
Análisis de transportadores por cromatografía líquida de alta resolución.

Crespo, R. (*)
Gutiérrez, M.C. (**)
Crespi, M. (***)

0.1. Resumen

Se estudian la separación y la determinación cuantitativa por cromatografía líquida de varios compuestos aromáticos empleados frecuentemente en la industria textil como transportadores o «carriers» de tintura. Se determinan también la precisión y la sensibilidad del método a la longitud de onda de máxima absorbancia de cada «carrier». Así mismo, se calculan las rectas de calibrado y el coeficiente de regresión correspondiente.

0.2. Summary

The quantitative determination and separation (by liquid chromatography) of some aromatic compounds, frequently used in the Textile Industry as dyeing carriers, is studied in this paper. The accuracy and sensitiveness of this method versus the highest absorbance wavelength of each carrier is also determined. Calibration lines and their regression coefficients have been equally evaluated.

0.3. Résumé

On étudie la séparation et la détermination quantitative (par chromatographie en phase liquide) de divers composés aromatiques employés fréquemment dans l'industrie textile comme transporteurs ou «carriers» de teinture. On détermine aussi la précision et la sensibilité de la méthode par rapport à la longueur d'onde de la plus grande absorbance de chaque «carrier». Et on a calculé, en plus, les droites de calibrage et le correspondant coefficient de régression.

- (*) Dr. Ing. Rufo Crespo Cereceda, Catedrático de «Química Textil» de la E.T.S.I.I. de Terrassa.
(**) Lic. Quim. M^a Carmen Gutiérrez Bouzán. Laboratorio de «Control de la Contaminación Ambiental» de este Instituto.
(***) Dr. Ing. Martín Crespi Rosell, Jefe del Laboratorio de «Control de la Contaminación Ambiental» de este Instituto. Catedrático de «Química Textil» de la E.U.I.T.I. de Terrassa.

1. INTRODUCCION

En este trabajo se estudia un método de identificación y determinación cuantitativa por cromatografía líquida de los transportadores o «carriers» de tintura. Estos compuestos se emplean para lograr una cinética adecuada en el proceso industrial de tintura de fibras hidrofóbicas con colorantes dispersos. Los transportadores presentan propiedades tóxicas y muchos de ellos están incluidos en la lista de «priority pollutants» de la Environmental Protection Agency de Estados Unidos.

Para este estudio se han empleado los siguientes transportadores:

- a) HIDROCARBUROS: difenilo, naftaleno y 1-metilnaftaleno.
- b) DERIVADOS CLORADOS DEL BENCENO: clorobenceno, o-diclorobenceno, p-diclorobenceno, 1,2,3-triclorobenceno y 1,2,4-triclorobenceno.
- c) FENOLES Y ETERES FENOLICOS: o-fenilfenol y óxido de difenilo.
- d) ESTERES: ftalato de dimetilo y benzoato de butilo.
- e) ESTER Y FENOL: salicilato de metilo.

2. METODO ANALITICO Y EQUIPO INSTRUMENTAL

Se han utilizado diversos métodos analíticos para la determinación de los compuestos orgánicos utilizables como «carriers», tales como la cromatografía en capa fina que Perry y col. (1,2,3) aplicaron a la identificación de carriers, y la cromatografía de gases empleada por Kaczmarek (4) y Crespi (5) para la identificación y cuantificación de transportadores.

Con respecto a esta última técnica, la cromatografía líquida presenta la ventaja de no estar limitada por la volatilidad de la muestra, ni por su estabilidad térmica; es generalmente más eficaz en el caso de separaciones difíciles porque se pueden usar mayor variedad de fases estacionarias, se suele operar a temperatura ambiente (por lo que las interacciones moleculares son más intensas) y cada uno de los productos a separar interacciona con la fase móvil y con la fase estacionaria (mientras que en cromatografía de gases la interacción es únicamente con la fase estacionaria). Sin embargo, en la actualidad, la cromatografía líquida tiene el inconveniente de no disponer de detectores de uso tan universal como los de cromatografía de gases y de que la instrumentación es más compleja.

El aparato empleado es un sistema modular «Waters» que consta de las siguientes partes: dos bombas, un microprocesador para el control del sistema, el inyector, un módulo de comprensión radial que contiene la columna de paredes flexibles, un detector de absorbancia UV/visible de λ variable y un registrador-integrador. Se utilizaron 3 columnas distintas de fase reversa: Radial-Pak C-18, Radial-Pak C-8 y Radial-Pak CN rellenas con partículas esféricas de 10 μ m de diámetro. Como eluyentes, se emplearon disolventes orgánicos (metanol y acetonitrilo) Fluka de calidad para HPLC. El agua destilada se trató con el sistema «Milli-Q» de Millipore para la obtención de un agua de calidad apropiada para HPLC siendo su resistividad mayor de 10 Megaohms. cm.

Para el análisis cualitativo se seleccionó una única longitud de onda para la detección de todos los «carriers» ($\lambda = 230$ nm.), con lo cual se logra una simplificación, obteniéndose, no obstante, una sensibilidad satisfactoria.

En la determinación cuantitativa se eligió la longitud de onda de máxima absorción para cada compuesto, siendo en todos los casos inferior a 250 nm. Para algunos transportadores, se hizo la determinación, además, a otra longitud de onda (mayor de 260 nm) de menor ϵ , con sensibilidad y precisión muy similares (tabla 1).

TABLA 1

CARRIER	MAX. (nm)
O-FENILFENOL (1)	245/285
FTALATO DE DIMETILO (2)	225
OXIDO DE DIFENILO (3)	223
DIFENILO (4)	245
BENZOATO DE BUTILO (5)	226
1-METILNAFTALENO (6)	223/280
1,2,3-TRICLOROBENCENO (7)	223
SALICATO DE METILO (8)	305
NAFTALENO (9)	274
1,2,4-TRICLOROBENCENO (10)	226
Q-DICLOROBENCENO (11)	215
P-DICLOROBENCENO (12)	222
CLOROBENCENO (13)	215

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Determinación cualitativa

Se ensayaron tres columnas de fase reversa: Radial-Pak CN, Radial-Pak C-8 y Radial-Pak C-18. Se obtuvo la mejor resolución con la columna Radial-Pak C-18, por lo que se seleccionó para la separación y determinación de los transportadores.

Para establecer el orden de elución de los carriers con esta columna, se realizaron ensayos previos variando la composición del eluyente, el flujo o ambos simultáneamente; el orden de elución fue el mismo en los diferentes ensayos efectuados y los tiempos de retención permiten separarlos en 3 grupos suficientemente diferenciados:

GRUPO A: formado por los transportadores que presentan tiempos de retención más bajos (o-fenilfenol, ftalato de dimetilo, salicilato de metilo y clorobenceno).

GRUPO B: constituido por el naftaleno, o-diclorobenceno y p-diclorobenceno, que se eluyen a continuación del grupo A y cuyo tiempo de retención es muy próximo entre sí.

GRUPO C: en el que se engloban los restantes transportadores, que quedan más retenidos en la columna (óxido de difenilo, difenilo, benzoato de butilo, 1 metilnaftaleno, 1,2,3-triclorobenceno y 1,2,4-triclorobenceno).

Se probaron diversos gradientes de mezclas isocráticas de acetonitrilo-agua y metanol-agua para efectuar la separación de los carriers del grupo A. Las mezclas de acetonitrilo-agua dan buena resolución de los 4 compuestos, pero el salicilato de metilo se eluye en un pico ancho y con cola, lo cual podría ser debido a que el acetonitrilo aumenta la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno intramoleculares en el carrier. Con metanol-agua, la mejor separación se obtiene con una mezcla isocrática de composición 60:40 a un flujo de 2 ml/minuto (Figura 1).

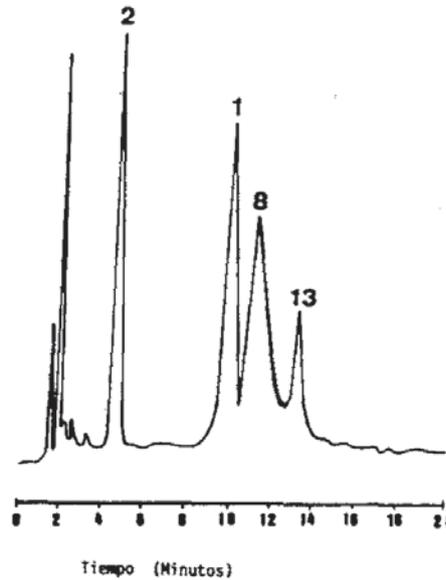


Figura 1 SEPARACION DE LOS CARRIERS DEL GRUPO A
(2: ftalato de dimetilo; 1: o-fenilfenol;
8: salicilato de metilo; 13: clorobenceno).

En la separación de los carriers del grupo B, no se obtienen resultados positivos con mezclas binarias de metanol-agua, ya que cualquiera que sea su composición, se eluyen los tres compuestos en un solo pico. La mejor resolución se consigue con una mezcla isocrática de acetonitrilo-agua 60:40 a un flujo de 1,5 ml/minuto, (Figura 2).

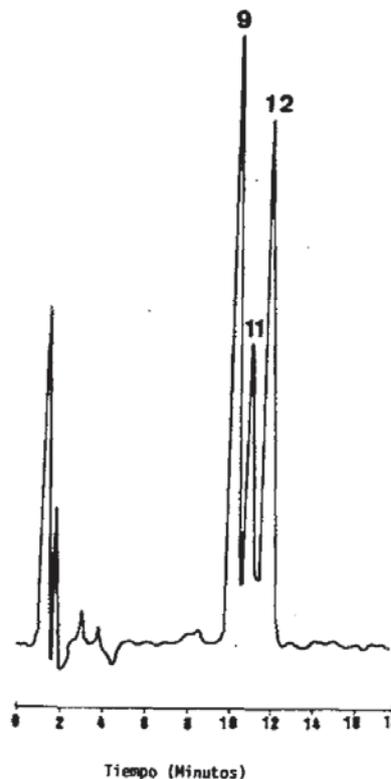


Figura 2 SEPARACION DE LOS CARRIERS DEL GRUPO B
(9: naftaleno; 11: o-diclorobenceno;
12: p-diclorobenceno).

Para la determinación de los carriers del grupo C, se seleccionó como eluyente una mezcla de metanol-agua 80:20 a un flujo de 1 ml/minuto. Se comprobó que la resolución no mejora al emplear como eluyentes otras diversas mezclas isocráticas y gradientes de metanol-agua y acetonitrilo-agua, ni con mezclas ternarias de metanol-acetonitrilo-agua. Tampoco las columnas Radial-Pak CN y Radial-Pak C-8 aportan una mejor separación con las mezclas indicadas (Figura 3).

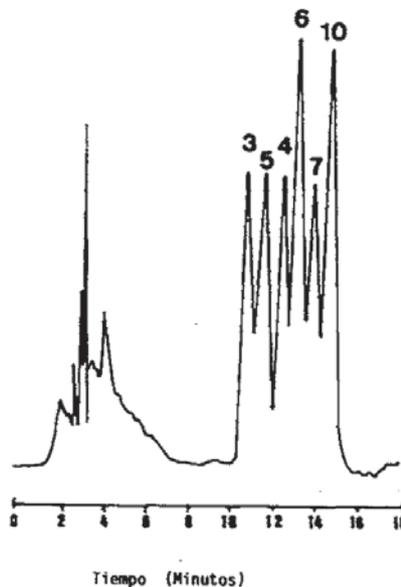


Figura 3 SEPARACION DE LOS CARRIERS DEL GRUPO C
 (3: óxido de difenilo; 5: benzoato de butilo; 4: difenilo; 6: 1-metilnaftaleno;
 7: 1, 2, 3-triclorobenceno;
 10 : 1, 2, 4 -triclorobenceno.

3.2. Determinación cuantitativa

La precisión del método se juzga por la desviación estándar, parámetro estadístico que mide la dispersión de los datos y que guarda con la precisión del método una relación inversa. Se efectúan 4 inyecciones sucesivas de una disolución de 50 ppm, calculándose la desviación estándar (Tabla 2).

CARRIER	λ_{max}	Error (%)
1	245	5.00
	285	5.85
2	225	3.00
3	223	0.92
4	247	0.84
5	226	2.23
6	223	1.86
	280	4.30
7	223	2.28
8	305	3.72
9	274	6.99
10	226	1.36
11	215	4.31
12	222	2.88
13	215	4.08

Tabla 2 PRECISION

La sensibilidad puede expresarse como la más pequeña cantidad determinable con cierta precisión; así de acuerdo con Rosset (6), la sensibilidad se define como la cantidad de sustancia tal que la relación entre la señal del detector y el ruido de fondo sea igual a dos (para un nivel de confianza del 90%), o bien Bauer (7) considera la sensibilidad como la cantidad de sustancia cuyo pico tiene una área doble de la desviación estándar (para un mismo nivel de confianza). La desviación estándar empleada para determinar la sensibilidad se calcula a partir de las áreas correspondientes a 4 inyecciones de una disolución extremadamente diluida de cada transportador, de forma que su absorbancia al pasar por el detector sea menor de 0,002. Se comprobó que para el o-fenilfenol ambos métodos dan valores de la sensibilidad del mismo orden, en sus dos máximos de absorbancia (4 ng y 6 ng a 245 nm y 7 ng y 10 ng a 285 nm, Rosset y Bauer respectivamente) por lo que, para los restantes transportadores, la sensibilidad se calculó únicamente a partir de la desviación estándar, método más sencillo (Tabla 3).

CARRIER	$\lambda_{\text{MÁX}}$	CANTIDAD MIN. DETERMINABLE (ng)
1	245	6
	285	10
2	225	8
3	223	5
4	247	2
5	226	5
6	223	1
	280	6
7	223	14
8	305	19
9	274	1
10	226	7
11	215	5
12	222	3
13	215	15

Tabla 3 SENSIBILIDAD

Se determinaron las rectas de calibrado para cada compuesto a la longitud o longitudes de onda seleccionadas (Tabla 4). En la misma tabla se indican los coeficientes de regresión de las rectas.

CARRIER	$\lambda_{\text{MÁX}}$	ECUACIÓN DE LA RECTA	r
1	245	$A = -17.50 + 19.80 \cdot c$	0.9973
	285	$A = -2.69 + 7.48 \cdot c$	0.9996
2	225	$A = -4.78 + 11.64 \cdot c$	0.9999
3	223	$A = 96.92 + 43.22 \cdot c$	0.9893
4	247	$A = 57.43 + 70.53 \cdot c$	0.9996
5	226	$A = 44.07 + 39.15 \cdot c$	0.9997
6	223	$A = 229.15 + 239.91 \cdot c$	1.0000
	280	$A = -1.57 + 25.49 \cdot c$	0.9999
7	223	$A = 17.73 + 28.30 \cdot c$	0.9993
8	305	$A = -21.96 + 7.02 \cdot c$	0.9994
9	274	$A = 16.74 + 15.84 \cdot c$	0.9996
10	226	$A = 42.05 + 34.52 \cdot c$	0.9995
11	215	$A = 48.84 + 23.43 \cdot c$	0.9987
12	222	$A = -28.65 + 32.63 \cdot c$	0.9996
13	215	$A = 14.87 + 16.08 \cdot c$	0.9990

Tabla 4 RECTAS DE CALIBRADO

A = área del pico en unidades arbitrarias
 C = concentración en ppm
 r = coeficiente de regresión de la recta.

4. CONCLUSIONES

Si bien no se ha conseguido separar los 13 carriers en un solo cromatograma, se ha obtenido una buena resolución para los 4 compuestos del grupo A y los 3 compuestos del grupo B, y una resolución aceptable para los 6 del grupo C. Así mismo, el tiempo de análisis es relativamente corto, ya que la duración de cada uno de los tres cromatogramas está comprendida entre 12 y 15 minutos.

Se determinó la precisión en la medida de las disoluciones de 50 ppm, encontrándose para todos los carriers errores inferiores al 5% y en la mayoría de los casos, inferiores al 3%.

La sensibilidad del método, variable según el compuesto estudiado, está comprendida entre 0,1 y 20 ng y en la mayoría de los transportadores se pueden determinar con la precisión fijada cantidades inferiores a 8 ng.

Se ha obtenido una muy buena correlación lineal entre área del pico cromatográfico y cantidad de producto (coeficientes de regresión comprendidos entre 0,9993 y 1,0000 para la mayoría de los compuestos).

5. BIBLIOGRAFIA

1. Perry, R. y Shah, R. *Textile Chemists and Colourists*, 8 (6), 1976, pp. 95-99.
2. Perry, R. y Landers R. *Textile Chemists and Colourists*, 9, (5), 1977, pp. 90-95.
3. Perry, R., Green, R. y Richard, R. *Journal of Chromatography*, 150, 1978, pp. 179-185.
4. Kaczmarek, E. *Emploi, traitement et réemploi de l'eau dans l'industrie*. Institut Textile de France.
5. Crespi, M. *Influencia de la biodegradabilidad y toxicidad sobre la depuración de vertidos*. Tesis Doctoral. Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial, 1978, pp. 195-256.
6. Rosset, C y Jardy, A. *Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Liquide*. Masson, 1982.
7. Bauer, H; Christian, G. y O'Reilly, J. *Instrumental Analysis*. Allyn and Bacon, 1978, pp. 768-782.

Trabajo recibido en 1987.02.17.- Aceptado en 1987.04.07