

---

# Determinación de aminas aromáticas libres en colorantes sulfurosos

M.<sup>o</sup>C. Gutiérrez Bouzán (1)  
R. Crespo Cereceda (2)  
M. Crespi Rosell (3)

## RESUMEN

En este trabajo se estudia la separación y determinación cuantitativa de aminas aromáticas empleadas frecuentemente en la fabricación de colorantes sulfurosos por cromatografía de gases y cromatografía líquida con detección ultravioleta a 260 nm. La sensibilidad es del mismo orden con ambos métodos.

Se analiza la cantidad de aminas libres presentes en 14 colorantes sulfurosos por cromatografía de gases sin tratamiento previo de las muestras, ya que la extracción con éter da lugar a valores más bajos. Los resultados obtenidos se consideran muy satisfactorios.

La determinación de las aminas por cromatografía líquida requiere acidificar las muestras previamente para precipitar el colorante y colocar una precolumna a fin de evitar que el azufre coloidal deteriore la columna cromatográfica.

## RESUME

Ce travail étudie la séparation et dosage quantitatif des amines aromatiques employées fréquemment dans la fabrication des colorants au soufre par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase liquide avec détection UV à 260 nm. La sensibilité est du même ordre dans les deux méthodes.

Dans 14 colorants au soufre la quantité des amines libres présentes a été dosée par chromatographie en phase gazeuse sans un traitement préalable des échantillons, puisque l'extraction avec de l'éther donne des valeurs plus basses. Les résultats obtenus sont considérés très satisfaisants.

La détermination des amines par chromatographie en phase liquide demande un traitement préalable des échantillons en milieu acide a fin de précipiter le colorant et l'emploi d'une précolonne pour éviter que la colonne soit détériorée par le soufre colloïdal.

- (1) M.C. Gutiérrez Bouzan. Licenciada en Ciencias Químicas. Laboratorio de Control de la Contaminación Ambiental de este Instituto.
- (2) Dr. Ing. R. Crespo Cereceda. Catedrático de "Química Textil" y Director del Departamento Textil Químico de la E.T.S.I.I. de Terrassa.
- (3) Dr. Ing. M. Crespi Rosell. Jefe de los Laboratorios de Control de la Contaminación Ambiental de este Instituto. Catedrático de "Química Textil" en la E.U.I.T.I. de Terrassa.

## SUMMARY

This paper deals with the separation and quantitative determination of aromatic amines frequently used in the manufacture of sulfur dyes by gas chromatography and liquid chromatography with ultraviolet detection at 260 nm.

Sensitives is approximately the same in both methods.

The actual amount of free amines is examined in 14 sulfur dyes by gas chromatography without previous treatment of the specimens as the the ether extraction gives lower values. Results found are considered to be very satisfactory.

¿The determination of amines by liquid chromatography implies pre-acid treatments to samples to precipitate the dye and to set a pre-column in order to prevent the deterioration of the chromatography column by the colloidal sulphur?

## INTRODUCCION

Los colorantes sulfurosos se preparan industrialmente por fusión con azufre o polisulfuro sódico de aminas, fenoles, nitrocompuestos u otros productos intermedios o bien por calentamiento de estos compuestos en una disolución acuosa o acuoso-alcohólica de sulfuro o polisulfuro sódico. Como es bien sabido, las estructuras de los colorantes sulfurosos son muy complejas y poco conocidas (1,2).

Generalmente, la reacción de sulfuración no es completa, quedando en el colorante residuos de los compuestos empleados como materia prima con grupo amino, bien ya existente en los productos de partida o formado por reducción de grupos nitro. Debido a que la mayoría de estos compuestos presentan propiedades tóxicas, es conveniente conocer la cantidad que permanece en forma libre en el colorante, a fin de evitar riesgos durante su uso y manipulación. Las legislaciones de algunos países europeos limitan el contenido de aminas aromáticas libres en colorantes comerciales y exigen la especificación cualitativa y cuantitativa de las mismas.

Se ha estudiado diversas técnicas para la determinación de aminas, principalmente dentro de los campos de farmacia y biología:

- a) Cromatografía de gases: su mayor limitación en la separación e identificación de estos compuestos consiste en su baja reproducibilidad y la obtención de picos con colas debido a la adsorción de las aminas en la columna (3). Por otra parte, para aminas aromáticas de punto de ebullición elevado debe trabajarse a temperatura relativamente alta, lo cual requiere el empleo de fases estacionarias y septums apropiados.
- b) Cromatografía líquida: se han empleado distintos tipos de columnas de fase reserva. Sin embargo, para evitar la formación de picos con colas es necesario el empleo de reactivos de par iónico (4,5) o modificaciones orgánicas de competencia (6,7); otra posibilidad es la formación de derivados previamente a la inyección de la muestra (8).
- c) Colorimetría: las aminas libres en algunos tipos de colorantes han sido determinadas por medio de una extracción con HCl dil.; posteriormente se someten a una reacción de diazoción y el colorante azoico resultante se determina colorimétricamente (9).

## EXPERIMENTAL

En este estudio se emplean las siguientes aminas aromáticas: m-tolilendiamina, p-fenilendiamina, o-toluidina, anilina, p-aminofenol, difenilamina y p-hidroxidifenilamina. Todas ellas son de uso frecuente en la fabricación de colorantes sulfurosos y tienen propiedades tóxicas (10). La p-nitroanilina y p-nitrosofenol que

también sirven de materia prima en estos procesos, quedan, por la acción reductora del sulfuro, en forma de p-fenilendiamina y p-aminofenol respectivamente.

La determinación cuantitativa de las aminas se lleva a cabo mediante dos técnicas cromatográficas: cromatografía de gases y cromatografía líquida.

#### **a) Cromatografía de gases**

##### **— Preparación de la muestra**

Las disoluciones patrón en éter de las aminas libres se preparan por pesada. Cuando se emplea como disolvente HCl diluido, las áreas de los picos cromatográficos dan baja reproducibilidad.

El p-aminofenol no se analiza por esta técnica ya que se descompone al alcanzar la temperatura de ebullición.

Las muestras de colorantes, que se presentan en forma líquida y en estado parcialmente reducido, se someten a la separación cromatográfica de dos formas distintas:

- 1) Las aminas se determinan directamente en los colorantes sulfurosos comerciales, donde el colorante se encuentra en disolución acuosa alcalina de sulfuro mezclado con carbitol (monoetiléter del dietilenglicol) y xilensulfonato sódico en grandes cantidades. La presencia de estos disolventes orgánicos mejora la reproducibilidad (deficiente si se inyectan disoluciones acuosas) es decir, hace el disolvente más apolar.
- 2) Las aminas se extraen de los colorantes comerciales (llevados a pH 10-11 con NaOH) con tres porciones de éter etílico; se añade NaCl como electrolito para mejorar la extracción y evitar la formación de una capa intermedia entre las dos fases. Se juntan las 3 fracciones orgánicas y se enrasa al mismo volumen de la muestra tomada.

##### **— Proceso cromatográfico**

Se utilizan 3 tipos de columnas en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Modelo 3920 B con un detector de ionización de llama:

- 1) 10% Carbowax 20 M/ 5% KOH en CHROMOSORB T 40/60.  
La temperatura máxima de empleo de esta columna es de 225°, por lo que sólo permite determinar anilina y o-toluidina. Las demás aminas, que tienen puntos de ebullición más elevados, quedan retenidas en la columna. La anilina y o-toluidina se separan bien a 165°C y flujo de 20 ml/min. dando picos bastante simétricos y sin interferencias del carbitol, ni del xilensulfonato sódico ( $t_R$  anilina = 510 y  $t_R$  o-toluidina = 600).
- 2) 3 M 10 P FFAP en Teflon 6 40/60.  
Esta columna aunque permite trabajar a temperaturas más elevadas, no resulta adecuada para la determinación de aminas ya que se obtienen picos muy anchos con cola y la resolución es muy baja.
- 3) Teknokroma 5100 (Tenax 60/80).

Con esta columna se obtuvieron los resultados más satisfactorios.

Las aminas se dividen en 3 grupos, según su punto de ebullición, estableciéndose 3 métodos cromatográficos distintos en condiciones isotérmicas para la determinación de cada uno de los grupos de aminas (Tabla 1). La figura 1 da los cromatogramas obtenidos y las condiciones cromatográficas correspondientes.

Programando un gradiente de temperaturas es posible la determinación de todas las aminas en el mismo cromatograma. Sin embargo, dado que traba-

jamós con concentraciones muy bajas, se descartó el empleo de gradiente porque la variación de temperatura a lo largo del tiempo produce una deriva en la línea de base que disminuye notablemente la sensibilidad.

## **b) Cromatografía líquida**

### **— Preparación de la muestra**

Las disoluciones patrón de las aminas se preparan en HCl muy diluido ( $\text{pH} = 3$ ). Las muestras de colorante se tratan con HCl, precipitando el colorante y azufre y desprendiéndose  $\text{H}_2\text{S}$ . Seguidamente se determinan las aminas en la disolución resultante.

### **— Proceso cromatográfico**

Se emplea un equipo cromatográfico con detector ultravioleta a 260 nm. y columna Radial-Pak CN. El flujo es de 0,6 ml/min. y el eluyente, una solución acuosa 0,01 M de fosfato de dibutilamina a pH 3 que actúa como modificador orgánico de competencia. El cromatograma resultante se indica en la figura 2.

## **RESULTADOS Y DISCUSION**

### **a) Cromatografía de gases**

Mediante la columna Teknokroma 5100 seleccionada para este estudio, se pueden determinar todas las aminas excepto la anilina y el p-aminofenol. La anilina tiene un tiempo de retención próximo al carbitol, disolvente presente en grandes proporciones en los colorantes sulfurosos, quedando englobado el pico de la amina dentro del correspondiente al carbitol. El p-aminofenol se descompone cuando alcanza su punto de ebullición.

La sensibilidad se determinó experimentalmente como la cantidad cuya área puede ser integrada con seguridad y que reducida a la mitad, el integrador no aprecia el valor del área tras su paso por el detector de ionización de llama. Se obtuvieron valores del orden de 5-10 ppm para todas las aminas excepto para la p-hidroxidifenilamina, para la cual es de 50 ppm.

La extracción como tratamiento previo puede emplearse en la determinación de o-toluidina y difenilamina; con la técnica antes indicada, la extracción es prácticamente total para la o-toluidina y de un 80% para la difenilamina. Sin embargo, al determinar dichas aminas en los colorantes se obtienen valores más bajos cuando se extraen previamente que si se analizan directamente en el colorante comercial. Esto puede ser un efecto de los disolventes orgánicos presentes en la fase acuosa sobre los coeficientes de reparto. Para las restantes aminas no se consigue una buena extracción: la p-fenilendiamina prácticamente no se extrae (% extracción > 5%); la m-tolilendiamina de valores bajos y muy variables según las condiciones (20-65%); la p-hidroxidifenilamina sólo se puede detectar a concentraciones superiores a 50 ppm y debido a su baja solubilidad en agua (< 40 ppm) no se ha podido comprobar el % de extracción.

Se determinan las aminas aromáticas en 14 muestras comerciales de colorantes Diresul facilitadas por CARDONER, S.A. siendo en todos ellos las cantidades detectadas de cada una de las aminas libres inferiores a 500 ppm, valor apreciablemente inferior a los límites establecidos por las legislaciones europeas.

En la Tabla 2 se especifican los resultados obtenidos.

## b) Cromatografía líquida

Mediante esta técnica se pueden determinar todas las minas aromáticas estudiadas, ya que presentan absorbancia a la longitud de onda de detección seleccionada. El carbitol y el xilensulfonato sódico no absorben a dicha longitud de onda, por lo que no interfieren en ningún pico cromatográfico.

En este caso, la sensibilidad se calculó como la cantidad de sustancia que cubre un área doble de la desviación estándar (obtenida a partir de las áreas correspondientes a 4 inyecciones de una disolución extremadamente diluida de cada amina, de forma que la absorbancia a su paso por el detector sea menor de 0,002).

Estos valores de sensibilidad están comprendidos entre 5 y 115 ppm para todas las aminas excepto para la p-hidroxidifenilamina que es de 50 ppm. Se observa que dichos resultados son del mismo orden que los encontrados para cromatografía de gases.

El método puesto a punto por HPLC presenta otra ventaja respecto al de cromatografía de gases: el tiempo de análisis es más corto. Sin embargo, las muestras de colorantes requieren un tratamiento previo con ácido para precipitar las sustancias interferentes, mientras que en cromatografía de gases se pueden inyectar directamente. Además, en HPLC es necesario el empleo de una precolumna rellena con la misma fase estacionaria que la columna para evitar que ésta se deteriore con el azufre coloidal que contienen las muestras.

Por otra parte, la anilina, m-tolilendiamina y difenilamina se eluyen al mismo tiempo. El método de análisis será optimizado en un trabajo posterior a fin de resolver estos tres compuestos.

## AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento a la empresa Cardoner, S.A. por facilitarnos las muestras de colorantes que han sido objeto del presente estudio y por la ayuda económica que ha hecho posible este trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- ( 1) The Theory of Coloration of Textiles. Bird, C.L.; and Boston, W.S. Dyers Company Publications Trust (1975), 398-400.
- ( 2) Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres. Trotman, E.R. Ed. Griffin (1964), 430-440.
- ( 3) Trace Analysis of free amines by gas-liquid chromatography. Dalene, M; Mathiasson, L. and Jonsson, J.A. Journal of Chromatography, 207 (1981), 37-46.
- ( 4) Retention mechanism in reversed-phase ion-pair chromatography of amines and amino acids on bonded phases. Deelder, R.S.; Linssen, H.A.J.; Konijnendijk, A.P. and Van de Venne, J.L.M. Journal of Chromatography, 185 (1979), 241-257.
- ( 5) "Soap" chromatography in the separation and identification of amines, aminophenols and phenols used in hair colorants. Bernabei, M.T.; Ferili, V.; Gamberini, G.; and Cameroni, R. Farmaco, Ed. Prat, (1981), 36 (5), 249-255.
- ( 6) Separación de aminas mediante el sistema de comprensión radial Waters Española, S.A. (1981).
- ( 7) Curso de cromatografía líquida de alta eficacia. Gelpí, E. Kontron, S.A. (1984).

- ( 8) Separation and determination of aliphatic and aromatic amines by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection, Bjorkqvist, B. Journal of Chromatography, 204 (1981) 109-114.
- ( 9) Determination of free aromatic amines in dyes used in manufacture of polymeric materials. Sánchez Sáez, J.J.; and Miramar Blázquez. M.C. Bol. Cent. Nac. Aliment. Nutr., 1980, (2), 3-5.
- (10) The Merck Index. Windholz, M. Merck and Co. 1983.

**TABLA I**

AMINAS	PUNTO DE EBULLICION	CROMATOGRAFIA DE GASES		
		COLUMNA	TEMPERATURA	TIEMPO DE RETENCION
ANILINA	184°	CARBOWAX 20 M	165°	510
o-TOLUIDINA	200°	TEKNOKROMA 5100	180°	706
p-FENILENDIAMINA	267°	TEKNOKROMA 5100	240°	260
p-AMINOFENOL	se descompone a 284°	--	--	--
m-TOLILENDIAMINA	desconocido	TEKNOKROMA 5100	240°	400
DIFENILAMINA	302°	TEKNOKROMA 5100	260°	390
p-HIDROXIDIFENILAMINA	330°	TEKNOKROMA 5100	260°	650

**TABLA II**

AMINAS ANALIZADAS	N° DE COLORANTES EN LOS QUE FUERON DETECTADAS	CONCENTRACIONES MAXIMAS DETECTADAS
m-TOLILENDIAMINA	8	260ppm (0,026%)
p-FENILENDIAMINA	4	1000ppm (0,1%)
o-TOLUIDINA	4	260ppm (0,026%)
DIFENILAMINA	1	60ppm (0,006%)
p-HIDROXIDIFENILAMINA	-	-

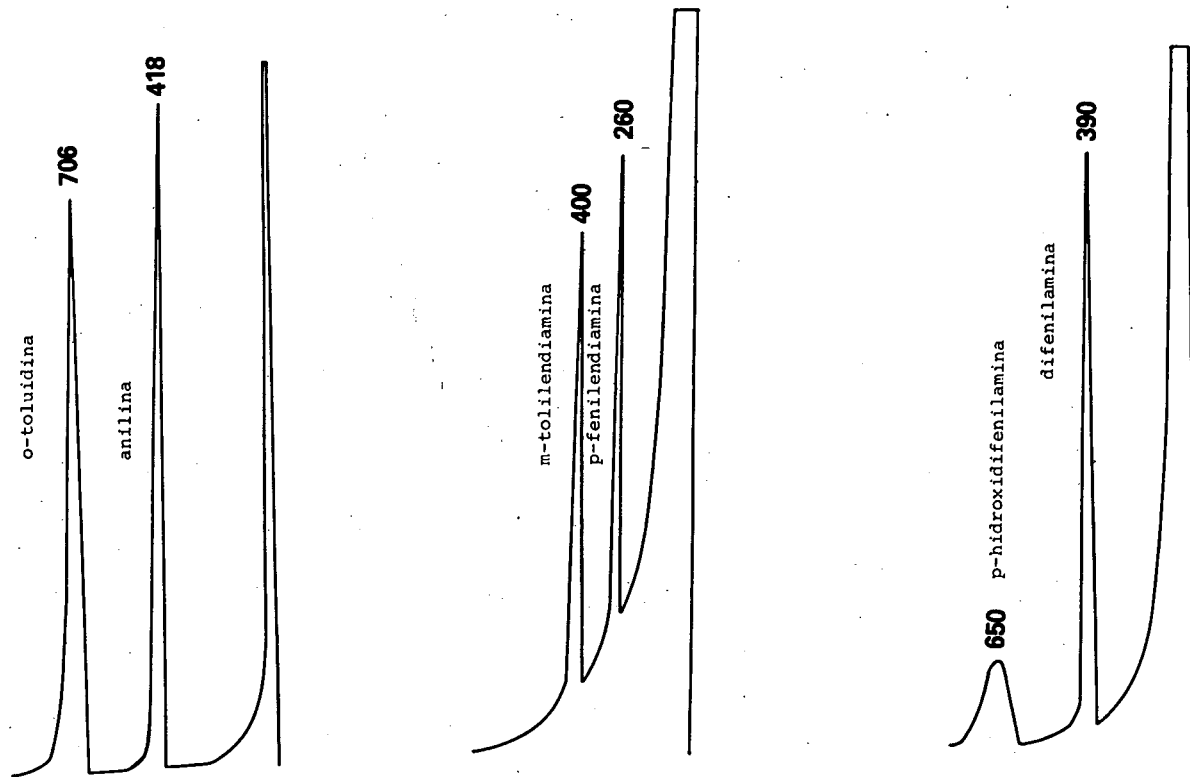


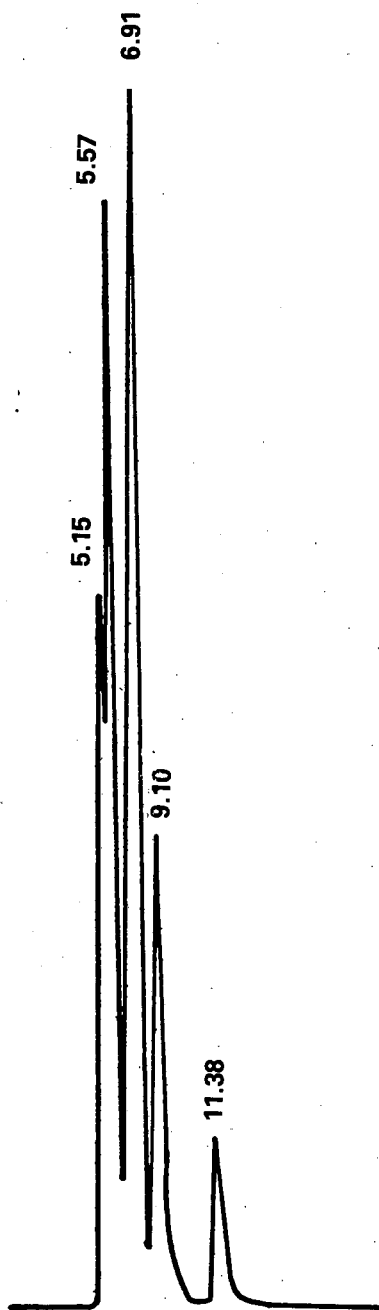
Figura 1.-

a) Temperatura de la columna: 180°  
 Temperatura del inyector: 350°  
 Temperatura de la interfase: 350°  
 Flujo de N<sub>2</sub> : 30 ml/min.

b) Temperatura de la columna: 240°  
 Temperatura del inyector: 400°  
 Temperatura de la interfase: 400°  
 Flujo de N<sub>2</sub> : 30 ml/min.

c) Temperatura de la columna: 260°  
 Temperatura del inyector: 400°  
 Temperatura de la interfase: 400°  
 Flujo de N<sub>2</sub> : 30 ml/min.





- $t_R = 5.15$  : p-fenilendiamina
- $t_R = 5.57$  : p-aminofenol
- $t_R = 6.91$  : anilina  
m-tolilendiamina  
difenilamina
- $t_R = 9.10$  : o-toluidina
- $t_R = 11.38$  : p-hidroxidifenilamina

Fig. 2.-