



TRIBUNAL DE OPOSICIONES
CUERPO DE PROFESORES QUÍMICOS
DE LABORATORIO DE ADUANAS

PROCESO SELECTIVO INGRESO CUERPO DE
PROFESORES QUÍMICOS DE
LABORATORIO DE ADUANAS

4º EJERCICIO

(10 DE ABRIL DE 2021)

SUPUESTO PRÁCTICO Nº 1 (15 puntos)

Se presenta a despacho de importación en una oficina de aduanas una mercancía declarada como "COMPLEMENTOS PARA ALIMENTACIÓN ANIMAL", consistente en granos de arena de aspecto brillante, de color gris oscuro y fuerte olor a grasa vegetal, constituida por **Vermiculita (silicato natural)**, impregnada en **aceite de ricino**, de la que se extrae una muestra para su análisis en el laboratorio a efectos de establecer su correcta clasificación arancelaria.

Una porción de la muestra directa se introduce en un equipo de fluorescencia de rayos X con objeto de conocer su composición cualitativa, obteniéndose la siguiente información de los elementos presentes en la muestra: Si, Al, Mg, Fe, Ca y K, así como unas señales anormalmente intensas debidas a la presencia de Co y Cr, siendo estos dos últimos elementos ajenos a la composición natural de la Vermiculita y potencialmente tóxicos.

Por otro lado, la extracción con éter etílico con ayuda de un equipo Soxhlet de una porción de muestra arroja los siguientes resultados experimentales:

Peso del cartucho de extracción = 3,3292 g

Peso del cartucho junto con la muestra a extraer = 8,0155 g

Peso del cartucho junto con el residuo de la extracción = 5,6610 g

CUESTIONES

1.- Describir detalladamente todas y cada una de las etapas necesarias para poner en disolución una porción de la muestra con objeto de determinar cuantitativamente el contenido de Co y Cr mediante espectrofotometría UV/VIS de sus sales A $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ y B $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3]$.

El laboratorio dispone de ambas sales A y B con una pureza > 99.9%. (2 puntos)

2.- Con ayuda de un espectrofotómetro UV/VIS de doble haz se registra un espectro de cada una de estas dos sales A y B, de manera independiente, en disolución acuosa ligeramente acidulada con HNO_3 . El trayecto óptico de las cubetas utilizadas es de 1 cm.

Los valores de las absorbancias medidas a 510 y 575 nm, longitudes de onda donde sólo absorben los compuestos A y B citados, son los siguientes: la disolución de la sal A ($1,5 \times 10^{-1}\text{M}$) presenta una absorbancia de 0,714 a 510 nm y de 0,097 a 575 nm. La disolución de la sal B ($6 \times 10^{-2}\text{M}$) presenta una absorbancia de 0,298 a 510 nm y de 0,757 a 575 nm.

El resultado del tratamiento descrito en el apartado 1 sobre 5,0000 gramos de muestra desgrasada, se lleva a un volumen de 100 mL en un matraz aforado previa adición de unas gotas de HNO_3 concentrado, y se registra su espectro en idénticas condiciones que para las sales A y B. Los valores de las absorbancias de esta disolución son 0,400 a 510 nm y 0,577 a 575 nm.

¿Cuál es el contenido de Co y Cr, expresado en % en peso de la muestra original? (5 puntos)

3.- De acuerdo con la bibliografía consultada, la composición media en ácidos grasos del aceite de ricino es la siguiente:

- Ricinoleico (12-hidroxi-9-cis-octadecenoico): 88,0%
- Oleico (cis-9-octadecenoico): 4,0%
- Linoleico (cis, cis, 9-12-octadecadienoico): 5,0%
- Palmítico (Hexadecanoico): 1,5%
- Esteárico (Octadecanoico): 1,0%
- Linolénico (cis, cis, cis, 9-12-15-octadecatrienoico): 0,5%

Con objeto de determinar la composición de la materia grasa contenida en la muestra, se lleva a cabo el siguiente experimento a través de las etapas que se describen a continuación:

I.- Una porción de 1,0000 gramos de la grasa extraída de la muestra se coloca en un matraz de corazón de 100 mL de capacidad. A continuación, se añaden 0,5000 gramos de ácido margárico (heptadecanoico) del 98.5% de pureza como patrón interno, 35 mL de metanol y 3,5 mL de una solución de metilato sódico obtenida disolviendo 0,50 g de sodio metálico en 100 mL de metanol anhidro.

II.- Se ajusta un refrigerante al matraz y el contenido se somete a calentamiento por reflujo a ebullición durante un mínimo de 3 horas, hasta que la reacción se completa cuando el contenido del matraz se vuelve transparente.

III.- Una vez enfriado el contenido del matraz, se transfiere a un embudo de extracción de 100 mL, al que se añaden tres porciones sucesivas de 10 mL de n-hexano y se procede a su agitación, decantación de fases y recogida de la fase orgánica sobre un vaso de precipitados que contiene unos gramos de sulfato sódico anhidro.

IV.- El líquido obtenido en la etapa anterior se filtra y se extrae un volumen suficiente para llenar un vial que se sella con un tapón a presión provisto de un cierre tipo septum.

V.- Finalmente, con ayuda de una microjeringa se inyectan 10 microlitros del extracto hexánico contenido en el vial en un cromatógrafo de gases provisto de una columna capilar de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 micras de espesor de fase estacionaria.

VI.- El cromatograma obtenido exhibe los datos que se reflejan a continuación:

<u>t_R(min)</u>	<u>Anchura pico (min)</u>	<u>Área (pAxs)</u>	<u>Altura (pA)</u>	<u>%Área</u>	<u>% Altura</u>
10,772	0,0777	33,39828	6,63720	1,225	3,406
14,830	0,0801	908,50138	54,40902	33,332	27,919
16,183	0,0925	29,12986	4,81874	1,068	2,473
17,708	0,0851	74,39435	13,33984	2,729	6,845
19,860	0,0835	94,04801	18,77888	3,450	9,636
22,079	0,0674	10,79476	2,54905	0,396	1,308
45,238	0,0278	1575,34143	94,34524	57,797	48,413
		Área total= 2725,608	Altura total = 194,87795	100,000	100,00

a) Elaborar un esquema del procedimiento experimental descrito justificando razonadamente qué ocurre en cada una de las etapas. Proponga una fase estacionaria adecuada para llevar a cabo la separación cromatográfica. (2 puntos)

b) Identificar en el cromatograma cada uno de los ácidos grasos que están presentes en la muestra y proponer algún procedimiento para confirmar la identificación propuesta. (1 punto)

c) ¿Qué modo de inyección es el más adecuado para llevar a cabo esta separación cromatográfica?. Justifique la respuesta. (0,5 puntos)

d) ¿Qué tipo de detector es el más idóneo para registrar la señal del cromatógrafo de gases? Justifique la respuesta (0,5 puntos)

e) ¿Qué tipo de señal cromatográfica es la más adecuada para llevar a cabo el análisis gascromatográfico de la grasa contenida en la muestra? Justifique la respuesta (0,5 puntos)

e) Calcular el contenido de ácido ricinoleico presente en la muestra expresado en % peso. (1 punto)

f) ¿Qué puede concluirse sobre la genuinidad de la materia grasa presente en la muestra? (0,5 puntos)

4.- El analista ha pesado 0,6042 gramos del patrón interno, pero al realizar los cálculos no modificó el valor de 0,5000 del método. ¿Cuál es el error cometido en la determinación del contenido de ácido ricinoleico en la muestra original? (1 punto)

5.- ¿Cómo afecta el peso del patrón interno que adicionamos en relación con el error cometido en la determinación del ácido ricinoleico? (1 punto)

SUPUESTO PRÁCTICO Nº 2 (10 PUNTOS)**Primera parte (espectrofotometría de UV-VIS) (6 PUNTOS)**

Lozano-Calero y col.¹ describen un método para la determinación de fósforo en bebidas de cola basado en la formación de un complejo del ion fosfato con un compuesto de molibdato en solución ácida:



El complejo de fosfato de molibdeno hexavalente se reduce a una forma pentavalente de color azul mediante adición de ácido ascórbico en medio ácido. La concentración del complejo se mide espectrofotométricamente a 830 nm utilizando una curva de calibración normal como método de cálculo.

Para preparar la disolución reductora inicialmente se disuelven 1.00 g de molibdato amónico en 50 ml de agua desionizada, 1.76 g de ácido ascórbico en 100 ml de agua desionizada y 17 ml de ácido sulfúrico concentrado en 200 ml de agua desionizada. Se toman 39 ml de la disolución de molibdato, 60 ml de la de ácido ascórbico y 125 ml del ácido sulfúrico diluido y se llevan a un matraz aforado de 250 ml enrasando con agua desionizada.

El estudio demuestra que la curva de calibración es lineal en el intervalo comprendido entre 0,4 y 2.0 ppm de fósforo expresado como P₂O₅, obteniéndose los siguientes valores:

Disolución estándar, ppm P ₂ O ₅	Absorbancia 830 nm
0.4	0.316
0.8	0.625
1.2	0.932
1.6	1.201
2.0	1.517

- Proponga un método* para preparar las distintas disoluciones de calibración, utilizando dihidrogenofosfato de potasio anhidro puro. Para las disoluciones finales de medida se utilizan matraces aforados de 5 ml. **(1.5 puntos)**
- Asimismo, indique el método* que utilizaría para preparar la muestra, sabiendo que, de acuerdo a la concentración esperada, se utilizan 0.25 ml de la bebida diluida en una proporción 1:20. ¿Es necesario tratar de alguna forma previamente a la muestra de bebida? ¿Porqué? En caso afirmativo indique cómo lo haría. **(1.0 puntos)**

¹ Determination of phosphorus in cola drinks. Diego Lozano-Calero and Pilar Martín Palomeque. Journal of Chemical Education . Vol.73, nº 12. Diciembre 1996.

- ¿Puede afectar el color de la bebida al resultado final? ¿En caso de que así sea, cómo modificaría el método para evitar esta interferencia? **(0.5 puntos)**
- Sugiera un blanco apropiado para esta determinación. Sabiendo que la desviación estándar de la medida del blanco es de 0.01 ¿cuál es el límite de cuantificación y el límite de detección del método? **(1.0 puntos)**

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos al analizar dos muestras de refrescos de cola:

Muestra	Replicado	Absorbancia 830 nm
1	1	0.594
	2	0.589
	3	0.588
2	1	1.747
	2	1.769
	3	1.740

- ¿Cuál es el contenido de fósforo en cada una de las muestras expresado en ppm de P? **(1.5 puntos)**
- En el caso de la muestra 2 el método no resulta adecuado. Explique porqué y proponga un procedimiento para poder aplicarlo. **(0.5 puntos)**

Pm KH_2PO_4 (g/mol): 136.09; Pm P_2O_5 (g/mol): 141.94; Pm P (g/mol): 30.97

Segunda parte (métodos gravimétricos) (4.0 puntos)

En el laboratorio se recibe una muestra sólida y pulverizada, compuesta por una mezcla de los minerales silvina (KCl) y fluorita (CaF_2)

Se pretende determinar el contenido de calcio presente en la muestra utilizando un método gravimétrico.

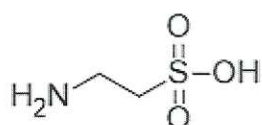
Describa en detalle un procedimiento adecuado para llevar a cabo dicha determinación. *

*La descripción en detalle del procedimiento debe abarcar puntos tales como: disolución y preparación de la muestra, reactivos químicos a utilizar, material y/o instrumental a utilizar, condiciones de trabajo, descripción del método utilizado, cálculos a realizar en su caso, etc.

Supuesto Práctico Nº3 (15 puntos)

Por las aduanas españolas se importan diariamente miles de productos y preparaciones para la industria química e industrias conexas. Funcionarios del Departamento de Aduanas e Impuestos Especiales tienen sospechas de que en algunas de estas operaciones se pueda estar tratando de eludir el pago de los derechos de importación o de introducir en el territorio aduanero comunitario sustancias psicotrópicas, precursores de drogas u otras sustancias sometidas a restricciones. Por este motivo, se toma muestra de las importaciones sospechosas y estas se envían a los Laboratorios de Aduanas e Impuestos Especiales para su análisis.

- A) La primera de las muestras corresponde a un producto químico denominado “**taurina**”, del que se están produciendo un elevado número de importaciones.



taurina

El derecho arancelario convencional para la taurina es del 6,5%. En el Reglamento (UE) Nº 1387/2013 existe una suspensión de derechos arancelarios para aquella taurina que contenga un 0,5% en peso de dióxido de silicio como antiaglomerante. Las importaciones mencionadas declaran contener un 0,5% en peso de dióxido de silicio y, por tanto, se están introduciendo en el territorio aduanero de la Comunidad exentas del pago de derechos arancelarios. Dado su número y cuantía, las aduanas españolas extraen muestras de taurina con objeto de comprobar la veracidad de las declaraciones en la importación.

Como suele ser frecuente en los laboratorios de Aduanas e Impuestos Especiales, este es un tipo de determinación novedosa y que requiere una respuesta rápida por parte de los laboratorios. No existen antecedentes de este tipo de análisis ni, por supuesto, método oficial de análisis. Por tanto, el laboratorio debe de desarrollar una metodología analítica rápida, sencilla y fiable para identificar la taurina y cuantificar el contenido de dióxido de silicio, si lo hubiera.

Consultada la bibliografía sobre el dióxido de silicio, se obtiene la siguiente información:

- El dióxido de silicio empleado como antiaglomerante se produce generalmente por precipitación de disoluciones acuosas diluidas de silicatos metálicos (por ejemplo, $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$; $x= 2-4$) con un ácido diluido. El dióxido de silicio así obtenido se filtra, lava, seca y se muele hasta obtener el tamaño de partícula deseado.
- El dióxido de silicio obtenido por precipitación es amorfo e higroscópico. Es insoluble en disolventes orgánicos y su solubilidad en agua es baja (aproximadamente 100-150 mg/l) pero ésta depende, en parte, del tamaño de partícula. La pérdida de masa del dióxido de silicio anhidro sometido a ignición (1000°C) es despreciable.

Además de contar con el material habitual de un laboratorio de análisis químico (matraces, pipetas, buretas, crisoles, pesasustancias, reactivos, patrones, mechero Bunsen...), el laboratorio tiene a su disposición el siguiente equipamiento:

- Cromatógrafo de gases con detector de masas (GC-MS).
- Espectrómetro Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)
- Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protón y carbono 13.
- Espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-vis)
- Balanza analítica.
- Mufla.
- Difractómetro de Rayos X
- Cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (GC-FID).
- Cromatógrafo de líquidos de alta eficacia con detector de índice de refracción (HPLC-RI).

Suponiendo que las muestras recibidas se componen únicamente de taurina y, en su caso, de dióxido de silicio:

i) ¿En cuál de los siguientes disolventes esperaría que la taurina presentase mayor solubilidad a temperatura ambiente? Agua, acetato de etilo o éter dietílico. Justifique su respuesta. **(0,5 puntos)**

ii) La masa molar de la taurina es relativamente pequeña (125,2 g/mol), similar a la de la 1,6-hexanodiamina (116.2g/mol), la cual tiene un punto de fusión de 41°C y un punto de ebullición de 204°C. ¿Cabría esperar en la taurina una volatilidad similar, superior o inferior a la de la 1,6-hexanodiamina? Justifique su respuesta. **(0,5 puntos)**

iii) Proponga la metodología analítica que considere más adecuada para:

iii.1.) Identificar la taurina en las muestras. **(2 puntos)**

iii.2.) Descartar o confirmar la presencia de componentes inorgánicos en las muestras. **(1,5 puntos)**

iii.3.) En el caso de identificar la presencia de materia inorgánica, cuantificar su contenido. **(3 puntos)**

B) La segunda de las muestras es un polvo blanco que se importa declarado como sales para el baño. No existe información sobre la composición química de la mercancía, pero se sospecha que pudiera tratarse de sustancias psicotrópicas. Una vez recibida la muestra en el laboratorio se la somete a los siguientes ensayos y determinaciones:

a) La muestra es totalmente soluble en agua y en dimetilsulfóxido, pero insoluble en éter dietílico y en hexano.

b) Una pequeña porción de la muestra se somete a una fusión alcalina con sodio.

- Al añadir sulfato ferroso a la disolución alcalina, calentar y añadir posteriormente ácido sulfúrico se forma un precipitado azul intenso.

- Al acidificar con ácido nítrico la disolución alcalina, calentar durante un par de minutos, enfriar y añadir nitrato de plata se forma un precipitado blanco que se reabsorbe al añadir amoníaco.

c) Si a una disolución acuosa de la muestra se adiciona nitrato de plata se observa la aparición de un precipitado blanco.

d) Se efectúa un espectro de infrarrojo (FTIR-ATR) del producto tal y como se recibe (**Figura 1**).

e) Una pequeña cantidad de muestra se disuelve en agua. Se añade base hasta alcanzar un pH aproximado de 10 y se realiza una extracción de la fase acuosa con diclorometano. Se inyecta una alícuota de la fase orgánica en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-MS). El cromatograma muestra un único pico, con el patrón de fragmentación mostrado en la **figura 2**.

f) En las **figuras 3 y 4** se muestran los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón y de carbono 13, respectivamente, de la muestra disuelta en dimetilsulfóxido deuterado.

A la vista de los anteriores resultados responda a las siguientes cuestiones, justificando sus respuestas:

i) ¿Qué conclusiones se extraen de los ensayos efectuados en el apartado **a), b) y c)**? (**0,5 puntos**)

ii) En el espectro de infrarrojo indique cuáles son, a su juicio, las bandas más significativas del espectro y qué información se deduce de ellas. (**1 punto**)

iii) Con la información disponible en los apartados **a), b), c), d) y e)**, ¿podría indicar qué heteroátomos se encuentran presentes en la muestra? (**1 punto**)

iv) Proponga, razonadamente, una estructura química que sea compatible con los resultados de los ensayos y determinaciones efectuadas (**4 puntos**)

v) Identifique en el espectro de ^{13}C -RMN cuáles son los carbonos unidos a los protones cuyas señales en el espectro de ^1H -RMN aparecen a 1,44 y a 5,20 ppm. (**0,5 puntos**)

vi) Proponga una fragmentación compatible con el pico base (m/z 58) del espectro de masas de la figura 2 (**0,5 puntos**)

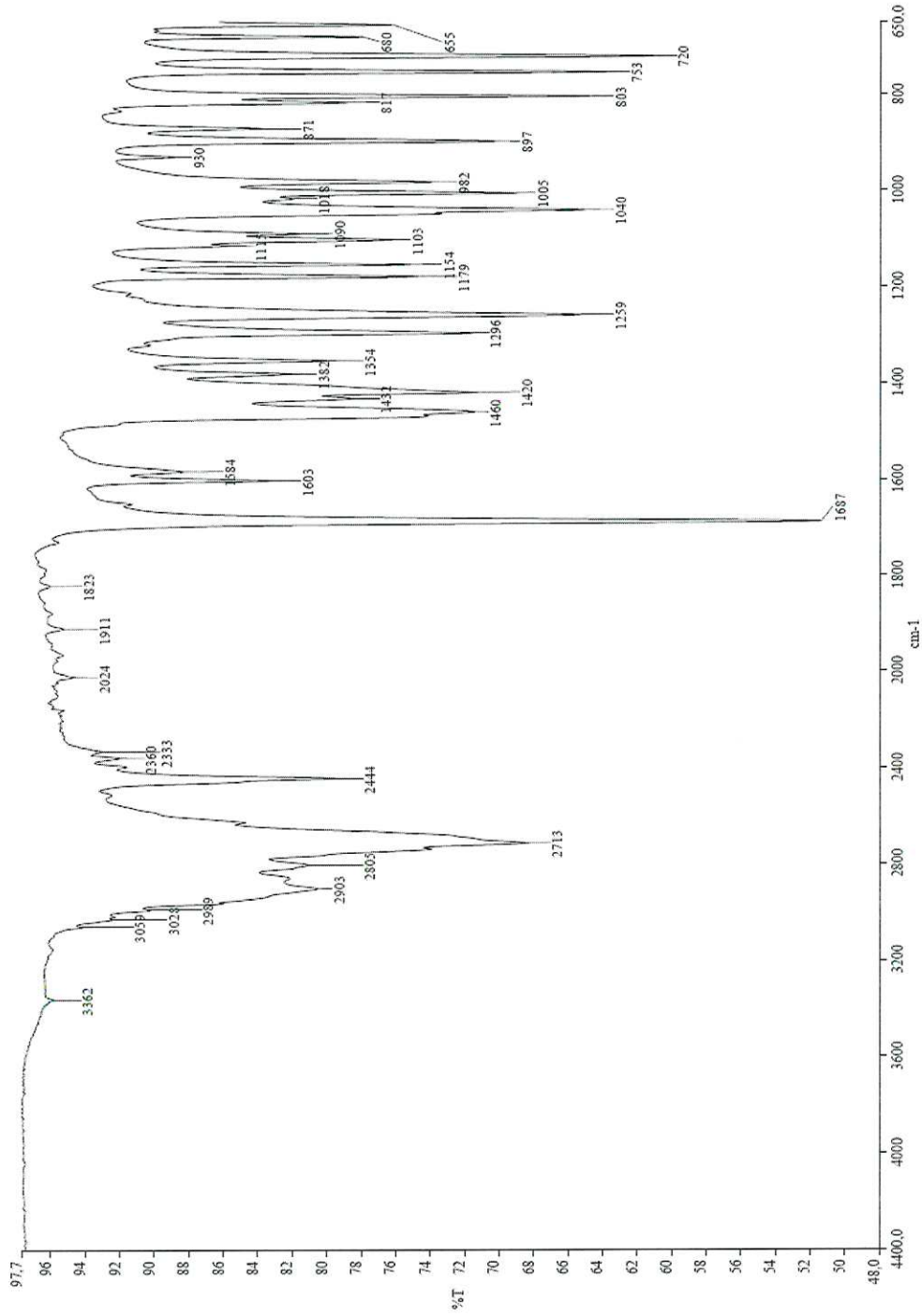


Figura 1
Página 4 de 7

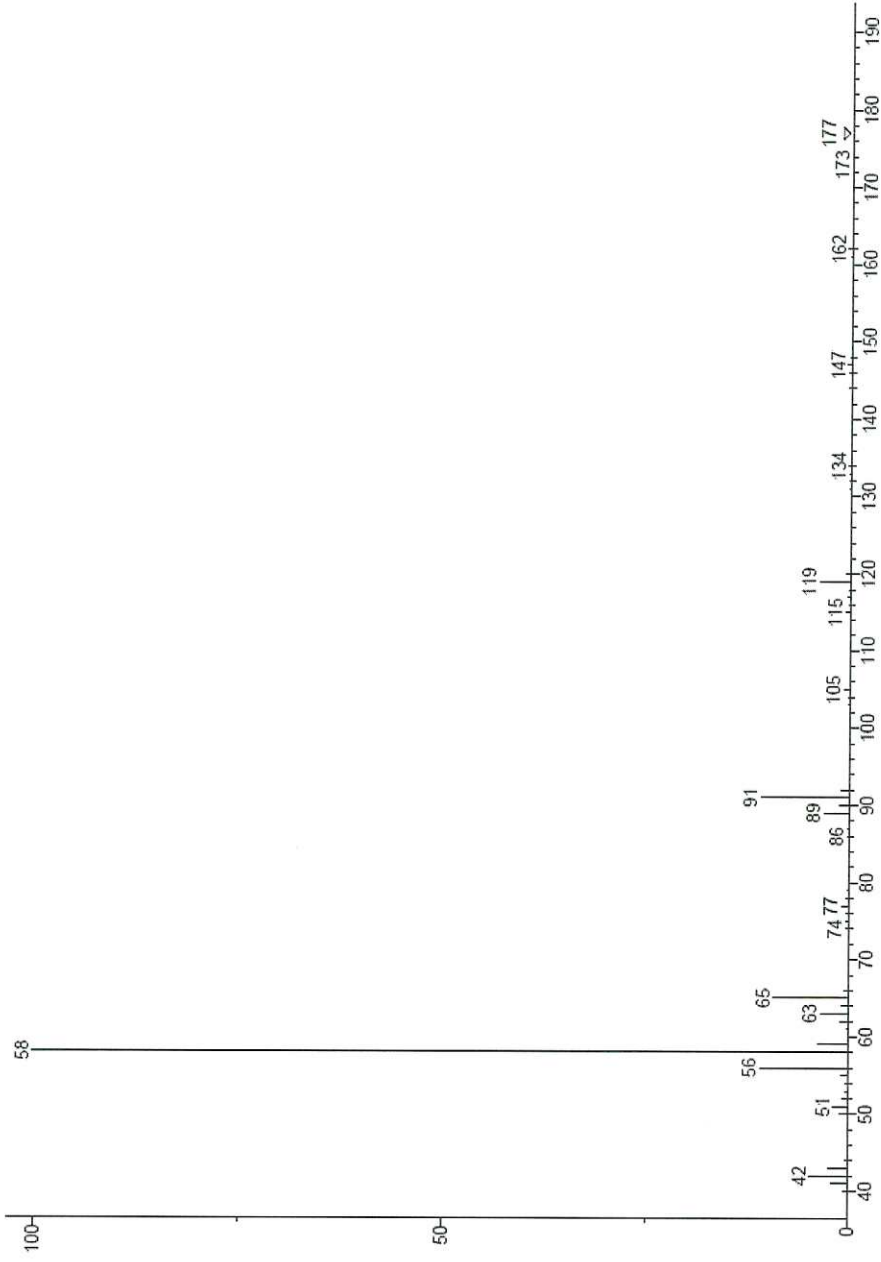


Figura 2

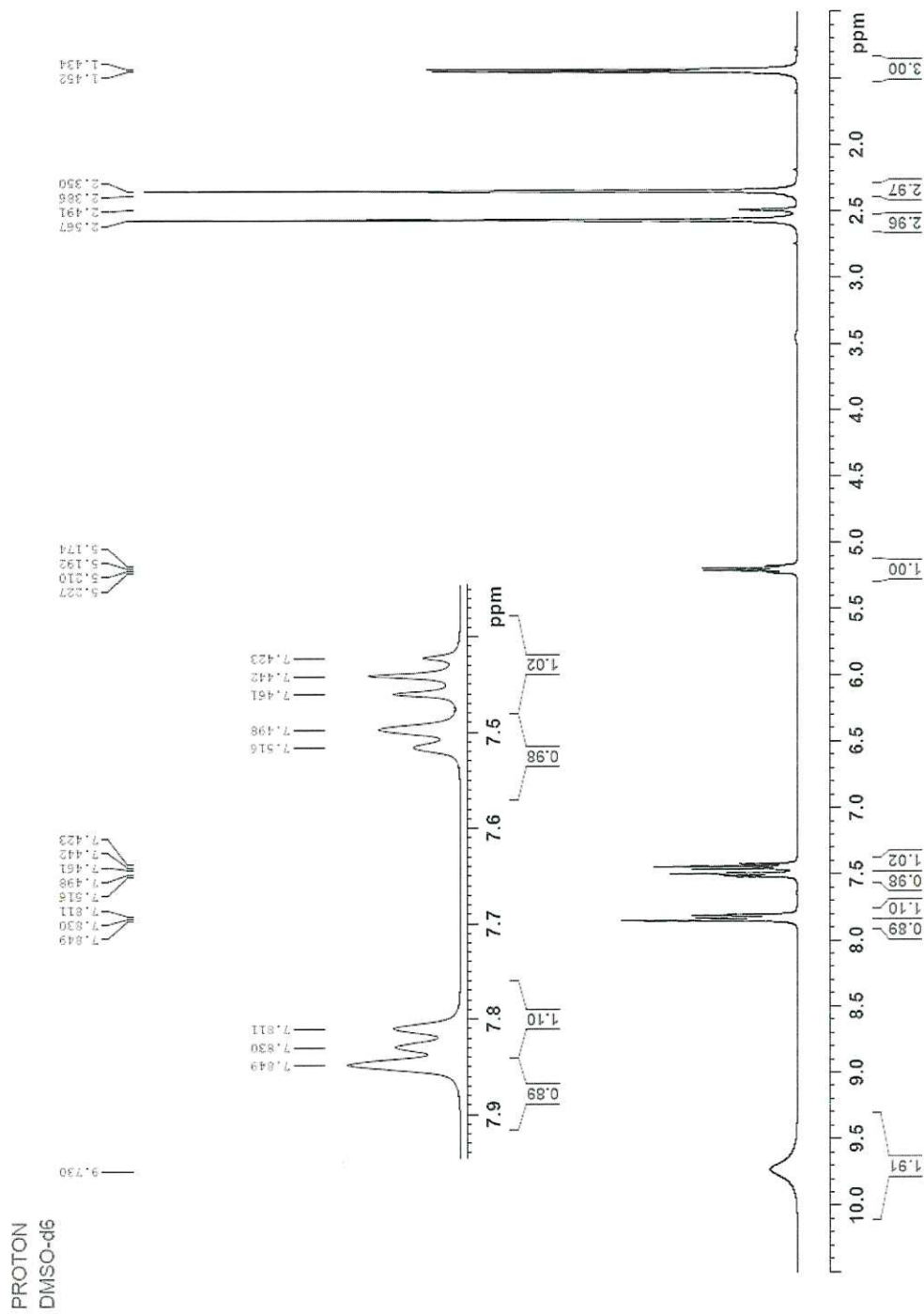


Figura 3

1.1.187

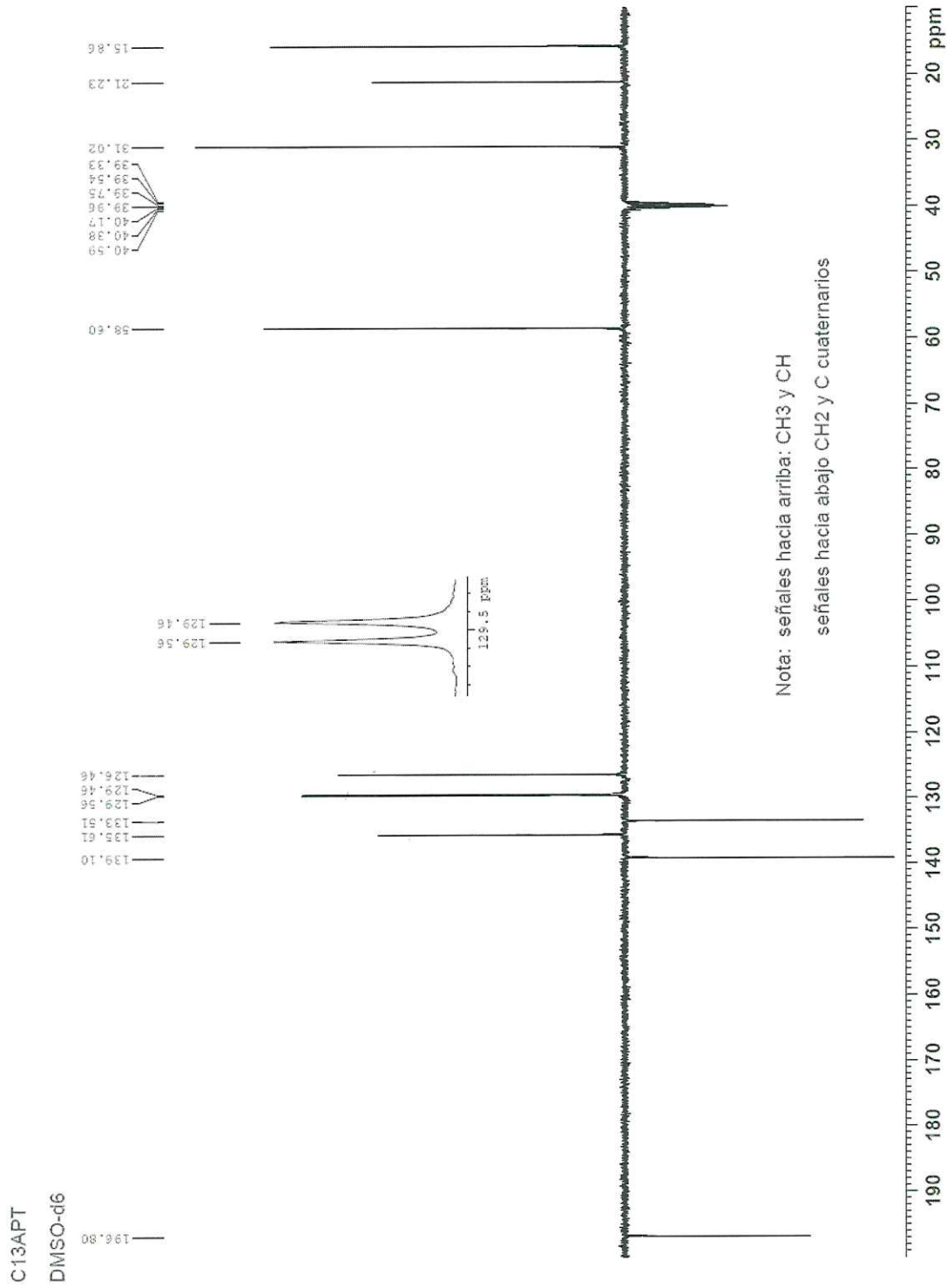


Figura 4

Tabla Periódica General: Número Atómico y Masa Atómica

1	H	1																	2	He	4,003																																
3	Li	6,94	4	Be	9,01																	10	Ne	20,18																													
11	Na	22,99	12	Mg	24,31																	18	Ar	39,95																													
19	K	39,10	20	Ca	40,08	21	Sr	87,62	22	Ti	47,87	23	V	50,94	24	Cr	52,00	25	Mn	54,94	26	Fe	55,85	27	Co	58,93	28	Ni	58,69	29	Cu	63,55	30	Zn	65,39	31	Ga	69,72	32	Ge	72,61	33	As	74,92	34	Se	78,96	35	Br	79,90	36	Kr	83,80
37	Rb	85,47	38	Sr	87,62	39	Y	88,91	40	Zr	91,22	41	Nb	92,91	42	Mo	95,94	43	Tc	(98,91)	44	Ru	101,07	45	Rh	102,91	46	Pd	106,42	47	Ag	107,87	48	Cd	112,41	49	In	114,82	50	Sn	118,71	51	Sb	121,76	52	Te	127,60	53	I	126,90	54	Xe	131,29
55	Cs	132,91	56	Ba	137,33	57	La	138,91	72	Hf	178,49	73	Ta	180,95	74	W	183,84	75	Re	186,21	76	Os	190,23	77	Ir	192,22	78	Pt	195,08	79	Au	196,97	80	Hg	200,59	81	Tl	204,38	82	Pb	207,20	83	Bi	208,98	84	Po	(209,98)	85	At	(209,99)	86	Rn	(222,02)
87	Fr	(223,02)	88	Ra	(226,03)	89	Ac	(227,03)	104	Rf	(261,11)	105	Db	(262,11)	106	Sg	(263,12)	107	Bh	(264,12)	108	Hs	(265,13)	109	Mt	(268)	110	Ds	(269)	111	Rg	(272)	112	Uub	(277)	114	Uuq	(285)	116	Uuh	(289)												
58	Ce	141,12	59	Pr	140,91	60	Nd	144,24	61	Pm	(144,91)	62	Sm	150,36	63	Eu	151,96	64	Gd	157,25	65	Tb	158,93	66	Dy	162,50	67	Ho	164,93	68	Er	167,26	69	Tm	168,93	70	Yb	173,04	71	Lu	174,97												
90	Th	232,04	91	Pa	231,04	92	U	238,03	93	Np	(237,05)	94	Pu	(244,06)	95	Am	(243,06)	96	Cm	(247,07)	97	Bk	(247,07)	98	Cf	(251,08)	99	Es	(252,08)	100	Fm	(257,10)	101	Md	(258,10)	102	No	(259,10)	103	Lr	(262,11)												

