (Pouchert y Behnke 1993) y en 2.01 ppm, cuando se encuentra al 10 % p/vol en ese disolvente (Hayamizu *et al.* 2001). En el caso donde un alcohol terciario esté formando parte de una mezcla de alcoholes en la gasolina, su presencia puede inferirse al comparar la intensidad de la señal hidroxílica con la de las señales carbinólicas ya que cualquier exceso observado en la integración de la primera puede atribuirse a la presencia de un alcohol terciario. Para llegar a tal conclusión es necesario confirmar la ausencia de agua en la gasolina ya que sus protones también contribuyen a la señal del hidroxilo. En la **figura 7** se muestra la región de 2.5 a 3.8 ppm del espectro de una gasolina que contiene MTBE, TAME, DIOX, metanol y *ter*-butanol. Además de las señales de los éteres y del estándar interno, son evidentes el singulete de los protones carbinólicos del metanol (3.40 ppm) y una señal ancha centrada en 2.72 ppm atribuida a los protones de los hidroxilos del metanol y del *ter*-butanol. Estos protones dan lugar a una sola señal debido al fenómeno de intercambio químico. Dado que la integración relativa teórica entre las señales del metilo y del hidroxilo del metanol es de 3:1 y que la relación de integración observada experimentalmente entre la señal de ese metilo y la señal hidroxílica fue de 3:1.52, se tuvo evidencia de que el *ter*-butanol contribuye significativamente a la intensidad de esta señal.

Cuando este método analítico sea utilizado para cuantificar MTBE y TAME en presencia de alcoholes se debe tener cuidado en evaluar las integrales en situaciones donde la señal del hidroxilo se sobreponga con la de los analitos o el estándar interno. Este inconveniente podría resolverse realizando el experimento de RMN a diferente temperatura teniendo cuidado de no alcanzar ni exceder el punto de ebullición o congelamiento del disolvente deuterado que se use, de los analitos, del estándar interno, ni de la gasolina, o bien, mediante el empleo de una diferente proporción muestra/disolvente para inducir el desplazamiento de la señal hidroxílica y poder integrar las señales de interés correspondientes a los éteres y al DIOX.

TABLAIV. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE GASOLINAS SINTÉTICAS CONTE- NIENDO MTBE Y TAME, LIBRES DE ETANOL Y EN SU PRESENCIA

Concentración real (% vol)	Concentración calculada (% vol)			
	Sin etanol		Con etanol	
MTBE/TAME	MTBE/TAME	% R	MTBE/TAME	% R
4.00/1.00	3.97/0.97	99.25/97.00	4.01/1.02	100.25/102.00
8.00/2.00	8.12/1.99	101.50/99.50	8.02/2.01	100.25/100.50
12.00/4.00	12.01/4.04	100.08/101.00	12.09/4.10	100.75/102.50

% R = % de recuperación

El método analítico presentado está dirigido exclusivamente a la determinación cuantitativa de MTBE y TAME en gasolinas mexicanas. Su alcance no comprende la determinación de alcoholes que pudieran estar presentes en la gasolina. Es comparativamente más rápido que los métodos ASTM D 4815 y D 5599, que los desarrollados por Flores y Ramírez (1996) y García (2000) y que el publicado por Meusinger (1999) ya que sólo se requieren 1.3 min para llevar a cabo una corrida analítica. Su simplicidad, rapidez, sensibilidad y exactitud lo colocan en una posición relevante en el contexto ambiental como una herramienta analítica para monitorear el contenido de MTBE y TAME en gasolinas nacionales. En virtud de las condiciones de análisis que se emplean en este método es posible que su aplicación pueda extenderse al análisis de gasolinas importadas.

CONCLUSIONES

El método presentado para determinar MTBE y TAME en gasolinas oxigenadas es una buena alternativa

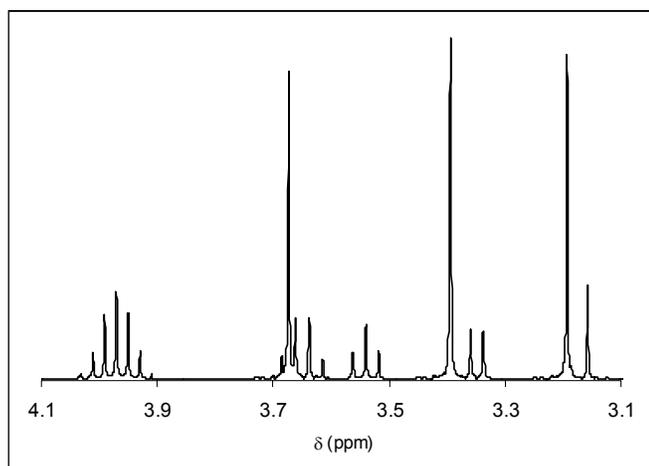


Fig. 7. Porción del espectro de RMN de una gasolina que contiene MTBE (6 % vol), TAME (2 % vol), DIOX (2 % vol), metanol (10 % vol) y *ter*-butanol (10 % vol)

va a los métodos cromatográficos y de RMN existentes debido a que es simple, rápido, confiable y puede ser aplicado al control de calidad de gasolinas nacionales y al análisis de gasolinas de otros países que contengan activos oxigenados como los ensayados en este trabajo. Se requiere preparación mínima de muestra y se utilizan menos de 0.5 mL de gasolina para el análisis. Debido a que la separación de las señales de los metoxilos de los éteres es únicamente de 0.03 ppm se recomienda emplear instrumentos cuyo campo magnético sea igual o superior a 7.05 T.

REFERENCIAS

- Anderson L. G., Lanning J. A., Barell R., Miyagishima J., Jones R.H. y Wolfe P. (1996). Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data. *Atmos. Environ.* 30, 2113-2123.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) D 4815-03. Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-amyl alcohol and C₁ to C₄ alcohols in gasoline by gas chromatography. *Annual Book of ASTM Standards*.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) D 5599-00. Standard test method for determination of oxygenates in gasoline by gas chromatography and oxygen selective flame ionization detection. *Annual Book of ASTM Standards*.
- Beaton S. P., Bishop G. A., Zhang Y., Ashbaugh L. L., Lawson D. R. y Stedman D. H. (1995). On road vehicle emissions: regulations, costs and benefits. *Science* 268, 991-993.
- Calemma V., Iwanski P., Nali M., Scotti R. y Montanari L. (1995). Structural characterization of asphaltene from different origins. *Energy Fuels* 9, 225-230.
- Cantor D. M. (1978). Nuclear magnetic resonance spectrometric determination of average molecular structure parameters for coal-derived liquids. *Anal. Chem.* 8, 1185-1187.
- Dale M. S., Losee R. F., Crofts E. W. y Davis M. K. (1997). MTBE: occurrence and fate in source-waters supplies. National Meeting. Am. Chem. Soc. Div. Environ. Chem. 37, 376-377.

- Delpuech J. J., Nicole D., Daubenfeld J. M. y Boubel J. C. (1985). Method to evaluate benzonaphthenic carbons and donatable hydrogens in fossil fuels. *Fuel* 64, 325-334.
- Dickinson E. M. (1980). Structural comparasion of petroleum fractions using proton and ^{13}C n.m.r spectroscopy. *Fuel* 59, 290-294.
- Flores E. y Ramírez A. (1996). Determination of methyl tertiary butyl ether and tertiary amyl methyl ether in gasoline by gas chromatography. 91st. Gulf Cost Conference, Galveston Island, Texas.
- García-Martínez J. A. (2000). Determinación de aditivos oxigenados en gasolinas mexicanas por cromatografía de gases-espectrometría de masas. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 44, 237-242.
- Grosiean D., Grosiean E. y Rasmussen R. A. (1997). Atmospheric chemistry and urban air concentrations of MTBE and ethanol. National Meeting. Am. Chem. Soc. Div. Environ. Chem. 37, 378-379.
- Hayamizu K., Yanagisawa M., Yamamoto O., Wasada N., Someno K, Tanabe K, Tamura T. y Hiraishi J. (2001). *Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds*. <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>.
- Heath A., McQueen S. y Ramírez R. (1977). New additive gives boost to unleaded fuel in Europe. *Chem. Eng.* 34, 56C-56E.
- Long G., Meek M. E. y Savard S. (1994). Methyl tertiary-butyl ether: evaluation of risks to health from environmental exposure in Canada. *Environ. Carcino. and Ecotox. Revs.* 12, 389-395.
- Mannino D. M. y Ekel R. A. (1996). Are oxygenated fuels effective? An evaluation of ambient carbon monoxide concentrations in 11 western states, 1986 to 1992. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 46, 20-24.
- Marceglia G. y Oriani G. (1982). The MTBE market: potential MTBE demand MTBE production options. *Chem. Econ. Eng. Rev.* 14, 35-38.
- Meusinger R. (1999). Qualitative and quantitative determination of oxygenates in gasolines using ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* 391, 277-288.
- Pecci G. y Floris T. (1977). Ethers ups antiknock of gasoline. *Hyd. Proc.* December, 98-102.
- Piel W. J. (1989). Technical benefits of MTBE and other fuel ethers. National Conference on Octane & Oxygenates, San Francisco, Ca., pp.1-9.
- Poore M., Chang B., Nityati F. y Madden S. (1997) Sampling and analysis of methyl t-butyl ether in ambient air at selected locations in California. National Meeting. Am. Chem. Soc. Div. Environ. Chem. 37, 407.
- Pourchet C. J. y Benkhe J. (1993) *The Aldrich library of ^{13}C y ^1H FT NMR spectra*. Vol. 1. Aldrich Chemical Company, Milwaukee, 188 p.
- Shaka A. J., Barker P. B. y Freeman R. (1985). Computer optimized decoupling scheme for wideband applications and low-level operation. *J. Magn. Reson.* 64, 547-552.
- Silverstein R. M., Bassler G. C. y Morrill T. C. (1991). *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley, Nueva York, pp. 181-185.
- Smith A. y Huddleston M. N. (1982). New MTBE design new commercial. *Hyd. Proc.* March, 121-123.
- Speight J. G. (1970). A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy. *Fuel* 49, 76-91.
- Speight J. G. (1999). *The chemistry and technology of petroleum*. Marcel Dekker, Nueva York, pp. 783-792.
- Tejero J., Cunill F. e Izquierdo J. F. (1987). El MTBE como combustible de automoción. *Ing. Quim.* Julio, 141-147.