



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



TRABAJO FIN DE MASTER

**Aplicación de la cromatografía de
gases/espectrometría de masas al análisis de
muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción*
*MX-2R***

Autor: D. Javier Fernández Sáez

Director: D. José Antonio Bonastre Cano

Codirector: D. Francisco Cases Iborra

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

ÍNDICE	Página
1. Motivación	3
2. Introducción	4
2.1. Antecedentes	4
2.1.1. Problemática medioambiental	4
2.1.2. Tratamiento de efluentes con colorantes azoicos	6
2.1.3. Técnicas y procedimientos de análisis	7
2.1.3.a. Extracción en fase sólida (SPE)	7
2.1.3.b. Derivatización	7
2.1.3.c. Análisis cromatográfico	9
3. Experimental	10
3.1. Disolventes y reactivos	10
3.2. Instrumentación	13
3.2.1. Extracción en fase sólida (SPE)	13
3.2.2. Derivatización	13
3.2.3. Cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS)	13
3.3. Metodología	14
3.3.1. Limpieza del material de vidrio	14
3.3.2. Extracción en fase sólida (SPE)	14
3.3.3. Derivatización	15
3.3.4. Cromatografía de gases/espectrometría de masas	16
3.3.4.a. Configuración del sistema	16
3.3.4.b. Arranque y parada del sistema de vacío	17
3.3.4.c. Ajuste	18
3.3.4.d. Configuración de los parámetros de análisis	18

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

ÍNDICE	Página
4. Resultados	21
4.1. Aplicación de la técnica GC/MS al análisis de aminas aromáticas	21
4.2. Aplicación de la técnica SPE al análisis de aminas aromáticas	30
4.3. Aplicación de la técnica de GC/MS al análisis de compuestos sulfónicos	31
4.3.1. Patrones en fase orgánica	31
4.3.1.a. Patrón: 2-Naftilamina	32
4.3.1.b. Patrón: 2-Naftalenosulfonato sódico	35
4.3.1.c. Patrón: Ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico	37
4.3.1.d. Patrón: Ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico	39
4.3.2. Patrones en fase acuosa	47
4.3.2.a. Patrón: Ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico	47
4.3.2.b. Patrón: Ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico	48
4.4. Análisis de muestras procedentes de la degradación del colorante por oxidación/reducción simultánea	51
4.4.1. Análisis de la muestra intermedia y final	51
4.5. Análisis de muestras procedentes de la degradación del colorante por oxidación.	61
4.5.1. Análisis de la muestra intermedia y final	61
5. Conclusiones	72
6. Bibilografía	74
7. Comunicaciones	76

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

1. Motivación

El presente trabajo titulado *Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas al análisis de muestras procedentes de la degradación electroquímica del colorante azoico Proción MX-2R*, tiene su punto de partida en los trabajos de investigación sobre degradación electroquímica de colorantes azoicos realizados por el *Grupo de Electrocatálisis, Síntesis Electroquímica y Caracterización de Polímeros (GESEP) de la Universidad Politécnica de Valencia* [1].

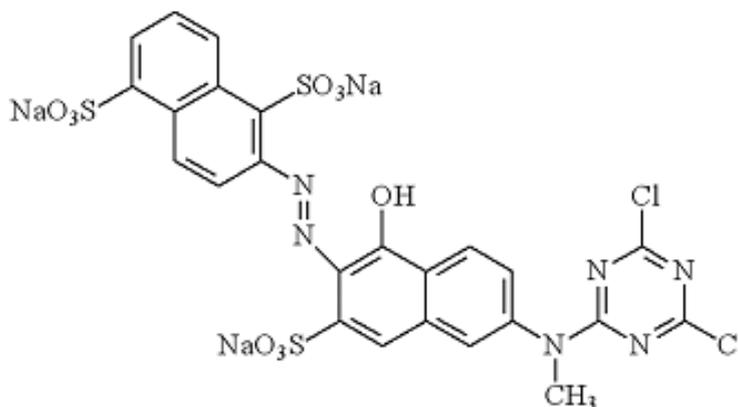


Fig. 1. Estructura del colorante azoico *Proción MX-2R*

Las muestras del colorante *Proción MX-2R* se someten a un proceso electrolítico mediante electrólisis de oxidación, reducción y oxidación/reducción simultánea. La estructura química del colorante *Proción MX-2R* se presenta en la figura 1.

TRABAJO FIN DE MASTER **Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.**

Con este trabajo se pretende analizar, por una técnica muy eficaz como es la cromatografía de gases/masas, los productos obtenidos en el proceso de degradación electroquímica del colorante.

2. Introducción

2.1. Antecedentes

2.1.1. Problemática medioambiental

Los colorantes de tipo azoico constituyen el grupo de colorantes y pigmentos sintéticos más amplio y representan el 60-70 % de todos los colorantes orgánicos [2].

Existen dos rutas por las cuales este tipo de colorantes se incorporan al medio ambiente. La primera la constituyen los procesos seguidos para su fabricación y la segunda, más significativa, incluye su subsiguiente uso en diversos procesos industriales tales como la tintura de fibras textiles naturales y artificiales, la coloración de plásticos, de piel, de papel, de ceras, de aceites minerales e incluso, con las restricciones necesarias, de alimentos y de productos cosméticos [3].

Las aguas residuales que contienen colorantes azoicos presentan una elevada coloración incluso a bajas concentraciones (10-50 mg/l) de colorante. A parte de este efecto antiestético, ciertos colorantes de tipo azo y productos intermedios procedentes de su degradación resultan ser tóxicos, carcinogénicos y mutagénicos [2]. Por ejemplo, en condiciones reductoras algunos colorantes azoicos pueden liberar, mediante división del

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

(de los) grupo(s) azoico(s), una o más aminas aromáticas prohibidas por la norma *UNE-EN 14362-1:2003*. Ver tabla 1.

	Número CAS	Número CE	Sustancia
1	92-67-1	202-177-1	bifenil-4-ilamina; 4-aminobifenilo; xenilamina
2	92-87-5	202-199-1	bencidina
3	95-69-2	202-441-6	4-cloro-o-toluidina
4	91-59-8	202-080-4	2-naftilamina
5	97-56-3	202-591-2	o-aminoazotolueno; 4-amino-2',3-dimetilazobenceno 4-o-tolilazo-o-toluidina
6	99-55-8	202-765-8	5-nitro-o-toluidina
7	106-47-8	203-401-0	4-cloroanilina
8	615-05-4	210-406-1	4-metoxi-m-fenilendiamina
9	101-77-9	202-974-4	4,4'-metilendianilina; 4,4'-diaminodifenilmetano
10	91-94-1	202-109-0	3,3'-diclorobencidina; 3,3'-diclorobifenil-4,4'-ilenodiamina
11	119-90-4	204-355-4	3,3'-dimetoxibencidina; o-dianisidina
12	119-93-7	204-358-0	3,3'-dimetilbencidina; 4,4'-bi-o-toluidina
13	838-88-0	212-658-8	4,4'-metilendi-o-toluidina
14	120-71-8	204-419-1	6-metoxi-m-toluidina; p-cresidina
15	101-14-4	202-918-9	4,4'-metileno-bis-(2-cloroanilina) 2,2'-dicloro-4,4'-metileno-dianilina
16	101-80-4	202-977-0	4,4'-oxidianilina
17	139-65-1	205-370-9	4,4'-tiodianilina
18	95-53-4	202-429-0	o-toluidina; 2-aminotolueno
19	95-80-7	202-453-1	4-metil-m-fenilendiamina
20	137-17-7	205-282-0	2,4,5-trimetilanilina
21	90-04-0	201-963-1	o-anisidina; 2-metoxianilina
22	60-09-3	200-453-6	4-aminoazobenceno

Tabla 1. Aminas aromáticas prohibidas en la norma EN 14362-1:2003

Esta norma ha sido elaborada por el comité técnico *CEN/TC 248 Textiles y Productos Textiles*, y recibió el rango de norma nacional mediante la publicación de un texto idéntico a la misma en marzo del año 2004. Esta norma nacional fue elaborada por el comité técnico *AEN/CTN 40 Industrias Textiles* cuya secretaría desempeña el *CONSEJO INTERTEXTIL ESPAÑOL*.

Por otro lado, la degradación de ciertos colorantes azoicos puede generar compuestos con grupos sulfónicos en su estructura. Estas sustancias son altamente polares, solubles en agua, y de ahí su gran poder de dispersión en el medio ambiente. Los sulfonatos aromáticos presentan, además, una biodegradabilidad muy lenta en especial aquellos con grupos sulfo, nitro y amino [4].

2.1.2. Tratamiento de efluentes con colorantes azoicos

Entre los tratamientos convencionales aplicados a los efluentes residuales de las industrias textiles se incluyen el tratamiento químico/físico de coagulación/floculación y el tratamiento biológico seguido de adsorción con carbono activo. El tratamiento de coagulación/floculación presenta el problema de la producción de grandes volúmenes de fango contaminado. El tratamiento biológico de las aguas residuales textiles muestra una baja eficiencia de degradación debido a la presencia de materia biológicamente inerte de elevado peso molecular [5].

Es por este motivo por el que se han desarrollado métodos de oxidación alternativos tales como la ozonización, la oxidación fotocatalítica y la oxidación electroquímica [5].

La viabilidad de la degradación electroquímica de colorantes textiles en aguas residuales ha sido estudiada usando diferentes materiales electródicos. Entre estos electrodos se incluyen los ánodos dimensionalmente estables (DSA) con base de titanio [6], electrodos de platino [7], electrodos de diamante y aleación metálica [8] y electrodos de diamante dopado con boro [9, 10]. La mayoría de las investigaciones realizadas sobre colorantes azoicos, tales como el *Reactive Blue 19* y el *Acid Blue 113*,

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

permiten calcular el rendimiento, la eficiencia en corriente, el grado de oxidación, el orden de reacción y la cinética del proceso de degradación electroquímica a partir de la medida de parámetros tales como, la demanda química de oxígeno, la carga pasada, el carbono orgánico total, la absorbancia y los cambios en el espectro de UV-visible del colorante [5, 11].

Otras investigaciones abordan el problema de la degradación electroquímica de los colorantes azoicos, como por ejemplo del *Reactive Blue 19*, con el objeto de identificar los compuestos intermedios generados durante el proceso [5].

2.1.3. Técnicas y procedimientos de análisis

2.1.3.a. Extracción en fase sólida (SPE)

La extracción en fase sólida (SPE) de compuestos polares y solubles en agua por medio de un copolímero de estireno y divinilbenzeno, comercializado con el nombre de *Lichrolut* por *Merck*, ha sido aplicada eficazmente en trabajos para la determinación de los isómeros del ácido naftaleno sulfónico [12] y en la detección de benceno-naftalenosulfonatos en efluentes industriales no tratados [4].

2.1.3.b. Derivatización

Otro aspecto relacionado con el análisis de compuestos azoicos y derivados lo constituye el análisis de especies que presentan en su estructura grupos sulfónicos. Estos compuestos plantean dificultades para su análisis por cromatografía de gases debido a

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Ciertos intermedios procedentes de la degradación de colorantes azoicos presentan, además del grupo sulfónico, el grupo amino procedente de la reducción del grupo azo. Durante la reacción de derivatización el grupo amino reaccionará con el anhídrido trifluoroacético siguiendo una reacción de sustitución nucleofílica para dar la correspondiente amida:



2.1.3.c. Análisis cromatográfico

En la sección 2.1.1. se hizo referencia a la norma *UNE-EN 14362-1* de marzo de 2004. En el título de la norma se recoge lo siguiente: *Textiles. Métodos para la determinación de ciertas aminas aromáticas derivadas de colorantes azoicos*.

En el anexo A de la citada norma se alude, a título informativo, al análisis cromatográfico para la identificación exitosa de aminas aromáticas. Así, en dicho anexo, aparecen la cromatografía de capa fina (TLC), la cromatografía líquida de alta resolución/detector selectivo de diodo (HPLC/DAD), la cromatografía líquida de alta resolución/detector selectivo de masas (HPLC/MSD), la cromatografía capilar de gases y la electroforesis capilar (CE).

La cromatografía de gases/masas (GC/MS) se ha utilizado para la identificación de *bencidina*, intermedio que se genera durante el tratamiento secuencial aeróbico/anaeróbico de los colorantes azoicos *C. I. Direct Red 28* [21] y *C. I. Direct Black 38* [2].

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

En trabajos donde el colorante azoico es tratado siguiendo un procedimiento de tipo electroquímico, también se ha descrito el empleo de la GC/MS para el análisis de los compuestos generados durante la degradación. Por ejemplo, en el artículo sobre la degradación electroquímica del colorante azoico *Reactive Blue 19* [5], se detectan intermedios tales como benceno, benzaldehído, ftalimida, etc.

Los compuestos sulfónicos derivatizados, también se han analizado por GC/MS. Así, se han podido determinar metil ésteres sulfoxilados de cadena larga [19], sulfonatos alifáticos/aromáticos y el ácido 2-amino-5-hidroxy-7-naftalenosulfónico [22], alquilbenzenosulfonatos lineales [13] y los isómeros del ácido naftalenosulfónico [12].

3. Experimental

3.1. Disolventes y reactivos

En el presente trabajo se utilizaron los siguientes disolventes y reactivos:

Metanol, 99+%, Merck.

Peso molecular: 32.04. Punto de ebullición: 64-65°. Densidad: 0.791.

Punto de fusión: -98°. Punto de inflamación: 11°.

ALTAMENTE TÓXICO/ALTAMENTE INFLAMABLE.

N, N-Dimetilformamida, 99+%, Scharlau.

Peso molecular: 73.10. Punto de ebullición: 152-153°. Densidad: 0.946.

Punto de inflamación: 57°. INFLAMABLE/NOCIVO/IRRITANTE.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Hexano, 99+%, Fluka Analytical.

Peso molecular: 86.18. Punto de ebullición: 68-69°. Densidad: 0.659.

Punto de fusión: -95°. Punto de inflamación: -21°.

ALTAMENTE INFLAMABLE/IRRITANTE.

Anilina, 99+%, Merck.

Peso molecular: 93.13. Punto de ebullición: 183-184°. Densidad: 1.021.

Punto de inflamación: 70°. TÓXICO/POSIBLE CARCINÓGENO.

o-Toluidina, 99+%, Merck.

[2-Metilanilina]

Peso molecular: 107.16. Punto de ebullición: 199-200°. Densidad: 0,992.

Punto de inflamación: 85°. TÓXICO/POSIBLE CARCINÓGENO.

Naftilamina, 99%, Panreac.

[2-Aminonaftaleno]

Peso molecular: 143.12. Punto de ebullición: 306°. Densidad: 1.061.

Punto de fusión: 110-113°. Punto de inflamación: 157°.

TÓXICO/POSIBLE CARCINÓGENO.

Triclorotriazina, 99%, Aldrich.

[2, 4, 6-Tricloro-1, 3, 5-triazina]

Peso molecular: 184.41. Punto de fusión: 146-148°.

CORROSIVO/SENSIBLE A LA HUMEDAD.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Anhídrido trifluoroacético, 99+%, Fluka.

Peso molecular: 210.03. Punto de ebullición: 39-40°. Densidad: 1.503.

CORROSIVO/SENSIBLE A LA HUMEDAD.

Ioduro potásico, 99+%, Sigma-Aldrich.

Peso molecular: 166.01. Punto de fusión: 681°.

IRRITANTE/SENSIBLE A LA HUMEDAD.

Ácido sulfúrico, 95-97%, Merck.

Peso molecular: 98.02. Punto de ebullición: 270°. Punto de fusión: 3°.

Densidad: 1.84. ALTAMENTE CORROSIVO/SENSIBLE A LA HUMEDAD.

Tiosulfato sódico anhidro, 99+%, Sigma-Aldrich.

Peso molecular: 248.18.

IRRITANTE/HIGROSCÓPICO.

2-Naftalensulfonato de sodio, 99%, Sigma.

Peso molecular: 230.22. IRRITANTE.

Ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico, 98+%, Fluka.

Peso molecular: 223.25. IRRITANTE.

Ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico, Merck.

Peso molecular: 303.32. IRRITANTE.

3.2. Instrumentación

3.2.1. Extracción en fase sólida (SPE)

Para la extracción en fase sólida de aminas aromáticas y de los compuestos benceno-naftalenosulfónicos presentes en una fase acuosa se utilizó, como ya se indicó en la introducción, un polímero de poliestireno-divinilbenzeno que proporciona una alta eficiencia en la extracción de compuestos polares e hidrofílicos. Se vende con la denominación de *LiChrolut EN* y lo comercializa *Merck* en forma de pequeñas jeringas con el polímero empaquetado en su interior.

El paso de la fase líquida a través del relleno de la jeringa se realiza haciendo vacío con una bomba *Diafragm-Vacuum Pump, tipo MD4C, de Vacuum Brand GMBH+CO*.

3.2.2. Derivatización

La reacción de derivatización del grupo sulfónico se realiza a la temperatura constante de 60 °C. Para ello se dispone de una estufa, *BD53 # 02-33496 de BINDER*.

3.2.3. Cromatografía de gases combinada con la espectrometría de masas

El equipo utilizado para el análisis es un cromatógrafo CG/MS, modelo *GCMS-QP2010 de Shimadzu Corporation, Analytical & Measuring Instruments Division, Kyoto (Japón)*. La columna instalada en el equipo es una *Meta X5, P/N TR-820232, de Teknokroma S*. Sus dimensiones son de 30 m x 0.25 mm x 0,25 µm. Como gas portador se utiliza helio con un 99+% de pureza y lo suministra *PRAXAIR*.

3.3. Metodología

3.3.1. Limpieza del material de vidrio

Todo el material de vidrio utilizado en el presente trabajo se mantiene sumergido en una disolución de permanganato potásico durante 24 horas aproximadamente y en oscuridad. Posteriormente se lava con una disolución de agua oxigenada en medio ácido sulfúrico y se enjuaga con agua ultrapura. El agua ultrapura nos la proporciona el sistema *Elix 3 Millipore-Milli-Q RG System*.

3.3.2. Extracción en fase sólida (SPE)

La extracción de muestras en fase sólida, con *LiChrolut EN*, requiere el acondicionamiento previo de la misma. Para ello se sigue el siguiente procedimiento:

1º.- Se prepara la bomba de vacío para conseguir una presión negativa de 15 psi.

2º.- Se pasan 4 ml de metanol.

3º.- Seguidamente se hacen pasar 5 ml de agua ultrapura acidificada con ácido sulfúrico, manteniendo el pH entre $2 < \text{pH} < 3$.

De esta forma la fase sólida está preparada para realizar la separación de los componentes a analizar en la fase acuosa. Se continúa de la siguiente manera:

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

4°.- Se pasa el volumen elegido de muestra acuosa con el pH ajustado entre, $2 < \text{pH} < 3$, y la fase sólida se seca al vacío durante 15 minutos aproximadamente.

5°.- Se pasa el volumen elegido de metanol como eluyente (3-5 ml), y se recoge el eluido para su posterior análisis.

La velocidad con que se pasan los distintos volúmenes se controla cualitativamente intentando que la elución se realice lentamente para favorecer los equilibrios de intercambio entre fases.

3.3.3. Derivatización

Para llevar a cabo la derivatización de las especies con grupos sulfónicos se sigue el siguiente procedimiento experimental:

1.- Se pesan aproximadamente 0.1 mmol del compuesto a derivatizar y 1 mmol de yoduro potásico.

Nota 1: Para compuestos con baja solubilidad en dimetilformamida como el ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico, se prepara una disolución saturada del mismo en dimetilformamida partiendo de 0.1 mmol y otra con 0.01 mmol.

2.- Se disuelven en 2 ml de dimetilformamida y se añade entonces 1 mmol de anhídrido trifluoroacético.

3.- Se deja que la reacción transcurra durante 1 hora a una temperatura de 60 °C.

TRABAJO FIN DE MASTER **Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas al análisis de muestras procedentes de la degradación electroquímica del colorante azoico Proción MX-2R.**

4.- Transcurrido este tiempo se añade la cantidad de tiosulfato sódico (5 % en medio acuoso) necesaria para decolorar la disolución marrón rojiza parando así la reacción.

5.- Finalmente los productos derivatizados se extraen con 1 ml de hexano.

Nota 2: Las muestras en fase acuosa a derivatizar se extraen en primer lugar mediante la técnica SPE. A continuación se evapora el disolvente (metanol) lentamente con una corriente de aire caliente. Con el residuo seco obtenido se inicia el proceso de derivatización.

3.3.4. Cromatografía de gases/espectrometría de masas

Las condiciones experimentales elegidas para la obtención de los cromatogramas se mostrarán en la parte dedicada a la presentación de los resultados. Entre estas variables experimentales se encuentran la cantidad de muestra inyectada, programa de temperaturas del horno, temperatura del inyector, temperatura de la interfase cromatógrafo/espectrómetro de masas y la forma de introducir la muestra en la columna *split/splitless* (muestra dividida o sin dividir).

En este apartado se incluye un resumen del flujo de operaciones seguido para la preparación del equipo GC/MS.

3.3.4.a. Configuración del sistema

Se activa la opción **System Configuration** de la barra del asistente del programa.



En la ventana **System Configuration** se seleccionan las unidades que se van a utilizar. Entre estas se incluyen:

- * Las capacidades de la jeringa y de los viales si la inyección es automática.
- * Tipo de puerto de inyección y temperatura máxima de la columna.
- * Tipo de columna.
- * Tipo de fuente de iones del espectrómetro de masas.

3.3.4.b. Arranque y parada del sistema de vacío

El análisis con el MS se realiza en condiciones de alto vacío. Cuando se requiere apagar el equipo, para por ejemplo realizar el mantenimiento del mismo, es necesario que no exista vacío. Por otro lado, una vez finalizadas dichas operaciones, para volver el equipo al estado operativo, resulta necesario volver a restablecer el vacío en el MS.

Todo esto se realiza por medio del icono **Vacuum Control** y de las opciones **Auto Shutdown** y **Auto Startup**.



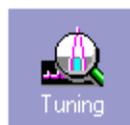
TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

3.3.4.c. Ajuste

Desde la opción **GCMS Real Time Analysis**



se selecciona la opción **Tuning**



y **Start Autotuning**.



Para guardar el archivo del ajuste, se selecciona **File > Save Tuning File**
o **File > Save Tuning File as**.

3.3.4.d. Configuración de los parámetros de análisis

Desde la barra del asistente de datos se selecciona el icono **Data Acquisition**



y aquí se pueden dar dos situaciones: ¿Existe un método creado?

Sí. → En este caso se selecciona **File > Open File**, y seguidamente

introducimos la opción de:



TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

que nos pedirá la introducción de la información de la adquisición, es decir, **Sample Name, Sample ID, Data File, Injection Volume y Tuning File Name**.

NO. → En este caso se selecciona la opción **Wizard** para crearlo.



y a partir de aquí se completan los siguientes apartados:

GC-Setting 1.

- * Modo de inyección de muestra (split, splitless, direct).
- * Modo de control del gas portador.
- * Sampling time.

GC-Setting 2.

- * Temperatura del puerto de inyección.
- * Presión del gas portador.
- * Temperatura inicial de horno.
- * Programa horno-columna.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

MS-Setting 1.

- * Tensión del detector.
- * Temperatura de la superficie de contacto.
- * Modo de adquisición.

MS-Setting 2.

- * Hora de inicio de la adquisición.
- * Hora final de la adquisición.
- * Relación m/z inicial y final.

Después de aceptar las condiciones anteriores se guarda el método por medio de **File > Save Method File**.

Una vez creado el método volveríamos a la opción del **Sample Logging**.

Finalizado lo anterior utilizaríamos la opción **Standby** del asistente de adquisición.



El archivo del método se transfiere al instrumento. Cuando finalicen los preparativos del GC y del MS y el instrumento esté listo, el botón **Start** se pone en verde activándose.



En este momento el equipo está listo iniciar el análisis

A continuación se inyecta la muestra y se pulsa el botón **Start** del cromatógrafo.

4. Resultados

4.1. Aplicación de la técnica GC/MS al análisis de aminas aromáticas

Para iniciar el análisis de aminas aromáticas mediante GC/MS se preparan una serie de patrones de concentración conocida empleando distintos disolventes. Las sustancias se eligen de la lista de aminas aromáticas prohibidas según la norma en la norma *EN 14362-1:2003*. Partimos de la anilina, luego elegimos una amina aromática sustituida, la o-toluidina, y finalmente una amina aromática policíclica, la 2-naftilamina. Además, la elección de estas sustancias nos permite cubrir un amplio rango de temperaturas de trabajo.

La 2-naftilamina se elige además, teniendo en cuenta que los posibles intermedios provenientes de la degradación del colorante *Proción MX-2R* podrían presentar al naftaleno como estructura aromática base. (Ver estructura colorante fig. 1, pag. 3).

Los cromatogramas de iones totales (TIC) y los espectros de masas obtenidos para cada patrón se muestran a continuación:

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Patrón: Anilina 10 mg/l en metanol.

Programa:

Temperatura del horno: De 60 °C (5 min) a 100 °C (3 min), 5 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 100 °C.

Interfase: 100 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de
conversión (MSD).

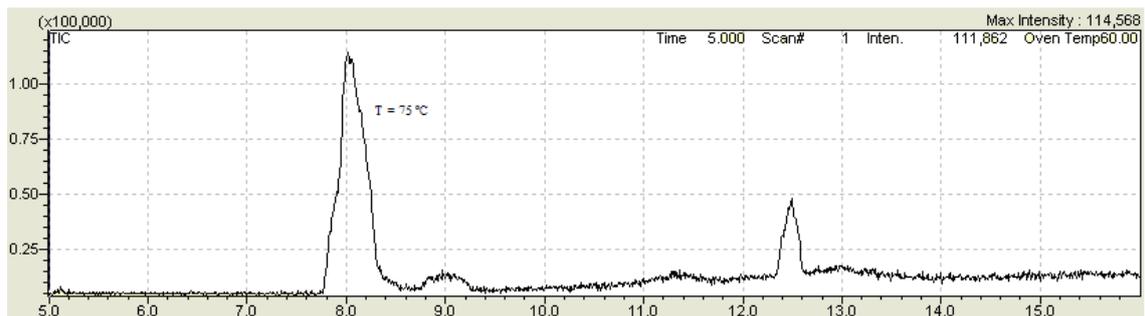


Fig. 3. Cromatograma de iones totales de la anilina 10 mg/l en metanol. Programa: 60 °C (5') a 100 °C (3'), 5 °C/min. Inyección: 1 µl (splitless), 100 °C. Interfase: 100 °C.

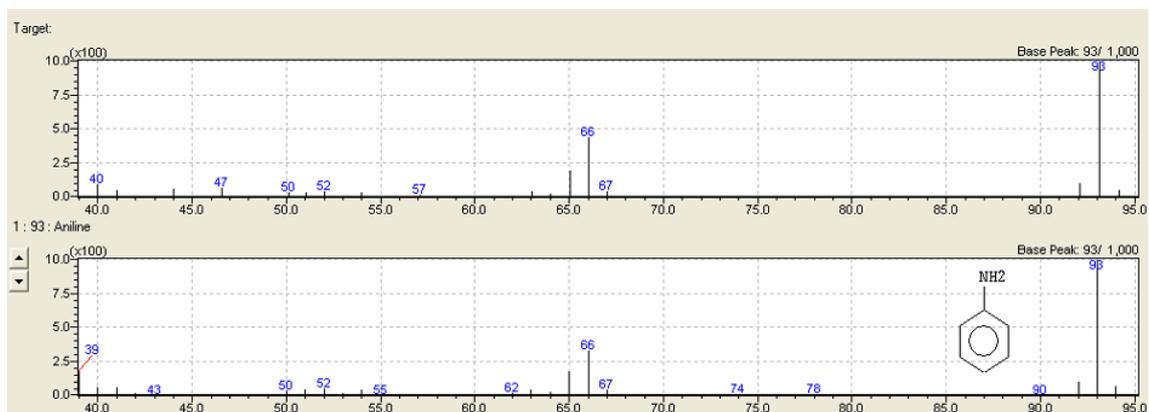


Fig. 4. Espectro de masas de la anilina (foto superior) y espectro de masas de la anilina según librería (foto inferior).



TRABAJO FIN DE MASTER

Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas al análisis de muestras procedentes de la degradación electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Patrón: o-Toluidina 10 mg/l en metanol.

Programa:

Temperatura del horno: De 60 °C (5 min) a 100 °C (3 min), 5 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 100 °C.

Interfase: 100 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de conversión (MSD).

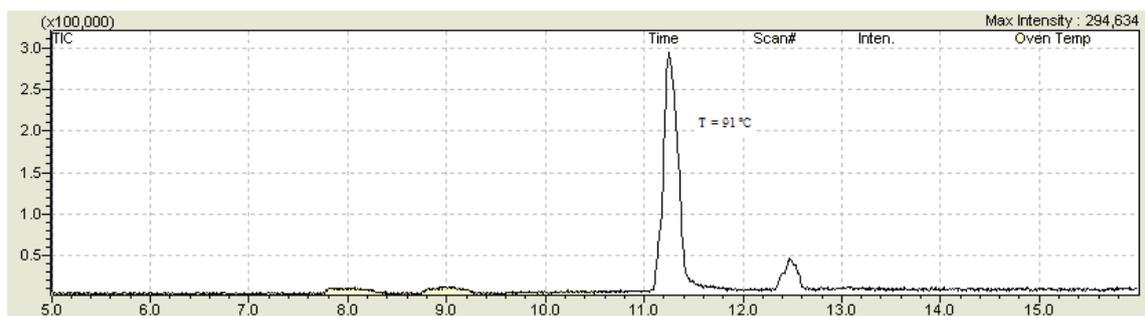


Fig.5. Cromatograma de iones totales de la o-toluidina 10 mg/l en metanol. Programa: 60 °C (5') a 100 °C (3'), 5 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 100 °C. Interfase: 100 °C.

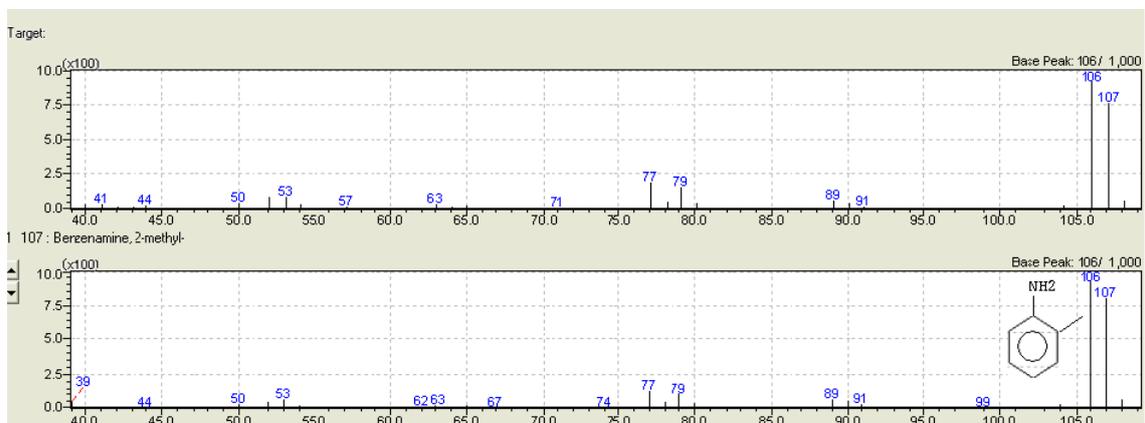


Fig. 6. Espectro de masas de la o-toluidina (foto superior) y espectro de masas de la o-toluidina según librería (foto inferior).

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Patrón: 2-Naftilamina 10 mg/l en metanol.

Programa:

Temperatura del horno: De 120 °C (5 min) a 250 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 250 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de
conversión (MSD).

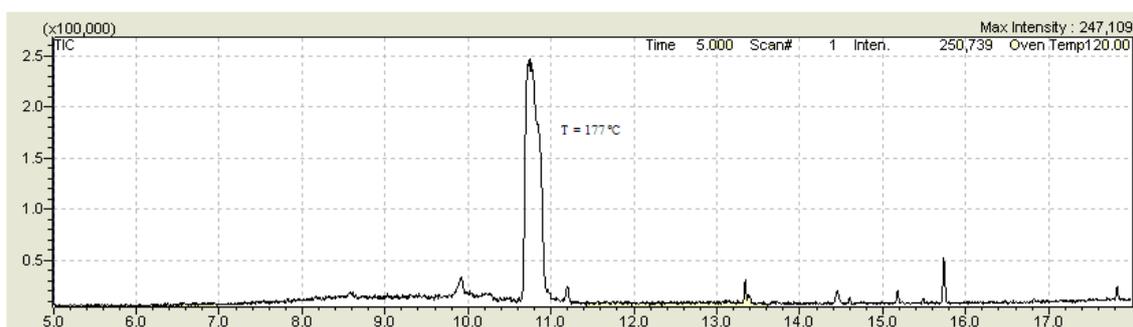


Fig. 7. Cromatograma de iones totales de la 2-naftilamina 10 mg/l en metanol. Programa: 120 °C (5') a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

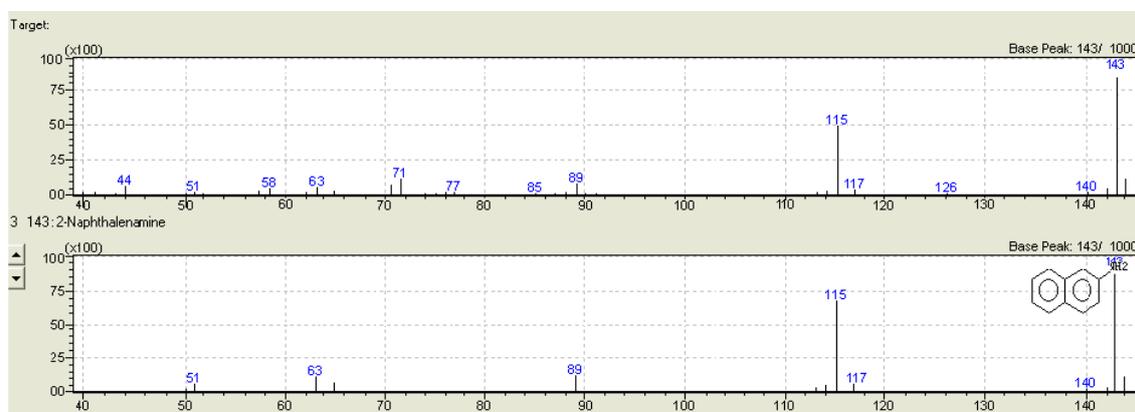


Fig. 8. Espectro de masas de la 2-naftilamina (foto superior) y espectro de masas de la 2-naftilamina según librería (foto inferior).

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Una vez que se han identificado los tres compuestos individualmente, se plantea ahora el análisis de una muestra con las tres especies anteriormente analizadas en metanol y a una concentración de 10 mg/l para cada una.

Patrón: Anilina, o-toluidina y 2-naftilamina, 10 mg/l cada una, en metanol.

Programa:

Temperatura del horno: De 70 °C (5 min) a 230 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 200 °C.

Interfase: 230 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de conversión (MSD).

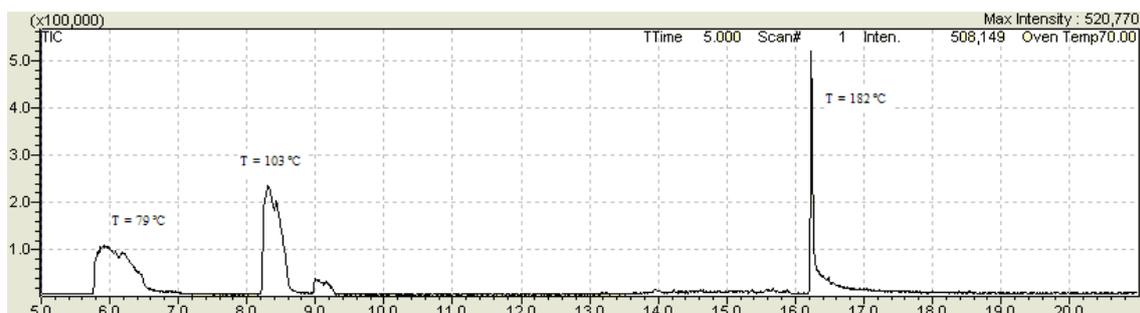


Fig. 9. Cromatograma de iones totales de una mezcla de anilina, o-toluidina y de 2-naftilamina, 10 mg/l en metanol. Programa: 70 °C (5') a 230 °C, 10 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 200 °C. Interfase: 230 °C.

A continuación incluimos los resultados obtenidos del análisis de la triclorotriazina. Si bien es cierto que esta especie no pertenece al grupo de aminas aromáticas según la norma *UNE-EN 14362-1*, sí que aparece en la estructura del colorante *Proción MX-2R*. De ahí que, en las consideraciones previas a la realización del presente trabajo, sí se consideró oportuno someterla a estudio.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Patrón: Triclorotriazina 40 mg/l en metanol.

Programa:

Temperatura del horno: De 70 °C (6 min) a 300 °C, 20 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 300 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de
conversión (MSD).

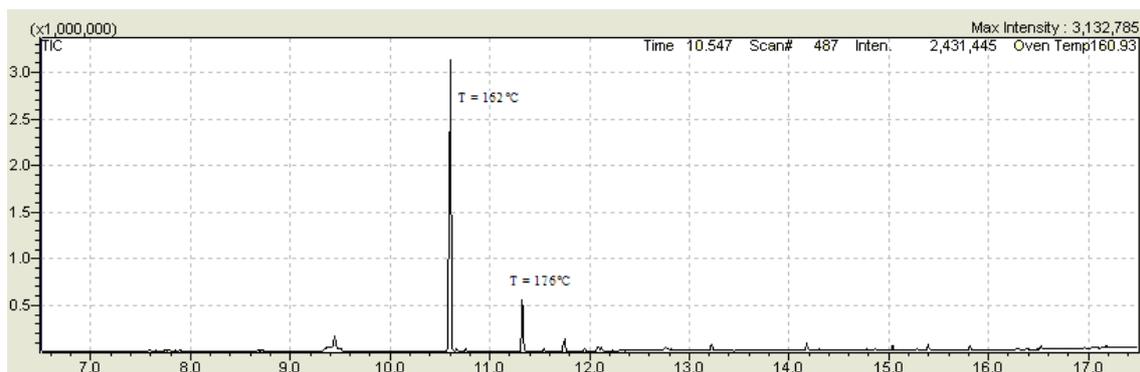


Fig. 10. Cromatograma de iones totales de la triclorotriazina 40 mg/l en metanol. Programa: 70 °C (6') a 300 °C (3'), 20 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 300 °C.

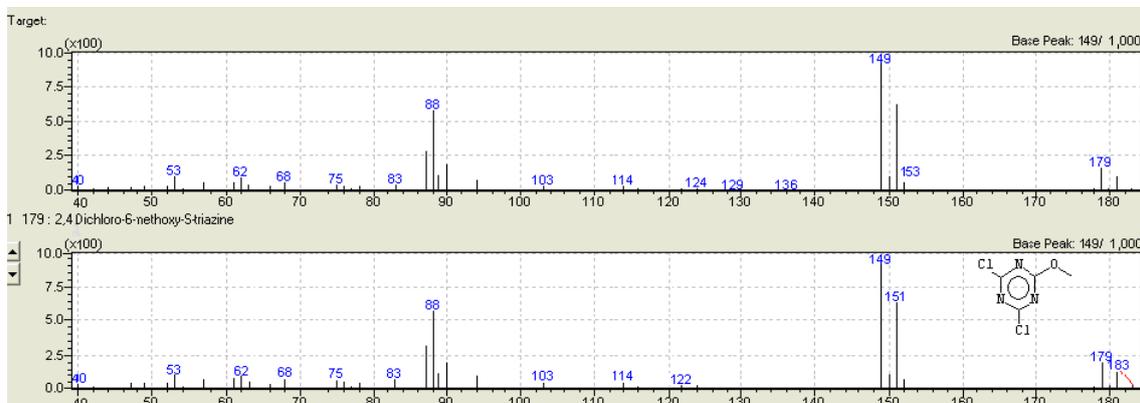


Fig. 11. Espectro de masas de la triclorotriazina 40 mg/l en metanol (foto superior) y espectro de masas según librería (foto inferior). T = 162 °C.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Como se puede observar existe una sustitución de un átomo de cloro por un grupo metóxido proveniente del disolvente en el pico cromatográfico a T = 162 °C.

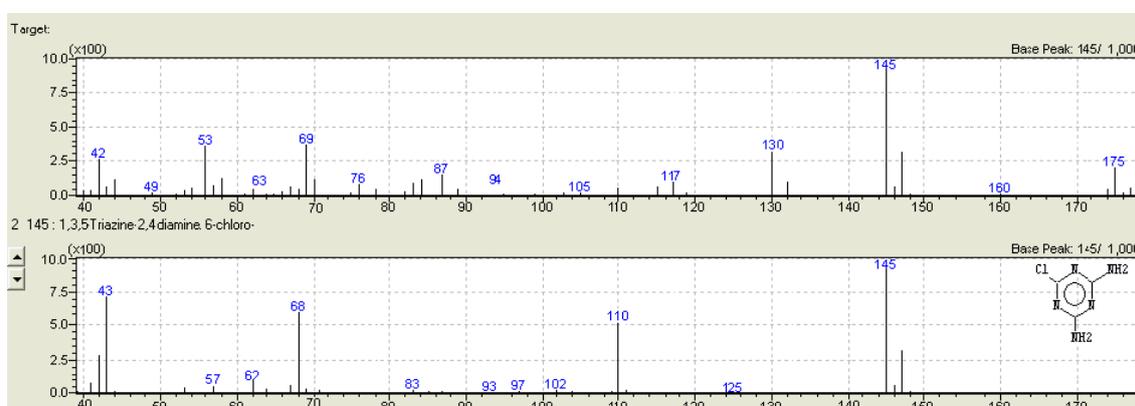


Fig. 12. Espectro de masas de la triclorotriazina 40 mg/l en metanol (foto superior) y espectro de masas según librería (foto inferior). T = 176 °C.

Respecto del pico cromatográfico obtenido a 176 °C, se aprecia como dos átomos de cloro han sido sustituidos por grupos amino. Dada la reactividad de la triclorotriazina se intenta resolver una mezcla de anilina, o-toluidina y triclorotriazina en metanol.

Patrón: Anilina 40 mg/l, o-toluidina 20 mg/l y triclorotriazina 10 mg/l en metanol.

Programa:

Temperatura del horno: De 70 °C (6 min) a 300 °C, 20 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 300 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de conversión (MSD).

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

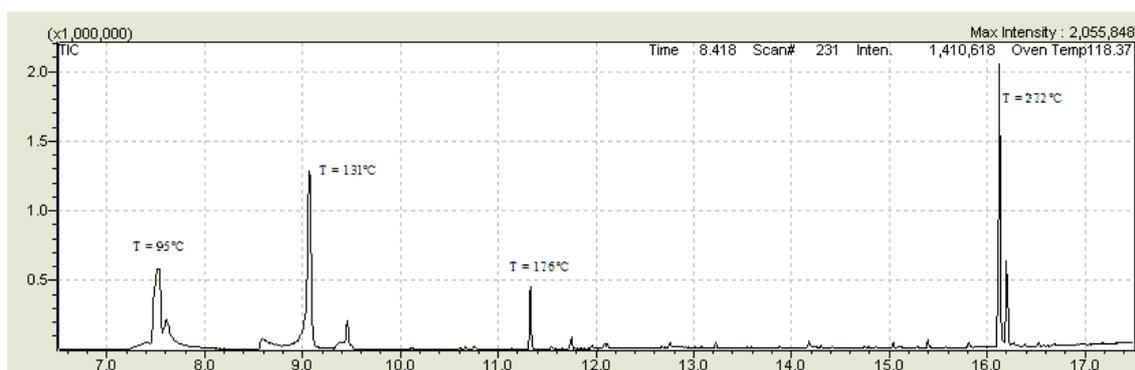


Fig. 13. Cromatograma de iones totales de una mezcla de anilina 40 mg/l, o-toluidina 20 mg/l y triclorotriazina 10 mg/l en metanol. Programa: 70 °C (6') a 300 °C (3'), 20 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 300 °C.

Los dos primeros picos corresponden a la anilina y a la o-toluidina, (los espectros de masas obtenidos son idénticos a los de los patrones de estas especies). Los dos siguientes picos a T = 176 °C y T = 272 °C son los propios de la triclorotriazina y de la triclorotriazina sustituida. Los espectros de masas obtenidos se presentan a continuación:

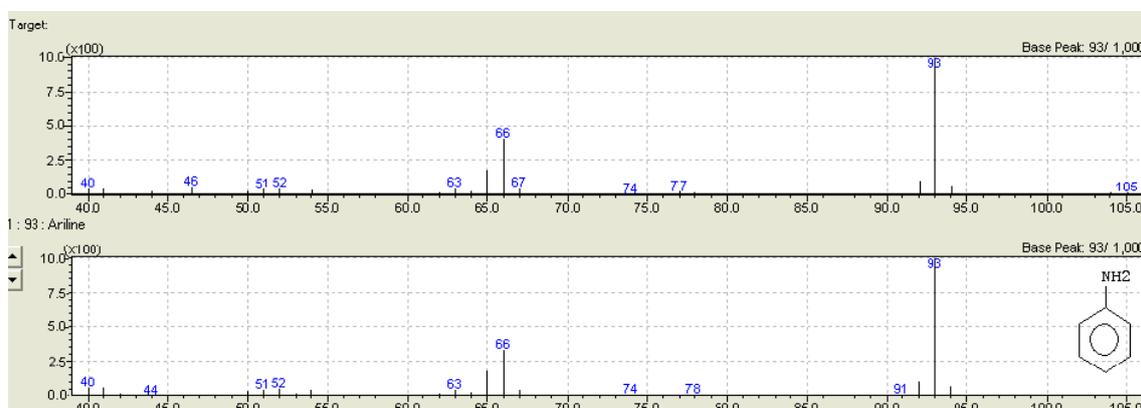


Fig. 14. Espectro de masas del pico correspondiente a la anilina, 40 mg/l en metanol con triclorotriazina 10 mg/l y o-toluidina 20 mg/l, T = 95 °C, (foto superior) y espectro de masas según librería (foto inferior).

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

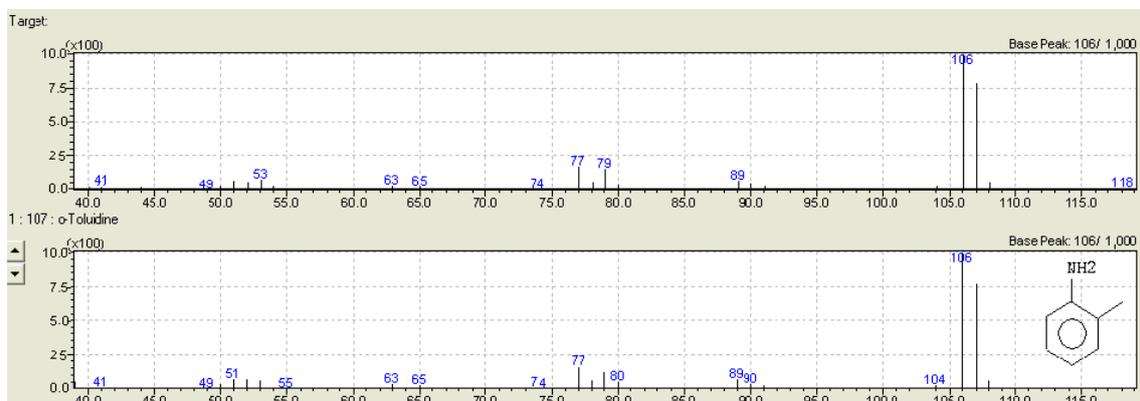


Fig. 15. Espectro de masas del pico correspondiente a la *o*-toluidina, 20 mg/l en metanol con triclorotriazina 10 mg/l y anilina 40 mg/l, T = 131 °C, (foto superior) y espectro de masas según librería (foto inferior).

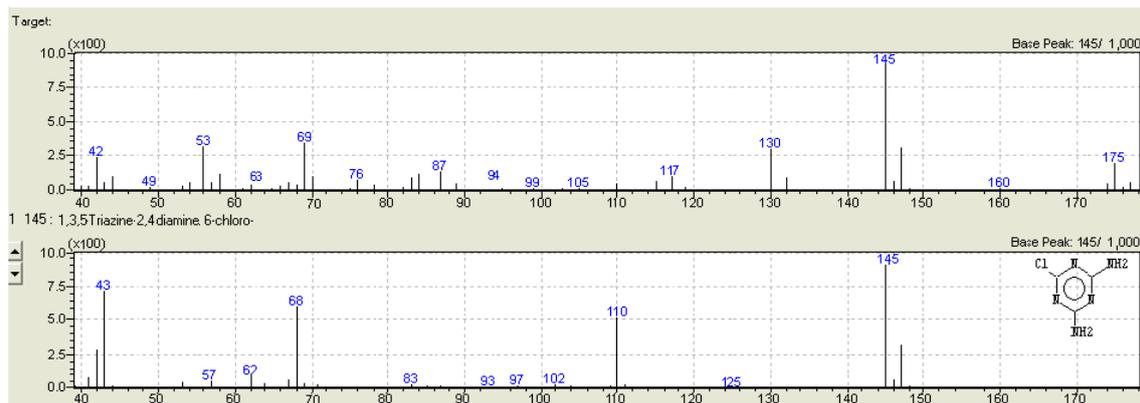


Fig. 16. Espectro de masas del pico correspondiente a la triclorotriazina, 10 mg/l en metanol con anilina 40 mg/l y *o*-toluidina 20 mg/l, T = 176 °C, (foto superior) y espectro de masas según librería (foto inferior).

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

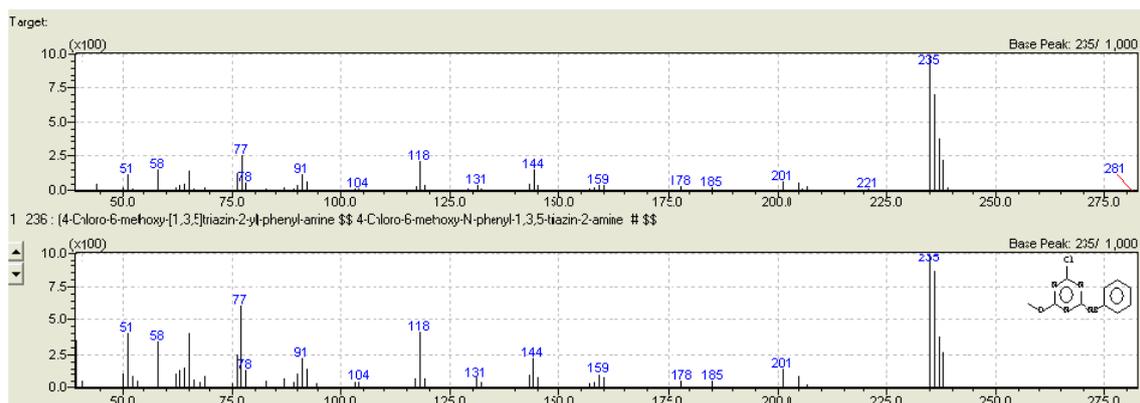


Fig. 17. Espectro de masas del pico correspondiente a la triclorotriazina, 10 mg/l en metanol con anilina 40 mg/l y o-toluidina 20 mg/l, T = 272 °C, (foto superior) y espectro de masas según librería (foto inferior).

En este segundo espectro se observa que la sustitución de átomos de cloro no sólo la produce el disolvente, sino que la anilina también reacciona por sustitución nucleofílica con la triclorotriazina dando lugar al pico T = 272 °C.

4.2. Aplicación de la técnica de extracción en fase sólida (SPE) al análisis de aminas aromáticas

Con este tipo de experimentos nos proponemos verificar la utilidad de la técnica de extracción en fase sólida con *Lichrolut EN* en el análisis de aminas aromáticas. Un patrón obtenido al disolver 10 mg/l de anilina y o-toluidina en agua acidificada a un pH entre $2 < \text{pH} < 3$, (condiciones óptimas extracción *Lichrolut EN*), se hace pasar por la fase sólida siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.3.2.

La disolución alcohólica obtenida se lleva al equipo GC/MS para su análisis obteniéndose el siguiente cromatograma de iones totales.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Patrón: Anilina y o-toluidina, en metanol después de la extracción en fase sólida.

Programa:

Temperatura del horno: De 60 °C (5 min) a 100 °C, 5 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 100 °C.

Interfase: 100 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de
conversión (MSD).

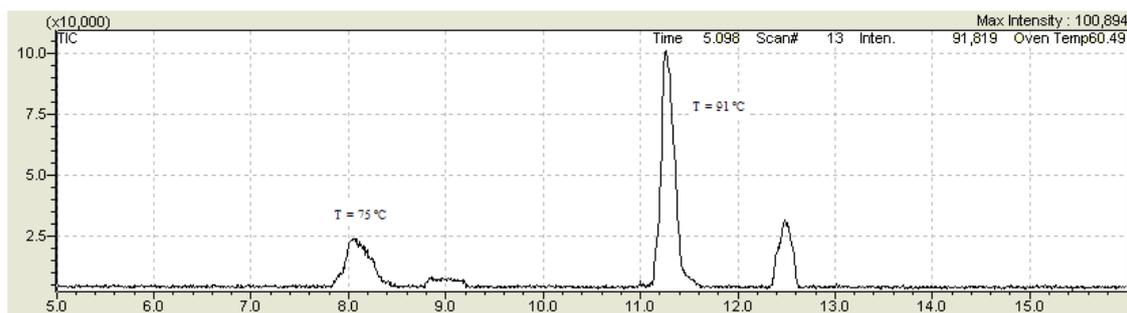


Fig. 18. Cromatograma de iones totales de una mezcla de anilina y o-toluidina en metanol después de SPE. Disolución de partida: Disolución acuosa con 10 mg/l de cada sustancia. Programa: 60 °C (5') a 100 °C, 5 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 100 °C. Interfase: 100 °C.

4.3. Aplicación de la técnica de GC/MS al análisis de compuestos sulfónicos

4.3.1. Patrones en fase orgánica

En esta sección se presentan los resultados obtenidos (cromatogramas de iones totales TICs y espectros de masas) del análisis efectuado sobre disoluciones patrón de las especies 2-naftilamina, 2-naftalenosulfonato de sodio, ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico y ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico tras el procedimiento de derivatización descrito en el apartado 3.3.3. Estas especies se consideran representativas

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

de los posibles intermedios generados durante la degradación del colorante *Proción MX-2R* ya que presentan la estructura aromática del naftaleno con grupos amino y/o sulfónicos. Teniendo en cuenta que el propósito final del presente trabajo, es obtener la máxima información de una muestra procedente de la degradación electroquímica del colorante *Proción MX-2R*, se realiza un estudio exhaustivo de los espectros de masas correspondientes a las especies derivatizadas que se han utilizado como patrones.

4.3.1.a. Patrón: 2-Naftilamina

Disolución a derivatizar: Disolución de 2-naftilamina (0.1 mmol) en DMF.

Patrón: Disolución de 2-naftilamina derivatizada y extraída en hexano (1 ml).

Programa:

Temperatura del horno: De 120 °C (4 min) a 250 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 250 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de conversión (MSD).

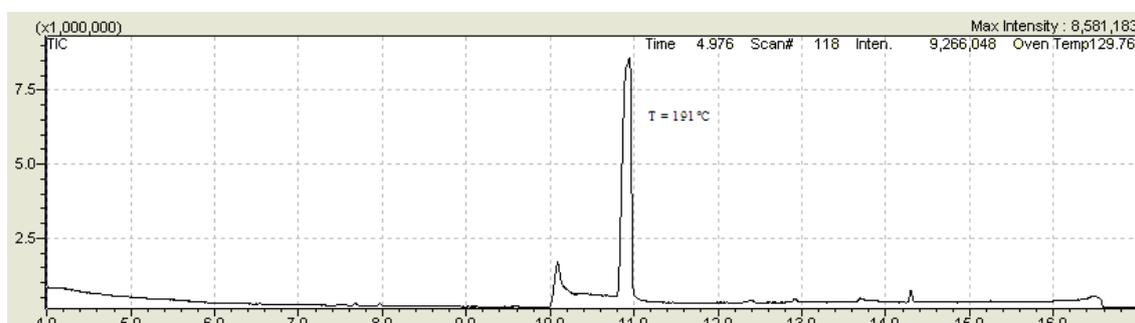


Fig. 19. Cromatograma de iones totales de la 2-naftilamina derivatizada y extraída en hexano (1 ml). Disolución de partida: 2-naftilamina (0.1 mmol) en DMF. Programa: 120 °C (4') a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

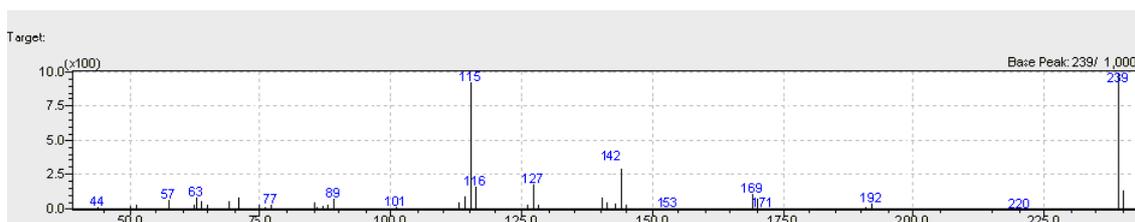
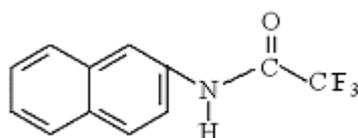


Fig. 20. Espectro de masas de la 2-naftilamina derivatizada y extraída en hexano (1ml). Disolución de partida: 2-naftilamina (0.1 mmol) en DMF. T = 191 °C.

Se observa el pico **m/z 239** correspondiente al ión molecular de la Naft-NHCOCF₃ cuya estructura es la esperada de la reacción de sustitución nucleofílica.

Estructura de la Naft-NHCOCF₃



El siguiente pico que aparece con una intensidad muy baja tiene una **m/z 220**. Este último corresponde al peso del ión molecular de la especie de partida M = 239 menos 19. El peso atómico del flúor es 19, por lo tanto la fórmula molecular de este ion es **C₁₂H₈F₂NO** y resulta de la ruptura del enlace C-F.

Aparecen dos picos a **m/z 169, 171** que corresponderían al (m/z+1) y (m/z-1) del ion m/z = 220 que hubiera perdido los dos átomos de fluor y uno de carbono, **C₁₁H₈NO**, es decir 220-38-12 = 170.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

El pico **m/z 153**, correspondería al $M = 169$ que hubiera perdido el átomo de oxígeno quedando $m/z = 153$. Finalmente el pico **m/z 142** provendría del ion $m/z 153$ que hubiera perdido el átomo de carbono que queda, dando un m/z de 141 que +1 daría 142.

Si observamos el espectro de la 2-naftilamina sin derivatizar (ver figura 21), el pico del ión molecular de la especie de partida, M , tenía un m/z de 143. Tendríamos por lo tanto el M del ión molecular de la 2-naftilamina menos uno.

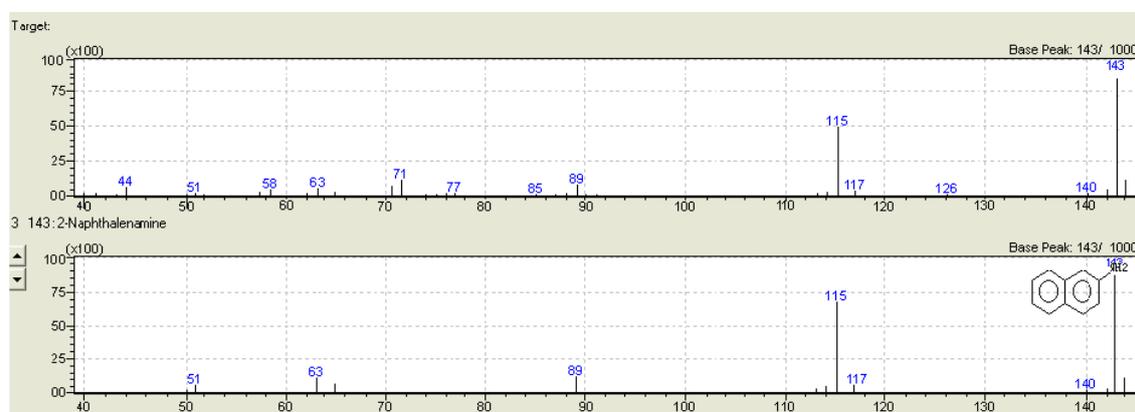


Fig. 21. Espectro de masas de la 2-naftilamina (foto superior) y espectro de masas de la 2-naftilamina según librería (foto inferior). Medio metanol.

También aparecen dos picos de intensidad muy baja **m/z 140** y **126**. El primero corresponde al ion $M-3$. El segundo podría corresponder al pico $m/z-2$ del ion naftaleno $C_{10}H_8$ con $m/z = 128$. Como pico correspondiente a **m/z 115** podríamos proponer, partiendo de la estructura del ion indeno C_9H_8 $m/z = 116$, el pico $m/z-1$.

4.3.1.b. Patrón: 2-Naftalenosulfonato sódico

Disolución a derivatizar: Disolución de 2-naftalenosulfonato de sodio (0.1 mmol) en DMF.

Patrón: Disolución de 2-naftalenosulfonato de sodio derivatizado y extraído en hexano (1 ml).

Programa:

Temperatura del horno: De 120 °C (4 min) a 250 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 250 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de conversión (MSD).

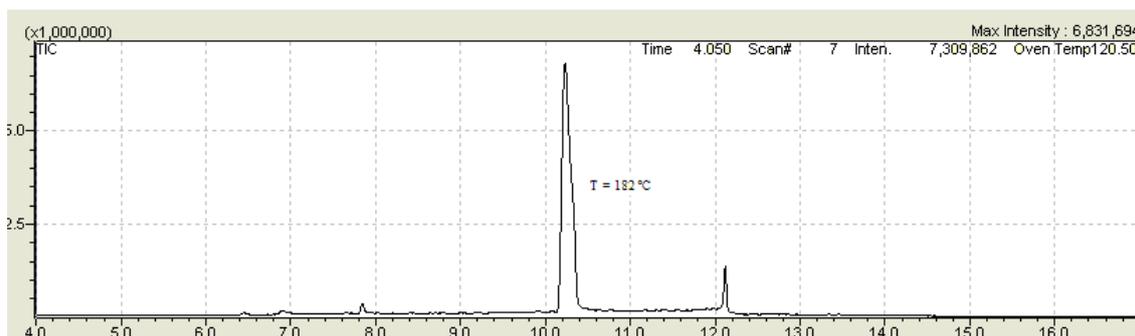


Fig. 22. Cromatograma de iones totales del 2-naftalenosulfonato sódico derivatizado y extraído en hexano (1 ml). Disolución de partida: 2-naftalenosulfonato sódico (0.1 mmol) en DMF. Programa: 120 °C (4') a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1 µl (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

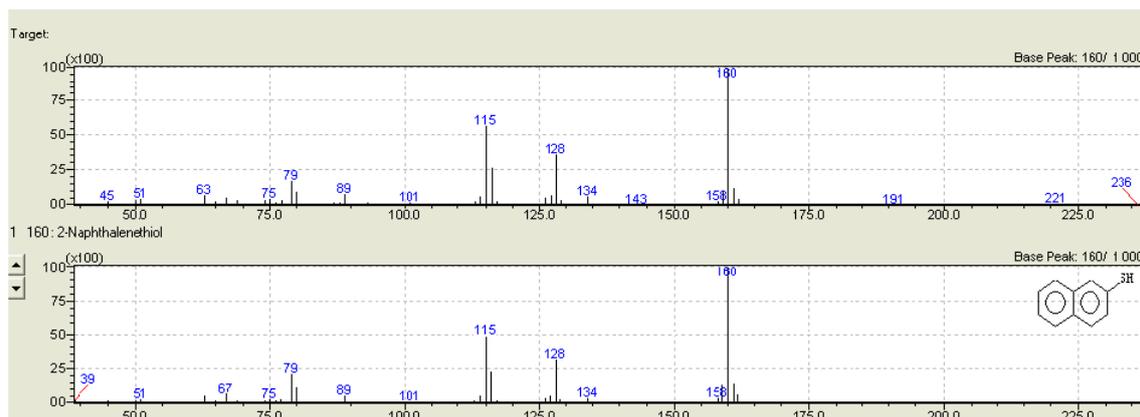
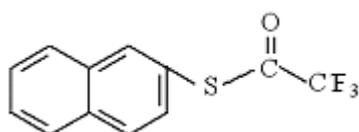


Fig. 23. Espectro de masas del 2-naftalenosulfonato sódico derivatizado y extraído en hexano (1 ml) (foto superior) y espectro de masas del 2-naftalenotiol según librería (foto inferior).

De acuerdo con el mecanismo de reacción del proceso de derivatización esperamos obtener el 2-naftalenotiol como compuesto principal. Es decir, en el espectro de masas debería aparecer el ion molecular de $M = 160$ coincidente con el peso molecular del naftalenotiol, $C_{10}H_8S$. Vemos que el pico de mayor intensidad corresponde al ion buscado m/z 160.

Aunque con muy baja intensidad aparece el pico correspondiente a m/z 236. Esto puede ser debido a que durante la derivatización se forme la especie proveniente de la reacción de sustitución nucleofílica del grupo tiol con el anhídrido trifluoroacético dando lugar a la especie química que se muestra a continuación:



Estructura del Naft- $SCOCF_3$



TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Si este es el ion molecular de partida M, entonces M-19 daría 237. Por lo tanto el ion con **m/z 236** sería el ion anteriormente descrito menos uno.

Posteriormente aparece el pico **m/z 221** que resultaría del m/z 237-16 de la pérdida, posiblemente de un átomo de oxígeno.

El pico **m/z 128** corresponde al ion molecular del naftaleno **C₁₀H₈** m/z = 128, y a partir de aquí, aparecerían m/z de la ruptura del naftaleno.

4.3.1.c. Patrón: Ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico

Disolución a derivatizar: Disolución de ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico (0.1 mmol) en DMF.

Patrón: Disolución de ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico derivatizado extraído en hexano (1 ml).

Programa:

Temperatura del horno: De 120 °C (4 min) a 250 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 250 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de conversión (MSD).

El cromatograma de iones totales (TIC) y el espectro de masas correspondiente se muestran a continuación:

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

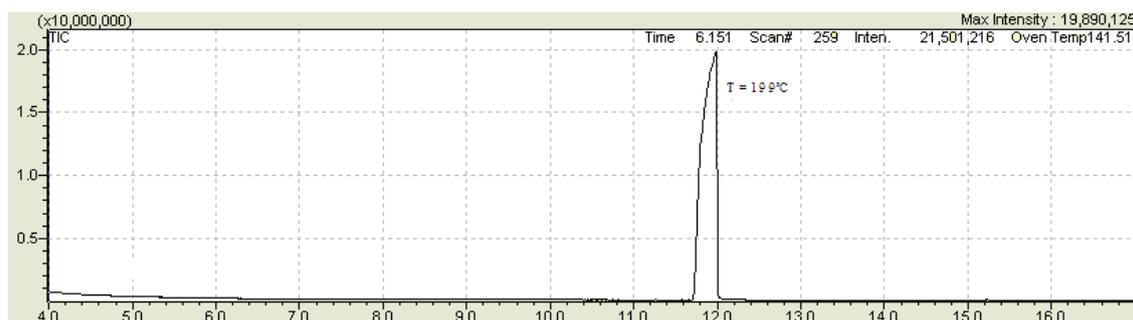


Fig. 24. Cromatograma de iones totales del ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico derivatizado y extraído en hexano (1 ml). Disolución de partida : Ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico (0.1 mmol) en DMF. Programa: 120 °C (4') a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

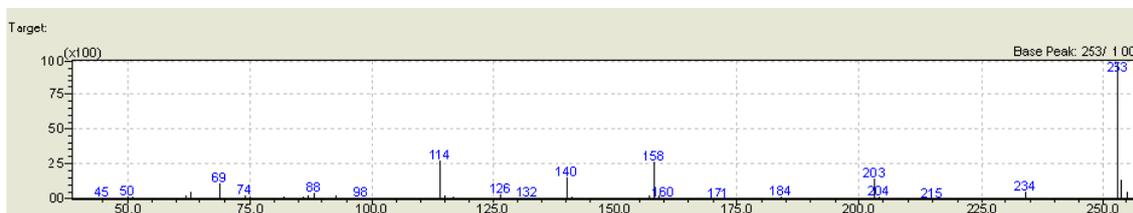
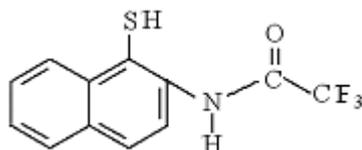


Fig. 25. Espectro de masas del ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico derivatizado y extraído en hexano (1 ml).

El pico correspondiente al ion molecular de la especie de partida presenta un $m/z = 271$ y la estructura viene dada, de acuerdo con las conclusiones establecidas en los puntos precedentes, como:



TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

El ion molecular de la especie de partida no aparece en el espectro. Esto puede ser debido a que la ruptura de la molécula se realiza con mucha facilidad, es decir, es muy inestable. El pico base tenemos un **m/z 253**. Si suponemos la especie m/z+1 y le restamos 19 (átomo de flúor) obtenemos el valor de 253. Esto es coherente con el resultado obtenido para el siguiente pico **m/z 234** que es el m/z 253-19 y para el siguiente **m/z 215** que es m/z 234-19.

Los **m/z 203, 204** provienen de la pérdida del átomo de carbono con respecto a la especie m/z 215.

Los **m/z 160, 158** corresponderían a los iones moleculares del naftalenotiol m/z = 160 y m/z-2H respectivamente.

4.3.1.d. Patrón: Ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico

Disolución a derivatizar: Disolución saturada (0.1 mmol) de ácido 2-amino 1, 5-naftalenodisulfónico en DMF.

Patrón: Disolución de ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico derivatizado y extraído en hexano (1 ml).

Programa:

Temperatura del horno: De 120 °C (4 min) a 250 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 250 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de conversión (MSD).

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

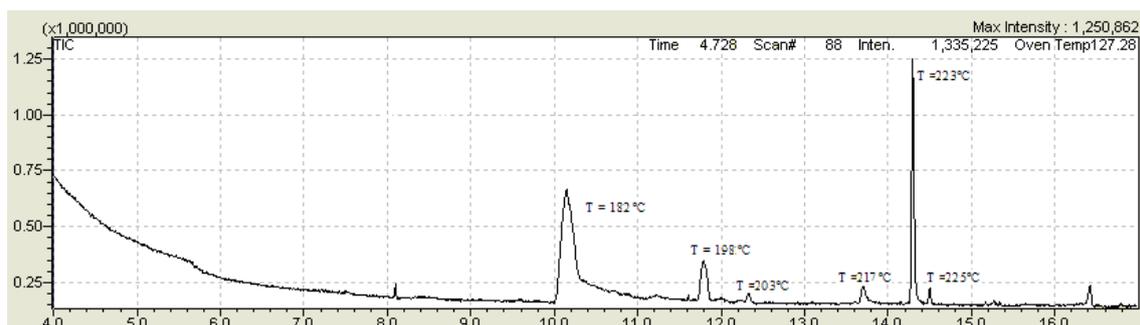


Fig. 26. Cromatograma de iones totales del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico derivatizado y extraído en hexano (1 ml). Disolución de partida: Ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol, sat) en DMF. Programa: 120 °C (4') a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

A la vista de este cromatograma se presentan a continuación los espectros de masas de cada uno de los picos.

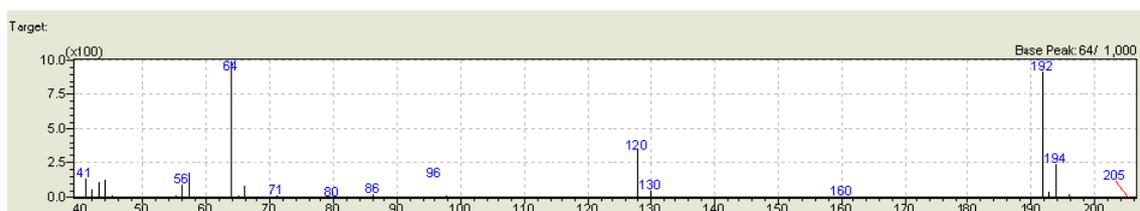


Fig. 27. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol, sat) en DMF derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 182 °C.

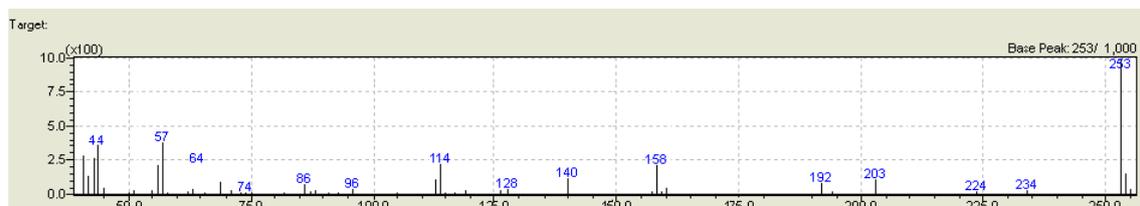


Fig. 28. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol, sat) en DMF derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 198 °C.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

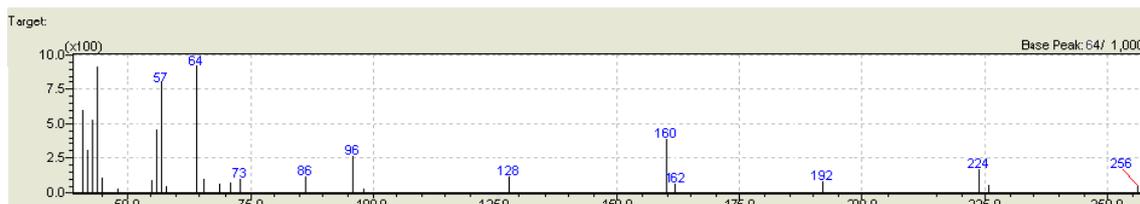


Fig. 29. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol, sat) en DMF derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 217 °C.

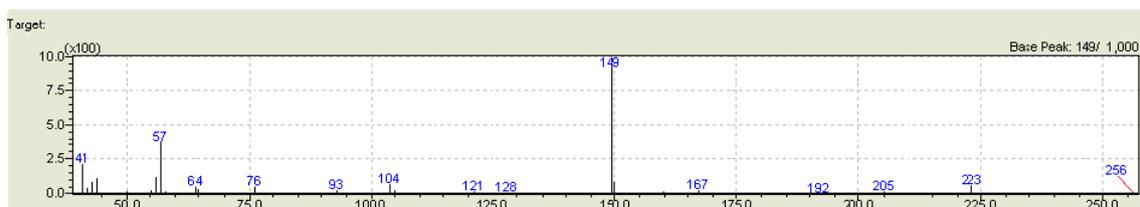


Fig. 30. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol, sat) en DMF derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 223 °C.

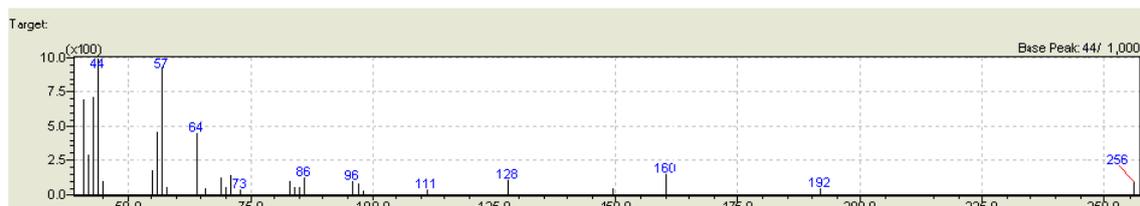


Fig. 31. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol, sat) en DMF derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 225 °C.

Para este compuesto el TIC no es simple, es decir, no aparece solamente el pico característico de la especie a analizar. Esto puede ser debido a dos razones:

1ª.- Que durante el proceso de derivatización se formaran especies intermedias que luego se extraerían en la fase orgánica y que darían señal en el detector.

2ª.- Que el proceso de derivatización condujera, principalmente, a la formación de la especie teórica (con grupo amino derivatizado y dos grupos tioles), pero que al pasar al

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

inyector para su vaporización, ésta se descompusiera dando lugar a un conjunto de sustancias que darían picos diferentes al ser analizadas.

Así por ejemplo, el espectro de masas correspondiente al pico que aparece a una temperatura $T = 198\text{ }^{\circ}\text{C}$.

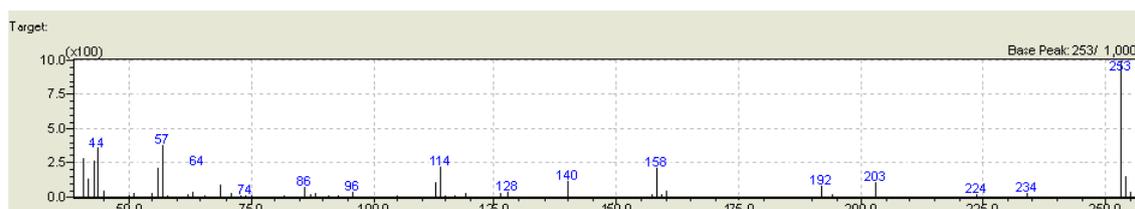


Fig. 32. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol, sat) en DMF derivatizado y extraído en hexano (1 ml). $T = 198\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Muestra una gran coincidencia con el obtenido para el ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico.

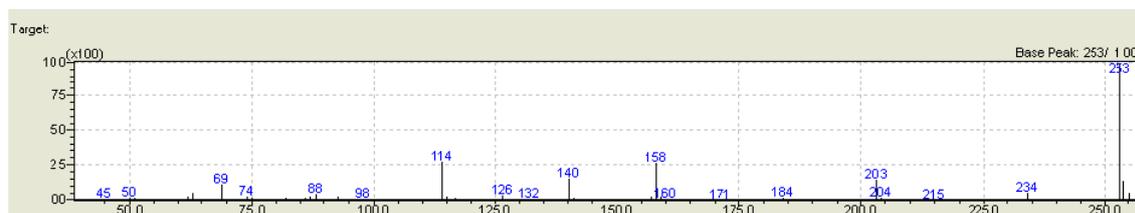


Fig. 33. Espectro de masas del ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico derivatizado y extraído en hexano (1 ml).

Por lo tanto, ya que en el TIC del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico presenta una serie de picos con diferente intensidad, analizamos un patrón con una concentración diez veces menor para observar el pico característico de esta especie.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Disolución a derivatizar: Disolución de ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.01 mmol) en DMF.

Patrón: Disolución de ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico derivatizado y extraído en hexano (1 ml).

Programa:

Temperatura del horno: De 120 °C (4 min) a 250 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 250 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de conversión (MSD).

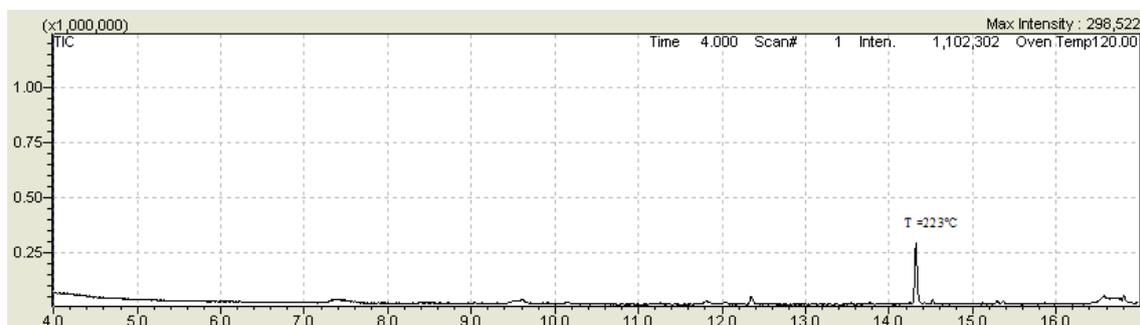


Fig. 34. Cromatograma de iones totales del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico derivatizado y extraído en hexano (1 ml). Disolución de partida: Ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.01 mmol) en DMF. Programa: 120 °C (4') a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

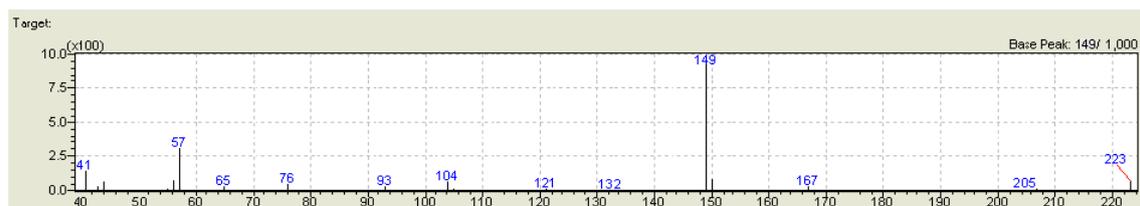
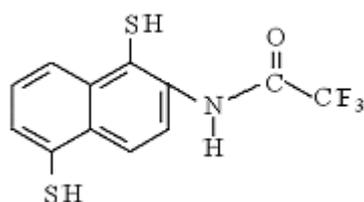


Fig. 35. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.01 mmol) en DMF derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 223 °C.

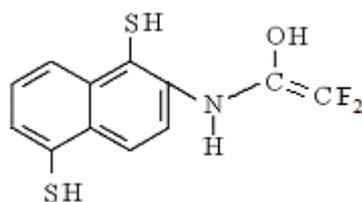
TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

En este espectro falta el pico de **m/z 256**, (ver fig. 30, pag. 41), que sí aparecía en el espectro del patrón de disolución saturada. También aparece el pico siguiente de **m/z 223**.

El ion molecular de la molécula derivatizada teórica debería tener una **m/z 303** correspondiente a la estructura siguiente:



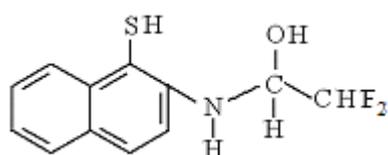
Si la estructura anterior perdiera un átomo de flúor podríamos tener una especie iónica del tipo:



que evolucionaría tras la pérdida de un grupo tiol a una estructura iónica como la que se muestra a continuación:

TRABAJO FIN DE MASTER

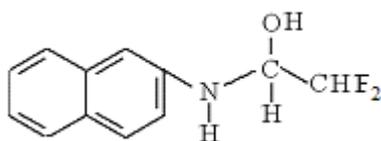
Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas al análisis de muestras procedentes de la degradación electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.



C₁₂H₁₁F₂NOS, m/z = 255

El compuesto iónico con **m/z 256** sería la especie anterior con m/z +1.

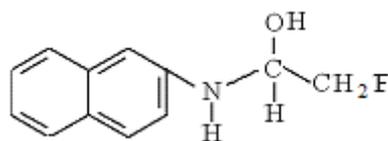
Si la molécula anterior perdiera el grupo tiol quedaría:



C₁₂H₁₁F₂NO, m/z = 223

con una **m/z de 223**.

El pico correspondiente a **m/z = 205** podría corresponder a la especie anterior sin el átomo de flúor (19), dando lugar a la especie intermedia siguiente con m/z = 205.

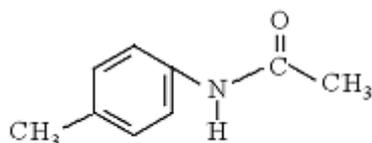


C₁₂H₁₂FNO, m/z = 205

El pico **m/z = 167** resultaría de la ganancia de un átomo de flúor por parte de la especie m/z = 149.

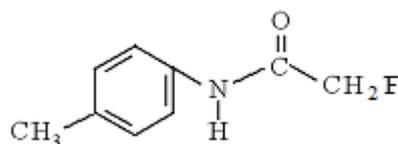
TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

La estructura con $m/z = 149$ podría corresponder a:



C₉H₁₁NO, $m/z = 149$

Si añadimos un átomo de flúor tendríamos una estructura similar a la de $m/z = 205$ que hubiera perdido parte del anillo aromático:



C₉H₁₀FNO, $m/z = 167$

A la vista de estos resultados concluimos que para el ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico el pico característico en el TIC aparece a 198-200 °C, (fig. 24, pag. 38) y que para el ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico, también aparece el pico a 198 °C pero de intensidad mucho menor que la del pico característico para esta especie a 223 °C. También las contribuciones principales m/z son diferentes para ambos compuestos. Para el disulfónico tenemos las m/z 149 y 223; para el monosulfónico tenemos un m/z de 253.

4.3.2. Patrones en fase acuosa

Puesto que las muestras procedentes de la degradación del colorante están en fase acuosa, vamos a aplicar la técnica de extracción en fase sólida a disoluciones patrón de ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico y ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico en medio acuoso.

4.3.2.a. Patrón: Ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico

Disolución de partida: Disolución de ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico (0.1 mmol) en agua.

Disolución a derivatizar: Disolución del ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico en DMF extraído previamente en fase sólida.

Patrón: Disolución de ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico derivatizado y extraído en hexano (1 ml).

Programa:

Temperatura del horno: De 120 °C (4 min) a 250 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 250 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de conversión (MSD).

El cromatograma de iones totales (TIC) y el espectro de masas correspondiente se muestran a continuación:

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

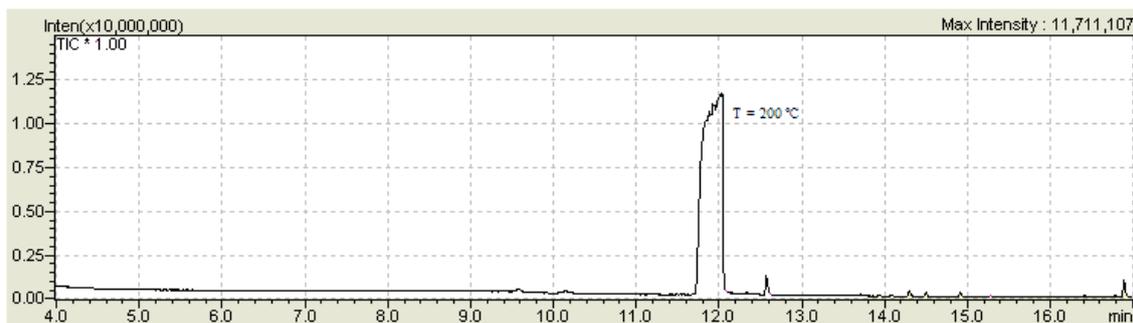


Fig. 36. Cromatograma de iones totales del ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico (0.1 mmol), extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml). Disolución de partida: Ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico (0.1 mmol) acuosa. Programa: 120 °C (4') a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1 µl (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

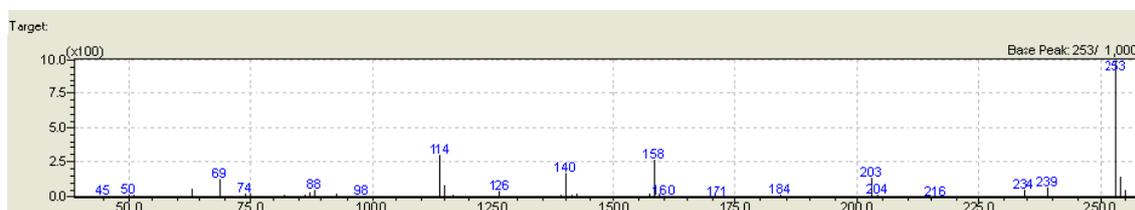


Fig. 37. Espectro de masas del ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico (0.1 mmol), extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml).

Este espectro muestra una gran similitud con el obtenido para el patrón del ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico en DMF (ver pag. 38, fig. 25).

4.3.2.b. Patrón: Ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico

Disolución de partida: Disolución de ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol) en agua.

Disolución a derivatizar: Disolución del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico en DMF extraído previamente en fase sólida.

Patrón: Disolución de ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico derivatizado y extraído en hexano (1 ml).

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Programa:

Temperatura del horno: De 120 °C (4 min) a 250 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 250 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de
conversión (MSD).

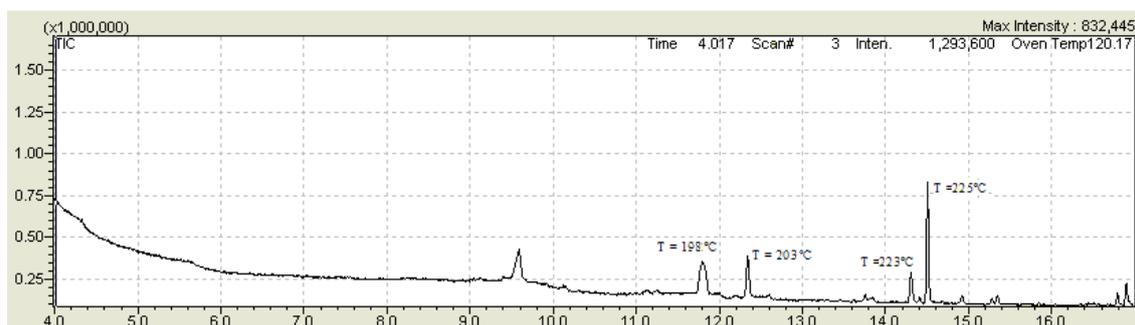


Fig. 38. Cromatograma de iones totales del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico, extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml). Disolución de partida: Ácido 2-amino 1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol) acuosa. Programa: 120 °C (4') a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

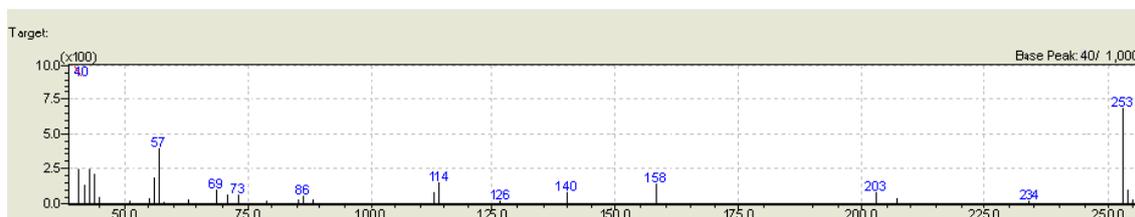


Fig. 39. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol), extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 198 °C.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

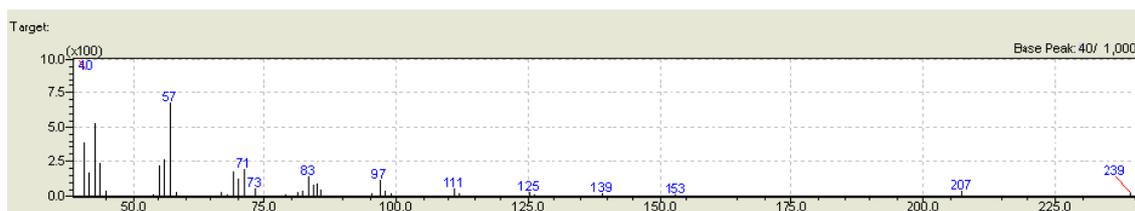


Fig. 40. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol), extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 203 °C.

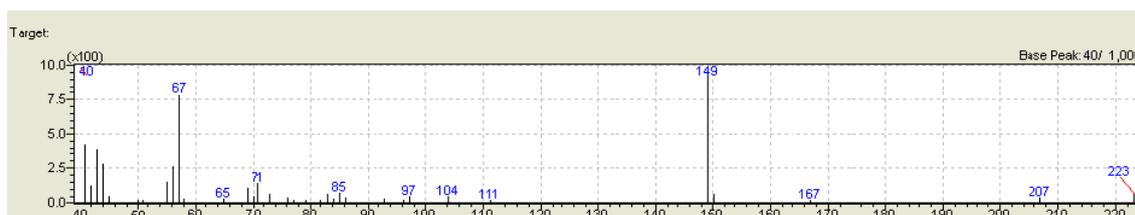


Fig. 41. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol), extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 223 °C.

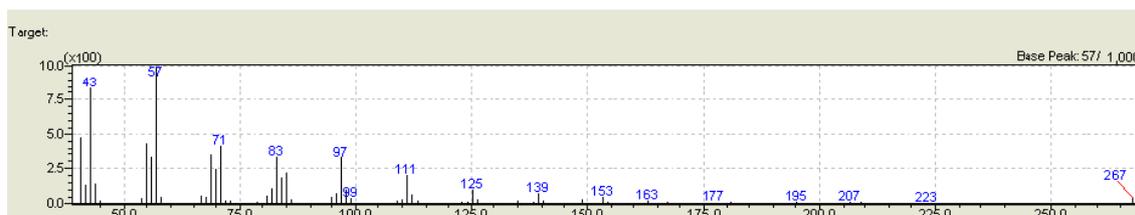


Fig. 42. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol), extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 225 °C.

Observados los resultados obtenidos, a la hora de confirmar la presencia de ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico en las muestras problemas, será necesaria la identificación de los picos T = 223 °C y T = 225 °C en los cromatogramas que se obtengan.

4.4. Análisis de muestras procedentes de la degradación del colorante por oxidación/reducción simultánea.

En este apartado, se presentan el cromatograma de iones totales y el espectro de masas de dos muestras reales tomadas, una en el momento de la decoloración del colorante, y otra al final de la electrólisis. Dichas muestras proceden de la electrólisis a densidad de corriente constante ($j = 125 \text{ mA/cm}^2$) de una disolución de colorante *Proción MX-2R* de concentración 10^{-3} M en sulfato sódico 0.1 M . La electrólisis se lleva a cabo en una célula filtro prensa sin separación de compartimentos, realizándose la oxidación y la reducción simultáneamente. El ánodo es una malla de titanio, $A = 49 \text{ cm}^2$, recubierta con óxido de estaño dopado con antimonio y platino, y el cátodo es una superficie de acero inoxidable. Para el seguimiento del proceso de decoloración se aplica la técnica de cromatografía líquida de alta resolución con detector ultravioleta visible (HPLC-UV-Visible). El punto en el que se recoge la muestra intermedia, es aquel en el que se observa una disminución del área del pico correspondiente al grupo azo ($\lambda = 486 \text{ nm}$) en un 99 %. La electrólisis lleva en este momento $3\text{h } 17\text{min}$ y la carga pasada es $44.5 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{l}^{-1}$. La muestra final se recoge después de pasar $240 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{l}^{-1}$ y transcurridas 14.5 horas.

4.4.1. Análisis de la muestra intermedia y final

Disolución de partida: Muestra intermedia tomada en el momento de la decoloración de la disolución de colorante *Proción MX-2R*, 10^{-3} M , en sulfato sódico 0.1 M . sometida a un proceso de oxidación-reducción simultánea.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida.

Patrón: Disolución con el derivatizado extraído en hexano (1 ml).

Programa:

Temperatura del horno: De 120 °C (4 min) a 250 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 250 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de conversión (MSD).

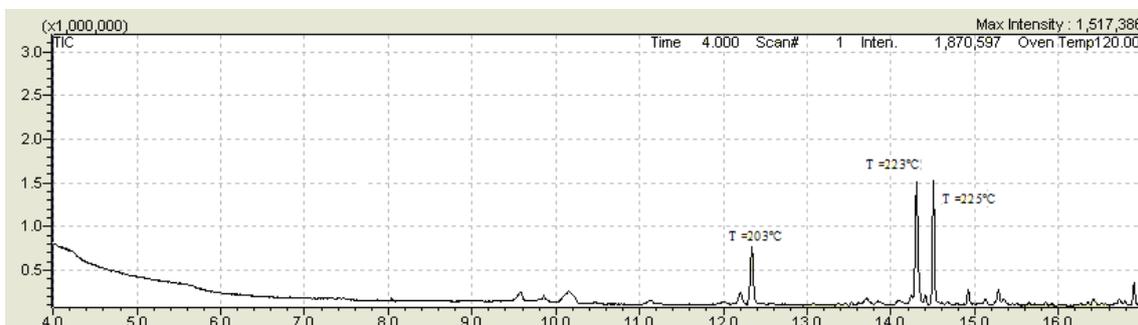


Fig. 43. Cromatograma de iones totales de la muestra intermedia tomada durante la degradación oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. Disolución de partida: Colorante *Proción MX-2R* (10^{-3} M), 0.1 M sulfato sódico. Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida. Programa: 120 °C (4') a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

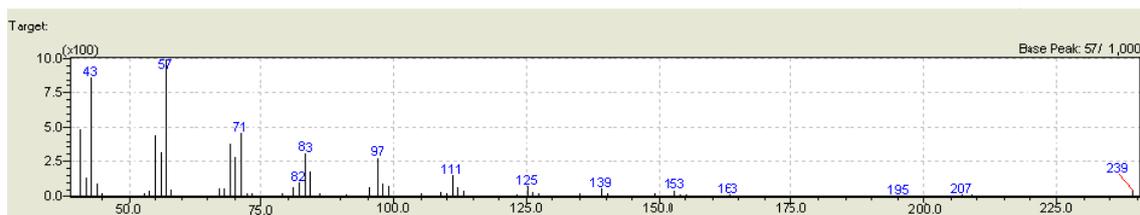


Fig. 44. Espectro de masas de la muestra intermedia tomada durante la degradación, oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. T = 203 °C.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

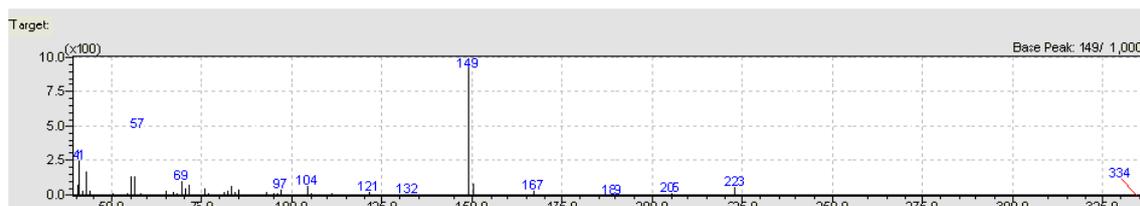


Fig. 45. Espectro de masas de la muestra intermedia tomada durante la degradación, oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. T = 223 °C.

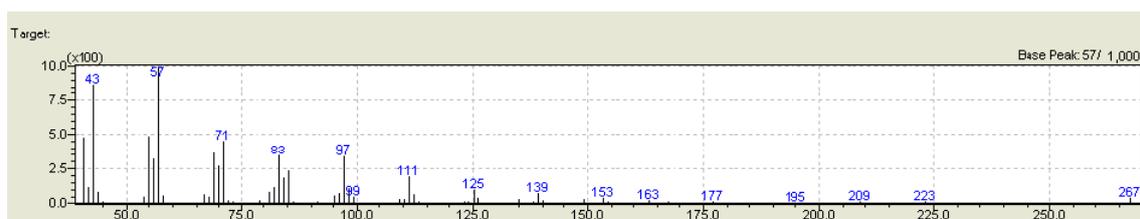


Fig. 46. Espectro de masas de la muestra intermedia tomada durante la degradación, oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. T = 225 °C.

Disolución de partida: Muestra tomada al **final** de la electrólisis (tras 14.5 horas) de oxidación-reducción simultánea de una disolución de colorante *Proción MX-2R*, 10^{-3} M, en sulfato sódico 0.1 M.

Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida.

Patrón: Disolución con el derivatizado extraído en hexano (1 ml).

Programa:

Temperatura del horno: De 120 °C (4 min) a 250 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 250 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de conversión (MSD).

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

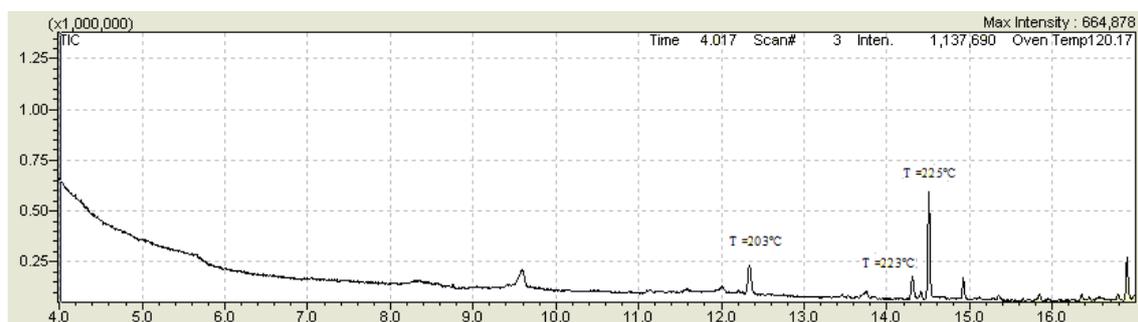


Fig. 47. Cromatograma de iones totales de una muestra tomada al final de la degradación ($t = 14.5$ h), oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. Disolución de partida: Colorante *Proción MX-2R* (10^{-3} M), 0.1 M sulfato sódico. Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida. Programa: 120 °C ($4'$) a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1μ l (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

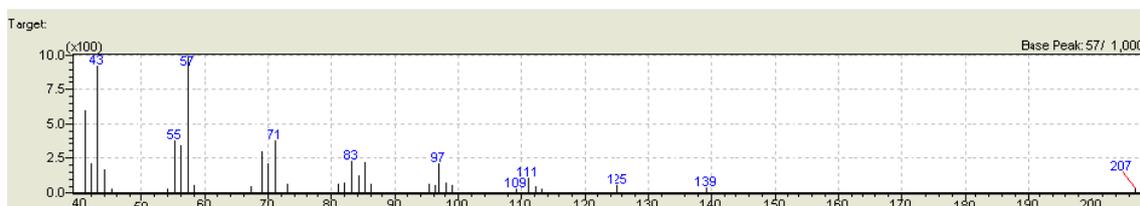


Fig. 48. Espectro de la muestra tomada al final del proceso ($t = 14.5$ h), oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. $T = 203$ °C.

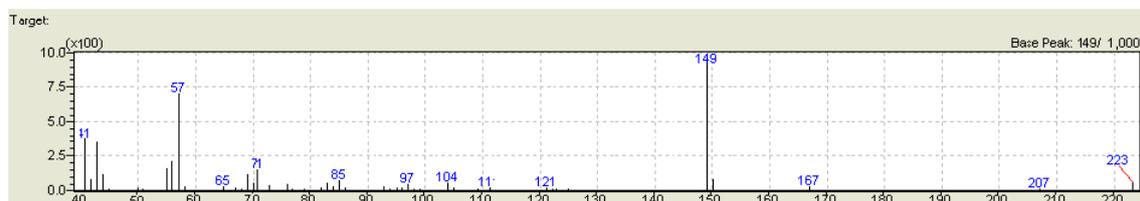


Fig. 49. Espectro de la muestra tomada al final del proceso ($t = 14.5$ h), oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. $T = 223$ °C.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

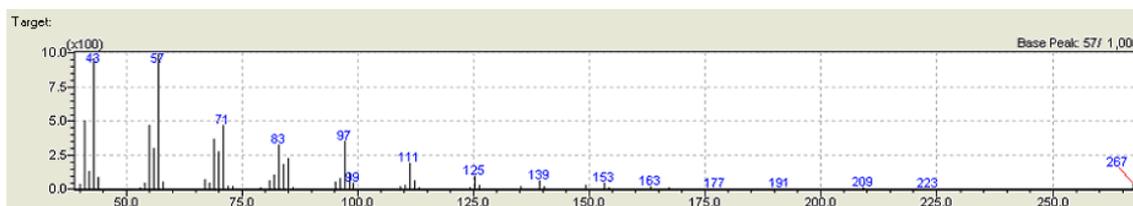


Fig. 50. Espectro de la muestra tomada al final del proceso ($t = 14.5$ h), oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. $T = 225$ °C.

La observación del cromatograma de iones totales (TIC) de **la muestra intermedia** procedente de la electrólisis del colorante, nos permite confirmar la presencia del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico en dicha muestra. Si comparamos los diferentes cromatogramas observamos una gran similitud pudiendo identificar claramente los picos a $T = 203$ °C, $T = 223$ °C y $T = 225$ °C.

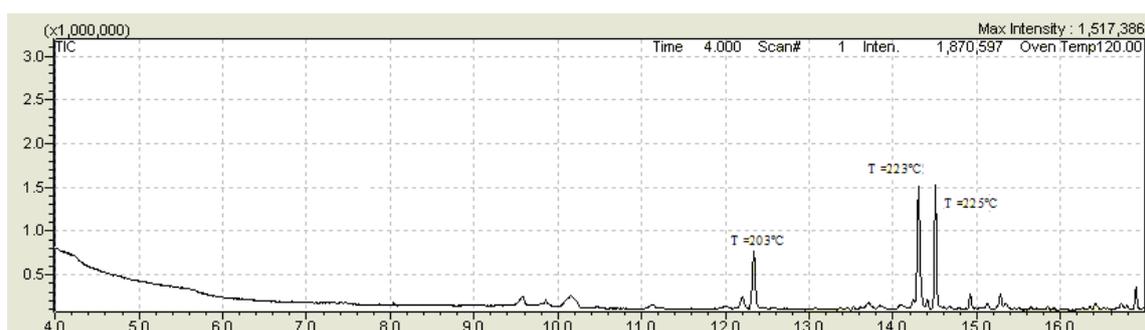


Fig. 51. Cromatograma de iones totales de la muestra intermedia tomada durante la degradación, oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. Disolución de partida: Colorante *Proción MX-2R* (10^{-3} M), 0.1 M sulfato sódico. Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida. Programa: 120 °C ($4'$) a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: $1\mu\text{l}$ (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

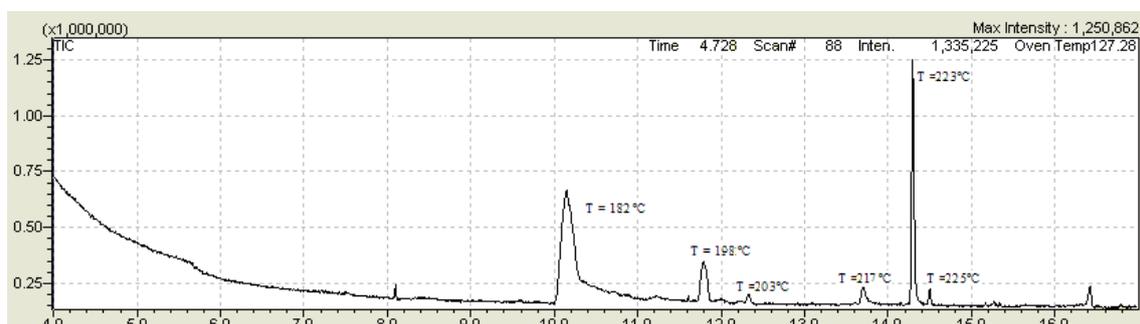


Fig. 52. Cromatograma de iones totales del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico derivatizado y extraído en hexano (1 ml). Disolución de partida: Ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol, sat) en DMF. Programa: 120 °C (4') a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

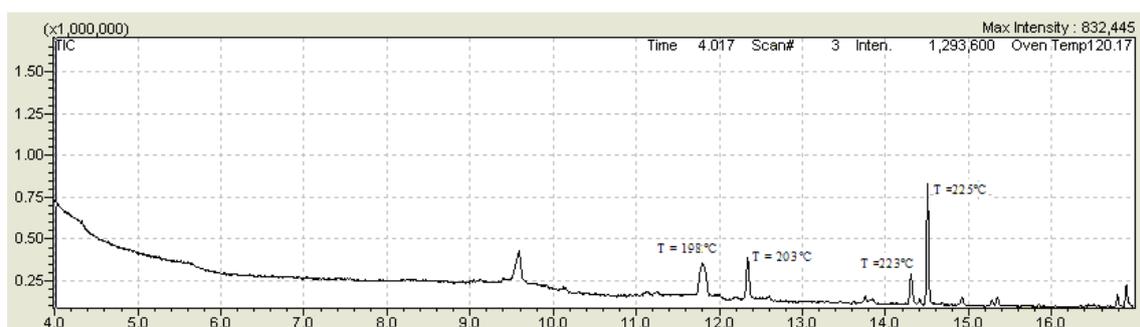


Fig. 53. Cromatograma de iones totales del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico, extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml). Disolución de partida: Ácido 2-amino 1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol) acuosa. Programa: 120 °C (4') a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

Los espectros de masas para los dos picos característicos a $T = 223$ °C y $T = 225$ °C se muestran a continuación y se comparan con los de los patrones:

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

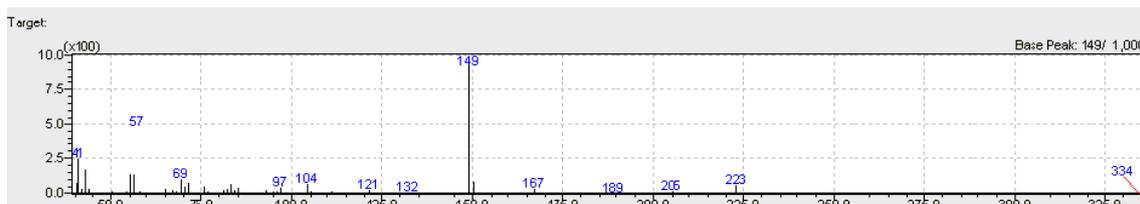


Fig. 54. Espectro de masas de la muestra intermedia tomada durante la degradación, oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. T = 223 °C.

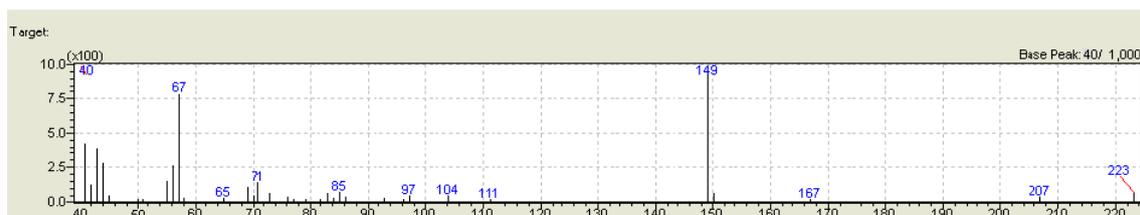


Fig. 55. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol), extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 223 °C.

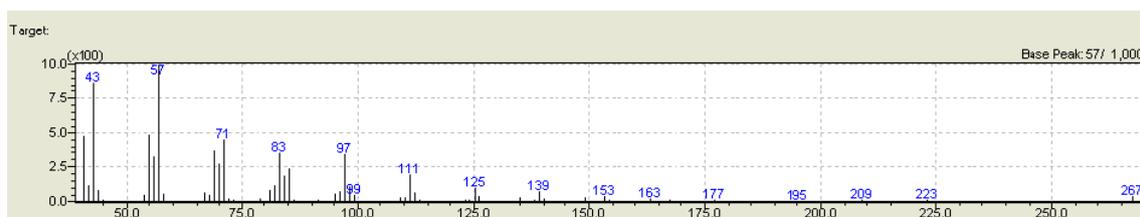


Fig. 56. Espectro de masas de la muestra intermedia tomada durante la degradación, oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. T = 225 °C.

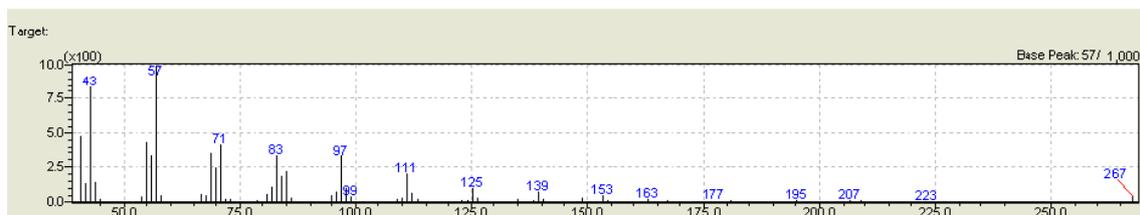


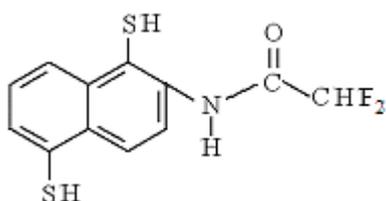
Fig. 57. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol), extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 225 °C.

TRABAJO FIN DE MASTER

Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas al análisis de muestras procedentes de la degradación electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

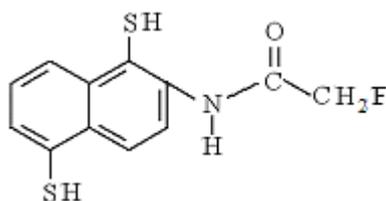
Las especies con **m/z 267** y **m/z 223** podrían corresponder a las estructuras iónicas siguientes:

Si $m/z = 285$



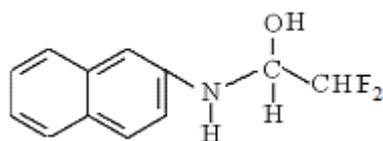
C₁₂H₉F₂NOS₂, m/z = 285

perdiera un átomo de flúor quedaría una especie con $m/z = 266$. La especie **m/z 267** sería la anterior +1.

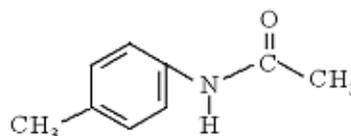


C₁₂H₁₀FNOS₂, m/z = 267

Las estructuras propuestas para **m/z 223** y **m/z 149** ya se describieron anteriormente como:



C₁₂H₁₁F₂NO, m/z = 223



C₉H₁₁NO, m/z = 149

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

De los análisis efectuados a **la muestra final** (14.5 horas de electrólisis), deducimos que el ácido aminodisulfónico sigue estando presente en la muestra, aunque viendo la altura de los picos $T = 223\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$, su concentración se ha reducido considerablemente. De forma semicuantitativa se aprecia una reducción de más de la mitad respecto al pico cromatográfico a 225.

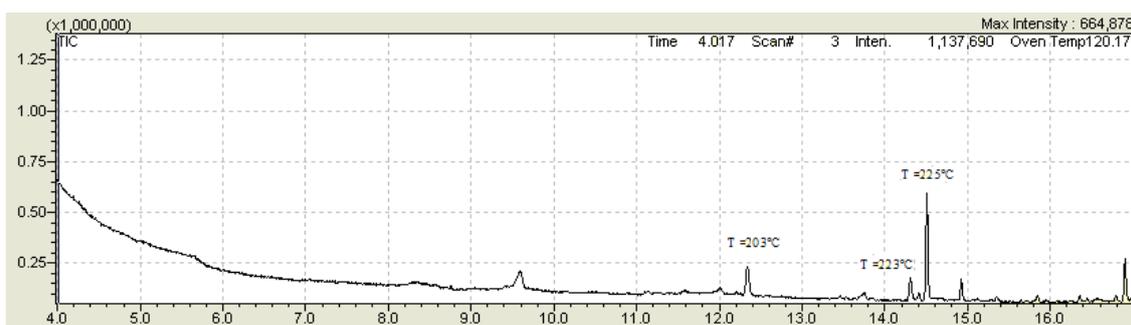


Fig. 58. Cromatograma de iones totales de una muestra tomada al final de la degradación ($t = 14.5\text{ h}$), oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. Disolución de partida: Colorante *Proción MX-2R* (10^{-3} M), 0.1 M sulfato sódico. Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida. Programa: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($4'$) a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Inyección: $1\mu\text{l}$ (splitless), $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Interfase: $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

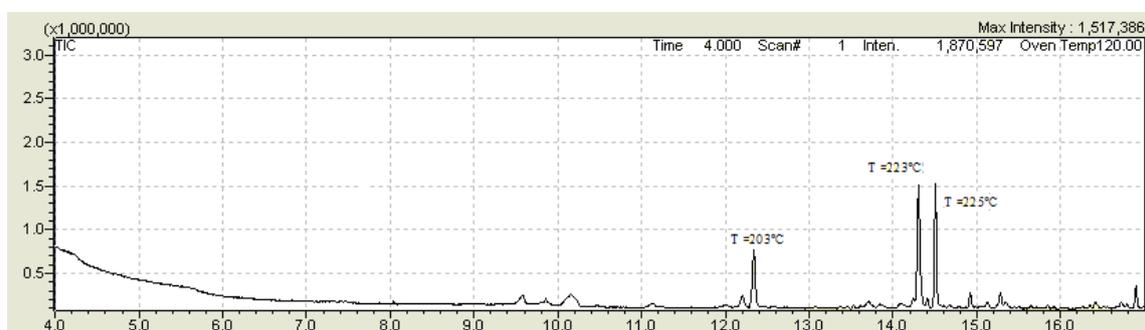


Fig. 59. Cromatograma de iones totales de la muestra intermedia tomada durante la degradación, oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. Disolución de partida: Colorante *Proción MX-2R* (10^{-3} M), 0.1 M sulfato sódico. Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de p partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida. Programa: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($4'$) a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Inyección: $1\mu\text{l}$ (splitless), $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Interfase: $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

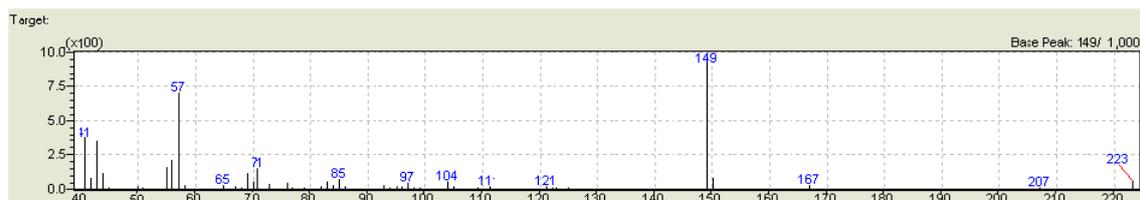


Fig. 60. Espectro de una muestra tomada al final del proceso (t = 14.5 h), oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. T = 223 °C.

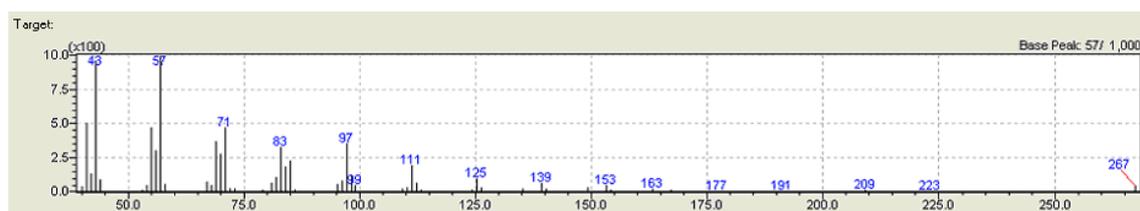
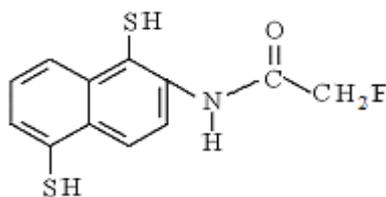
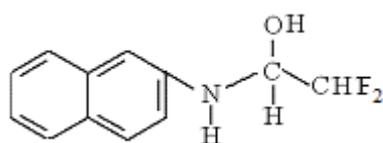


Fig. 61. Espectro de una muestra tomada al final del proceso (t = 14.5 h), oxidación/reducción simultánea, del colorante *Proción MX-2R*. T = 225 °C.

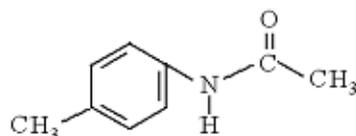
Por otro lado observando los espectros de masas obtenidos para la muestra final, podemos identificar las especies m/z 149, m/z 223, y m/z 267 ya descritas para la muestra intermedia:



$C_{12}H_{10}FNOS_2$, m/z = 267



$C_{12}H_{11}F_2NO$, m/z = 223



$C_9H_{11}NO$, m/z = 149

4.5. Análisis de muestras procedentes de la degradación del colorante por oxidación.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos del análisis de las muestras intermedia y final tomadas durante el proceso electrolítico de oxidación del colorante *Proción MX-2R*. La electrólisis se realiza a una densidad de corriente constante (125 mA/cm^2) a disolución de colorante *Proción MX-2R* de concentración 10^{-3} M en sulfato sódico 0.1 M . La electrólisis se lleva a cabo, en este caso, en una célula filtro prensa con separación de compartimentos catódico y anódico. Dicha separación se realiza por medio de una membrana catiónica *Nafion-117* de *Dupont*. El ánodo es una malla de titanio, $A = 49 \text{ cm}^2$, recubierta con óxido de estaño dopado con antimonio y platino, y el cátodo es una superficie de acero inoxidable. La muestra intermedia se recoge tras 3.5 horas de electrólisis y una carga pasada de $47.4 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{l}^{-1}$. La muestra final se toma cuando se llevan 14.5 horas de electrólisis y se ha pasado una carga de $240 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{l}^{-1}$.

4.5.1. Análisis de la muestra intermedia y final

Disolución de partida: Muestra intermedia tomada en el momento de la decoloración de la disolución de colorante *Proción MX-2R*, 10^{-3} M , en sulfato sódico 0.1 M . sometida a un proceso de oxidación.

Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida.

Patrón: Disolución con el derivatizado extraído en hexano (1 ml).

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Programa:

Temperatura del horno: De 140 °C (4 min) a 275 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 µl (splitless), 250 °C.

Interfase: 275 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de
conversión (MSD).

El cromatograma de iones totales obtenido se compara con el TIC del patrón del ácido
2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico en fase acuosa.



Fig. 62. Cromatograma de iones totales de la muestra intermedia tomada durante la oxidación del colorante *Proción MX-2R*. Disolución de partida: Colorante *Proción MX-2R* (10^{-3} M), 0.1 M sulfato sódico. Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida. Programa: 140 °C (4') a 275 °C, 10 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 275 °C.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

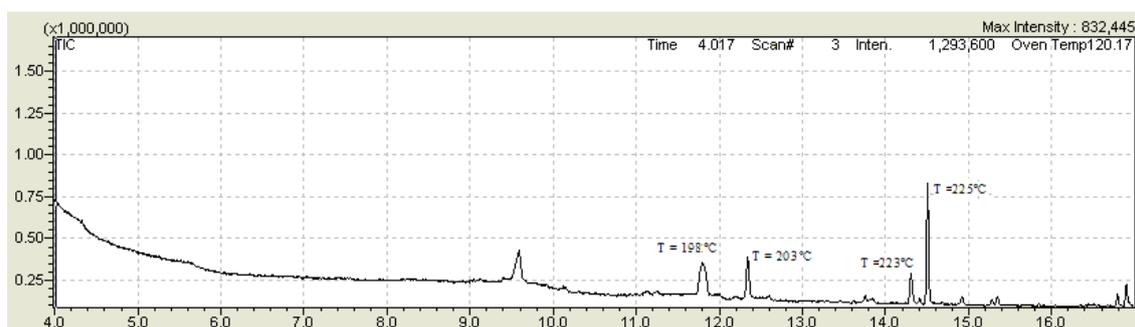


Fig. 63. Cromatograma de iones totales del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico, extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml). Disolución de partida: Ácido 2-amino-1, 5-naftalenosulfónico (0.1 mmol) acuosa. Programa: 120 °C (4') a 250 °C, 10 °C/min. Inyección: 1µl (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C.

Los espectros de masas para los cuatro picos característicos se muestran a continuación:

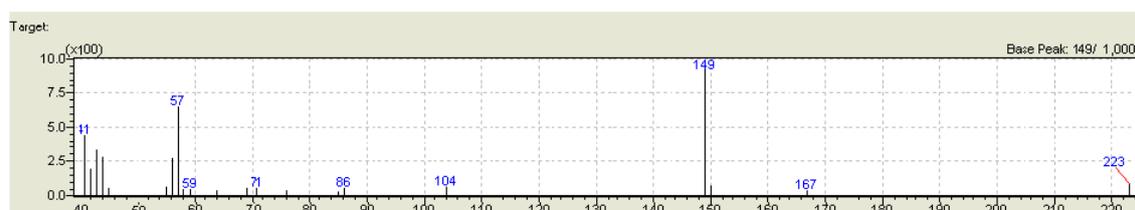


Fig. 64. Espectro de masas de la muestra intermedia tomada durante la oxidación del colorante *Proción MX-2R*. T = 223 °C.

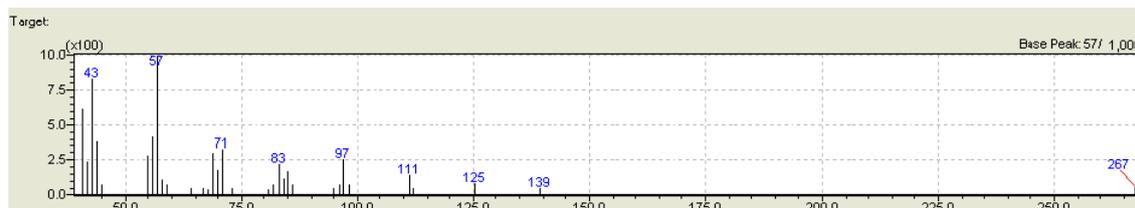


Fig. 65. Espectro de masas de la muestra intermedia tomada durante la oxidación del colorante *Proción MX-2R*. T = 225 °C.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

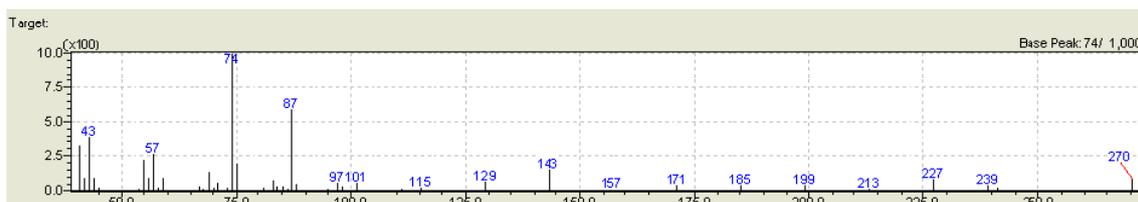


Fig. 66. Espectro de masas de la muestra intermedia tomada durante la oxidación del colorante *Proción MX-2R*. T = 229 °C.

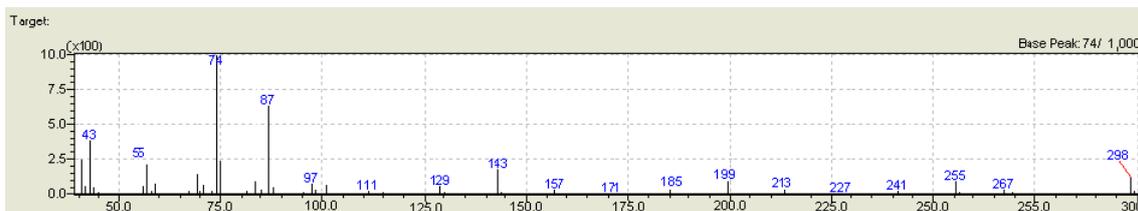


Fig. 67. Espectro de masas de la muestra intermedia tomada durante la oxidación del colorante *Proción MX-2R*. T = 249 °C.

Los espectros de masas para los picos a T = 223 °C y T = 225°C se comparan con los de los patrones del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico en fase acuosa. Se observa una gran similitud.

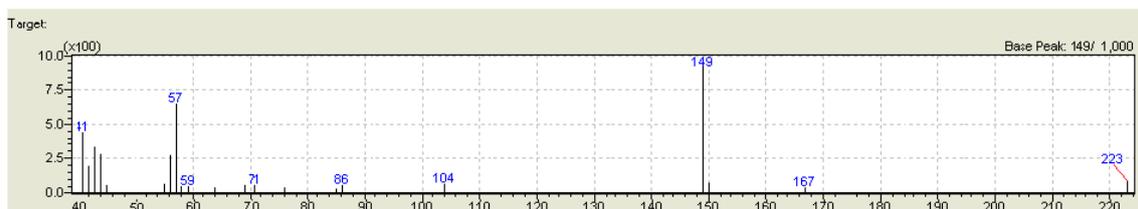


Fig. 68. Espectro de masas de la muestra intermedia tomada durante la oxidación del colorante *Proción MX-2R*. T = 223 °C.

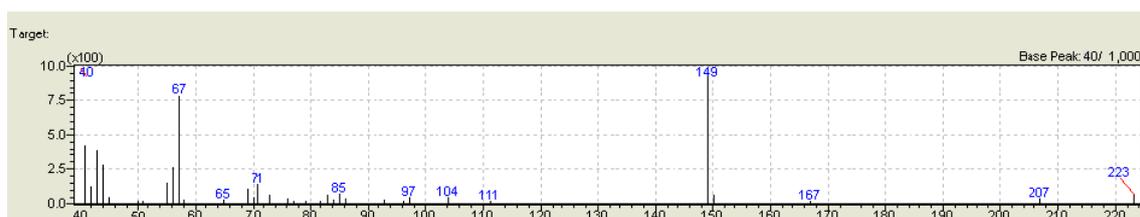


Fig. 69. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol), extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 223 °C.

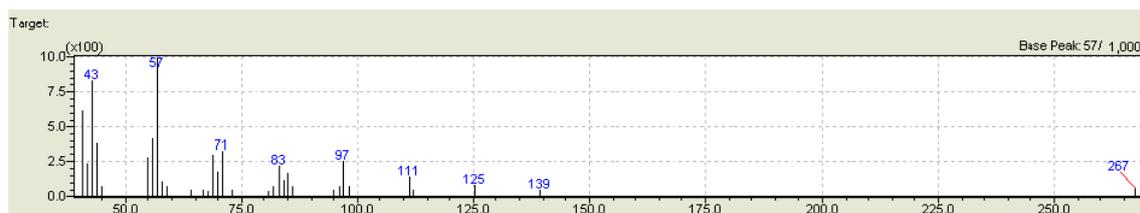


Fig. 70. Espectro de masas de la muestra intermedia tomada durante la oxidación del colorante *Proción MX-2R*. T = 225 °C.

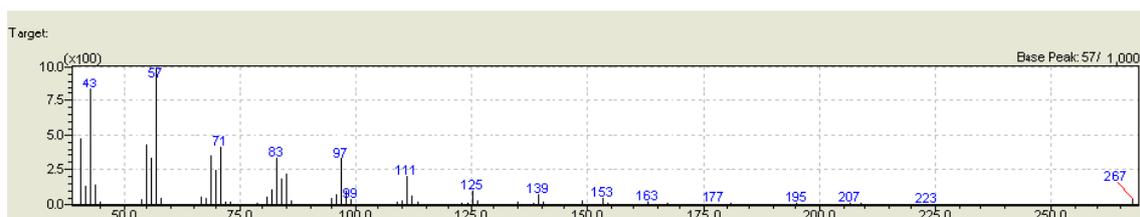


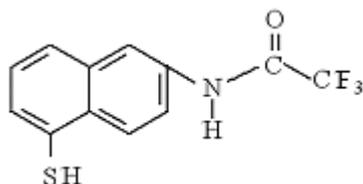
Fig. 71. Espectro de masas del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico (0.1 mmol), extraído de la fase acuosa mediante SPE, derivatizado y extraído en hexano (1 ml). T = 225 °C.

Los espectros de masas para T = 229 °C y T = 249 °C nos permiten proponer las siguientes especies para las estructuras $m/z = 298$, $m/z = 270$ y $m/z = 239$.

La especie con $m/z = 270$ provendría de la $m/z = 303$ sin uno de los grupos tiol -SH. Así tendríamos:

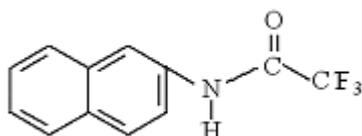
TRABAJO FIN DE MASTER

Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas al análisis de muestras procedentes de la degradación electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.



C₁₂H₈F₃NOS, m/z = 271

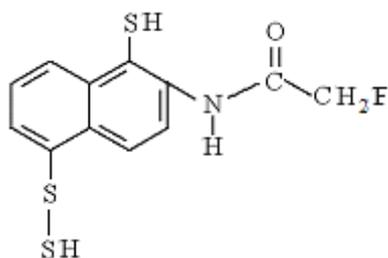
La especie con **m/z = 239** proviene de la pérdida de otro grupo tiol por parte de la especie anterior quedando:



C₁₂H₈F₃NO, m/z = 239

A esta estructura ya se llegó con el estudio del espectro de la 2-naftilamina derivatizada, (ver página. 33).

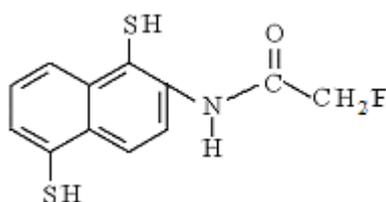
Finalmente la especie con **m/z = 298** vendría de la ganancia de un grupo tiol por parte de la m/z = 267. La formación del disulfuro viene descrito en el mecanismo de derivatización según Kudzin y col. (ver página 8).



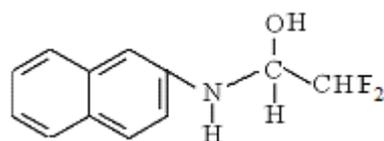
C₁₂H₁₀FNOS₃, m/z = 299

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Las especies con **m/z 267**, **m/z 223** y **m/z 149**, características de los picos a T = 223 °C y T = 225 °C, ya se propusieron anteriormente cuando se estudiaron los espectros de los patrones del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico:

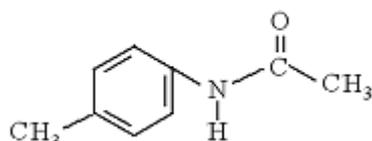


C₁₂H₁₀FNOS₂, m/z = 267



C₁₂H₁₁F₂NO, m/z = 223

y



C₉H₁₁NO, m/z = 149

Estas especies son iguales a las que ya se describieron para el proceso de oxidación reducción simultánea.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

Disolución de partida: Muestra tomada al **final** ($t = 14.5$ h) de la oxidación de la disolución de colorante *Proción MX-2R*, 10^{-3} M, en sulfato sódico 0.1 M.

Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida.

Patrón: Disolución con el derivatizado extraído en hexano (1 ml).

Programa:

Temperatura del horno: De 140 °C (4 min) a 275 °C, 10 °C/min.

Inyección: 1.0 μ l (splitless), 250 °C.

Interfase: 275 °C.

Detector: Multiplicador de electrones secundario con dinodo de conversión (MSD).

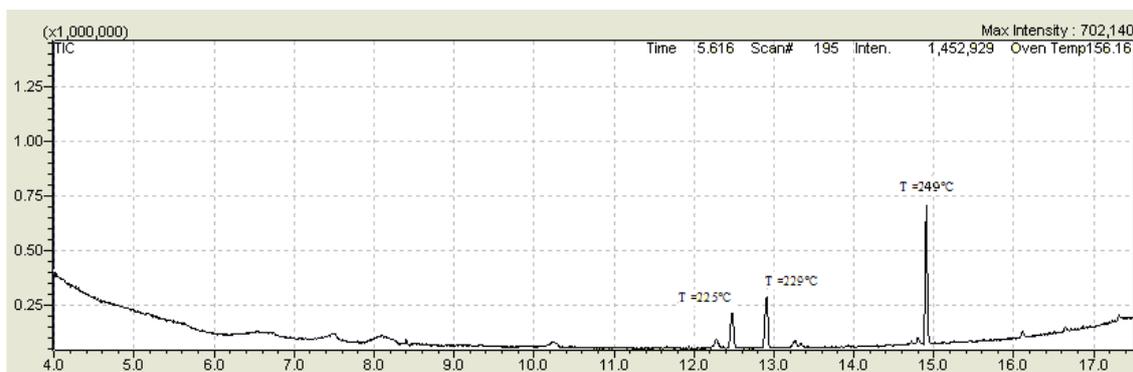


Fig. 72. Cromatograma de iones totales de la muestra final ($t = 14.5$ h) tomada durante la oxidación del colorante *Proción MX-2R*. Disolución de partida: Colorante *Proción MX-2R* (10^{-3} M), 0.1 M sulfato sódico. Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida. Programa: 140 °C (4') a 275 °C, 10 °C/min. Inyección: 1 μ l (splitless), 250 °C. Interfase: 275 °C.

Los espectros de masas obtenidos para esta muestra se presentan a continuación:

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

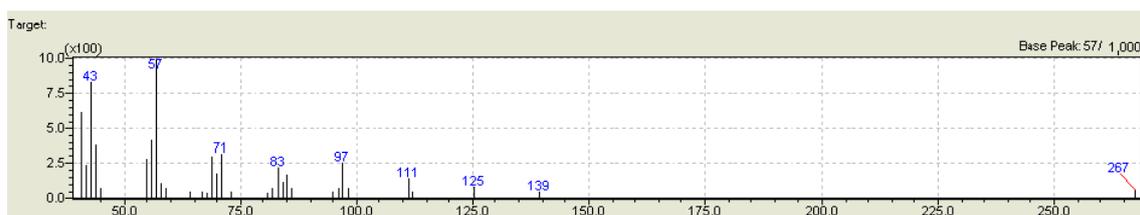


Fig. 73. Espectro de masas de la muestra final tomada durante la oxidación del colorante *Proción MX-2R*.
T = 225 °C.

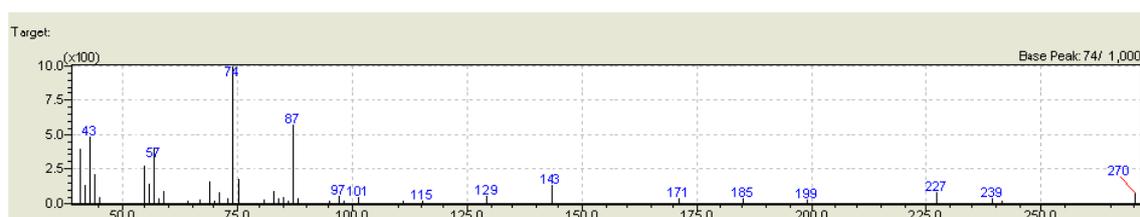


Fig. 74. Espectro de masas de la muestra final tomada durante la oxidación del colorante *Proción MX-2R*.
T = 229 °C.

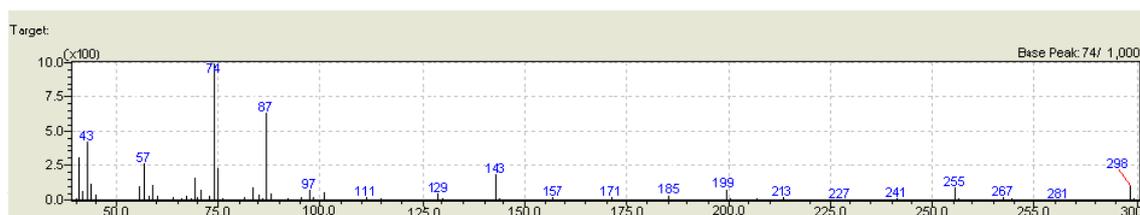


Fig. 75. Espectro de masas de la muestra final tomada durante la oxidación del colorante *Proción MX-2R*.
T = 249 °C.

Si comparamos los TICs de las muestras intermedia y final, (ver página siguiente), y observamos la intensidad del pico a T = 249 °C deducimos que el ácido aminodisulfónico sigue estando presente en la muestra, y que su concentración, viendo la altura del los pico T = 249 °C, se ha reducido un 44 %.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

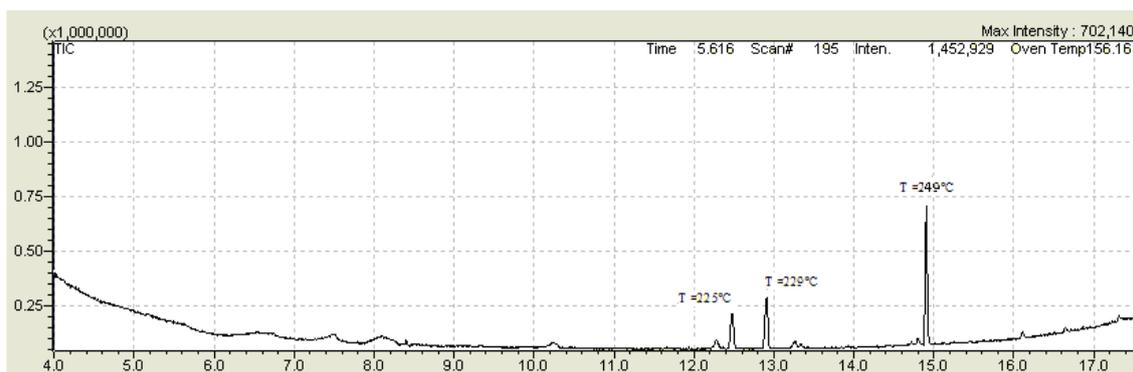


Fig. 76. Cromatograma de iones totales de una muestra tomada al final de la oxidación ($t = 14.5$ h), del colorante *Proción MX-2R*. Disolución de partida: Colorante *Proción MX-2R* (10^{-3} M), 0.1 M sulfato sódico. Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida. Programa: 140 °C (4') a 275 °C, 10 °C/min. Inyección: 1 μ l (splitless), 250 °C. Interfase: 275 °C.

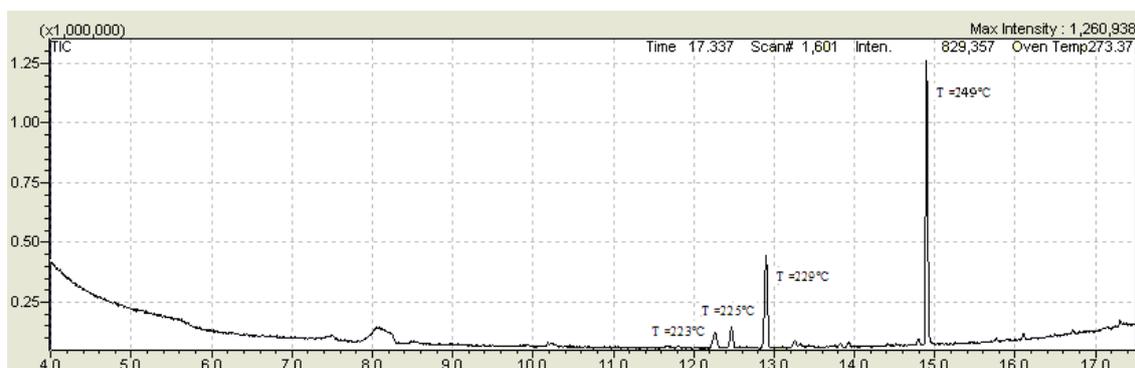
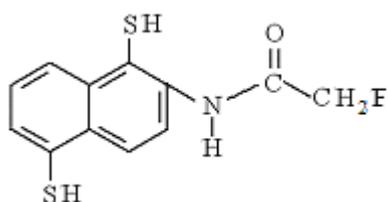


Fig. 77. Cromatograma de iones totales de una muestra intermedia tomada durante la oxidación ($t = 3.5$ h), del colorante *Proción MX-2R*. Disolución de partida: Colorante *Proción MX-2R* (10^{-3} M), 0.1 M sulfato sódico. Disolución a derivatizar: Disolución del residuo seco en DMF (2ml), obtenido de la disolución de partida (20 ml) después de su extracción en fase sólida. Programa: 140 °C (4') a 275 °C, 10 °C/min. Inyección: 1 μ l (splitless), 250 °C. Interfase: 275 °C.

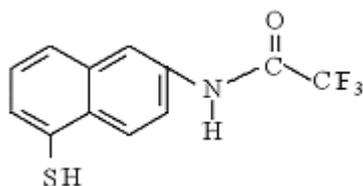
Los espectros de masas obtenidos del análisis de la muestra final nos permiten corroborar la existencia de las especies descritas para la muestra intermedia:

TRABAJO FIN DE MASTER

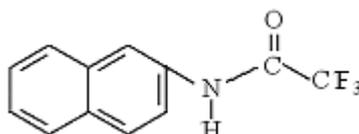
Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.



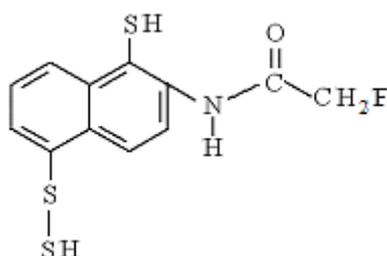
$C_{12}H_{10}FNOS_2$, $m/z = 267$



$C_{12}H_8F_3NOS$, $m/z = 271$



$C_{12}H_8F_3NO$, $m/z = 239$



$C_{12}H_{10}FNOS_3$, $m/z = 299$

Fig. 78. Listado de especies detectadas en los espectros de masas obtenidos para la muestra final procedente de la oxidación electroquímica del colorante *Proción MX-2R*.

5. Conclusiones

1º.- La cromatografía de gases/masas es muy útil a la hora de identificar los intermedios procedentes de la degradación de colorantes azoicos tales como, aminas aromáticas y compuestos aromáticos con un grupo amino/sulfónico.

2º.- El análisis de compuestos aromáticos amino/disulfónicos resulta complejo debido a la propia naturaleza de dichos compuestos. Tienen tendencia a descomponerse a altas temperaturas, son poco volátiles y por lo tanto es necesario el uso de la técnica de derivatización.

3º.- No aparecen picos cromatográficos significativos que indiquen la presencia de aminas aromáticas prohibidas según la norma *EN 14362-1:2003*. De todas formas, sería conveniente un análisis mediante GC/MS con patrones de dichas especies.

4º.- El análisis llevado a cabo mediante GC/MS confirma la presencia del ácido 2-amino-1, 5-naftalenodisulfónico como producto principal de la degradación mediante tratamiento electroquímico del colorante *Proción MX-2R* por oxidación/reducción simultánea. Además, a medida que avanza la electrólisis, disminuye la concentración del compuesto aminodisulfónico.

5º.- El análisis de las muestras intermedia y final cuando el proceso electrolítico se realiza por oxidación permite confirmar, de nuevo, la presencia del ácido aminodisulfónico cuya concentración disminuye con la electrólisis.

TRABAJO FIN DE MASTER **Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.**

6°.- Del análisis de los cromatogramas realizados mediante GC/MS obtenidos para las electrólisis de oxidación y oxidación/reducción se deduce que no aparecen los picos característicos del ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico ni de las especies derivadas de la triclorotriazina.

6. Bibliografía

- 1.- A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases. *Grupo de Electrocatálisis, Síntesis Electroquímica y Caracterización de Polímeros (GESEP) de la Universidad Politécnica de Valencia*. *Chemosphere*, (en revision), 2008.
- 2.- Mustafa Işık, Delia Teresa Sponza, *Journal of Hazardous Materials B114*, 29-39, 2004.
- 3.- H. M. Pinheiro, E. Touraud, O. Thomas, *Dyes and Pigments* 61, 121-139, 2004.
- 4.- M. C. Alonso, D. Barceló, *Analytica Acta*, 400, 211-231, 1999.
- 5.- D. Rajkumar, Byung Joo Song, Jong Guk Kim, *Dyes and Pigments* 72, 1-7, 2007.
- 6.- L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S. N. Kaul, S. Daniele, M. D. de Faveri, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39, 3241-3248, 2000.
- 7.- M. A. Sanromán, M. Pazos, M. T. Ricart, C. Cameselle, *Chemosphere* 57, 233-239, 2004.
- 8.- M. C. Rivera, M. M. D. Jiménez, M. P. E. González, *Chemosphere* 55, 1-10, 2004.
- 9.- X. Chen, G. Chen, P. L. Yue, S, *Chemical Engineering Science* 58, 995-1001, 2003.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

- 10.- A. Fernandes, A. Morão, M. Magrinho, I. Gonçalves, *Dyes and Pigments* 61, 287-296, 2004.
- 11.- N. Mohan, N. Balasubramanian, *Chem. Eng. Technol.* 24, 747-753, 2001.
- 12.- Chi-Hung, Wang-Hsien Ding, *Journal of Chromatography A*, 926, 341-346, 2001.
- 13.- Hiroyuki Kataoka, Nobuaki Muroi, Massami Makita, *Analytical Sciences*, 7, 585-588, 1991.
- 14.- J. Eagles, *Anal. Chem.*, 43, 1697, 1971.
- 15.- J. S. Parson, *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 659, 1973.
- 16.- J. S. Parson, *J. Gas Chromatogr.*, 5, 254, 1967.
- 17.- J. D. Knight and R. Honse, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 36, 195, 1959.
- 18.- T. Nakagawa, K. Miyajima and T. Uno, *J. Gas Chromatogr.*, 6, 292, 1968.
- 19.- L. Cohen, F. Soto, M. S. Luna, C. R. Pratesi, G. Cassani, L. Faccetti, *Journal of Surfactants and Detergents*, 6, 151-154, 2003.
- 20.- Z. Kudzin, M. Kudzin, J. Drabowicz, A. Kotynski, *Arkivoc*, VI, 112-171, 2007.

TRABAJO FIN DE MASTER Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas
al análisis de muestras procedentes de la degradación
electroquímica del colorante azoico *Proción MX-2R*.

21.- Delia Teresa Sponza, Mustafa Işık, Process Biochemistry, 40, 2735-2744, 2005.

22.- Xiao-Dong Li, Zi-sen Lin, J. Gas Chromatogr. A. 667, 219-223, 1994.

7. Comunicaciones

En la actualidad, sobre este trabajo, se están preparando la ponencia y artículos siguientes:

1.- Ponencia en XXX Reunión del Grupo de Electroquímica de la R.S.E.Q. XI Encuentro Ibérico de Electroquímica. 19-22 julio 2009 Tenerife. España.

2.- Artículo en revista especializada Journal of Hazardous Materials.

3.- Artículo en revista especializada Journal of Chromatography A.