

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

[Gamma] radiolisis del dimetil sulfoxido

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Cruz Gutiérrez Herreros

Madrid, 2015

241
GUT

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS - SECCION DE QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5310318063

X-53-314232-5

γ RADIOLISIS DEL DIMETIL SULFOXIDO

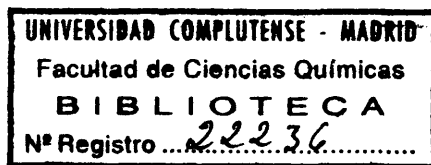
por

M.^a Cruz Gutiérrez Herreros

MEMORIA

presentada para aspirar al

GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS



MADRID, DICIEMBRE DE 1973

El presente trabajo se ha llevado a cabo en su totalidad en la Sección de Proyectos Especiales de la División de Química Nuclear (Dirección de Química e Isótopos) de la Junta de Energía Nuclear, bajo la dirección del Dr. D. Rosendo Barrera Piñero, a quien deseo expresar mi más vivo agradecimiento por su continua orientación y encauzamiento de la investigación, por lo mucho que me ha enseñado y por la paciencia que ha tenido conmigo a lo largo de la realización de este trabajo.

Debo mi agradecimiento también, al Prof. Dr. D. Luis Gutiérrez Jodra que ha apadrinado este trabajo y aportado valiosas sugerencias acerca del mismo.

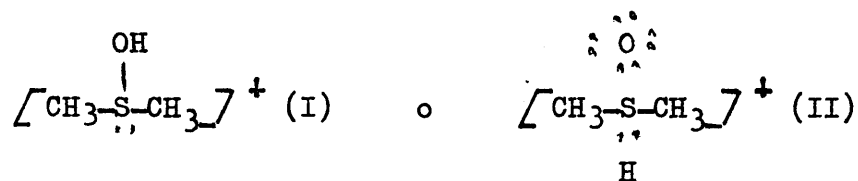
Expreso mi agradecimiento al Dr. D. Hermógenes Sáenz García que me enseñó a trabajar con la técnica de Espectrometría de Masas; a la Dr. Dña. Milagros Pérez García, por la colaboración que me ha prestado en el aprendizaje de la técnica de Cromatografía de Gases; al Dr. D. Ricardo Parellada Bellod que realizó los análisis infrarrojo de varios productos; a la Srta. M^a Victoria de Rojas Cincunegui, a D. José Ignacio Lazcano Salgado y al Servicio de Biblioteca y Documentación por los trabajos de mecanografía, delineación y edición respectivamente.

Asimismo, manifiesto mi reconocimiento al Instituto de Estudios Nucleares y al Ministerio de Educación y Ciencia que concedieron las becas, gracias a las cuales se ha podido llevar a cabo

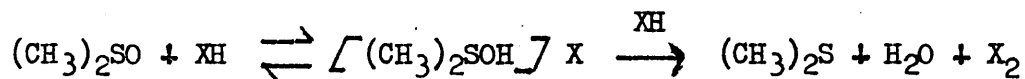
esta tesis, y a la Junta de Energía Nuclear que ha facilitado los medios de investigación necesarios.

Finalmente estoy agradecida a todos lo que directa o indirectamente han contribuido con su colaboración a dar término al presente trabajo.

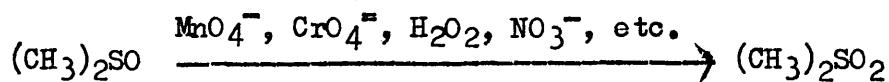
El DMSO es un líquido incoloro, inodoro y con sabor ligeramente amargo. Es miscible con el agua en todas las proporciones, y es extraordinariamente higroscópico, absorbiendo más de un 70 % de su peso de agua a 20 °C y una humedad relativa del 65 %. Su punto de fusión es de 18,45 °C, y su punto de ebullición a 760 mm Hg es de 189 °C. Como todos los sulfóxidos orgánicos, el DMSO es ligeramente básico, y se disuelve mejor en medios ligeramente ácidos que en agua; con ácidos fuertes se pueden obtener las sales, como, por ejemplo, el nitrato de dimetilsulfóxido. Para el catión de estas sales se asignan dos estructuras:



siendo la (I) la más probable. Por ser el grupo sulfóxido un estado intermedio de oxidación, es susceptible de reducirse y de oxidarse, por ejemplo:



en donde X representa un halógeno.



De extraordinario interés son las propiedades que presenta el DMSO como disolvente y como medio de reacción, habiendo sido clasi-

ficado por algunos autores (2) como un "superdisolvente". Los trabajos en este campo se multiplican constantemente, abriendo nuevos horizontes a la química, no sólo de los compuestos de azufre, sino de otras muchas facetas orgánicas e inorgánicas (3). El DMSO es completamente miscible en etanol, acetona y otros disolventes orgánicos miscibles con el agua. Es también miscible con éter, benceno y cloroformo en condiciones anhidras. Tiene una gran capacidad como disolvente de compuestos aromáticos, acetilénicos y, en general, de hidrocarburos no saturados, y de compuestos orgánicos de azufre; las parafinas, en cambio, son poco solubles en DMSO. También se disuelven en DMSO muchas sales inorgánicas. Es un disolvente altamente polar ($\epsilon = 45$) y aprótico, con lo que a veces resulta un medio de reacción muy conveniente; solvata muy mal a los aniones (4). Algunas reacciones transcurren en DMSO a velocidades de 10^3 o 10^9 veces mayores que en el agua.

El interés del DMSO se debe no sólo a sus propiedades como disolvente excepcional, polar y de elevado punto de ebullición, que hacen de él un medio de reacción nuevo y extraordinario, sino también a sus recientes aplicaciones médico-biológicas. Estas han surgido de la propiedad que tiene el DMSO de interactuar fuertemente con agua y moléculas de tipo proteínico, lo que le capacita para pasar a través de la piel y extenderse rápidamente por todo el cuerpo (como curiosidad, puede comprobarse que unas gotas de DMSO frotadas en las manos se saborean rápidamente en el paladar), sirviendo a la

vez de vehículo para la introducción de moléculas disueltas en él. De ahí su aplicación como portador de drogas y productos farmacéuticos por vía cutánea, y las precauciones que deben tomarse en su manejo. Continuamente aparecen trabajos de investigación en este campo; las consecuencias de la presencia del DMSO en algunos tejidos no son aún conocidas, si bien ya se han observado algunas alteraciones en el cristalino de animales de experimentación, tras un tratamiento de aplicaciones externas de DMSO, así como alteraciones en el transporte intestinal de aminoácidos (5). A pesar de esta incertidumbre actual, se aplica con éxito como calmante de dolor, muy efectivo en determinadas condiciones, y en tratamientos de quemaduras, de bursitis, etc. Dadas las magníficas características anticongelantes del sistema DMSO-H₂O, hasta el punto de que las disoluciones acuosas de DMSO al 60-70 % tienen un punto de congelación inferior a -80 °C, estas disoluciones se emplean para la conservación, sin congelación, de tejidos a bajas temperaturas, especialmente de córneas para trasplantes.

Se ha comprobado, además, que el DMSO actúa, en animales de experimentación, como protector contra las radiaciones (6), observándose que las dosis letales de radiación en ratas a las que se ha inyectado DMSO son mucho mayores que en ratas sin inyección de DMSO. Se cree que la razón de ello estriba en efectos inhibidores de los compuestos radiolíticos del DMSO sobre la radiolisis de los sistemas biológicos.

Todo lo que antecede apoya el interés del estudio del comportamiento del DMSO, tanto en estado puro como en sistemas acuosos, frente a las radiaciones ionizantes, no sólo por su contribución al esclarecimiento de los fenómenos de protección de los sistemas biológicos, sino por sus posibles aplicaciones como dosímetro químico de las radiaciones y, en general, como una aportación más al conocimiento de la química de tan apasionante compuesto .

Al iniciar, en 1967, nuestro estudio sobre la gamma-radiolisis del DMSO, no se encontraron datos bibliográficos en relación con dicho tema; sólo existían publicaciones en cuanto a investigaciones sobre la pirolisis y la fotolisis. En general, se había establecido que la pirolisis de los sulfóxidos orgánicos conduce a las olefinas correspondientes a los radicales alquílicos, como productos primarios. Sin embargo, en 1965 Barnard y colab. (7) señalan como producto primario el aldehído correspondiente al radical alquílico, además de la olefina citada; en el mecanismo que proponen para explicar la formación del aldehído se supone que el sulfóxido reacciona en su forma enólica, que con el calor se transforma en el correspondiente hemiacetal, y que éste evoluciona dando tiol y aldehído; no obstante, dado que no hallan el tiol correspondiente entre los productos analizados, suponen que ha reaccionado con parte de la olefina, desapareciendo completamente. Por lo que se refiere a la pirolisis del DMSO, en 1964 Traynelis y colab. (8) dan cuenta de que la descomposición térmica inicial del DMSO conduce a la formación de agua, formaldehído

do, metanotiol, bismetiltiometano, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo y algo de dimetilsulfona. Y en cuanto a ensayos fotolíticos, es de destacar el trabajo de Schenk y Krauch (9), publicado en 1963, acerca de la obtención de sulfonas por irradiación ultravioleta del sulfóxido correspondiente, en presencia de oxígeno y de diversos colorantes utilizados como fotosensibilizadores; según estos autores, la irradiación U.V. del DMSO en ausencia de oxígeno (atmósfera de argon) conduce a la formación de sulfuro de dimetilo y de dimetilsulfona.

El trabajo de investigación que constituye el tema de esta tesis ha estribado, en síntesis, en lo siguiente: irradiación de muestras de DMSO puro, en ausencia de aire, a temperatura ambiente, en una fuente de irradiación gamma de ^{60}Co , a dosis integrales comprendidas entre 3×10^8 y 20×10^9 rads; investigación y puesta a punto de métodos analíticos, basados en técnicas de espectrometría de masas, cromatografía de gases, espectrofotometría de infrarrojo, potenciometría y otras diversas, para la caracterización y determinación cuantitativa de los productos radiolíticos finales; determinación de los rendimientos radiolíticos; estudios cinéticos en función de la dosis de irradiación; y planteamiento de posibles mecanismos de radiolisis. Asimismo, se ha estudiado el comportamiento de ciertos o colorantes orgánicos al ser irradiados en disolución en DMSO, con vistas a posibles aplicaciones a la dosimetría química.

Ya en 1969 habíamos logrado identificar los principales compuestos producidos en la radiolisis del DMSO en las condiciones antes citadas; tales compuestos son: metano, etano, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, propano, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo, formaldehído, metanotiosulfonato de metilo, dimetilsulfona y metanosulfonato de trimetilsulfonio. Estos resultados constituyeron el tema de una ponencia presentada en la "XIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química", Sevilla, Septiembre de 1969.

Es a partir de esta última fecha, y en el transcurso de la etapa final de nuestro trabajo, cuando han aparecido cinco publicaciones en torno a la radiolisis del DMSO, las cuales, además se refieren a investigaciones con otras directrices. Así, Koulkes-Pujo y colb. (10) han publicado en 1969 sus primeros resultados sobre la radiolisis del DMSO por radiación pulsada, indicando la formación de hidrógeno, metano, sulfuro de dimetilo y dimetilsulfona, como principales productos radiolíticos, y dando valores de rendimiento para el hidrógeno y el metano. En una publicación posterior (11), en 1971, estos mismos autores informan que no se detecta el ión $\text{CH}_3\text{-SO}^-$ entre las especies iónicas formadas por irradiación pulsada del DMSO, y deducen que a intensidades elevadas de irradiación hay una contribución importante de procesos de recombinación de iones o radicales en el proceso global. También en 1971, Cooper y Walker (12) han publicado los primeros resultados sobre la investigación de especies iónicas

formadas en la radiolisis del DMSO; en este trabajo se dan los valores G para los principales compuestos radiolíticos gaseosos detectados, a saber, hidrógeno, etano y metano, valores que coinciden con los publicados por Koulik-Pujo (10), y se sugiere la aparición, en cierto momento de la irradiación de un producto no volátil que inhibe, por un proceso competitivo, la formación de metano y es responsable del descenso que se observa en el valor G de este último compuesto. Es de gran interés, como veremos más adelante, para la interpretación de los resultados de nuestro trabajo, el resultado obtenido por estos autores al añadir distintas concentraciones de iodo al dimetilsulfóxido, con lo cual se elimina prácticamente la formación de metano, cosa que no ocurre al añadir otros atrapadores de radicales libres. Por otra parte, Machado y colab. (13) han investigado la gamma radiolisis del DMSO utilizando una fuente gamma de ^{137}Cs , y han determinado, como productos radiolíticos, metano, etano, propano, metanotiol y, en algunas experiencias, sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo; no dan datos cuantitativos sobre estos compuestos, aunque si observan una relación lineal entre la formación de disulfuro de dimetilo y las dosis de irradiación. En una publicación reciente, 1972, estos mismos autores (14) dan cuenta del estudio de especies primarias formadas en la irradiación gamma del DMSO, y, mediante técnicas de resonancia paramagnética electrónica, llegan a identificar los radicales libres CH_3^\bullet y $\text{CH}_3\text{-SO}^\bullet$.

Asímismo son de gran interés, por su relación con nuestros resultados, las investigaciones recientes sobre fotolisis del DMSO

(15), sobre el efecto del bombardeo del DMSO con electrones (16), y sobre fotólisis de diversos β -cetosulfóxidos (17), las cuales se comentarán detalladamente más adelante.

Cabe destacar, finalmente, que cuando identificamos el metanosulfonato de trimetilsulfonio como uno de los principales productos radiolíticos del DMSO, de acuerdo con nuestros ensayos, dicha sal iónica no estaba descrita en la bibliografía, y ha sido posteriormente (18), en 1969, cuando se ha dado a conocer la formación de metanosulfonato de trimetilsulfonio en la fotólisis del DMSO, pero sólo cuando ésta tiene lugar en presencia de iodo.

2. PURIFICACION DEL DIMETILSULFOXIDO

2. PURIFICACION DEL DIMETILSULFOXIDO

El dimetilsulfóxido de mejor grado de pureza de que disponíaa mos comercialmente era el "Merck p.a.", con una pureza mínima del 97 % ($d_{20}^{20} = 1,10$). En general, las impurezas del DMSO comercial están constituidas principalmente por agua, óxidos de nitrógeno, sulfuro de dimetilo, mercaptanos y otros posibles compuestos orgánicos, volátiles, de azufre, dado que el DMSO comercial se obtiene por oxidación de sulfuro de dimetilo con NO_2 (1). Tales impurezas fueron detectadas en el citado producto comercial y, por tanto, se imponía una purificación rigurosa del mismo para poder disponer de muestras adecuadas para el estudio de la radiolisis del DMSO puro, no sólo por cuanto algunas impurezas coinciden con productos radiolíticos, especialmente el sulfuro de dimetilo que, como se verá más adelante, constituye un producto radiolítico de primer orden, sino ante la posibilidad de que ciertas impurezas, aún a escala de trazas, pudiesen actuar como inhibidores o catalizadores en alguna faceta del proceso radiolítico global.

Según la bibliografía, la purificación del DMSO para su aplicación como disolvente espectroscópico se ha llevado a cabo por destilación fraccionada a presión reducida (19), habiéndose estudiado diversos tipos de columna la orden a la máxima eficacia. Asimismo se han aplicado tratamientos para eliminar las trazas de agua, dada la gran avidez que por ella presenta el DMSO, con la que forma aso-

ciaciones fuertes y no del todo conocidas. Así, Cowie y Toporowski (20) calientan a reflujo el DMSO sobre CaO durante 24 horas, antes de efectuar el fraccionamiento. Eades y colab. (21) destilan el DMSO sobre filtros moleculares "Linde tipo 13X", y almacenan el destilado en recipientes que también contienen tales filtros moleculares. Horroks y Cotton (22) pasan el DMSO por una columna rellena de filtros moleculares "Linde tipo 4-A", y posteriormente lo destilan a presión reducida sobre tales filtros pulverizados, almacenando el destilado en la oscuridad. Y en cuanto a métodos de control de pureza, se han utilizado la espectrofotometría en el I.R., por comparación con el espectro del compuesto puro registrado en la bibliografía, como control global, y métodos específicos de determinación de agua; así, Cowie y Toporowski (20) han empleado el método de Karl Fisher, y Mosker y colab. (23) han utilizado la banda a 5.260 cm^{-1} en el infrarrojo cercano correspondiente al grupo OH.

Nosotros hemos sometido el DMSO comercial a diversas etapas sucesivas de purificación, a saber: arrastre con nitrógeno, a presión reducida, de impurezas volátiles; eliminación de trazas de agua por calentamiento a reflujo sobre CaO y mediante el paso por una columna rellena de filtros moleculares; y, finalmente, destilación fraccionada a presión reducida. Como control general de pureza hemos empleado métodos de cromatografía de gases y de espectrofotometría en el I.R. Como control del contenido en agua, hemos intentado aplicar el método de Karl Fisher, de acuerdo con Cowie y Toporows

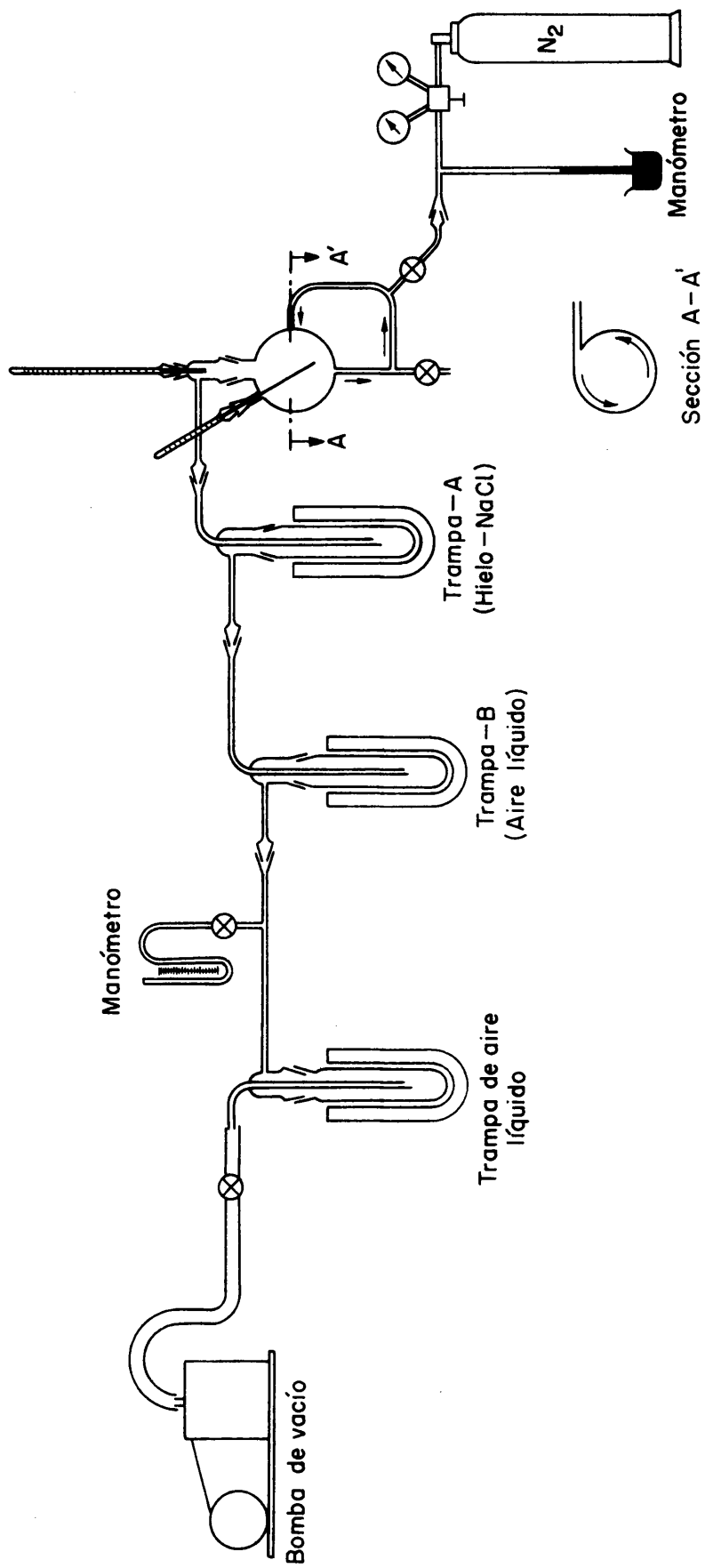


Fig. 1.- Diagrama del aparato utilizado en la destilación relámpago con arrastre de nitrógeno, para eliminación de volátiles.

ki, pero los resultados no han sido satisfactorios; según nuestras experiencias, el DMSO interfiere, a través de reacciones secundarias de oxidación-reducción, en la valoración, dando resultados anómalos en ensayos en blanco. Se ha comprobado, en cambio, que la determinación de trazas de agua mediante la banda del OH a 3.450 cm^{-1} en el espectro I.R. del DMSO constituye un método analítico extraordinariamente sensible y reproducible, razón por la cual se puso a punto y se aplicó dicho método.

2.1 Parte experimental

a) Purificación

Para la eliminación de impurezas volátiles por arrastre en corriente de nitrógeno, a presión reducida y temperatura ambiente, se utilizó el aparato esquematizado en la Fig. 1 (24). Como puede observarse en dicha figura, el flujo de nitrógeno penetra en el sistema en depresión a través de la tubuladura lateral del balón, impulsando el líquido ascendentemente, y, como dicha tubuladura está conectada de forma tangencial al balón por su parte superior, ello produce un movimiento de rotación del líquido de ensayo, que aumenta la eficacia del arrastre en forma de destilación relámpago. Esta etapa de purificación se llevó a cabo con 2 litros de DMSO Merck. El nitrógeno comercial utilizado se hizo pasar previamente por un tren de purificación a base de un frasco lavador con ácido sulfúrico concentrado, de una columna rellena de lentejas de hidróxido sódico y, finalmente

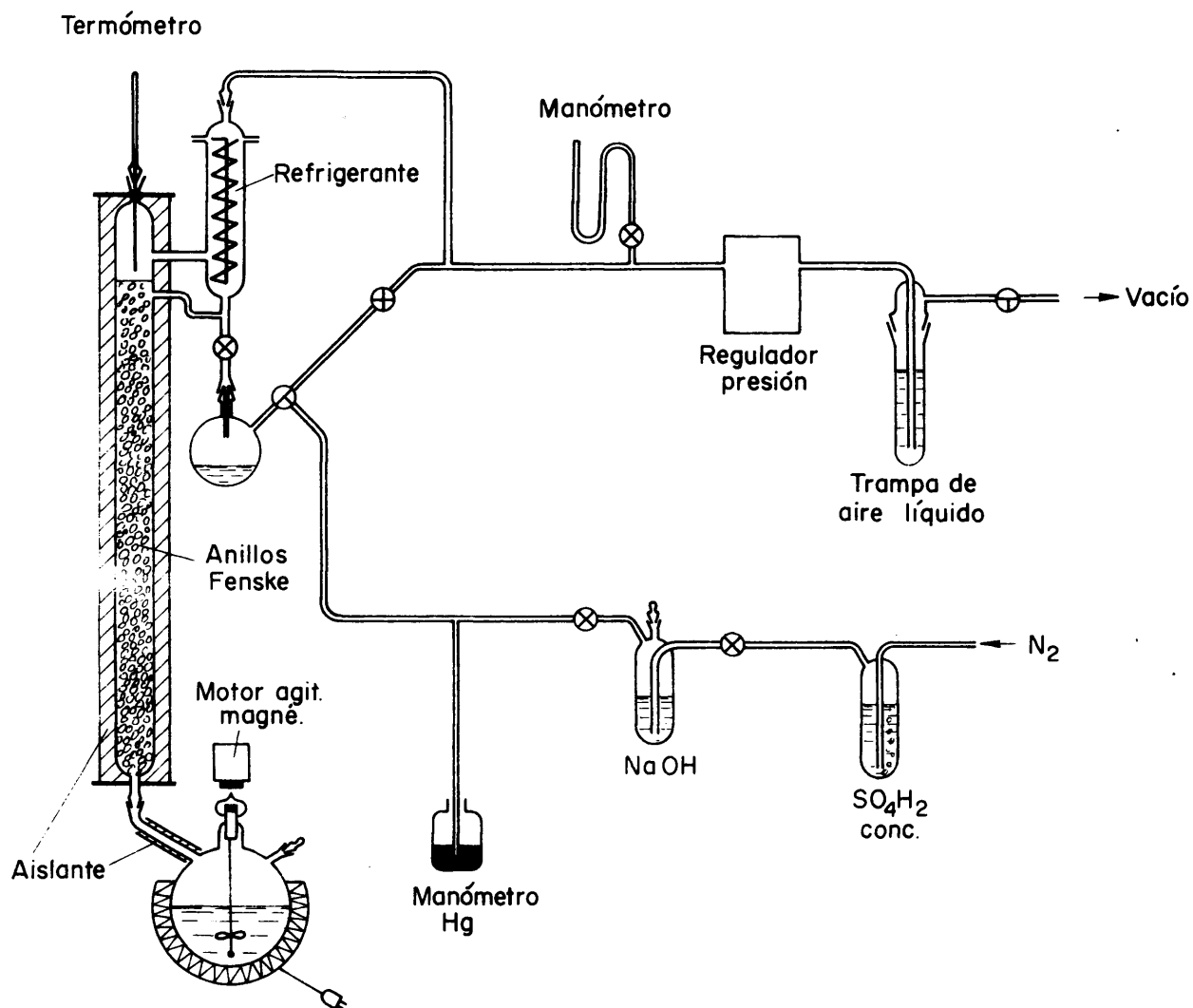


Fig. 2.- Diagrama de la instalación y columna de rectificación utilizada en el fraccionamiento del DMSO.

de otra columna rellena de filtros moleculares ("Unión Carbide, tipo 3A"). En el sistema de arrastre se empleó un vacío de 20 mm Hg, y la presión de entrada de nitrógeno fué de 700 mm Hg. El producto arrastrado se condensó en dos trampas montadas en serie, la primera con una mezcla de hielo y sal, y la segunda enfriada con nitrógeno líquido. La operación de arrastre se mantuvo durante 4 horas, tras la cual se comprobó que, si bien en la trampa enfriada con mezcla frigorífica sólo se habían retenido unos mililitros de DMSO arrastrando, en la trampa enfriada con nitrógeno líquido quedó retenida una cantidad apreciable de impurezas, con un olor muy acentuada a sulfuros orgánicos.

El DMSO así purificado parcialmente, una vez arrastradas las impurezas volátiles, se calentó a reflujo sobre CaO durante 24 horas, para eliminar las trazas de agua. También se hicieron ensayos paralelos de deshidratación mediante el paso por una columna rellena de filtros moleculares, tal como se describe en la bibliografía (21), con resultados igualmente satisfactorios.

Finalmente, el DMSO resultante de las etapas anteriores se sometió a una destilación fraccionada a vacío, utilizando el aparato esquematizado en la Fig. 2. Este contenía una columna de rectificación rellena de anillos Fenske, con 18 platos teóricos a presión normal. La destilación se efectuó a una presión de $10 \pm 0,5$ mm Hg, mantenida constante con un manostato. La instalación de nitrógeno

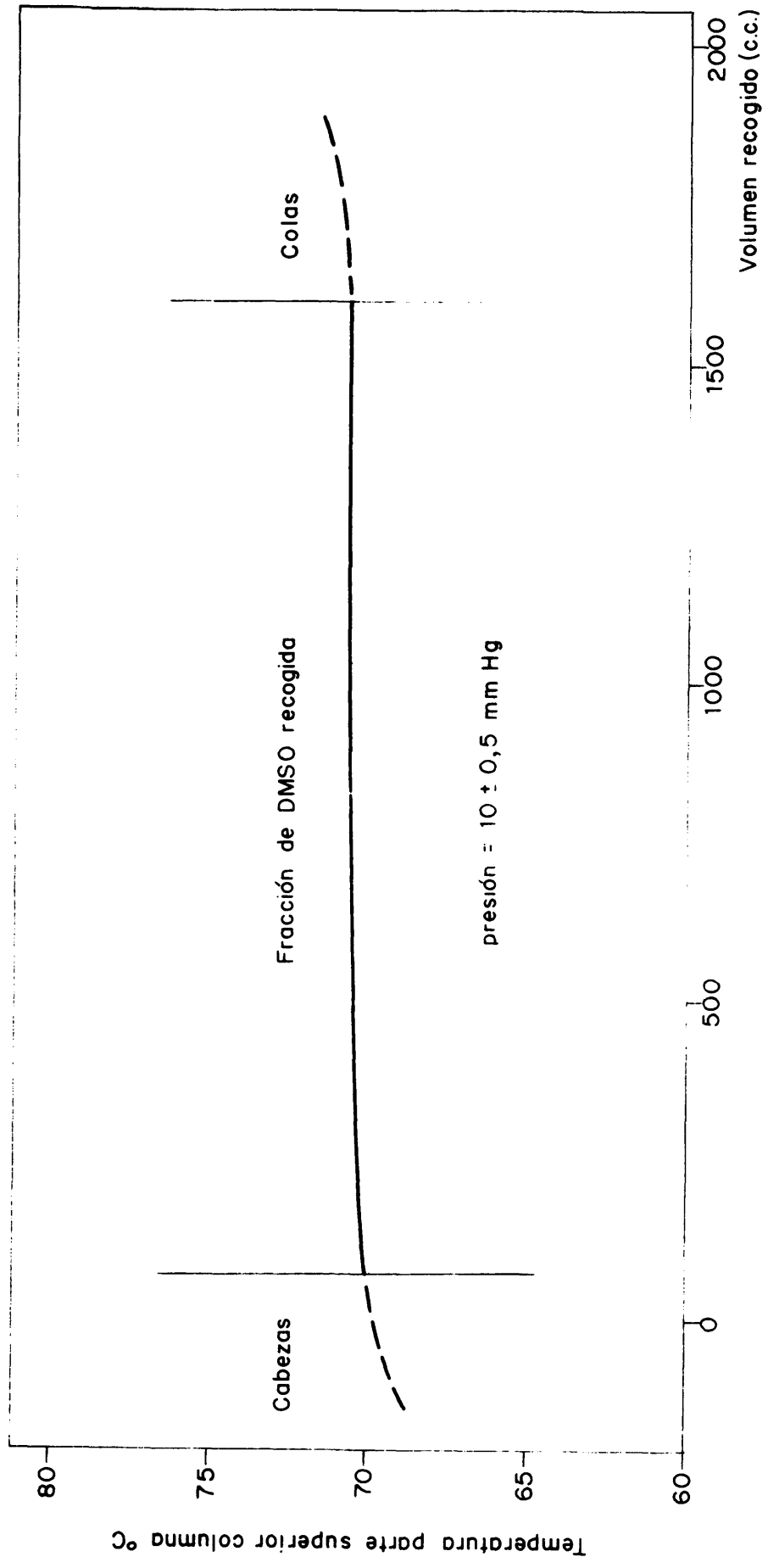


Fig. 3.- Fraccionamiento del DMSO.

que se observa en la figura tenía por objeto evitar el contacto de las fracciones destiladas con el aire, y la consiguiente absorción de humedad de la atmósfera. En las interrupciones de la destilación, o en los cambios de recipiente colector, se hacía necesario el llenado del aparato, en su totalidad, de nitrógeno seco a presión atmosférica. En la gráfica de la Fig. 3 está representado el fraccionamiento llevado a cabo en esta destilación. El producto purificado se almacenó en botellas de color topacio, efectuándose el trasvase en atmósfera de nitrógeno seco, y dichas botellas se guardaron en un desecador (sobre P_2O_5), el cual se mantuvo en la oscuridad, ya que el DMSO expuesto a la luz tiende a amarillear.

b) Control de pureza

Las impurezas orgánicas se determinaron por cromatografía de gases, de acuerdo con las siguientes condiciones experimentales:

- Cromatógrafo: Perkin Elmer-116, con detector de ionización de llama.
- Columna: De tubo de cobre, de 2 m de longitud y 6,35 mm de diámetro exterior, rellena con Carbowax 20 M, al 2 %, sobre Chromosorb G-DMCS (100-200 mallas).
- Temperatura de columna: 100 °C.
- Temperatura del bloque de inyección: 125 °C.

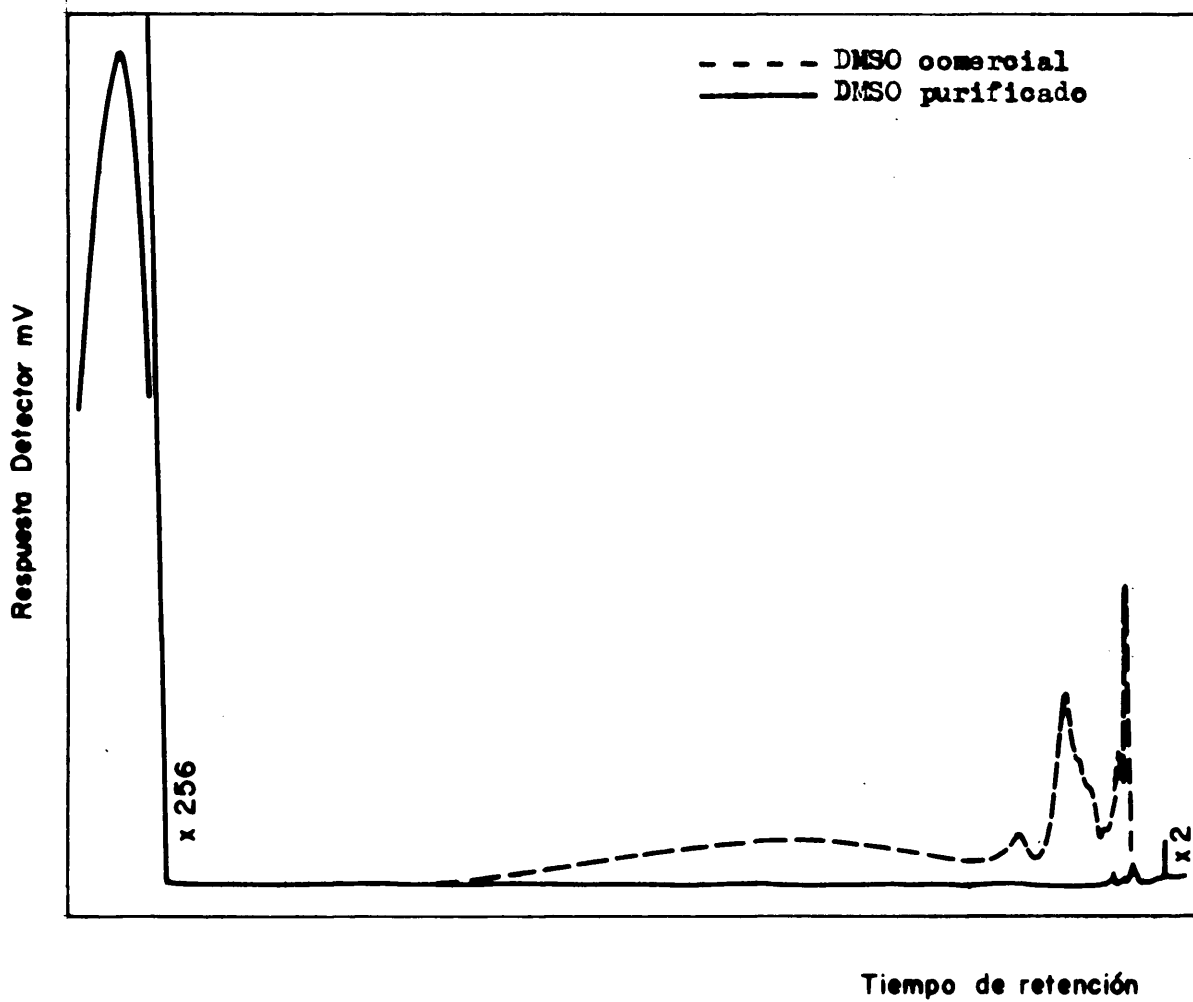


Fig. 4.- Cromatogramas del DMSO comercial y purificado.

- Gas portador: Argon.
- Velocidad de la gráfica: 30 cm/hora.
- Cantidad inyectada: 2 μ l.
- Atenuación: x2.

La determinación del contenido en agua se llevó a cabo por espectrofotometría en el I.R., por medida de la banda del OH a 3.450 cm^{-1} . Se utilizó un espectrofotómetro I.R. Perkin Elmer Modelo 125, de doble haz, provisto de dos redes de difracción y anteprima de bromuro potásico. Las muestras se midieron en cubetas de cuarzo de 1 cm de espesor. Mediante ensayos en blanco se comprobó que el método cumple la Ley de Beer, y se elaboró la correspondiente curva de tarado. El límite de sensibilidad del método es del orden de 0,1 % de agua en el DMSO.

2.2 Resultados

Los resultados de la purificación del DMSO Merck, por lo que a impurezas orgánicas se refiere, se ponen de manifiesto en la Fig. 4, en la que se comparan los cromatogramas correspondientes al producto comercial y al producto purificado. Como en ella puede observarse, prácticamente todas las impurezas fueron eliminadas con el tratamiento aplicado.

En cuanto al contenido en agua, se pasó de un valor del 0,4 % del producto comercial a un valor inferior al 0,1 % del producto purificado.

3. IRRADIACION DE LAS MUESTRAS

3. IRRADIACION DE LAS MUESTRAS

Las irradiaciones de DMSO en ausencia de aire se realizaron en una fuente de radiación gamma de ^{60}Co . Realizados unos ensayos previos, se vió que el DMSO en ausencia de aire presenta una gran resistencia frente a la radiación gamma, ya que dosis integrales del orden de 100 Mrads no produjeron descomposición significativa en el DMSO. Se han aplicado dosis integrales grandes, hasta de 1000 Mrads, que por exigencias de utilización de la fuente, hubieron de suministrarse de un modo discontinuo. Se observó, que manteniendo las cápsulas irradiadas a temperatura ambiente y en presencia de luz, por un posible efecto posterior a las irradiaciones, los resultados no eran coherentes, por lo que para minimizar dichos efectos, se mantuvieron las cápsulas en la oscuridad y a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, tanto en los intervalos entre las irradiaciones como durante el almacenamiento anterior al análisis de los productos radiolíticos.

Han sido utilizadas dos geometrías de irradiación de distinta intensidad de dosis; para la medida de dichas intensidades de dosis se hizo uso del dosímetro Fricke y su modificación el dosímetro Fricke- Cu^{++} (25). El primero, que es más sensible a la radiación gamma, produce 15,5 iones Fe^{+++} por cada 100 eV de energía absorbida (26), y hay un consumo de aire de la disolución dosimétrica du-

rante la irradiación, que hace que el margen de linealidad de producción de iones Fe^{+++} con la dosis se reduzca a 0-40 Krads (27) en disoluciones dosimétricas saturadas de aire. El dosímetro Fricke- Cu^{++} produce 0,66 iones Fe^{++} por cada 100 eV de energía absorbida (28), y el margen de linealidad se amplía hasta unos 800 Krads (29). A intensidades de dosis de unos 4 Mrads/h, las dosis de respuesta lineal en el dosímetro Fricke se han de administrar en tiempos muy cortos (5 a 30 seg.) por lo que los errores que se cometen en la medida de los tiempos son, en su valor relativo, grandes. A dichas intensidades de dosis resulta más apropiado el dosímetro Fricke- Cu^{++} , que al tener mayor margen de dosis de aplicación, permite controlar los tiempos de irradiación con mayor precisión. En este trabajo se han utilizado dos geometrías de irradiación, de unos 2,5 y 4 Mrads/h. Para las medidas de intensidades de dosis en dichas geometrías de irradiación se ha utilizado el dosímetro Fricke- Cu^{++} , midiéndose la primera de ellas, de menor intensidad de dosis, a su vez con el dosímetro Fricke. Los valores obtenidos para la intensidad de dosis de irradiación en dicha geometría con ambos dosímetros, resultaron coincidentes.

La intensidad de dosis en la zona de irradiación es función de las coordenadas de cada punto del espacio respecto a las fuentes radiactivas; por tanto, las medidas dosimétricas se realizaron en idénticas condiciones que las irradiaciones de las cápsulas de DMSO.

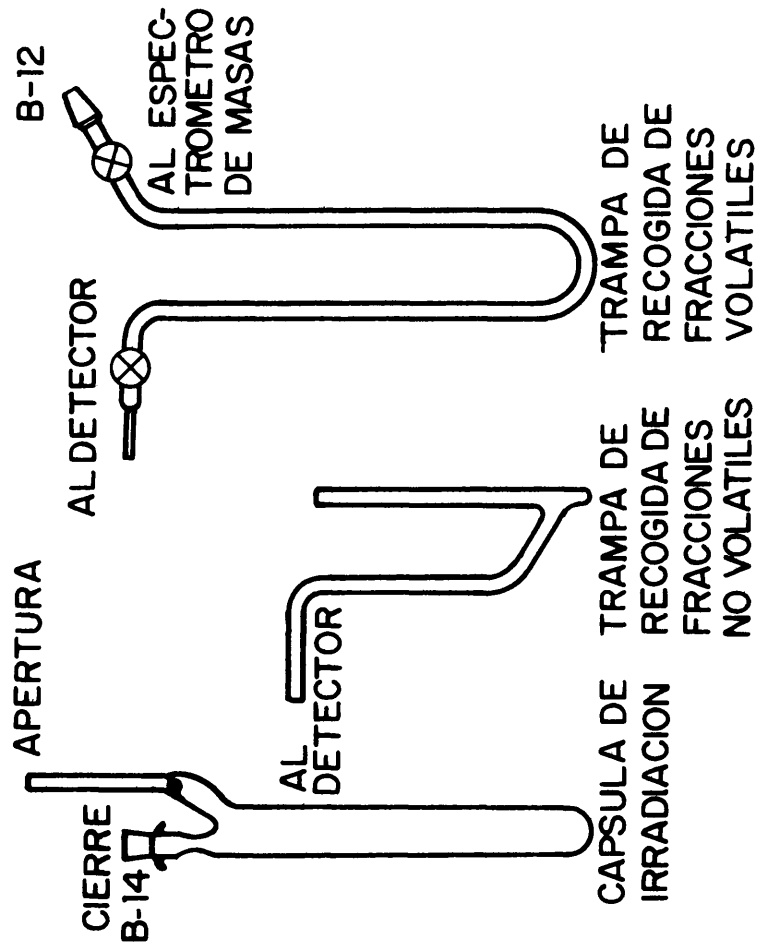


Fig. 5.- Cápsula de irradiación y trampas de recogida de picos cromatográficos.

3.1 Métodos experimentales

Las ampollas utilizadas para la irradiación de las muestras de DMSO se esquematizan en la Fig. 5, y se hicieron con tubo de vidrio Pyrox, de 2,14 cm de diámetro externo y 1,5 mm de espesor de pared; la longitud aproximada de las cápsulas es de 20 cm. Como se observa en la figura, la cápsula tiene una entrada provista de un esmerilado B-14 y un estrangulamiento para facilitar el cierre a la llama, además tiene un extremo de apertura provisto de un apéndice de vidrio en el interior de un tubo adaptable a una línea de vacío que permitirá su apertura y la extracción de los gases radiolíticos como se describirá más adelante.

Las cápsulas se lavaron con mezcla crómica y se enjuagaron con agua destilada, que previamente había sido tratada con permanganato potásico a ebullición. Todo ello con objeto de eliminar posibles residuos orgánicos que pudieran estar adheridos al vidrio de las cápsulas e interferir en el proceso radiolítico. En cada cápsula, después de bien seca en vacío, se introdujeron 10 cc de DMSO puro, con ayuda de un embudo fino, para evitar que se mojaran las paredes del tubo por la zona de la cápsula que se ha de cerrar a la llama, y se pesó por diferencia el líquido introducido. La cápsula con la muestra se conectó a una línea de alto vacío por el esmerilado y se evacuó el sistema hasta un vacío aproximado de 10^{-5} mmHg, manteniendo la cápsula a temperatura ambiente. El tiempo de evacuación aplicado era de unos 3 minutos,

durante los cuales no se observó destilación apreciable del DMSO. Después de la evacuación se cerró la cápsula a la llama por el estrangulamiento, quedando la muestra preparada para ser irradiada.

Las irradiaciones de las muestras se realizaron en la "Unidad Gamma Náyade" de que dispone la Dirección de Química e Isótopos de la Junta de Energía Nuclear. Durante la realización de este trabajo la actividad global de la fuente era de aproximadamente 11.200 curios, distribuidos en 24 lápices de ^{60}Co encapsulados en sendos tubos de acero inoxidable con cabeza de hierro dulce, emplazados en el fondo de una piscina. El desplazamiento de los tubos dentro de la piscina para agruparlos en geometrías diversas se controla desde el exterior mediante una sonda electromagnética.

Las cápsulas para su irradiación se colocaron en un cilindro de acero inoxidable cerrado con tapa roscada y junta de goma que constituyó la cámara de aire hermética, de irradiación. Dicho cilindro tenía 5,8 cm de diámetro interior y unos 50 cm de altura. Las cápsulas se situaron en el interior del mismo en posición vertical mediante un soporte único que alojaba 4 cápsulas simultáneamente situadas en cuatro posiciones simétricas y equidistantes del eje del cilindro, manteniendo en todos los casos un espacio de 36 mm desde el fondo del cilindro hasta el fondo de las cápsulas. El volumen de líquido en las cuatro cápsulas que simultáneamente recibían irradiación, era de 10 cc.

El cilindro portamuestra podía anclarse de manera ajustada en el interior de un soporte cilíndrico metálico hueco situado en el fondo de la piscina alrededor del cual existía una gradilla también cilíndrica con 24 huecos simétricamente repartidos alrededor del cilindro hueco, capaces de alojar las fuentes de ^{60}Co utilizadas en la irradiación de las muestras. Las dos geometrías utilizadas en la irradiación de las cápsulas se denominaron A y B.

La geometría A consistía en la instalación de 12 lápices de ^{60}Co de un modo simétrico alrededor del cilindro portamuestras.

La geometría B consistía en la instalación de 24 lápices de ^{60}Co de un modo simétrico alrededor del cilindro portamuestras. Por lo que la intensidad de la dosis en la zona de irradiación es aproximadamente el doble en la geometría B que en la geometría A.

La contabilidad de los tiempos de irradiación se realizó desde el momento en que el cilindro portamuestras llega a su posición de irradiación hasta el momento en que la abandona, no contabilizándose la dosis de aproximación que reciben las muestras en las inmediaciones de la fuente durante la bajada y subida respecto de su posición de irradiación. Dicha dosis de aproximación resulta realmente despreciable en las irradiaciones a tiempos largos como los empleados para las cápsulas de DMSO. En las irradiaciones de las disoluciones dosimétricas para las medidas de las intensidades de dosis, que se realizan a tiempos cortos, ésta "dosis

de aproximación" no contabilizada puede ser significativa, y se refleja de la ordenada en el origen de la curva de tarado del dosímetro Fricke, pero no en el valor de la pendiente de la misma, que es el dato que determina la intensidad de la dosis.

3.1.1 Medidas de intensidades de dosis. Se utilizaron disoluciones dosimétricas recién preparadas para evitar alteraciones en las mismas, en especial la disolución Fricke-Cu⁺⁺ que es más lábil. Estas disoluciones se prepararon según está descrito en la bibliografía (25) y (26).

La disolución Fricke consistía en una solución 0,001 M en $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_2)\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (sal de Mohr) (Merck p.a.) y 0,001 M en NaCl (Merck p.a.), en 0,8 N H_2SO_4 (Merck p.a. 95-97 %). El agua utilizada era agua tratada a ebullición con permanganato potásico y posteriormente bidestilada. El H_2SO_4 0,8 N utilizado en la preparación Fricke se saturaba de oxígeno haciendo burbujear una corriente de oxígeno durante media hora. La densidad de la disolución Fricke era de 1,02 g/cc.

La disolución Frick-Cu⁺⁺ consistía en una solución 0,001 M en $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a.), 0,010 M en $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a.), en 0,010 N H_2SO_4 (Merck p.a. 95-97 %). El agua utilizada estaba tratada del mismo modo que la utilizada para la disolución Fricke, así como también la disolución sulfúrica era saturada de oxígeno de modo análogo al descrito. La densidad de esta disolución dosimé-

métrica era de 1,0003 g/cc.

Las medidas de concentración de iones Fe^{+++} se realizaban espectrofotométricamente a 305 μ en un espectrofotómetro Hilger & Watts Mod. H 700.308 con lámpara de H_2 y prisma de cuarzo, utilizando una rendija de 0,1 mm, introduciendo las muestras en cubetas de cuarzo de 1 cm de espesor.

La lectura del espectrofotómetro era diferencial entre dos cubetas, una con la solución dosimétrica irradiada y otra con solución dosimétrica sin irradiar. En las determinaciones dosimétricas realizadas con el dosímetro Fricke- Cu^{++} se leía la diferencia entre disolución dosimétrica irradiada un tiempo t_1 frente a disolución dosimétrica irradiada un tiempo t_2 . La lectura corresponde a la concentración de iones Fe^{+++} formada en la irradiación de la disolución, el tiempo $\Delta t = (t_1 - t_2)$, con lo que la curva de determinación desaparecía la ordenada en el origen como se observa en la Fig. 8.

Se anotaba la temperatura de cada lectura espectrofotométrica con objeto de hacer la corrección de dicha lectura de acuerdo con la temperatura de realización de la curva de calibrado del aparato (26), aplicando:

$$\text{Dens. óptica corregida} = \frac{\text{Dens. óptica a } T_2}{1 + 0,0007 (T_2 - T_1)}$$

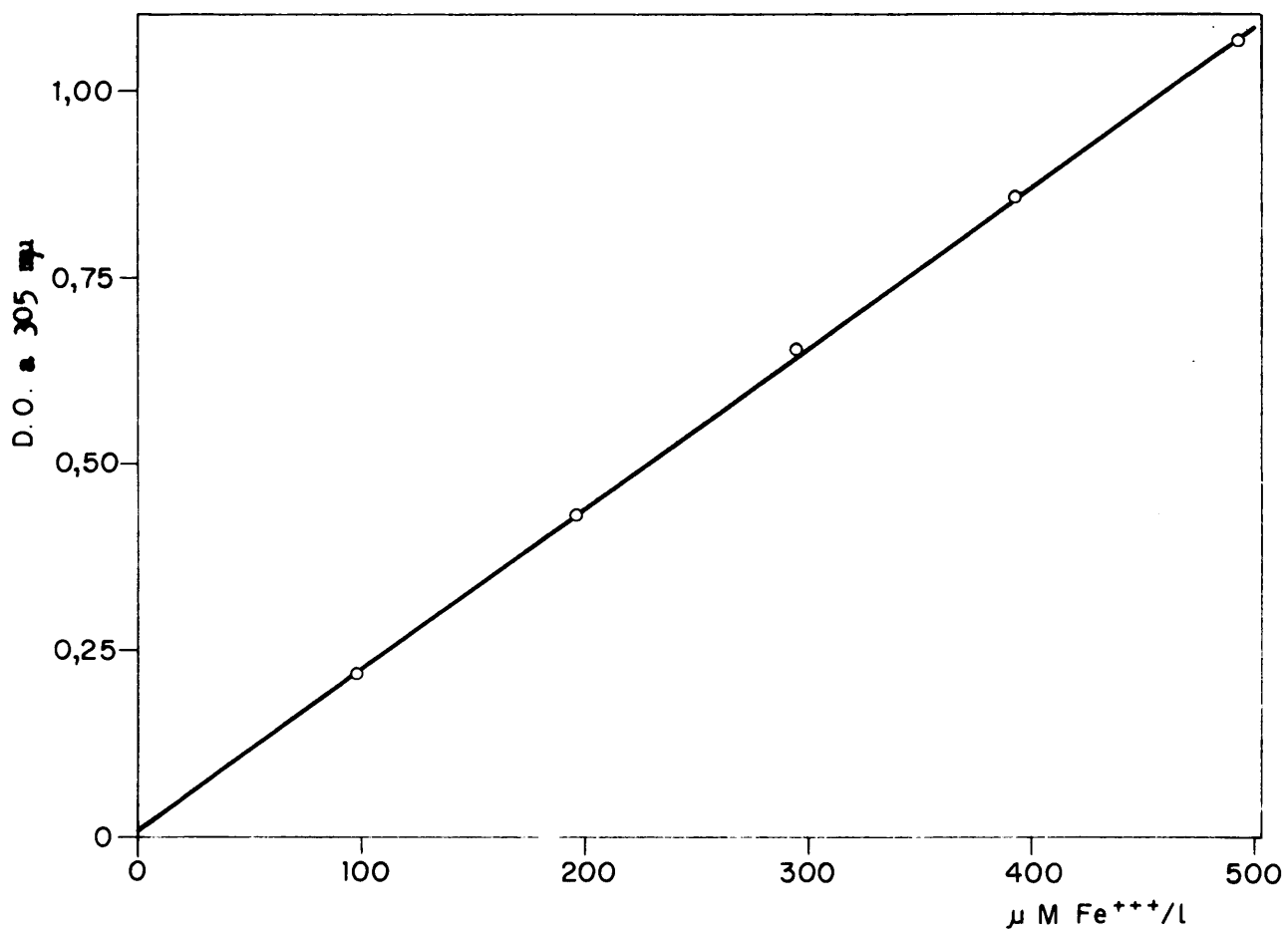


Fig. 6.- Curva de calibrado de densidad óptica - concentración de iones Fe⁺⁺⁺.

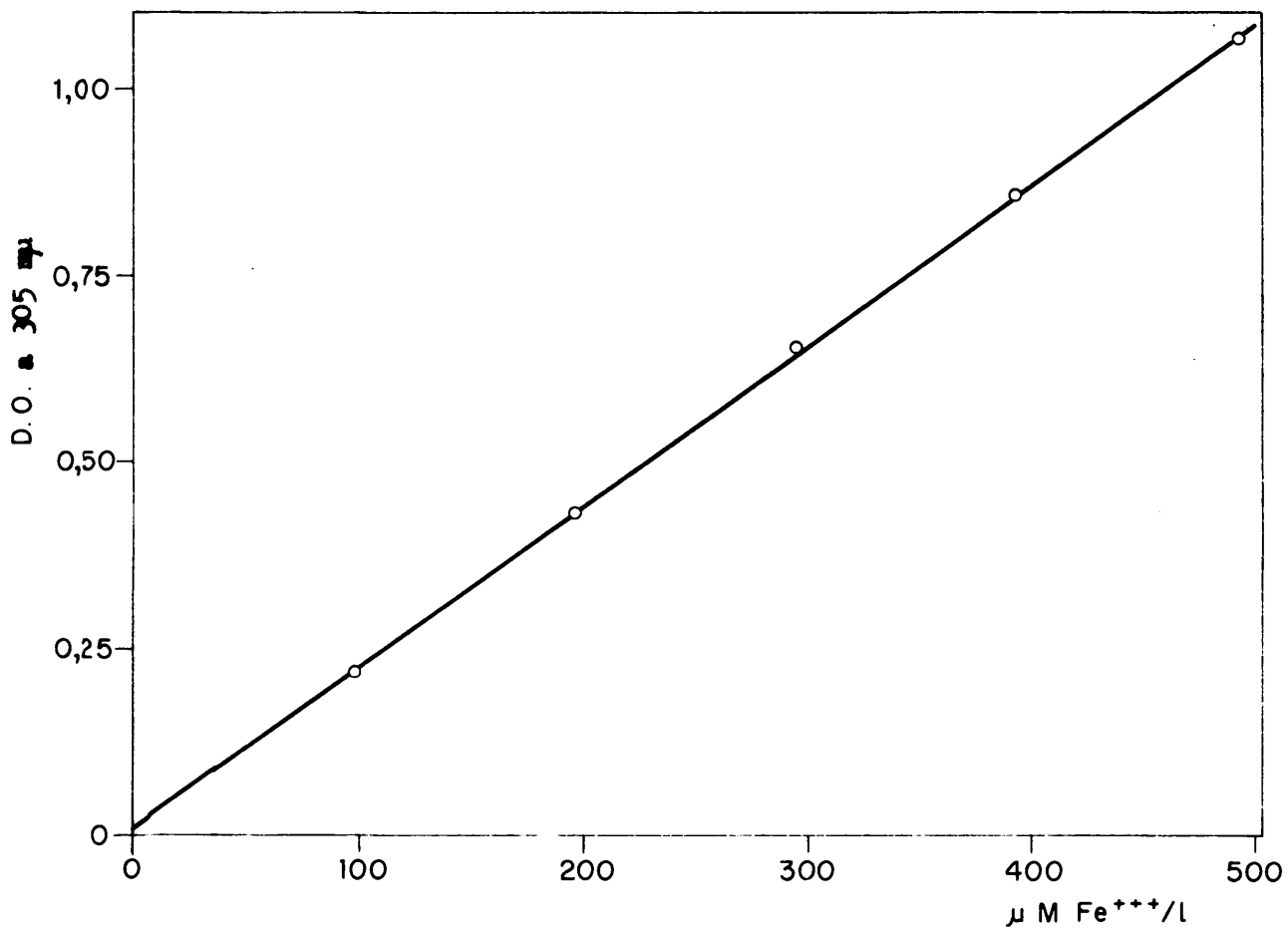


Fig. 6.- Curva de calibrado de densidad óptica - concentración de iones Fe⁺⁺⁺.

donde, T_1 = temperatura de realización de la curva de
calibrado.

T_2 = temperatura de lectura espectrofotométrica.

3.1.2 Curva de calibrado $[Fe^{+++}]$ - Densidad óptica. Se preparó una disolución aproximadamente 0,1 M en Fe^{+++} y 0,8 N en H_2SO_4 utilizando los reactivos: $Fe_2(SO_4)_3$, H_2O que contiene aproximadamente 6 moles de H_2O por mol de sal y H_2SO_4 (Merck p.a. 95-97 %) y agua destilada.

Esta se tituló reduciendo los iones Fe^{+++} con un exceso de cloruro estannoso y el exceso de reductor se oxidó con cloruro mercúrico. Se añadió ácido fosfórico para favorecer la valoración con dicromato potásico que se realizó a continuación. El método está descrito por Gaston Charlot (30).

Se prepararon disoluciones de distinta concentración diluyendo la disolución titulada, con H_2SO_4 0,8 N, cuyas medidas de densidad óptica se realizaron a la temperatura de 25,7 °C. El blanco de medida era H_2SO_4 0,8 N.

La curva de calibrado que relaciona concentración de iones Fe^{+++} y densidad óptica en las condiciones utilizadas en las determinaciones dosimétricas, se encuentra en la Fig. 6. En ella, el coeficiente de extinción obtenido por mínimos cuadrados es de $\epsilon = (2,18 \pm 0,01) \cdot 10^3$ a $t = 25,7$ °C.

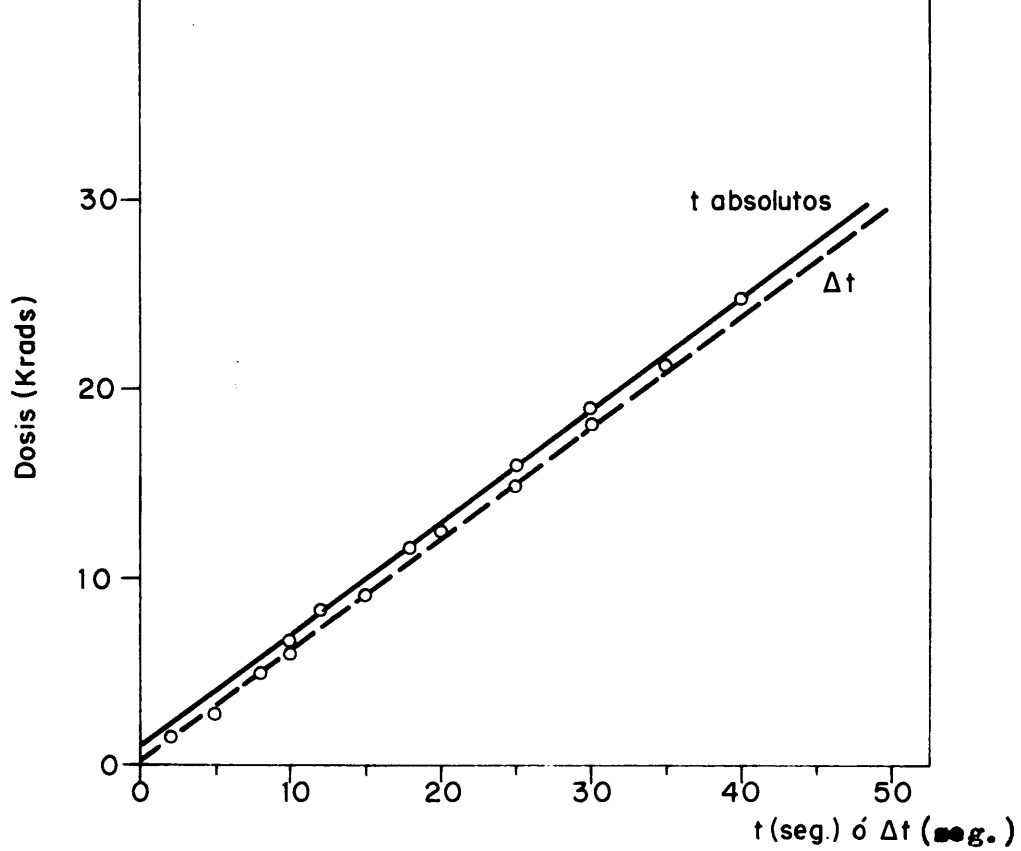


Fig. 7.- Dosimetría Fricke de la Geometría A, Enero 1971.

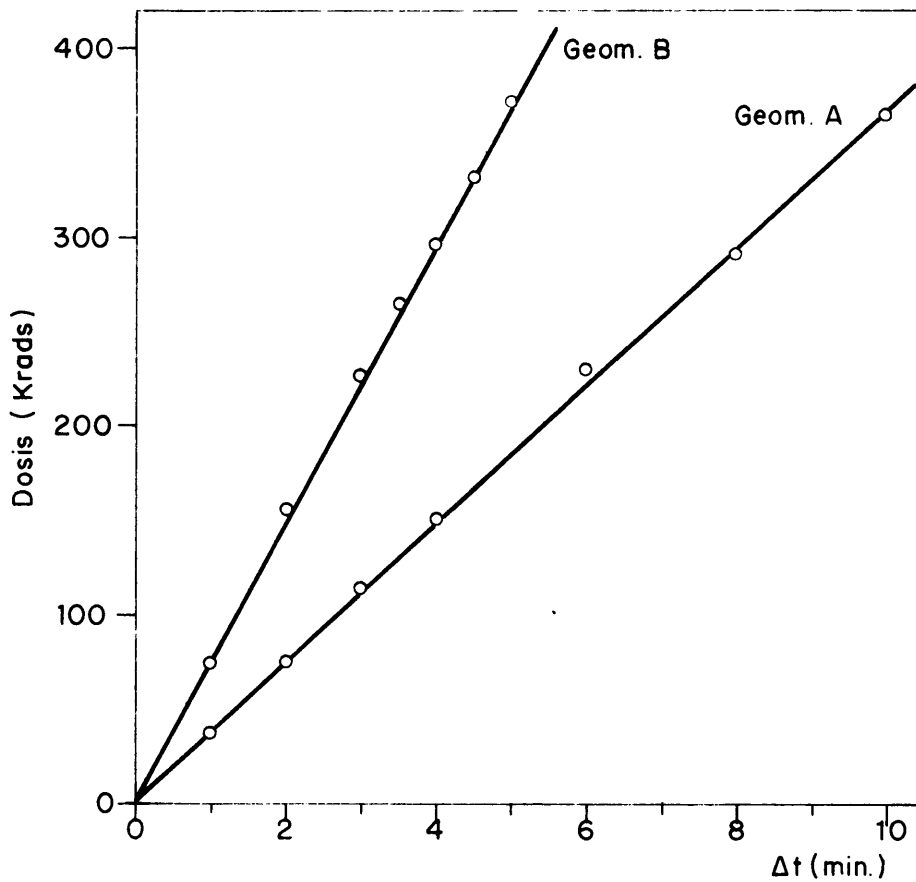


Fig. 8.- Dosimetría Fricke Cu^{++} de las Geometrías A y B, Enero 1971.

3.2 Resultados de las determinaciones dosimétricas

En las geometrías de irradiación utilizadas, A y B, las intensidades de dosis en la zona de irradiación de las muestras, en las fechas de realización de las irradiaciones fué:

TABLA 1. Intensidades de dosis de las geometrías A y B medidas en las fechas de irradiación.

Fecha	I_A Mrads/h	I_B Mrads/h
Julio 69	2,59	-
Enero 70	2,43	-
Julio 70	2,28	4,66
Enero 71	2,17	4,38
Julio 71	-	4,12

El error de medida de dichas intensidades de dosis es menor del 2 %.

En la Fig. 7 se muestran las curvas de medida de intensidad de dosis realizadas con el dosímetro Fricke en la geometría A en Enero de 1971. El blanco de lectura espectrofotométrica de la recta superior es la solución Fricke sin irradiar. En la curva inferior se hacen lecturas espectrofotométricas diferenciales entre

dos soluciones irradiadas t_1 y t_2 , representándose en la gráfica Δ dosis integral, frente a $\Delta t = t_1 - t_2$. En esta curva por tanto desaparece la ordenada en el origen. Ambas curvas son paralelas puesto que corresponden a la misma intensidad de dosis I_A . El valor de Δ dosis que las separa supone una estimación de la "dosis integral no contabilizada" que existe por el método que se utiliza en la medida de los tiempos de irradiación y es del orden de 1 Krad. El ajuste por mínimos cuadrados de la curva inferior arroja un valor para I_A de la pendiente:

$$I_A = 2,17 \pm 0,03 \frac{\text{Mrads}}{h}$$

Las ordenadas de los puntos de ambas curvas se obtienen sabiendo que $G(\text{Fe}^{+++}) = 15,5$ y que la densidad de la solución es $d = 1,02 \text{ g/cc}$ con lo que

$$\frac{1 \mu\text{M Fe}^{+++}}{1} = \frac{944}{15,5} \text{ rad}$$

En la Fig. 8 se muestra la curva de medida de intensidad de dosis realizada con el dosímetro Fricke-Cu⁺⁺ en las geometrías A y B en la misma fecha que la anterior Enero de 1971. Las lecturas espectrofotométricas son diferenciales por lo que no aparece ordenada en el origen significativa, y se representa en ellas dosis integral frente a Δt . Las pendientes, ajustadas las cur-

vas por mínimos cuadrados, nos dan para las intensidades de dosis:

$$I_A = 2,15 \pm 0,03 \text{ Mrads/h}$$

$$I_B = 4,38 \pm 0,06 \text{ Mrads/h}$$

Las ordenadas de los puntos de ambas curvas se han obtenido teniendo en cuenta que: $G(\text{Fe}^{+++}) = 0,66$ y que la densidad de la solución dosimétrica es $d = 1,0003 \text{ g/cc}$, con lo que

$$\frac{1 \mu\text{M Fe}^{+++}}{1} = \frac{962,7}{0,66} \text{ rads}$$

3.3 Irradiaciones del DMSO

Las cápsulas de DMSO se sometieron a tiempos largos de irradiación en una u otra geometría. El cálculo de las dosis integrales absorbidas por cada una de ellas se obtiene aplicando:

$$\text{Dosis integral (Mrads)} = \int I (\text{Mrads/h}) \times t(\text{h}) \int \times F_{\text{DMSO}}$$

donde:

t = la suma de los tiempos de irradiación para una muestra dada (puesto que la irradiación es discontinua).

F_{DMSO} = es un factor de corrección específico de la sustancia irradiada que relaciona energía recibida

por el dosímetro que se utiliza y energía realmente absorbida por el DMSO situado en idéntica situación que el dosímetro. Se supone que en la absorción de la radiación gamma predomina el efecto Compton y el factor de corrección se determina del siguiente modo, según la bibliografía (31)

$$F_{\text{DMSO}} = \frac{\left[\sum W_i \left(\frac{Z}{A} \right)_i \right]_{\text{DMSO}}}{\left(\frac{Z}{A} \right)_{\text{dosímetro}}}$$

donde:

$\overline{\left(\frac{Z}{A} \right)_{\text{dosímetro}}}$ = 0,553 de una disolución acuosa diluida.

$\left(\frac{Z}{A} \right)_i$ = es la relación entre número atómico y peso atómico de cada átomo que compone la molécula de DMSO.

W_i = son las fracciones en peso de cada elemento en la molécula.

por tanto:

$$\sum \left[W_i (Z/A)_i \right]_{\text{DMSO}} = \left(\frac{24}{78} \times \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{6}{78} \times 1 \right) +$$

$$+ \left(\frac{32}{78} \times \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{16}{78} \times \frac{1}{2} \right) = 0,5385$$

$$F_{\text{DMSO}} = \frac{0,538}{0,553} = 0,973$$

valor con el que a través de la fórmula onunciada al principio de este apartado, se obtienen las dosis integrales de cada irradiación.

Los resultados que se obtienen en este trabajo provienen de los datos obtenidos en la irradiación de las siguientes cápsulas reseñadas en la Tabla 2.

El error de cálculo aplicable a las dosis integrales de las cápsulas es aproximadamente del 2 %.

3.4 Almacenaje de las muestras

El almacenaje de las cápsulas posterior al comienzo de la irradiación afecta sensiblemente al resultado que se obtiene en la radiolisis como se verá más adelante. Una serie de primeros resultados fué rechazada por nosotros al ser elaborados con cápsulas que se mantuvieron almacenados a temperatura ambiente y en presencia de la luz en los intervalos entre las irradiaciones, y en una

TABLA 2.- Irradiaciones de las cápsulas utilizadas para la realización de este trabajo.

Nº muestra	Cantidad (mg)	Dosis integral (Mrads)	I dosis (Mrads/h)	OBSERVACIONES
31	10870	307	2,43	Almc. a temp. amb. y luz
36	10900	358	2,28	"
37	10910	430	2,28	"
38	10890	501	2,28	"
26	10910	553	2,59	"
39	10930	573	2,28	"
40	10910	645	2,28	"
28	10910	708	2,59	"
41	10910	716	2,28	"
29	10910	787	2,59	"
35	10890	788	2,28	"
34	10890	840	2,43	"
30	10920	829	2,59	"

continúa

TABLA 2.- Continuación

Nº muestra	Cantidad (mg)	Dosis integral (Mrads)	I dosis (Mrads/h)	OBSERVACIONES
50	10900	89	4,12	Almac. a -30°C y osc.
59	10850	178	"	"
58	10860	268	"	"
51	10900	356	"	"
44	10810	365	4,38	"
45	10870	"	"	"
42	10870	467	"	"
43	10880	"	"	"
52	10880	529	"	"
53	10950	"	"	"
48	10920	605	"	"
49	10870	"	"	"
56	10880	681	"	"
57	10910	"	"	"
54	10890	756	"	"
55	10900	"	"	"
46	10870	832	"	"
47	10830	"	"	"

nevera a 0-10 °C hasta el momento de su apertura. La otra serie de cápsulas, con cuyos datos se elabora esta memoria, se mantuvieron en todo momento a -30 °C y en la oscuridad desde el comienzo de la irradiación de cada una de ellas, hasta el momento de su análisis, exceptuando los intervalos de tiempo en que estaban recibiendo radiación gamma en el fondo de la piscina.

4. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS RADIOLITICOS MAS
VOLATILES POR ESPECTROMETRIA DE MASAS

4. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS RADIOLITICOS MAS VOLATILES POR ESPECTROMETRIA DE MASAS

Los productos radiolíticos presentes en las cápsulas después de la irradiación se fraccionaron para su análisis aprovechando las diferencias de volatilidad, o la separación de fases. Se pudo comprobar que en el interior de las cápsulas irradiadas había una mezcla compleja de compuestos, de los cuales algunos eran gaseosos y quedaban retenidos en las cápsulas a presiones variables; otros, eran volátiles y se encontraban en parte licuados e inmersos en el líquido radiolítico; otros productos que eran líquidos a temperatura ambiente, se encontraban constituyendo la fase líquida; algún producto que era sólido se encontraba disuelto en la fase líquida, y por último un precipitado sólido estaba presente en aquellas cápsulas cuya dosis integral de irradiación había superado los 300 Mrads aproximadamente.

La extracción de los gases de las cápsulas y de los productos volátiles (total o parcialmente) se realizó en una línea de vacío con ayuda de una bomba Toepler utilizando el aparato descrito por R. Barrera y J. Manero (32). Dichos productos volátiles se extrajeron fraccionadamente de las cápsulas con objeto de simplificar las muestras que hubieron de analizarse posteriormente por espectrometría de masas. En un principio se fraccionaron cuatro temperaturas de las cápsulas, que eran de unos -190 a -180 °C, de

unos -90 a -80 °C, de unos -15 a -10 °C y a unos 25 °C, pero observando que las dos últimas de dichas fracciones estaban constituidas por un único producto (el sulfuro de metilo), por ser este producto constituyente principal de la fase líquida cuya destilación se forzaba en las dos últimas fracciones, se optó por simplificar fraccionamiento aplicando únicamente tres temperaturas de extracción que son: de -190 a -180 °C, de -90 a -80 °C y de unos -10 °C, dejando la mayor parte del sulfuro de metilo en la fase líquida para su análisis por cromatografía de gases.

El análisis de cada una de estas fracciones gaseosas extraídas se realizó por espectrometría de masas, utilizando para ello espectros de tensión de ionización de 12, 15, 18 y 70 v, utilizando los espectros de bajo voltaje únicamente para la localización de posibles picos moleculares de componentes masivos presentes en cada mezcla, y el desdoblamiento del mismo en sus espectros parciales. Se utilizaron espectros patrones de comparación en parte realizados en estos laboratorios así como algunos tomados de la bibliografía.

Se observó que en cuanto a composición cualitativa había una uniformidad en los espectros de las distintas cápsulas de la Fracción 1ª así como de la 2ª y 3ª extraídos, hecho que se aprovechó para sistematizar el análisis de los mismos, que evitaba la realización del desdoblamiento completo de todos los espectros ob-

tenidos. Este desdoblamiento completo se realizó no obstante en los espectros de las tres fracciones de algunas cápsulas, llegando a resultados cualitativos iguales de unas cápsulas a otras. Se muestra en este capítulo el desdoblamiento detallado de los espectros de una de dichas cápsulas y los resultados obtenidos, que se utilizaron para la elaboración del sistema simplificado de cálculo de los espectros de cada fracción, para el resto de las cápsulas irradiadas.

Como se narra en este capítulo se puso de manifiesto la importancia de las condiciones de conservación de las cápsulas en los intervalos entre las irradiaciones y almacenamiento anterior al análisis de las mismas. Los datos obtenidos de extracción de cantidades globales de gases, para cada cápsula, con la bomba Toepler, denunciaron el hecho de que en todas aquellas cápsulas cuyo almacenamiento se hizo a temperatura ambiente y en presencia de la luz (ver Tabla 2), los resultados no aparecieron coherentes y se optó por desecharlos, siendo únicamente útiles para la elaboración de este trabajo aquellos obtenidos de cápsulas cuyo almacenaje se hizo a -30°C y en la oscuridad.

4.1 Parte experimental

4.1.1 Apertura de las cápsulas irradiadas y extracción de las Fracciones 1ª, 2ª y 3ª. La línea de vacío utilizada para este fin se

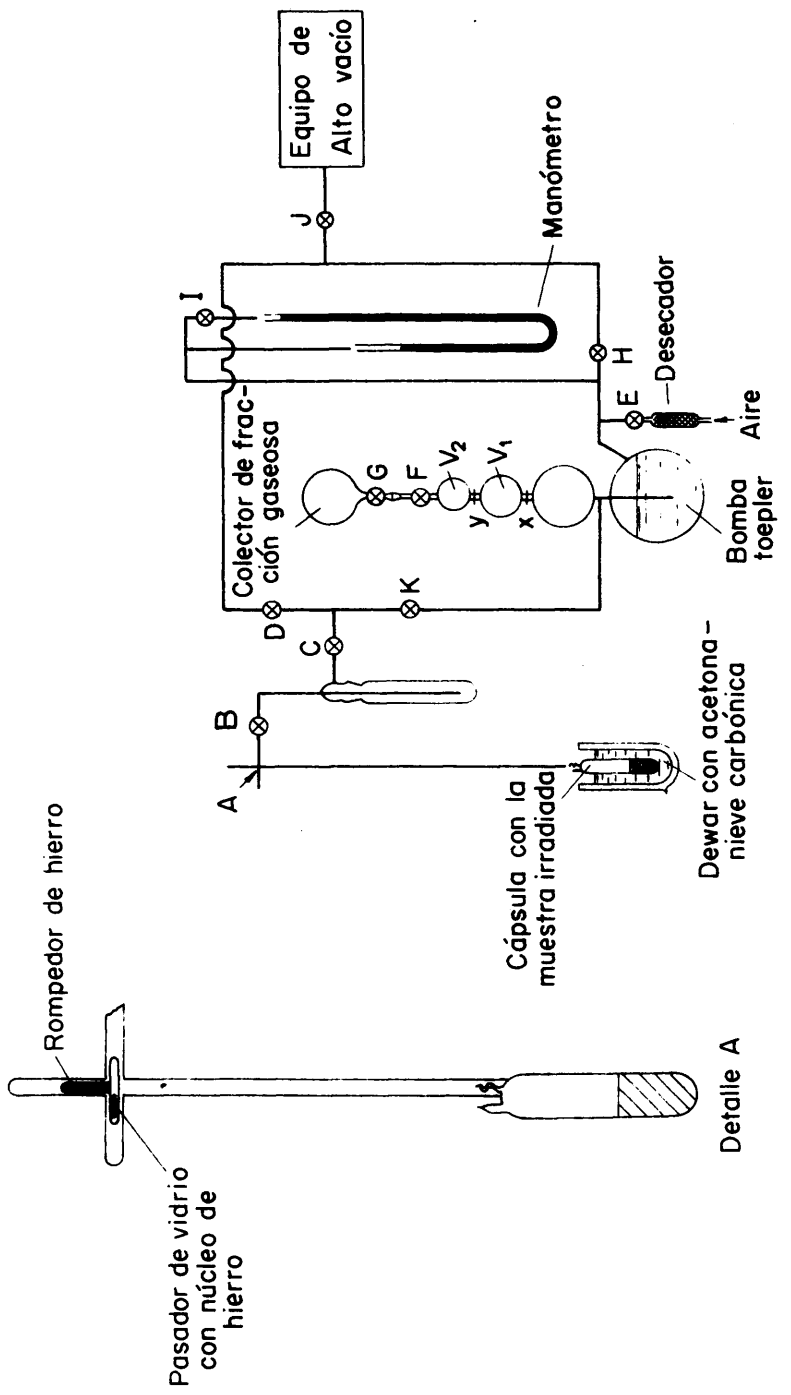


Fig. 9.- Línea de vacío utilizada para la extracción y medida de los gases de las muestras irradiadas.

esquematisa en la Fig. 9. El método de apertura y destilación de las fracciones es el siguiente:

Se eleva el rompedor de hierro y se fija su posición con el pasador y el auxilio de unos imanes (véase detalle de la Fig. 9). Se suelda la cápsula a la línea por el extremo del apéndice preparado para este fin. Con la llave E cerrada y todas las restantes abiertas, se hace vacío en el conjunto hasta alcanzar valores de presión del orden de 10^{-5} mmHg. Se cierran las llaves, B, K, C, D, F, H e I y se hace actuar la bomba Toepler (llave E) hasta que el mercurio enrasa los niveles x e y, respectivamente, anotándose en cada caso la diferencia de alturas de las columnas manométricas: p_1 y p_2 . Operando sobre la llave H, se hace que el mercurio de la bomba Toepler vuelva a su nivel primitivo. Se enfría la cápsula a la temperatura de la primera fracción volátil que se va a extraer y con las llaves cerradas se desplaza con los imanes el pasador, permitiendo que el rompedor caiga sobre el apéndice de la cápsula y la abra. Abriendo cuidadosamente las llaves B, C y K y la manipulación de la bomba Toepler, se van trasvasando alícuotas de la fracción gaseosa de manera tal que en cada una de ellas se enrasa el volumen v_1 o el v_2 de acuerdo con la magnitud de la alícuota (dichos volúmenes comprenden desde las respectivas marcas x o y hasta la llave E). Se toma la lectura manométrica en el momento del enrase p_2' ó p_1' y la diferencia $p_2'-p_2$ o bien $p_1'-p_1$ (según el volumen enrasado), dará la verdadera presión del gas para el vo-

lumen v_2 ó v_1 , de la alícuota que se tranvasa. La medida simultánea de la temperatura permite el cálculo del volumen gaseoso en condiciones normales de cada alícuota, o lo que es lo mismo el número de moles de gas de que está constituida. Una vez enrasada cada alícuota de la fracción gaseosa es llevada por apertura de las llaves F y G y manipulación de la bomba Toepler al colector esquematizado en la figura. Cuando la presión de la alícuota que se aproxima a cero, se cierra la llave B y se retira el baño de enfriamiento para que al fundirse la muestra libere los gases que por causa de la presión pudieran haber quedado ocluidos en la muestra solidificada. Aplicándose de nuevo el baño se procede a una nueva extracción de gases hasta que la presión de la alícuota se anula. Terminada la primera fracción se cierran las llaves B y C, se retira el baño de enfriamiento permitiendo fundirse la muestra, y se cierra la llave G y se cambia el recipiente colector. Con las llaves H, J, D, K, F y G abiertas se hace vacío en toda la línea y el colector, cerrándolas una vez obtenida la presión de 10^{-5} mmHg. Se aplica a la cápsula el baño correspondiente a la siguiente fracción que se ha de destilar y se opera del modo ya descrito, para la extracción de la misma.

El volumen en condiciones normales de cada fracción extraída se obtiene aplicando:

$$v_0(\text{ml}) = \frac{\sum p_i(\text{mmHg}) \times v_1(\text{ml}) \times 273(^{\circ}\text{K})}{T(^{\circ}\text{K}) \times 760(\text{mmHg})} +$$

$$\div \frac{\sum p_j(\text{mmHg}) \times v_2(\text{ml}) \times 273(^{\circ}\text{K})}{T(^{\circ}\text{K}) \times 760(\text{mmHg})}$$

donde:

$\sum p_i$ ó $\sum p_j$ = la presión de gas extraído en el conjunto de alícuotas enrasadas en v_1 ó v_2 .

T = temperatura del laboratorio cuando se realiza la extracción.

Los baños aplicados a la cápsula para cada una de las fracciones extraídas son: Fracción 1ª: se aplica un baño de nitrógeno líquido que mantiene la cápsula a unos -185°C . Fracción 2ª: se aplica un baño de acetona-nieve carbónica que mantiene la cápsula a unos -90 a -80°C . Fracción 3ª: se aplica un baño de hielo-sal que mantiene la cápsula a unos -10°C .

4.1.2 Realización de los espectros de masas. Para la realización de este trabajo se ha utilizado un espectrómetro de Dempster de la Consolidated Electrodynamics Corp., Mod. 21-103 C. El campo magnético varía de 800 a 6000 gaus. El campo electrostático acelerador de iones puede variar desde 400 a 4000 voltios. La fuente de iones

es del tipo de bombardeo de electrones procedentes de un filamento incandescente. El instrumento lleva un oscilógrafo de registro provisto de 5 galvanómetros que trazan simultáneamente el espectro a cinco sensibilidades diferentes con atenuaciones: x1, x3, x30, x100.

Las muestras se introducen directamente acoplando el balón colector de las fracciones gaseosas a la rama de entrada del espectrómetro mediante un esmerilado. El vacío del sistema hasta la llave del colector que lo separa de la muestra gaseosa, alcanza valores de 5×10^{-6} mmHg antes de la introducción de la muestra. Seguidamente se introducen en el volumen de expansión unas 200 μ de la muestra que se miden con un micromanómetro de membrana de que va provisto el instrumento.

Las condiciones experimentales de realización de los espectros son:

Tensión de iones: 12, 15 y 18 voltios para espectros de baja tensión de ionización. 70 voltios en los espectros de cálculo.

Intensidad de la corriente ionizante: 10 μ A

Intensidad de la corriente magnética: Pico 2: 98,5 mA

Picos 12 a 90: 256 mA

Picos 32 a 150: 354 mA

Temperatura de la fuente de iones: 250 °C

Modo de operar:

Manteniendo cerrada la válvula de paso del gas hacia la fuente de iones se hace un barrido de tensión para registrar el espectro de fondo del instrumento. A continuación se abre la válvula que deja fluir el gas de la muestra hacia la fuente de iones y se registra el espectro de la muestra en la zona que conviene a cada fracción. La diferencia entre el espectro de la muestra y el del fondo es el espectro real de la fracción gaseosa.

El espectro se impresiona en papel fotográfico Kodak tipo Linograph 809, revolador Kodak D-72 y fijador universal F-5.

La localización de las masas específicas se realiza por comparación del espectro problema con otro, tirado en las mismas condiciones, de un producto conocido que en este caso fue el benco no. Para la lectura del espectro se miden los valores de las ordenadas en las bases y crestas de los picos, la diferencia se multiplica por la atenuación que le corresponde al pico medido, que siempre será el más sensible que queda dentro del papel fotográfico, para cada masa específica.

4.2 Gases recogidos en las distintas cápsulas irradiadas

En las tablas 3 y 4 se encuentran detalladas las cantidades de productos volátiles extraídos en estado gaseoso, medidos con la bomba Toepler, para cada cápsula, especificando cada una de las fracciones destiladas.

TABLA 3.- Mmol de gases extraídos en cada fracción recogida de las distintas cápsulas cuyo almacenamiento se hizo a temperatura ambiente y luz.

Nº Muestra	Dosis integral (Mrads)	Fracción 1ª	Fracción 2ª	Fracción 3ª
31	307	2,69	3,68	2,43
36	358	5,13	2,06	3,85
37	430	1,84	0,88	4,79
38	501	2,04	3,06	4,35
26	553	3,26	9,56	3,72
39	573	8,23	3,08	5,90
40	645	8,34	3,82	3,33
28	708	3,79	9,69	7,23
41	716	8,90	4,32	4,44
29	787	4,44	10,27	5,49
35	788	9,66	3,91	7,24
34	840	4,22	11,39	3,55
30	829	5,36	11,19	5,50

TABLA 4.- Mmol de gases extraídos en cada fracción recogida de las distintas cápsulas cuyo almacenamiento se hizo a -30°C y en oscuridad.

Nº Muestra	Dosis integral (Meads)	Fracción 1ª	Fracción 2ª	Fracción 3ª
44	365	4,60	3,60	4,62
45	"	3,92	3,82	4,08
42	467	4,45	4,89	5,73
43	"	3,55	6,03	4,82
52	529	2,67	8,15	4,64
53	"	2,37	9,23	6,91
48	605	2,91	9,23	6,54
49	"	2,42	9,71	6,94
56	681	3,40	9,52	6,34
57	"	4,44	8,71	4,12
54	756	4,13	10,50	8,18
55	"	3,09	11,53	5,32
46	832	6,27	9,06	8,07
47	"	6,88	9,19	7,76

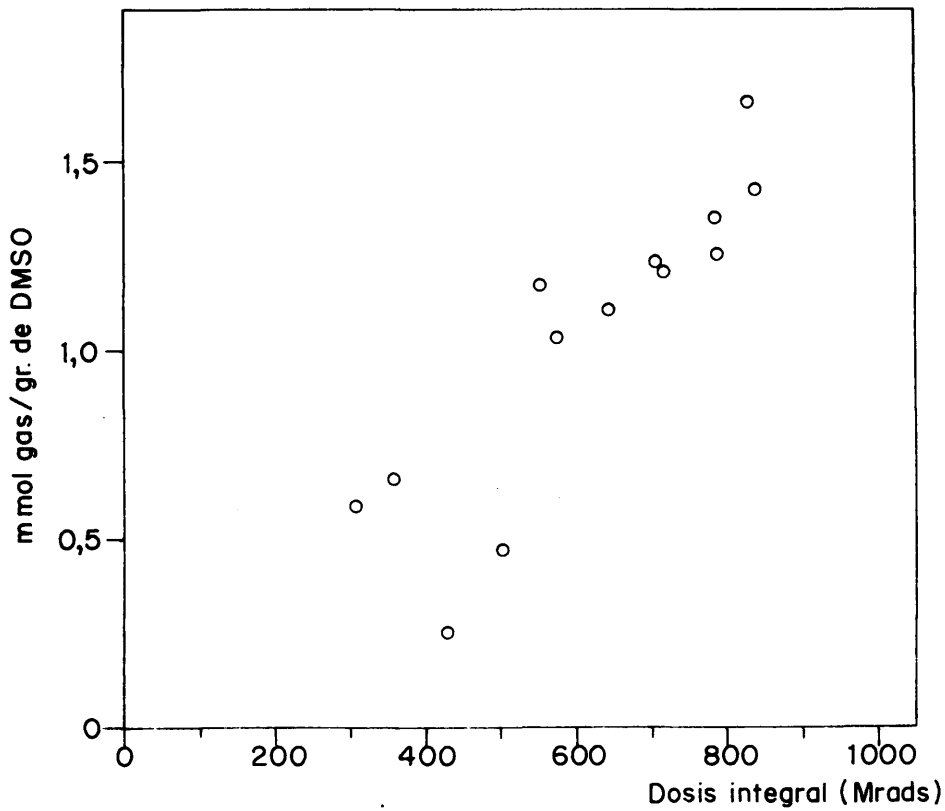


Fig. 10.- Gases radiolíticos (Fe 1^o + 2^o) obtenidos por gramo de DMSO en cápsulas almacenadas a t ambiente y luz.

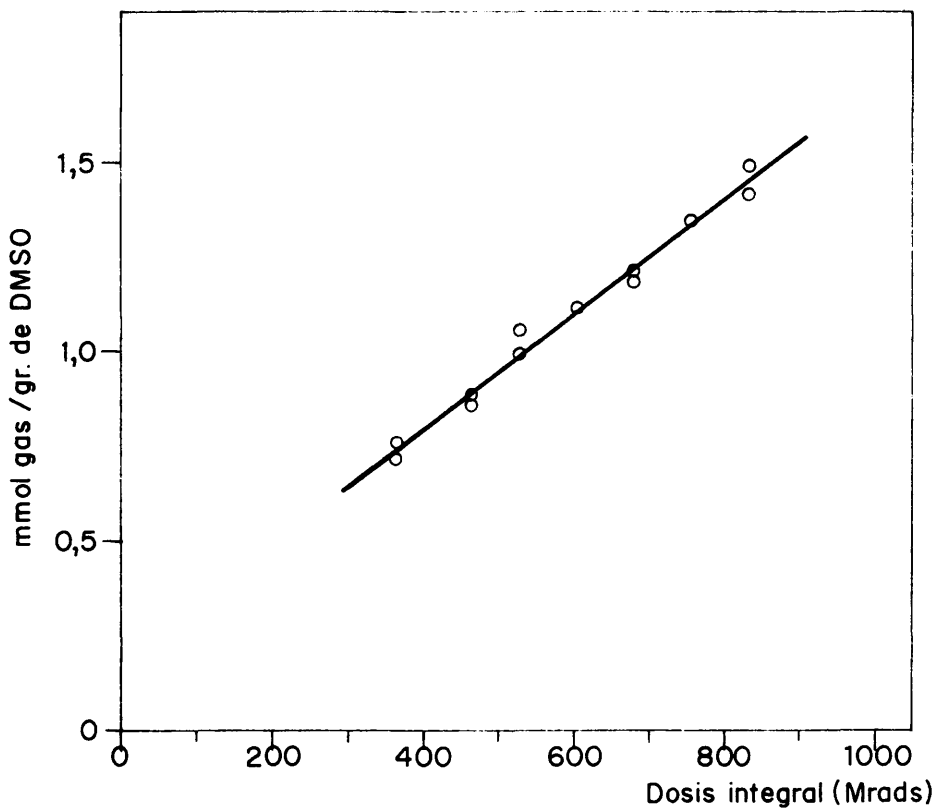


Fig. 11.- Gases radiolíticos (Fe 19-+ 2^o) obtenidos por gramo de DMSO en cápsulas almacenadas a t = - 30 °C y oscuridad.

En apariencia no hay correlación, a la vista de estos datos, entre gases extraídos y dosis integral de radiación recibida. La Fracción 3ª es, como se verá más adelante, una porción de sulfuro de metilo el cual se encuentra en su mayoría en la fracción líquida, y cuya menor o mayor cuantía en esta fracción gaseosa depende de lo que se haya extraído de ella en una cápsula determinada. Luego los valores correspondientes a la Fracción 3ª sólo sirven para unir a las determinaciones de sulfuro de metilo, se hagan en la fracción líquida por cromatografía de gases. Las Fracciones 1ª y 2ª juntas, constituyen el conjunto de gases obtenidos de la radiolisis a excepción del sulfuro de metilo. Conjunto que debe presentar una relación con la dosis integral recibida por cada cápsula. En las Figs. 10 y 11 se encuentran representadas dichas cantidades globales de gases radiolíticos (Fracción 1ª + Fracción 2ª) referidos a un gramo de DMSO irradiado. A la vista de dichas figuras se observa el efecto que tiene sobre los productos totales de la radiolisis, las condiciones en que se mantienen las cápsulas desde el inicio de la irradiación hasta el análisis de los productos. Efecto que parece está minimizado si el mantenimiento de las cápsulas se hace en la oscuridad a -30°C . En este trabajo sólo se tendrán en cuenta aquellos resultados analíticos provenientes de las cápsulas enumeradas en la Tabla 4, desechándose los provenientes de cápsulas de irradiación anterior a esta serie.

4.3 Interpretación de los espectros de masas

El desdoblamiento completo de los espectros de las tres fracciones gaseosas, realizado en varias cápsulas puso de manifiesto la composición cualitativa igual para las Fracciones 1ª de cada una, así como las Fracciones 2ª y 3ª. Por tanto a la vista de estos resultados obtenidos en una de estas cápsulas se eligió un método simplificado de cálculo de los espectros que se aplicó al resto de las cápsulas irradiadas. A continuación se expone el análisis detallado de los espectros de las Fracciones 1ª, 2ª y 3ª de la muestra nº 49 que se tomó como referencia y corresponde a una cápsula que recibió 605 Mrads sobre una porción de 10,87 g de DMSO puro y cuyo almacenamiento se realizó a -30°C y en la oscuridad.

Los pasos seguidos incluyen:

- Realización de tres espectros de cada fracción gaseosa, a 12, 15 y 18 v de tensión de ionización, con objeto de observar los picos que aparecen con mínimo fraccionamiento, que pueden corresponder a masas moleculares, obteniendo así una orientación sobre los componentes masivos constituyentes de cada fracción.

- Elección de espectros patrones de comparación, a la vista de lo deducido anteriormente. Estos espectros fueron en parte realizados en estos laboratorios y también algunos tomados de colecciones de la bibliografía.

- Realización de un espectro de cada fracción gaseosa a la tensión de ionización convencional de 70 v. Con este espectro se hizo el análisis y desdoblamiento completo en sus espectros parciales, con ayuda de los espectros de comparación elegidos. Se obtuvieron las sensibilidades de cada componente identificado, con lo que se calculó la composición de cada fracción en tantos por ciento en volumen. Conocidas por anteriores determinaciones las cantidades molares constituyentes de cada fracción, se hizo la determinación cuantitativa de cada una de ellas como a continuación se detalla:

Fracción 1ª

TABLA 5.- Espectros de masas a voltaje de ionización de 12, 15 y 18 v de la Fracción 1ª de los gases radiolíticos.

m/o	12 v	15 v	18 v
13			
14			
15		1,7	7,0
16		3,9	9,7
17		0,3	0,4
28		1,1	4,1
29		0,3	1,0
30			
31			
⋮			
54			

En los espectros de la Tabla 5 se observa lo siguiente: A 12 v, si bien ya debe tener lugar una ionización de las moléculas, la sensibilidad de estos espectros es tan pequeña, que no se aprecia pico alguno. A 15 v ya se aprecian picos de ionización y fraccionamiento, cosa que se incrementa a 18 v. El pico a m/o 16 indica la presencia de metano. El pico 15 indica la presencia del ión CH_3^+ , luego hay fraccionamiento. El pico 17 es mayor de lo que correspondería al $^{13}\text{CH}_4^+$ en la proporción natural de isótopos, y podría ser debido al fragmento OH^+ . El pico 28 podría deberse a la molécula de CO ó $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$. El pico 29 debe ser un fragmento $\text{CH}_3 - \text{CH}_2^+$ ó HCO^+ . Con lo cual se puede considerar como componentes masivos de la fracción el metano y el monóxido de carbono. Los espectros patrones que se seleccionan para el análisis de esta 1ª Fracción son los de los compuestos: CH_4 , CO, $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$, CO_2 , $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_3$, H_2 de los realizados en estos laboratorios, y además los de los compuestos $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, HCOH , $\text{CH}_3 - \text{COH}$, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$, SO_2 , SH_2 , CH_3SH , $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ y $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ de colecciones de la bibliografía (33).

Fracción 2ª

En los espectros de la Tabla 6 realizadas a 12, 15 y 18 v de tensión de ionización, se observa lo siguiente: Aparece un pico m/e 62 aislado, a 15 v, que a 18 v viene acompañado de fraccionamiento y que indica la presencia de $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_3$. El pico 47 es probablemente debido al ión CH_3S^+ proveniente de la ruptura del $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_3$. El pico 44 podría deberse a CO_2 ó $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. Los pi-

TABLA 6.- Espectros de masas a voltaje de ionización de 12, 15 y 18 v de la Fracción 2ª de los gases radiolíticos.

m/e	12 v	15 v	18 v
13			
14			0,5
15	0,2	4,0	15,0
16	0,3	9,6	22,9
17		1,4	2,2
26		0,1	2,2
27		0,3	4,5
28	1,1	17,0	50,8
29	0,1	3,5	11,9
30	0,5	3,9	10,6
31			
32			0,3
35			0,4
41			0,2
42			
43			0,3
44		0,2	1,4
45			0,6
46		0,1	0,8
47		0,6	2,3 continúa

TABLA 6.- Continuación

m/e	12 v	15 v	18 v
60			0,9
61			0,7
62		0,9	2,6
.			
.			
90			

cos 29 y 30 podrían proceder de las especies $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, HCOH y sus fragmentos $\text{CH}_3\text{-CH}_2^+$, HCO^+ , COH^+ . El pico 28 puede deberse a la presencia de CO ó $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ en la mezcla, al fragmento $\text{CH}_3\text{-CH}^+$, fragmento que en el espectro patrón a 70 v del $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ constituye su pico base. El pico 16 indica la presencia de CH_4 . El pico 15 indica que hay fraccionamiento a 12 v pues corresponde al fragmento CH_3^+ . Se seleccionan en total para el análisis de la Fracción 2ª los espectros de los compuestos citados, así como otros que por lógica se considera pudieran estar presentes en la mezcla. Se eligieron los siguientes: $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, CO_2 , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, CO , CH_4 , de los realizados en estos laboratorios, y los espectros de los compuestos $\text{CH}_3\text{-SH}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, HCOH , $\text{CH}_3\text{-COH}$, $\text{CH}_3\text{-CH} = \text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, HCOOH , $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, $\text{HC} \equiv \text{CH}$, SO_2 , SH_2 , S_2C y SCO de las colecciones de la bibliografía (33).

Fracción 3ª

TABLA 7.- Espectros de masas a voltaje de ionización de 12, 15 y 18 v de la Fracción 3ª de los gases radiolíticos.

m/e	12 v	15 v	18 v
•			
•			
•			
27		4,5	28,5
28		1,8	4,7
29		1,4	4,0
30			0,3
31		0,7	2,3
32		0,5	1,4
33			
34		1,4	3,4
35		15,7	75,2
36			0,7
37		0,6	3,5
43		0,7	1,6
44		0,3	1,0
45		32,3	55,5
46	8,2	39,5	103,8
47	22,2	137,7	345,0
48	0,7	5,3	13,8

continúa

TABLA 7.- Continuación

m/e	12 v	15 v	18 v
49	1,0	6,3	15,8
50			0,6
58			0,3
59		0,9	5,2
60		1,0	3,1
61	6,0	55,1	148,0
62	101,1	305,0	595,0
63	5,1	19,2	39,0
64	4,3	13,7	26,5
65		0,5	1,2
74			0,8
75	0,4	2,3	4,8
76	0,7	3,5	6,5
77		0,2	0,4
78			0,3
79		0,3	0,9
89		0,1	0,3
90		0,2	0,6

continúa

TABLA 7.- Continuación

m/e	12 v	15 v	18 v
94	0,3	1,4	2,7
•			
•			
•			
150			

En los espectros de la Tabla 7 realizados a 12, 15 y 18 v se observa lo siguiente: Un pico a masa específica 94 que aparece a 12 v y crece a 15 y 18 v, que probablemente se deba a $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$. A masa específica 90, un pico que sólo aparece a 15 y 18 v, que puede atribuirse a $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3$. Un pequeño pico a masa específica 89 que puede atribuirse a la fracción $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2^+$. Un pico 79 que se puede atribuir a la fracción $\text{CH}_3\text{-S-S}^+$. El pico 76 pudiera deberse al compuesto $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$ a también al S_2C . El pico 75 quizá sea una fracción $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2^+$ o bien $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2^+$. El pico a masa específica 62 que es el más importante del espectro corresponde al compuesto $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, y los picos a masas específicas 63 y 64 son picos isotópicos del 62, es decir, el 64 debido al ^{34}S contenido en el sulfuro de metilo en la proporción natural de isótopos del azufre, y el 63 al ^{13}C contenido en el mismo compuesto. A partir de estas masas específicas hacia valores inferiores, no se puede ver ningún pico significativo pues están

enmascarados con los productos de fraccionamiento del sulfuro de metilo.

Los espectros de comparación que se seleccionan para el análisis de la Fracción 3ª son los de los compuestos nombrados como posibles en el anterior razonamiento, así como los de otros que se piensa pudieran estar presentes en la mezcla. Así se toman los espectros de los compuestos siguientes: $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_3$, de los realizados en estos laboratorios, y los de los compuestos: $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3$, HCOOH , $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, S_2C , SO_2 , SCO , SH_2 , $\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$ de las colecciones de la bibliografía (33) y (34).

Los espectros patrones de compuestos de comparación seleccionados para el análisis de las tres fracciones, se encuentran incluidos en la Tablas 8, 9 y 10.

TABLA 8.- Colección de espectros patrones de los compuestos seleccionados para el análisis de los espectros de los gases radiolíticos, realizados a 70 v.

m/e	H ₂	CH ₄	CH ₃ -CH ₃	CH ₂ = CH ₂	CO	HCOH	HC ≡ CH	SH ₂
2	<u>100</u>	0,37	0,55					0,2
13		6,94	1,03	3,5	0,03	4,3	5,6	
14		13,77	3,38	6,3	0,61	4,4	0,2	
15		86,15	4,57	0,6				
16	<u>100</u>		0,09		0,91	1,7		
24			0,55	3,7			5,6	
25			3,45	11,7			20,1	
26			21,57	62,3			<u>100</u>	
27			31,64	64,8			2,8	
28			<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	30,9	0,2	
29			22,36	2,2	1,13	<u>100</u>		
30			24,98		0,20	88,5		

continúa

TABLA 8.- Continucción

m/e	H ₂	CH ₄	CH ₃ -CH ₃	CH ₂ = CH ₂	CO	HCOH	HC ≡ CH	SH ₂
31			0,55			1,9		
32								44,4
33								42,0
34								<u>100</u>
35								2,5
36								4,2
Sensibi- lidad pico base	9,80	12,36	14,71	27,4	14,46	30,0	48,7	34,0
Sensibi- lidad n-butano	11,49	11,49	11,49	41,4	11,49	140,0	49,4	45,1

TABLA 9.- Continuación de la Tabla 8.

m/e	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	CO ₂	CH ₃ -CH ₂ -OH	SO ₂	CH ₃ -SH	(CH ₃) ₂ O	CH ₃ -CH = CH ₂	HCOOH
2	0,1	0,06						
13	0,7				2,1	5,4	1,8	2,9
14	2,1				3,8	12,5	3,6	0,4
15	6,2				9,6	57,3	5,4	
16	0,2	8,49		5,2		2,4	0,2	5,2
17						1,0		17,1
18						0,2		
19	1,1						3,2	0,2
							2,0	
20	1,1						2,4	
							0,7	
21								
22		1,62			0,1			
23					0,4			

continúa

TABLA 9.- Continuuación

m/e	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	CO ₂	CH ₃ -CH ₂ -OH	SO ₂	CH ₃ -SH	(CH ₃) ₂ O	CH ₃ -CH=CH ₂	HCOOH
24	0,1		0,4	0,8	0,6		0,5	
25	0,1		2,2				2,2	
26	18,6		9,4			0,1	10,5	
27	39,4		23,7			0,4	38,3	
28	59,8	7,94	4,7			3,0	1,3	17,2
29	<u>100</u>	0,05	25,1			78,8		<u>100</u>
30	2,2	0,02	6,1			3,6		1,6
31			<u>100</u>			7,0		0,6
32			1,3	10,4	3,9	0,1		0,2
33				0,1	5,1			
34				0,4	1,1			
35					0,3			
36	0,5						2,4	

continúa

TABLA 9.- Continuación

m/e	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	CO ₂	CH ₃ -CH ₂ -OH	SO ₂	CH ₃ -SH	(CH ₃) ₂ O	CH ₃ -CH = CH ₂	HCOOH
37	3,4						13,6	
38	5,3						19,3	
39	17,0				0,1		71,1	
40	2,5		0,2		0,1		28,9	
41	12,7		1,1		0,2		<u>100</u>	
42	5,8		3,4		0,6		67,7	
43	22,8		8,5		1,7		2,2	
44	29,0	<u>100</u>	1,8		7,4	0,8		10,0
45	0,9	1,08	35,6		47,4	<u>100</u>		47,6
46		0,22	16,3		11,5	45,6		60,9
47			0,5		<u>100</u>	1,2		1,0
48				49,3	89,9	0,1		0,3
49				0,4	6,1			
50				2,3	4,1			

continúa

TABLA 9.- Continuación

m/e	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	CO_2	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	SO_2	$\text{CH}_3\text{-SH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$	HCOOH
64				<u>100</u>				
65				0,9				
66				4,9				
Sensibilidad pico base	33,5	13,01	40,1	52,4	116	31,02	23,9	48,1
Sensibilidad n-butano	39,6	11,49	35,6	112,0	140	43,58	41,4	40,6

TABLA 10.- Continuación de la Tabla 9.

m/e	(CH ₃) ₂ S ₂	Me-S-Et	(Et) ₂ S	(CH ₃) ₂ SO	(CH ₃) ₂ SO ₂	S ₂ C	SCO	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ S(CH ₂) ₂ SCH ₃
24		0,2	0,2						
25		1,0 0,1	1,2 0,3	0,2					
26	0,2	8,2	13,3	1,6	5,3				1,7
27	1,1	37,4	66,8	10,7	15,3				10,9
28	0,3	3,5	14,2	4,0	1,9		8,4		
29	0,1	19,4	50,2	17,3	25,6		0,1		1,6
30		0,4	1,1	0,8	2,3		5,2		
31				9,8	14,1		0,2		
32	6,4	1,2	1,1	4,7		21,5	58,6		1,1
33	2,3	1,1	1,7	7,3	18,3	0,2	0,5	1,43	0,7
34	0,9	0,8	6,3	8,6	5,5	0,9	2,6	1,87	1,2
35	1,2	20,7	18,1	8,6	6,8			42,05	13,1
36		0,2	0,5	0,4				0,41	

TABLA 10.- Continuación

m/e	(CH ₃) ₂ S ₂	Me-S-Et	(Et) ₂ S	(CH ₃) ₂ SO	(CH ₃) ₂ SO ₂	S ₂ C	SCO	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ S(CH ₂) ₂ SCH ₃
37	0,1	1,0	0,9	0,4				1,75	0,7
38	0,1	0,2	0,1					0,03	
39		0,8	0,7					0,05	0,9
40	0,1	0,1	0,1	0,1				0,09	
41		4,6	6,0	0,1				0,07	18,8
42		0,5	0,3	0,1				0,12	0,7
43	0,2	0,2		0,3				0,92	0,6
44	6,1	1,5	0,4	3,1	3,8	17,8	3,0	5,30	4,3
45	93,2	26,9	22,5	50,0	20,2	0,3		54,29	19,1
46	46,8	13,5	16,9	16,4	11,0	0,8	0,1	40,65	11,9
47	34,4	41,3	87,0	12,3	6,4			<u>100</u>	22,9
48	14,5	54,5	2,6	12,7	17,9		0,1	3,89	4,8
49	4,9	6,3	4,2	2,1	6,9			4,28	7,7

continúa

TABLA 10.- Continuación

m/e	(CH ₃) ₂ S ₂	Me-S-Et	(Et) ₂ S	(CH ₃) ₂ SO	(CH ₃) ₂ SO ₂	S ₂ O	SCO	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ S(CH ₂) ₂ SCH ₃
50	0,6	2,4	0,2	1,0	2,6			0,07	0,3
51	0,2	0,2	0,1	0,5					
52				0,1					
53			0,1						
54									
55			0,5	0,1				0,56	0,4
56	0,1	0,3	0,6	0,2				2,39	2,3
57	0,1	2,3	4,2	1,0				3,11	5,1
58	0,3	4,7	9,3	1,4				2,65	11,3
59	0,3	5,7	11,3	1,1				<u>100</u> 0,44	2,9
60	0,3	2,9	11,7	0,5				1,7	<u>100</u>
61	14,4	<u>100</u>	56,2	14,3				4,6	78,62
62	0,5	3,1	50,0	6,2	5,3				3,1

continúa

TABLA 10.- Continuación

m/e	(CH ₃) ₂ S ₂	Me-S-Et	(Et) ₂ S	(CH ₃) ₂ SO	(CH ₃) ₂ SO ₂	S ₂ O	SCO	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ S(CH ₂) ₂ SCH ₃
63	0,7	4,4	3,9	<u>100</u>	17,9			4,75	4,5
64	17,1	0,1	2,2	2,3	9,6	1,4		3,47	0,9
65	0,7		0,1	4,5	5,6			0,12	
66	1,5			0,1				0,02	
67	0,1			0,1					
68		0,1	0,1						
69		0,3	0,1						
70									
71		0,2	0,1						0,7
72									
73		0,2	0,3						1,3
74		0,1	0,1	0,1					22,3
75		3,8	<u>100</u>	0,1					40,1

continúa

TABLA 10.- Continuación

m/e	(CH ₃) ₂ S ₂	Me-S-Et	(Et) ₂ S	(CH ₃) ₂ SO	(CH ₃) ₂ SO ₂	S ₂ O	SCO	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ S(CH ₂) ₂ SCH ₃
76	1,3	63,5	4,0	0,2		<u>100</u>		0,2	4,6
77	0,7	2,7	4,4	0,6	2,6	2,6			2,0
78	3,5	2,8	0,2	62,1	4,1	8,6			0,5
79	62,8	0,1		0,5	90,6				4,3
80	2,4			2,9	9,7				0,2
81	5,6			0,1	14,9				0,4
82	0,2								
83	0,2								
85									0,2
88									0,1
89			3,0						0,2
90			69,4						0,1

continúa

TABLA 10.- Continuación

m/e	(CH ₃) ₂ S ₂	Me-S-Et	(Et) ₂ S	(CH ₃) ₂ SO	(CH ₃) ₂ SO ₂	S ₂ O	SCO	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ S(CH ₂) ₂ SCH ₃
91	0,2		3,6						0,2
92			3,1						0,2
93	1,2		0,1						0,1
94	<u>100</u>				84,8				1,0
95					7,3				
96	8,9				9,8				
98	0,3								
106									0,3
107									0,9
108	0,1								
122									64,7
123									3,8

continúa

TABLA 10.- Continuación

m/e	(CH ₃) ₂ S ₂	Me-S-Et	(Et) ₂ S	(CH ₃) ₂ SO	(CH ₃) ₂ SO ₂	S ₂ O	SCO	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ S(CH ₂) ₂ SCH ₃
124									5,8
125									0,3
126									0,2
Sensibi- lidad pico base	16,872	57,6	46,1	34,90		108,0	43,8	6,330	
Sensibi- lidad n-butano	11,490	78,5	78,1	8,50		58,8	53,0	11,490	

TABLA 11.- Espectro de masas a voltaje de ionización de 70 v de la Fracción 1ª de los gases radiolíticos. Desdoblamiento del mismo en sus espectros parciales.

m/e	P. 1ª	(CH ₃) ₂ S	CO ₂	CH ₃ CH ₃	Δ ₁	CO ₂	Δ ₂	CH ₄	Δ ₃	H ₂
2	1314				1314		1314	2,7	1311,3	<u>1311,3</u>
13	53,8				53,8	0,4	53,4	51,5	1,9	
14	106,5			0,2	106,3	5,9	100,4	102,0	2	
15	650			0,3	649,7		649,7	639	10,7	
16	755				755	13,2	741,8	<u>741,8</u>		
17	8,5				8,5		8,5		8,5	
18	2,0				2,0		2,0		2,0	
26	1,4			1,4						
27	2,3			2,3						
28	799			<u>6,9</u>	792,1	<u>792,1</u>				
29	14,3			1,5	12,8	9,2	3,6		3,6	
30	2,9			1,8	1,1	1,7				
31										

continúa

TABLA 11.- Continuation

m/e	F. 1 ^a	(CH ₃) ₂ S	CO ₂	CH ₃ CH ₃	1	CO ₂	2	CH ₄	3	H ₂
32	0,7									
44	0,4		<u>0,4</u>							
45										
46										
47	0,6	<u>0,6</u>								
48										
49										
50										
51										
52										
53										
54										

El análisis de los espectros de cada fracción realizados a 70 v y su desdoblamiento en espectros parciales se especifica a continuación:

Fracción 1ª

Cuyo espectro de masas realizado a 70 v de tensión de ionización se encuentra en la Tabla 11.

Comparando los espectros patrones seleccionados para el análisis de esta fracción, que se encuentran incluidos en las Tablas 8, 9 y 10, con el espectro de la Fracción 1ª, se pueden sacar distintas conclusiones como se expone a continuación:

La carencia de pico 48 significa que no hay SO_2 ni $\text{CH}_3\text{-SH}$ en la mezcla, pues dichos compuestos aportarían grandes contribuciones a esta masa específica. No hay tampoco pico 34, lo cual indica la ausencia de SH_2 por el mismo motivo. El pico 47 es de 0,6 unidades lo cual supone que hay en la mezcla trazas de $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ con un pico base de 0,6 unidades y contribuciones despreciables en todos los picos. El pico 45 es nulo, lo que indica la ausencia de $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$. También es nulo el pico 31, luego no hay $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$. Al ser el pico 44 de 0,4 unidades y el 43 nulo, se deduce que no hay tampoco $\text{CH}_3\text{-COH}$. Las 0,4 unidades del pico 44 podrían ser trazas de CO_2 cuyo pico base es el mismo 44, por lo que las contribuciones a todas las demás masas específicas son despreciables. Por los mismos picos a masa específica 44 y 43 que son ínfimo y nulo

respectivamente, se deduce que no hay $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ en la mezcla. Llegando a masas específicas inferiores, la agregación de trazas no tiene sentido, puesto que frente a contribuciones grandes de un compuesto, para una determinada masa específica, los residuales que se manejan, no tienen la precisión requerida para la apreciación de trazas. Los picos de masas específicas 26 y 27 pueden ser debidos a contribuciones de $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ o de $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, o bien a una mezcla de ambos, por tanto se plantea un sistema de ecuaciones para estos dos picos, teniendo en cuenta las contribuciones que estos dos compuestos aportan a dichos picos:

m/e	Fracción 1ª		Contribución $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$		Contribución $\text{CH}_3\text{-CH}_3$
27	2,3	=	0,623 x_1	+	0,23 x_2
26	1,4	=	0,648 x_1	+	0,333 x_2

siendo: x_1 = pico base del $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ en la mezcla

x_2 = pico base del $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ en la mezcla

Resuelto el sistema se obtiene: $x_1 = - 1,59$

$x_2 = + 14,29$

Resultado que indica la ausencia de $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ en la mezcla, con lo que los picos a masas específicas 26 y 27 se deben exclusivamente a contribuciones del $\text{CH}_3\text{-CH}_3$.

Por el pico 27 pues, se calcula el espectro parcial del $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ al cual le corresponde, según se deduce del espectro patrón, un pico base de 6,9 unidades en la masa específica 28.

Se restan los espectros parciales del $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ y CO_2 del espectro de la mezcla, y con el residual obtenido se continúa el examen analítico (ver Tabla 11).

El pico a masa específica 30, que era de 2,9 unidades, queda reducido a 1,1 unidades, que corresponde aproximadamente a la contribución que el compuesto CO tiene en dicha masa específica, dado que su contribución al pico 28 es de unas 700 unidades. Por lo tanto se puede deducir por el pico 30 que no hay HCOH en la mezcla. El pico 28 se asigna pues al CO, con el cual se calcula su espectro parcial con ayuda del patrón, al que corresponde un pico base de 792 unidades en dicha masa específica, y a continuación se resta dicho espectro del residual de la mezcla, como se ve en la Tabla 11. Se continúa el análisis con el residual de esta operación, Δ_2 .

Queda un espectro residual constituido únicamente por CH_4 y H_2 . Se calcula el espectro parcial del CH_4 con el pico a masa es-

pecífica 16, que es su pico base, y alcanza un valor de 742 unidades, y a continuación se resta, obteniendo un nuevo residual, Δ_3 (ver Tabla 11). Sólo queda en este residual, la contribución del H_2 al pico 2, que es su pico base, y que alcanza un valor de 1311 unidades.

Con los picos base de cada componente en la mezcla analizada, y las sensibilidades en los picos base de dichos compuestos, aplicando la fórmula general de

$$\text{Presión parcial} = \frac{\text{Intensidad en pico base}}{\text{Sensibilidad en pico base}}$$

Se obtienen las presiones parciales de cada componente en la mezcla, valores, que no tienen significado absoluto puesto que corresponden a la porción de muestra que se introduce dentro del espectrómetro, pero si lo tienen relativo, siempre y cuando, los valores de las sensibilidades en el pico base de cada componente, estén normalizadas frente a una misma sensibilidad de un compuesto de referencia, que suele ser el butano normal.

Obtenidas las sensibilidades de cada compuesto referidas a la sensibilidad del butano normal en la masa específica 43, igual a 11,490 unidades/ μ , se pueden obtener las cantidades relativas en que se encuentran los constituyentes de la mezcla. Resultados que se expresan en la Tabla 12.

TABLA 12.- Composición en tantos por ciento molar, de la Fracción 1ª.

Componentes	Pico base (div.)	Sensibilidades a $n-C_4=$ 11.490 (div./ μ)	Presión parcial (μ)	% Molar
H ₂	1322,3	9.799	133.82	53,7
CH ₄	741,8	12.364	60.00	24,1
CO	792,1	14.461	54,77	22,0
CH ₃ -CH ₃	6,9	14.713	0,47	0,2
CO ₂	0,4	13.013	0,03	0,01
(Me) ₂ S	0,6	6.330	0,09	0,04
SUMA			249,18	100,00

Fracción 2ª

El espectro de masas de esta fracción realizado a 70 v de tensión de ionización, se encuentra en la Tabla 13.

Las conclusiones deducidas de la comparación entre el espectro de la Fracción 2ª y los espectros patrones de comparación seleccionados para su análisis, incluidos en las Tablas 8, 9 y 10, pueden resumirse como sigue:

La familia de picos en torno a la masa específica 62 sugiere la presencia de CH₃-S-CH₃. Las relaciones entre los picos

TABLA 13.- Espectro de masas a voltaje de ionización de 70 v de la Fracción 2ª de los gases radiolíticos. Desdoblamiento del mismo en sus espectros parciales.

m/e	F. 3ª	(CH ₃) ₂ S	SCO	Δ_1	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	Δ_2	CO ₂	Δ_3	CH ₃ -CH ₃	Δ_4	CH ₄
13	200 1,1	2,0		198 1,1	0,2	197,8 1,1	0,1	197,7 1,1	15,4 1,1	182,3	215,1
14	426 13,4	4,5		421,5 13,4	0,5	421 13,4		421 13,4	50,7 10,6	370,3 2,8	426,8
15	2742	8,9		2731,1	2,0	2731,1		2731-1	68,5	2662,6	2670,6
16	3110	0,1	0,2	3109,7		3109,7	8,5	3101,2	1,3	3099,9	<u>3099,2</u>
17	39,8			39,8		39,8		39,8		39,8	40,9
18	4,3			4,3		4,3		4,3		4,3	4,0
19	0,2			0,2	0,3	-		-		-	
20	0,2			0,2	0,3	-		-		-	
22	2,0			2,0		2,0	1,6	0,4			0,4
23											
24	8,5			8,5		8,5		8,5	8,2	0,3	
25	50,1			50,1	0,2	49,9		49,9	51,7	-	

continúa

TABLA 13.- Continuación

m/e	F. 3 ^a	(CH ₃) ₂ S	SOO	Δ ₁	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	Δ ₂	CO ₂	Δ ₃	CH ₃ -CH ₃	Δ ₄	CH ₄
26	323			323	2,1	320,9		320,9	<u>323,3</u>	-	-
27	493	8,9		484,1	9,9	474,2		474,2	474,2		
28	1557	0,8	1,2	1555,0	14,8	1540,2	7,9	1532,3	<u>1498,7</u>	33,6	
29	372	0,3		371,7	<u>24,2</u>	346,7		346,7	335,1	11,6	
30	390		0,7	389,3	0,6	388,7		388,7	374,4	14,3	
31	8,7			8,7		8,7		8,7	8,2	0,5	
32	7,4	1,2	8,3	-				-		-	
33	0,5	0,7	0,1	-				-		-	
34	1,0	0,8	0,4	-				-		-	
35	16,5	15,1		1,4		1,4		1,4		1,4	
36	0,3	0,2		0,1	0,1						
37	1,2	0,7		0,5	0,8						
38	0,9			0,9	1,3						
39	3,1			3,1	4,2						

continúa

TABLA 13.- Continuación

m/e	F. 3a	(CH ₃) ₂ S	SCO	Δ ₁	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	Δ ₂	CO ₂	Δ ₃	CH ₃ -CH ₃	Δ ₄	CH ₄
40	0,7			0,7	0,6	0,1		0,1		0,1	
41	3,7			3,7	3,2	0,5		0,5		0,5	
42	1,2			1,2	1,5			-		-	
43	5,7			5,7	5,7						
44	110,1	2,7	0,4	107,0	7,2	99,8	<u>99,8</u>				
45	19,8	26,4		-	0,2		1,1				
46	15,8	18,0		-			0,2				
47	37,4	<u>43</u>		-							
48	1,6	1,7		-							
49	1,7	1,8		-							
50	0,5			0,5		0,5		0,5		0,5	
57	1,0	1,2		-							
58	1,1	1,4		-							continúa

62 y 35, son, en el espectro de la mezcla de 2,7 y 2,2 respectivamente. Estas mismas relaciones, en el espectro patrón del $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, son 2,7 y 2,2 respectivamente; sin embargo el pico a masa específica 60 es superior en el espectro de la mezcla, al que correspondería según el espectro patrón del $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, si se toma como referencia el pico 62. El pico 60 parece constituido pues por SCO y $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$. Se plantea un sistema de dos ecuaciones con los picos 60 y 62 para los compuestos SCO y $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, análogamente al planteamiento hecho en el análisis del espectro de la Fracción 1ª para los compuestos $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ y $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

m/e	Fracción 2ª		Contribución SCO		Contribución $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$
60	14,3	=	x_1	+	0,005 x_2
62	35,3	=	0,046 x_1	+	0,805 x_2

siendo: x_1 = pico base del SCO en la mezcla

x_2 = pico base del $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ en la mezcla

Resuelto el sistema se obtiene: x_1 = 14,085

x_2 = 43

con estos valores los picos de ambos constituyentes, y los espectros patrones correspondientes se obtienen los espectros parciales del SCO y $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ en la mezcla, y se restan del espectro total obteniendo un residual con el cual se continúa el análisis (ver Tabla 13).

Al ser nulo el pico a masa específica 64, indica que no hay SO_2 en la mezcla. Igualmente el pico 76 es nulo, luego no hay S_2C . El pico 48 ha quedado reducido a 0, luego tampoco hay $\text{CH}_3\text{-SH}$. Los picos 33 y 34 también son nulos, luego no hay tampoco SH_2 . Por el pico 45 nulo se deduce que no hay en la mezcla $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ ni $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ni HCOOH . El grupo de picos de masas específicas de 35 a 43, aunque son pequeños, tienen valor analítico en cuanto a la apreciación de trazas de componentes, puesto que son valores directamente leídos en el espectro original sin sustracciones de espectro parcial alguno.

El aspecto de este grupo de picos es de hidrocarburos, las posibilidades son $\text{CH}_3\text{-CH}_3\text{-CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$. Para el planteamiento del sistema de ecuaciones, se eligen dos pares de picos de cálculo, a masas específicas 39, 41 y 41, 43. Ambos sistemas aportan la principal información de que de ambos hidrocarburos el eminentemente predominante en la mezcla es el $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ y el $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$, o bien no se encuentra en la mezcla o se encuentra en cantidad de trazas mínimas. Se desprecia éste último. El sistema que

a continuación se expone, es el empleado para el cálculo del espectro parcial del propano:

m/e	Fracción 2ª		Contribución CH ₃ -CH = CH ₂		Contribución CH ₃ -CH ₂ -CH ₃
43	5,7	=	0,0224 x ₁	+	0,228 x ₂
41	3,7	=	x ₁	+	0,127 x ₂

siendo: x₁ = pico base del CH₃-CH = CH₂ en la mezcla

x₂ = pico base del CH₃-CH₂-CH₃ en la mezcla

Resuelto el sistema se obtiene: x₁ = 0,5

x₂ = 24,9

Con el valor de 24,9 para su pico base, se calcula el espectro parcial del CH₃-CH₂-CH₃, despreciando el propeno. Restado el espectro parcial del propano, se obtiene un residual con el que se continúa el análisis, (ver Tabla 13).

En la zona de masas específicas altas sólo queda un pico 44 significativo que se debe al CO₂, con un valor de 99,8 unidades en su pico base. Con este valor se calcula el espectro parcial de dicho componente, y se resta obteniendo un nuevo residual para continuar el análisis a masas específicas mas bajas (ver Tabla 13).

Los picos a masas específicas 25, 26 y 27 pueden deberse a tres compuestos, que no habiendo sido eliminados en el proceso analítico descrito, pueden encontrarse en la mezcla, y son $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ y $\text{HC} \equiv \text{CH}$. Se plantea un sistema de tres ecuaciones para estos tres componentes, teniendo en cuenta las contribuciones de los mismos a estos tres picos en sus espectros patrones, y las unidades que cada uno de estos picos suma en el espectro residual que analizamos:

m/e	Fracción 2ª	Contribución $\text{CH} \equiv \text{CH}$	Contribución $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Contribución $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$
26	320,9	= x_1	+ 0,623 x_2	+ 0,2157 x_3
27	474,2	= 0,028 x_1	+ 0,648 x_2	+ 0,3164 x_3
25	49,9	= 0,201 x_1	+ 0,117 x_2	+ 0,345 x_3

donde: x_1 = pico base del $\text{HC} \equiv \text{CH}$ en la mezcla

x_2 = pico base del $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ en la mezcla

x_3 = pico base del $\text{CH}_3\text{-CH}_3$

La resolución de este sistema se ha llevado a cabo por el sistema de Crout (35) descrito por F.W. Melpolder y R.A. Brown (36), en el cual se construye una matriz auxiliar con ayuda de la matriz

principal, que es el sistema expuesto, y con ambas se obtienen los resultados. En este caso son:

$$x_1 = - 8997,1447$$

$$x_2 = - 8653,4138$$

$$x_3 = 18153,6596$$

Lo cual indica que no hay en la mezcla $\text{HC} \equiv \text{CH}$ ni $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ y el valor de estos picos se debe integramente al $\text{CH}_3\text{-CH}_3$. Por el pico a masa específica 27, se calcula el pico base y el espectro parcial del $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, y se resta del residual que se analizaba, (ver Tabla 13).

Quedan unas pequeñas contribuciones a los picos de masa específica 28, 29 y 30 que pudieran ser de HCOH pero nada se puede decir al respecto puesto que estos picos residuales carecen de valor analítico alguno. De existir en la mezcla el formaldehído se encontraría en cantidad pequeña y no determinable por el espectro. El único pico claramente significativo que queda en el espectro residual es el de la masa específica 16, que corresponde al metano. Se asigna pues el pico 16 al metano, y se obtiene su espectro parcial que se resta. El hecho de que los picos de masas específicas 13, 14 y 15 del espectro parcial del CH_4 obtenido, no se ajusten perfectamente a los mismos picos del espectro residual no tiene gran importancia dado que dichos picos residuales arrastran ya muchas sustracción con los correspondientes errores que se van acumu-

lando, por lo tanto residuales bastante apreciables son de esperar siempre en las masas específicas muy bajas como éstas.

Obtenidos los picos base de cada componente de la Fracción 2ª y con los valores de las sensibilidades, normalizadas para la sensibilidad en el pico 43 del normal butano de 11.490 divisiones/ μ , se obtienen las presiones parciales y el tanto por ciento en volumen de cada componente en la mezola, según se especifica en la Tabla 14.

TABLA 14.- Composición de la Fracción 2ª en tantos por ciento molar.

Componentes	Pico base (div.)	Sensibilidades a n-C ₄ = 11.490 (div./ μ)	Presión parcial (μ)	% Molar
CH ₃ -S-CH ₃	37,4	6.330	5,91	1,60
SCO	14,1	9.496	1,48	0,40
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	24,9	9.137	2,73	0.74
CO ₂	99,8	13.013	7,67	2.07
CH ₃ -CH ₃	1499	14.713	101,86	27,50
CH ₄	3100	12.364	250,72	67,69
CH ₃ -CH = CH ₂	0,5			
SUMA			370,37	

Fracción 3ª

El espectro de masas de esta fracción realizado a 70 v de tensión de ionización, se encuentra en la Tabla 15.

El exámen analítico de este espectro, y su comparación con los espectros patrones seleccionados para esta fracción, los cuales están incluidos en las Tablas 8, 9 y 10, se puede resumir como sigue:

La ausencia de picos a masas específicas altas, excluyen la presencia entre los productos radiolíticos gaseosos, de cualquier dímero o trímero del DMSO, lo cual se consideraba dentro de lo posible. Al no haber pico 122 se excluye la posibilidad de presencia del $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$, único compuesto de este tipo, de cuyo espectro se disponía. El pequeño pico 94 junto al pico 79 mantienen la proporción que corresponde al espectro patrón del $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$. Así con estos dos picos se calcula el espectro parcial de este componente y se resta del espectro de la mezcla como se ve en la Tabla 15, siendo el pico base del $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ de un valor de 5,9 unidades. Las 17 unidades que aparecen a masa específica 90, se asignan al espectro $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3$ con cuyo pico se calcula su espectro parcial. El pico a masa específica 76, presenta 19,7 unidades que pueden deberse únicamente a S_2C ó $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3$ puesto que la contribución de 0,19 % que el $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_3$ tiene en ese pico a la vista de lo que el pico a masa específica 78 tiene (1,0 uni-

TABLA 15.- Espectro de masas a voltaje de ionización de 70 v de la Fracción 3ª de los gases radiolíticos. Desdoblamiento del mismo en sus espectros parciales.

m/e	F. 3ª	(CH ₃) ₂ S ₂	Δ ₁	(Et) ₂ S	Et-S-Me	Δ ₂	SCO	(CH ₃) ₂ S	Δ
31									
32	75,6		75,6			75,6	6,3	86	- 17,7
33	41,8		41,8			41,8		41,1	0,7
34	57,6		57,6			57,6	0,3	53,8	3,5
35	1302		1302		6,4	1295,6		1251	44,6
36	13,2		13,2			13,2		11,8	1,4
37	56,7		56,7		0,3	56,4		50,3	6,1
38	0,9		0,9			0,9		0,9	
39	1,2		1,2		0,3	0,9		1,4	- 0,5
40	0,3		0,3			0,3		2,6	- 2,3
41	2,5		2,5		1,4	1,1		2,0	- 0,9
42	1,9		1,9			1,9		3,6	- 1,7
43	19,5		19,5			19,5		26,5	- 7,0

continúa

TABLA 15.- Continuación

m/e	F. 3 ^a	(CH ₃) ₂ S ₂	Δ ₁	(Et) ₂ S	Et-S-Me	Δ ₂	SCO	(CH ₃) ₂ S	Δ
44	153,6		153,6		0,5	153,1	0,3	152,4	0,4
45	1533	4,7	1528,3		8,3	1520		1615,3	-95,3
46	1188	2,8	1185,2		4,2	1181		1168,8	12,2
47	2940	2,0	2938	2,1	12,8	2933,1		2875	58,1
48	128,4	0,8	127,6		16,9	110,7		111,9	1,2
49	125,1		125,1		2,0	123,1		123,1	
50	5,2		5,2		0,8	4,4		2,0	2,4
51	0,6		0,6			0,6			0,6
52	0,9		0,9			0,9			0,9
56	14,6		14,6			14,6		17,2	-2,6
57	64,8		64,8		0,7	64,1		68,7	-4,6
58	81,0		81,0		1,5	79,5		89,4	-9,9
59	77,0		75,0		1,8	73,2		76,2	-3,0

continúa

TABLA 15.- Continúa

m/e	F. 3e	(CH ₃) ₂ S ₂	Δ ₁	(Et) ₂ S	Et-S-Me	Δ ₂	SCO	(CH ₃) ₂ S	Δ
50	25,2		25,2		0,9	24,3	<u>10,8</u>	12,7	0,8
61	859	0,8	858,2	1,4	31,0	825,8	0,2	831,8	- 6,2
62	2262		2262		0,9	2261,1	0,5	2260,6	
63	130,5		130,5		1,4	129,1		136,6	- 7,5
64	98,4	1,0	97,4			97,4		99,8	- 2,4
65	3,2		3,2			3,2		3,5	- 0,3
66									
74	2,1		2,1			2,1			2,1
75	17,6		17,6	<u>2,5</u>	1,2	13,9			13,9
76	19,7		19,7		19,7				
77	1,0		1,0		0,8	0,2			0,2
78	1,0		1,0		0,9	0,1			0,1
79	3,4	3,7	-		-	-			-

continúa

dades), supondría una fracción inapreciable del total de su valor. Considerando las relaciones entre los picos 76, 77 y 78, parece que se ajustan al patrón del $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$, ya que el S_2C al menos exigiría un pico 78 de 2 unidades, luego se asigna este pico 76 al $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$, despreciando la posibilidad del S_2C . Se calcula el espectro parcial de este componente, y se resta del residual del que se disponía junto con el espectro parcial del $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3$ (ver Tabla 15).

El pico a masa 78 queda prácticamente anulado, descartando la posibilidad del $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_3$. No se justifican de ningún modo los pequeños picos a masas específicas 75 y 89 y que no son debidos a ningún compuesto de cuyo espectro se disponga en la bibliografía. Ambos picos crecen y decrecen proporcionalmente juntos de unas muestras a otras y entre ellos se diferencian en 14 unidades de masa específica, lo que equivaldría a una agrupación $\text{-CH}_2\text{-}$. Todo ello hace pensar que se deben a un mismo componente del que se ignora su naturaleza, y que se encuentra en proporción de trazas. El pico a masa específica 66 es nulo, lo cual indica que no hay SO_2 , al menos en una cantidad superior a 3 ó 4 unidades en su pico base. Los picos a masas específicas 60 y 61 se deben pues a $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ ó SCO ó una mezcla de ambos. Se plantea, pues, un sistema de dos ecuaciones para estos picos de modo análogo a en casos anteriores:

m/e	Fracción 3ª		Contribución SCO		Contribución CH ₃ -S-CH ₃
60	24,3	=	x ₁	+	0,005 x ₂
61	825,8	=	0,017 x ₁	+	0,299 x ₂

donde: x₁ = pico base del SCO en la mezcla

x₂ = pico base del CH₃-S-CH₃ en la mezcla

Resultando que: x₁ = 10,8 unidades

x₂ = 2764 "

Por el pico 60 calculado para el SCO, se obtiene su espectro parcial completo, y se resta, y el CH₃-S-CH₃ se calcula a partir del pico 62, puesto que es más abundante que el pico 61 y por tanto inducirá a menos errores. Prácticamente se observa que todo el espectro residual se debe al CH₃-S-CH₃ que indudablemente constituye la casi totalidad de la Fracción 3ª. En las masas específicas inferiores ya no se puede deducir nada sobre los posibles componentes minoritarios puesto que quedan enmascarados por las abundantes contribuciones del CH₃-S-CH₃.

Obtenidos los picos bases de los componentes de la Fracción 3ª y con las sensibilidades normalizadas para un mismo valor de la

sensibilidad del normal butano igual a 11.490 unidades, se calculan las presiones parciales y su proporción relativa, es decir los tantos por ciento en volumen de los constituyentes de la mezcla según se especifica en la Tabla 16:

TABLA 16.- Composición de la Fracción 3ª en tanto por ciento molar.

Componentos	Pico base (div.)	Sensibilidades a n-C ₄ = 11.490 (div./u)	Presión parcial (μ)	% Molar
CH ₃ -S-CH ₃	5,9	16,872	0,35	0,08
CH ₃ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₃	2,5	6,782	0,37	0,08
CH ₃ -S-CH ₂ -CH ₃	31,0	8,431	3,68	0,83
SCO	10,8	9,496	1,14	0,26
CH ₃ -D-CH ₃	2875,0	6,330	437,40	98,75
Compuesto sin identificar				trazas
		SUMA	442,94	100,00

Los resultados de las Tablas 12, 14 y 16, pueden expresarse en milimoles de componente producido por la radiación por mol de DMSO irradiado y unirlos, ya que proceden de una misma cápsula irradiada, la n° 49, cuyo análisis se acaba de explicar. Conocido el número de moles que constituye cada fracción analizada, por la me-

dida de las mismas que se hizo con la bomba Toepler, y conocido el número de moles de DMSO que contenía la cápsula nº 49, se expresan a continuación los rendimientos de cada componente radiolítico extraído en fase gaseosa de dicha cápsula nº 49.

TABLA 17.- Rendimientos de gases radiolíticos en la cápsula nº 49. Dosis integral recibida 605 Mrad.

Componentes	mmol/mol DMSO irradiado
H ₂	9,33
CH ₄	51,35
CH ₃ -CH ₃	19,19
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	0,52
CO	3,82
CO ₂	1,44
SCO	0,41
CH ₃ -S-CH ₃	50,29
CH ₃ -S-S-CH ₃	0,04
CH ₃ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₃	0,04
CH ₃ -S-CH ₂ -OH ₃	0,42
CH ₃ -CH ₂ = OEt ₂	trazas
Compuesto no identificado	trazas

4.4 Sistematización del cálculo de los espectros

La finalidad de este trabajo consiste en el estudio de la producción radiolítica de compuestos a partir del DMSO, y en lo posible el estudio de la cinética de formación de dichos compuestos, o la relación de la cantidad formada de cada uno, con la dosis integral de radiación recibida. Se centra por tanto el estudio, en aquellos compuestos que se forman en mayor cantidad, o en aquellos que aún produciéndose en cantidades pequeñas, se puede seguir con precisión, su formación con la dosis integral de radiación.

A la vista de los resultados obtenidos en las cápsulas en las que el desdoblamiento completo de los espectros se ha realizado, de las que es una muestra la cápsula nº 49, se puede deducir que, en lo que concierne a la fase gaseosa merecen interés de estudio los siguientes compuestos: hidrógeno, metano, etano, propano, monóxido de carbono, dióxido de carbono y sulfuro de metilo. Estos son el objeto del análisis sistemático que se plantea para el resto de las cápsulas irradiadas.

El SCO no ha sido incluido en dicho grupo de compuestos, porque al hecho de encontrarse en pequeña proporción, se une, el que se halla repartido en las Fracciones 2ª y 3ª, y la determinación de su rendimiento, está sujeto a errores sobre todo teniendo en cuenta que en la Fracción 3ª comparte sus picos de cálculo con el sulfuro de metilo, que prácticamente sustituye la totalidad de la fracción. El propano en cambio, aún encontrándose en una pro-

porción que se puede calificar como de trazas, su cálculo, realizado en el espectro de la Fracción 2ª, se hace en una serie de picos a los que no contribuye ninguno de los componentes mayoritarios de modo apreciable, con lo que el error de determinación de dicho componente es muy pequeño, al no haber sustracciones de espectros parciales de dichos componentes. También se desprecian los componentes minoritarios de la Fracción 3ª: disulfuro de metilo, sulfuro de etilo y sulfuro de metiletilo pues siendo despreciable la cantidad que de ellos se encuentra en dicha fracción frente al sulfuro de metilo, y siendo menos volátiles que este componente se supone que la mayor porción de estos compuestos se encuentra en la fracción líquida y es sólo un principio de destilado; lo que de ellos se encuentra en la Fracción 3ª, que carece por tanto de validez analítica.

Se reduce el análisis de los gases a la determinación de los compuestos enunciados anteriormente, en la fracción extraída que a cada uno le corresponde, eligiendo las masas específicas de cálculo para cada fracción como a continuación se explica: Se toma para cada fracción tantas masas específicas de cálculo como componentes han de ser determinados en ella, procurando haya una masa específica más "significativa" para cada componente de los que han de determinarse en esa determinada fracción.

En la Fracción 1ª se han de determinar el monóxido de carbono, el etano, el metano y el hidrógeno. Se incluye el aire entre

los componentes a determinar por si se encontrara como contaminante aún en pequeña proporción, y poder restarlo de la mezcla de gases, constituyentes de la Fracción 1ª. A la vista de los espectros patrones de dichos constituyentes se eligen los picos a masas específicas 32, 28, 27, 16 y 2. Los espectros de cálculo para el análisis de la Fracción 1ª se encuentran en la Tabla 18.

TABLA 18.- Patrones de cálculo para la determinación sistemática de la Fracción 1ª.

m/e	Airo	CO	CH ₃ -CH ₃	CH ₄	H ₂
32	20,32				
28	100	100	100		
27			31,64		
16	1,7	0,91	0,09	100	
2			0,55	0,37	100
Sens. pico base	10,630	14,461	14,713	12,264	9,799

NOTA.- Las sensibilidades están referidas a la sensibilidad del butano normal igual a 11.490 div/μ.

Método sistemático de cálculo: Se miden los picos de estas masas específicas en el espectro de la fracción que se analiza,

con el pico 32 se calculan las contribuciones del aire a dichas masas específicas, y se restan del espectro de la mezcla. Con el pico 27 se calculan las contribuciones debidas al etano, y se restan del residual obtenido anteriormente. A continuación con el residual a masa específica 28 se calculan las contribuciones del monóxido de carbono y se restan del anterior residual. Con el pico 16 que queda se calculan las contribuciones del metano y se resta. La masa específica 2 que queda se asigna al hidrógeno.

Obtenidos los picos base de los cinco componentes en el espectro de la mezcla y con las sensibilidades referidas a la del butano normal igual a 11.490 div/u, se obtiene la proporción parcial de cada componente y el tanto por ciento en volumen (o moles) de la fracción que se analice.

En la Fracción 2ª se han de determinar sulfuro de metilo, propano, dióxido de carbono, etano y metano. Los picos de cálculo elegidos y los patrones utilizados en la resolución sistemática de dichos compuestos en la Fracción 2ª se encuentran en la Tabla 19.

El cálculo se elabora de modo análogo al explicado para la Fracción 1ª, donde el orden de sustracción de contribuciones de los componentes de esta fracción es: sulfuro de metilo con el pico 47, propano con el pico 43, dióxido de carbono con el pico 44, etano con el pico 28 y por último el metano con el pico 16. Se obtienen los picos base de cada compuesto en la mezcla y por tanto el tanto por ciento molar de cada uno en la fracción analizada.

TABLA 19.- Patrones de cálculo para la determinación sistemática de la Fracción 2ª

m/e	CH ₃ -S-CH ₃	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	CO ₂	CH ₃ -CH ₃	CH ₄
47	100				
44	6,84	29,0	100		
43	1,14	22,8			
28	1,63	59,1	7,94	100	
16	0,36	0,15	8,49	0,09	100
Sens. pico base	6,330	9,137	13,013	14,713	12,364

NOTA.- Las sensibilidades están referidas a la sensibilidad del butano normal igual a 11,490 div/μ.

En la Fracción 3ª sólo se considera el sulfuro de metilo como constituyente de la misma, que además integra en las cápsulas vistas más del 98 % del total de la fracción.

Así, se asignan el total de los milimoles determinados por la bomba Toepler, para dicha fracción, al sulfuro de metilo, incurriendo con ello en una imprecisión que no se estima superior al 2 %, para la determinación en la fase gaseosa del sulfuro de metilo.

Se expresan los resultados de cada fracción en milimoles de cada componente. Se suman los resultados obtenidos para cada

trio de fracciones correspondientes a una misma cápsula irradiada, y se refieren los resultados de cada cápsula a un mol de DMSO puro irradiado, del modo como se hizo en el desdoblamiento de los espectros de la cápsula nº 49.

4.5 Resultados

Los picos leídos en los espectros de las Fracciones 1ª y 2ª, correspondientes a las cápsulas irradiadas, de cuyos resultados se hace uso en este trabajo, están incluidos en las Tablas 20 y 21.

Los datos expuestos en las Tablas 20 y 21 se elaboraron como se ha explicado en el apartado anterior, con lo que se obtuvo el valor de los rendimientos de cada compuesto gaseoso en cada cápsula irradiada analizada, expresados en mmol de compuesto por mol de DMSO irradiado. En la Tabla 22 se encuentran dichos resultados. En dicha tabla se expresa la media aritmética de los rendimientos obtenida para las cápsulas cuya dosis integral de irradiación fué la misma.

Los rendimientos obtenidos para el sulfuro de metilo no se incluyen en esta tabla, al no poderse con ellos calcular la media aritmética, para cada dosis integral de irradiación. El rendimiento obtenido para este componente en cada cápsula, se ha de sumar al rendimiento que se obtenga en la fase líquida por cromatografía de gases, y con el rendimiento global del sulfuro de metilo en cada cápsula irradiada, poder estimar la relación existente entre sulfuro de metilo y dosis integral de radiación.

TABLA 20.- Picos de cálculo leídos en los espectros de la Fracción 1ª de las cápsulas irradiadas.

m/e	44	45	42	43	52	53	48	49	56	57	54	55	46	47
32	1,8		0,5			2,0		0,7						1,5
28	147,6	195,3	237,6	291,0	428,0	495,0	701,0	799,0	492,0	417,0	540,0	502,0	411,0	371,0
27	2,6	4,7	0,9	2,1	2,4	1,4	2,7	2,3	2,3	1,9	3,5	1,5	1,9	2,4
16	1452,0	2445,0	1956,0	1704,0	1035,0	723,0	1020,0	755,0	1020,0	1362,0	966,0	388,0	1407,0	1437,0
2	329,0	496,0	446,0	652,0	909,0	975,0	1074,0	1314,0	719,0	655,0	784,0	808,0	567,0	553,0

TABLA 21.- Picos de cálculo leídos en los espectros de la Fracción 2ª de las cápsulas irradiadas.

m/e	44	45	42	43	52	53	48	49	56	57	54	55	46	47
47	29,4	103,5	51,0	7,2	41,2	60,4	66,5	37,4	61,8	29,4	73,9	40,1	21,8	66,6
44	94,2	126,9	104,7	11,8	75,2	75,4	103,5	110,1	97,5	99,6	101,1	68,2	129,0	131,4
43	4,1	7,4	5,0	0,5	3,5	3,1	4,3	5,7	3,9	3,7	4,2	2,6	4,5	5,1
28	1530,0	2097,0	1701,0	172,5	1017,0	924,0	1170,0	1557,0	1014,0	1110,0	984,0	664,0	1170,0	1161,0
46	855,0	1374,0	1296,0	138,3	1632,0	1554,0	1962,0	3110,0	1692,0	1566,0	1578,0	1242,0	1425,0	1320,0

TABLA 22.- Rendimientos de los compuestos radiolíticos gaseosos en función de la dosis integral de irradiación, expresados en mmol/ml de DMSO irradiado.
Intensidad de dosis= 4,38 Mrads/h.

Compuesto	365	467	529	605	681	756	832
H ₂	6,1	7,0	8,5	9,4	9,8	12,2	13,5
CH ₄	33,1	36,8	44,6	49,6	52,9	57,0	62,4
CH ₃ -CH ₃	14,3	18,6	19,7	19,7	21,5	23,4	24,8
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	0,28	0,33	0,385	0,48	0,47	0,56	0,66
CO	1,60	2,29	2,77	3,98	4,36	5,35	6,26
CO ₂	0,90	1,27	1,58	1,66	2,09	2,52	2,97
CH ₃ -S-CH ₃	-	-	-	-	-	-	-

5. ANALISIS DE LA FRACCION RADIOLITICA SOLIDA

5. ANALISIS DE LA FRACCION RADIOLITICA SOLIDA

Como anteriormente se ha señalado, en aquellas cápsulas de DMSO que recibieron dosis integrales de irradiación superiores a unos 300 Mrads, apareció en el fondo de las mismas un precipitado constituido por un compuesto radiolítico, que fué sometido a investigación. Se pudo comprobar que se trataba de un único compuesto, el cual fué recristalizado hasta punto de fusión constante. El microanálisis cuantitativo del mismo fué realizado en el departamento de microanálisis del C.S.I.C. y dió para dicho compuesto la fórmula empírica de $C_4H_{12}S_2O_3$. Para la determinación del peso molecular, se utilizó el método de Rast, con alcanfor, el cual proporcionó un valor de unos 1066 g, que no concordaba con el punto de fusión de 193 °C del compuesto; este dato probablemente se debió a la mala miscibilidad de las dos sustancias fundidas. No se pudo encontrar un disolvente adecuado para la determinación del peso molecular del compuesto investigado, por el método crioscópico, por lo que se utilizó el método de Barguer-Rast (37), de destilación isoterma de disoluciones, en el interior de capilares cerrados. El método descrito en la bibliografía se introdujo una pequeña modificación que consistió en mantener las disoluciones del interior de los capilares aislados de los extremos por sondas burbujas de aire con objeto de evitar alteraciones de las mismas en el momento de cierre a la llama de dichos extremos capilares. Como patrón de comparación se utilizó el diazobenceno, y como disolvente común a patrón y problema, el metanol, idóneo para este método por ser muy volátil. El peso

molecular obtenido por éste método fué de unos 99 g, que equivalía a la fórmula empírica multiplicada por un factor de 0,58. En la bibliografía (38) se informaba de la aparición de un resultado anómalo como este, en la determinación del peso molecular por el método de Barguer-Rast, debido a que el disolvente, de algún modo, producía rupturas en la molécula del compuesto problema, que daban una molaridad aparente a la disolución, superior a la que realmente tenía. Se pensó entonces en la posible naturaleza iónica del compuesto, que se disociaría parcialmente en la disolución metanólica.

Con estos únicos datos, la identificación se llevó a cabo a través del estudio del espectro IR del compuesto. La posterior síntesis del compuesto deducido y su espectro IR al del compuesto radiolítico vinieron a confirmar la identidad del sólido obtenido de las cápsulas irradiadas. Se trataba del metanosulfonato de trimetil sulfonio, compuesto que en la fecha de su identificación no se encontraba descrito en la bibliografía consultada.

La precipitación del metanosulfonato de trimetilsulfonio en el seno del líquido radiolítico, fué lenta y paulatina, cesando tras un periodo de reposo de las cápsulas, de unos 15 días a -30°C . La determinación cuantitativa de dicho compuesto se realizó por decantación del precipitado (en una o varias veces hasta cese de precipitación del sólido radiolítico en las cápsulas), lavado del mismo, se cado y pesado de dicho precipitado. No se puede detectar la presencia de metanosulfonato de trimetilsulfonio en las aguas madres de se paración, constituidas por la fase radiolítica líquida que se habría de analizar por cromatografía de gases.

5.1 Método experimental de análisis del sólido radiolítico

El sólido filtrado del líquido radiolítico presenta un aspecto blanco, siendo insoluble en cloroformo, se lavó con éste. En las aguas de lavado no quedaba producto alguno. Al medir el punto de fusión se ve, que, con reblandecimiento a 178 °C el sólido funde a 185 °C.

Se probó su solubilidad en varios disolventes viendo, que, el sólido radiolítico lo constituía un único producto, y que era muy soluble en agua, metanol y etanol, muy insoluble en acetona, poco soluble en DMSO, insoluble en ciclohexanol y en cloroformo. Propiedades que se aprovecharon para la elección del disolvente de recristalización que fué una mezcla de metanol-acetona en la proporción aproximada de 1:10. Se utilizó metanol Merck (p.a.) y acetona Merck (p.a.). Se recristalizó repetidas veces hasta punto de fusión constante. Los cristales obtenidos fueron blancos y en forma de escamas o láminas. Se desecaron en línea de vacío con leve calefacción, después de secos se midió su punto de fusión que fué de 193 °C.

Para la utilización del método de Barguer-Rast para la determinación del peso molecular se utilizó el sólido radiolítico recristalizado y seco, diazobenceno tres veces recristalizado en una mezcla de metanol-agua y posteriormente sublimado. El metanol empleado es un producto Merck para cromatografía.

Se prepararon dos disoluciones del sólido problema de concentraciones:

- a) 54,85 mg de sólido con 3,95 g de disolvente.
- b) 36,95 mg de sólido con 3,95 g de disolvente.

Se prepararon a su vez doce disoluciones de diazobenceno en metanol, de molalidades que varían de 0,0771 a 0,2113. Toda la serie de disoluciones de diazobenceno se enfrentó, en el interior de capilares herméticamente cerrados, con cada una de las disoluciones problema del sólido radiolítico. Los capilares se encolaron en placas de vidrio que se almacenaron en el interior de un termostato a $30 \pm 0,1$ °C, durante 7 días.

Las lecturas de los corrimientos de las disoluciones en el interior de los capilares se realizaron cada 24 h, desde el comienzo del almacenamiento y se realizaban a la misma temperatura de $30 \pm 0,1$ °C utilizando para ello, una camisa de plástico transparente, en el interior de la que se introducía la placa que se fue a leer, manteniendo una circulación a través de la misma, de agua del termostato de almacenamiento. De la observación de los corrimientos de las disoluciones enfrentadas en cada capilar, a lo largo del tiempo, se pudo deducir la molalidad aproximada de las disoluciones problema, resultando:

$$0,1293 < m_a < 0,1400 \quad \text{y} \quad 0,1010 < m_b < 0,0861$$

molalidades que en ambas disoluciones correspondieron con un peso molecular de 99 a 107 para el sólido radiolítico.

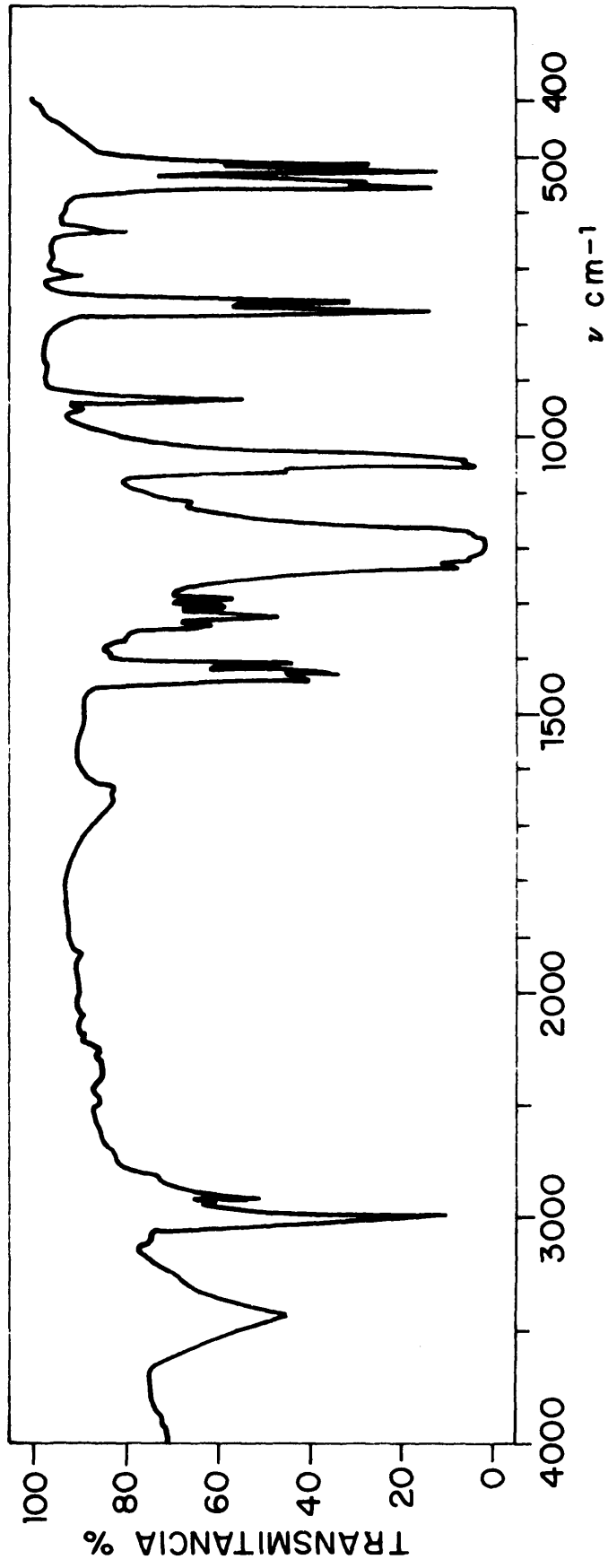


Fig. 12.- Espectro IR del sólido radiolítico.

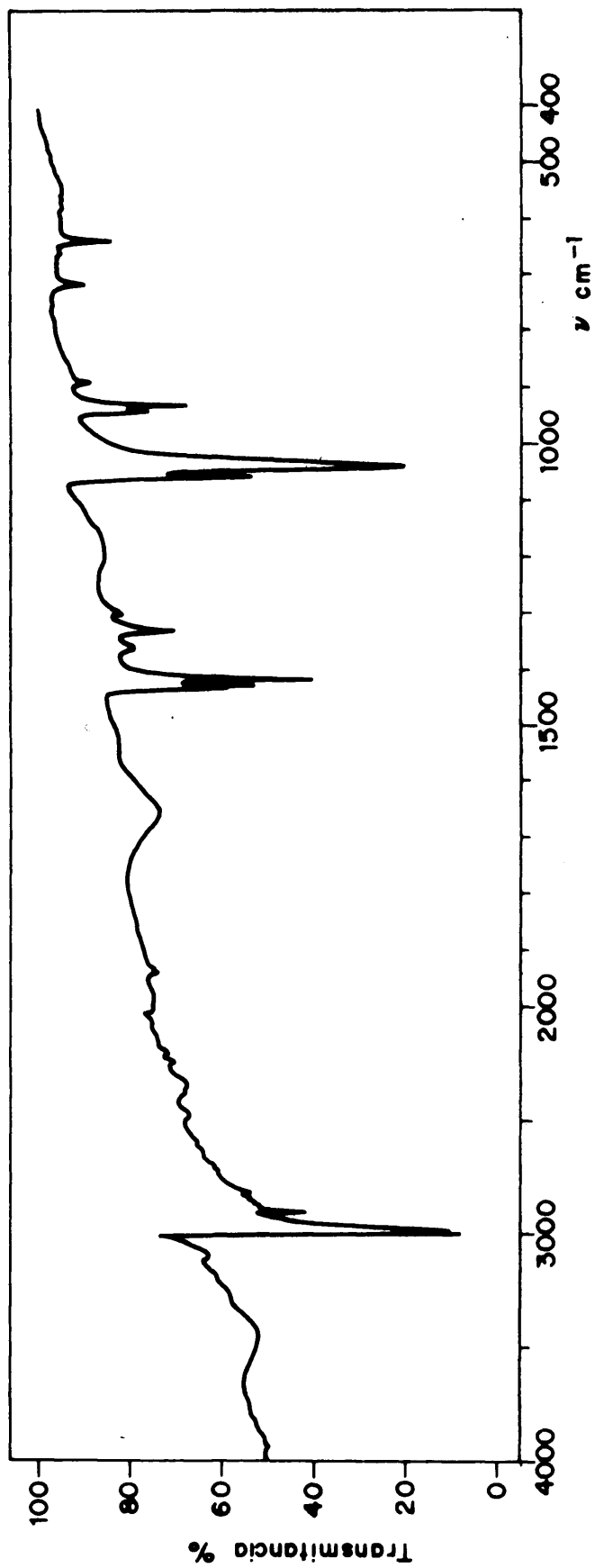


Fig. 13.- Espectro IR del ioduro de trimetilsulfonio.

5.2 Espectro IR del sólido radiolítico. Interpretación del mismo.

El aparato utilizado es un espectrofotómetro Perkin-Elmer Mod. 125, de doble haz, provisto de dos redes de difracción y anteprisma de bromuro potásico. El intervalo espectral registrado es de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

El espectro se obtuvo siguiendo el procedimiento normal de las pastillas, con 1 mg de producto y 350 mg de KBr especial, adoptando precauciones para evitar la absorción de humedad.

El espectro obtenido para el sólido radiolítico purificado se encuentra en la Fig. 12. Presenta bandas muy definidas propias de un compuesto puro cristalino.

En la región de $2800\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$, típica de las vibraciones de tensión C-H alifáticas, se observa una gran coincidencia con los espectros IR del $(\text{CH}_3)_3\text{S-I}$ (Fig. 13), sintetizado para este objeto, y del $(\text{CH}_3)_3\text{S-Cl}$ (39), en las bandas a 3002 (S) , 2990 (S) , 2910 (m) y 2811 (w) . Incluso otra banda débil que aparece en el problema a 2930 cm^{-1} , puede correlacionarse con otra que aparece a la misma posición en el espectro IR del $(\text{CH}_3)_3\text{S-Hg-I}_3$ y en el Raman del $(\text{CH}_3)_3\text{S-Cl}$ (39). Se excluye la posibilidad de presencia de grupos CH_2 por la ausencia de bandas en las regiones de $2950-2920$ y $2880-2845$ señaladas en la bibliografía para las dos clases de vibraciones de grupos CH_2 unidos a átomos de S ó de O (40). En la región de $1500-1400\text{ cm}^{-1}$, propia de las vibraciones de flexión asimétricas de los grupos CH_3 , las tres bandas principales del espectro del

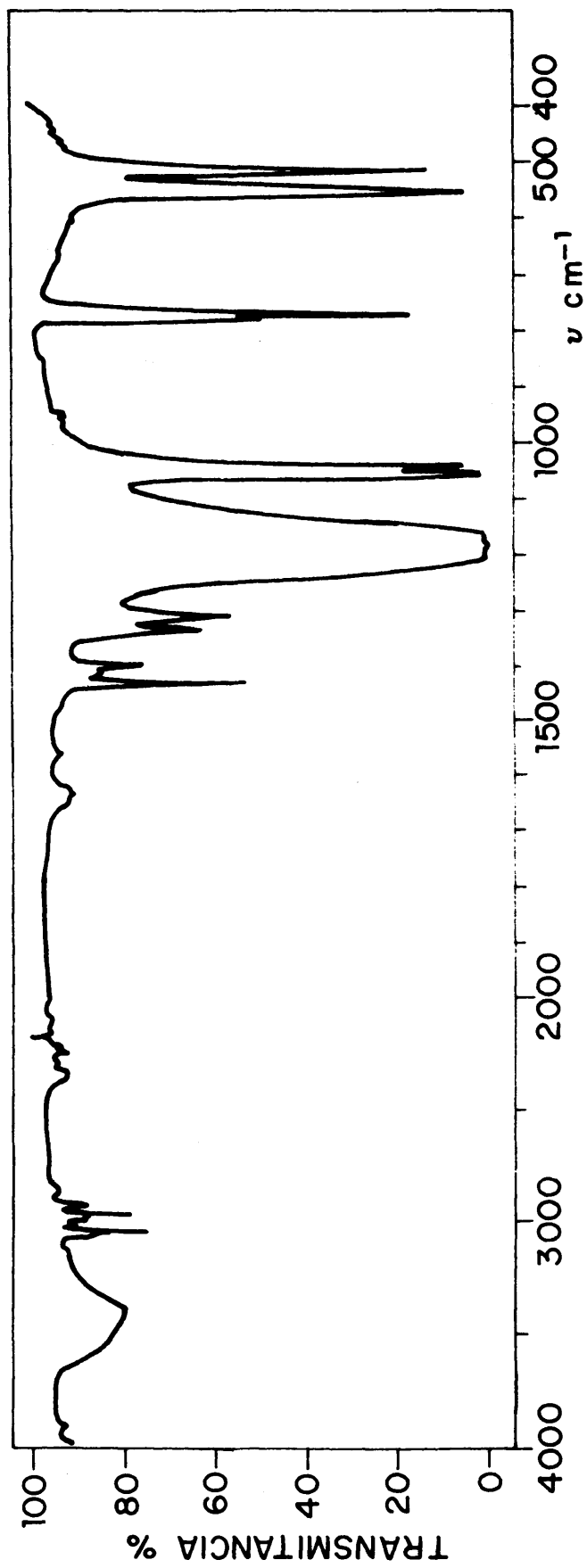
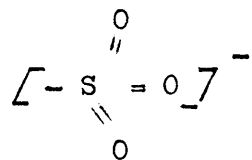


Fig. 14.- Espectro IR del metanosulfonato bárico.

problema son equivalentes a las que presenta el espectro IR del $(\text{CH}_3)_3\text{S-I}$ en la misma región. En la zona de $1400-1300\text{ cm}^{-1}$, típica de la vibración anterior en su modalidad simétrica, aparecen más bandas, no atribuibles a grupos distintos de los CH_3 , y que en los espectros IR del $(\text{CH}_3)_3\text{S-I}$, $(\text{CH}_3)_3\text{S-Cl}$ y $(\text{CH}_3)_3\text{S-Hg-I}_3$ (39), no aparecen. Ello hace suponer la presencia de grupos CH_3 de naturaleza distinta a la de los CH_3 del catión sulfonio. La más intensa de ellas, la que aparece a 1327 cm^{-1} , es atribuible a CH_3 unidos a S.

En la zona de $1240-1000\text{ cm}^{-1}$ se ha estudiado la posibilidad de que las dos bandas, muy intensas, que aparecen hacia $1190-1050\text{ cm}^{-1}$, pertenezcan a vibraciones de tensión S-O de grupos sulfóxido, sulfinato ó sulfenato, o combinaciones de los mismos, bien abiertas o cerradas, llegándose a la conclusión de que debía de tratarse del grupo sulfonato



en vista de la presencia entre 600 y 500 cm^{-1} de una agrupación de bandas, con frecuencias principales a 563 y 537 cm^{-1} , asignables a vibraciones de deformación del grupo citado. Esta afirmación se confirma cotejando el espectro estudiado con los espectros IR del metanosulfonato bórico (Fig. 14), y de los metanosulfonatos sódico y lítico (41).

Por todo lo anterior, el compuesto que aparecía como más pro

bable era el metanosulfonato de trimetilsulfonio



por lo que se procedió a su síntesis y obtención del espectro IR del mismo. Hecho lo cual resultó que coincidía plenamente con el espectro del sólido radiolítico estudiado, con lo que quedaba éste, inequívocamente identificado.

5.3 Métodos utilizados en la síntesis del metanosulfonato de trimetilsulfonio y del metanosulfonato del trimetilsulfoxonio.

En la fecha de su identificación no apareció descrito en la bibliografía consultada, el metanosulfonato de trimetilsulfonio, y su síntesis se realizó siguiendo métodos que para compuestos análogos utilizaron distintos investigadores. El método empleado fué:

El ioduro de trimetil sulfonio obtenido por método tradicional (42), se trata con óxido de plata húmedo, con lo que se obtiene el hidróxido en medio acuoso. Se filtra el I-Ag formado, y a la solución acuosa se añaden cantidades aproximadamente estequiométricas de ácido metilsulfónico. Queda el metanosulfonato en solución acuosa. Se elimina el agua por evaporación a presión reducida, quedando depositada en el fondo del recipiente la sal. Se disuelve en metanol y se filtra, y se reprecipita con acetona. Se recristaliza en una mezcla de metanol-acetona en la proporción aproximada de 1:10 y se deseca en línea de vacío.

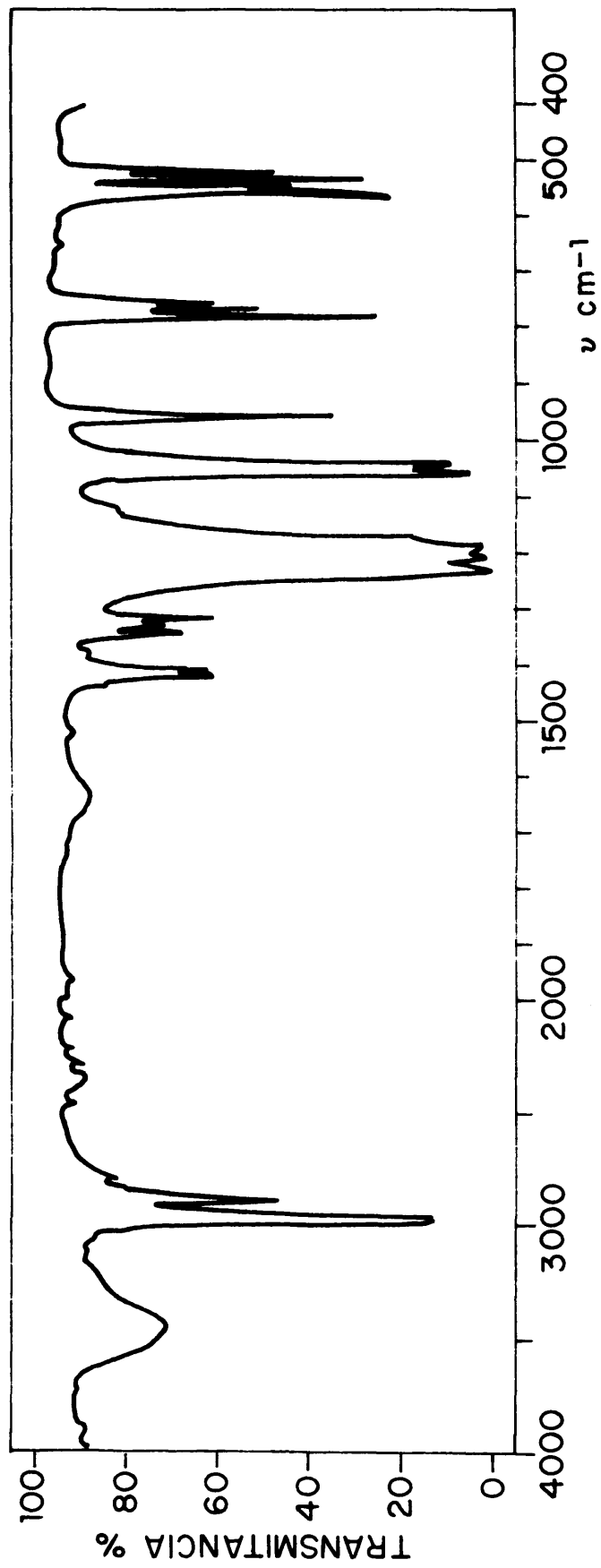


Fig. 15.- Espectro IR del metanosulfonato de trimetilsulfonio.

El punto de fusión de 193°C y el espectro IR del producto obtenido coincidieron con el del sólido radiolítico.

De un modo totalmente análogo se ha sintetizado el metanosulfonato de trimetilsulfoxonio, sal que no se encuentra descrita en la bibliografía. Se partió en este caso del ioduro de trimetilsulfoxonio, que a su vez fué obtenido, por acción del ioduro de metilo sobre el dimetilsulfóxido. La sal obtenida utilizando un tratamiento igual que el utilizado con el ioduro de trimetilsulfonio, se recristalizó varias veces con metanol-acetona 1:10, hasta que se obtuvo un espectro IR constante. El punto de fusión (con descomposición) medido para el metanosulfonato de trimetilsulfoxonio obtenido, oscilaba entre $214\text{--}217^{\circ}\text{C}$. El espectro IR de este compuesto está representado en la Fig. 15. La solubilidad del metanosulfonato de trimetilsulfoxonio en distintos disolventes se mostró análoga a la de la correspondiente sal de sulfonio, si bien ~~era~~ algo más soluble en acetona que ésta última.

5.4 Determinación cuantitativa del metanosulfonato de trimetilsulfonio en las cápsulas irradiadas.

Se observó que la solubilidad del metanosulfonato de trimetilsulfonio en DMSO era pequeña, y el almacenamiento a -30°C de las cápsulas irradiadas favorecía la precipitación del sólido radiolítico en el seno de la fase líquida, por tanto se supuso que la mayor parte del sólido se encontraba separado de la fase líquida en el momento de la apertura de las cápsulas que contenían el líquido radiolítico.

a) Método de realización de la separación de fases:

Las cápsulas cerradas a la llama tras la extracción de componentes en estado gaseoso, contenían la fracción radiolítica líquida y el precipitado de metanosulfonato de trimetilsulfonio. Se partió cada cápsula a una altura de 2 ó 3 cm por encima del nivel del líquido, y se decantó con rapidez la mayor parte del líquido que se almacenó en un tubo de vidrio Pyrex con el extremo cerrado con tapa roscada y tope de Teflón de marca Sovirel, de 10 cc de capacidad, que proporcionó un recipiente hermético para el almacenamiento del líquido decantado. Dichos recipientes con el líquido decantado se volvieron a introducir en un congelador a -30°C hasta el análisis de la fracción líquida por cromatografía de gases.

Se observó que una vez separadas las fases sólida y líquida, continuaba en algunos tubos, la precipitación de metanosulfonato de trimetilsulfonio en el seno del líquido almacenado. Cuando esto ocurría, se realizaba una nueva decantación, y esto se realizaba tantas veces como fuese necesario, hasta que la precipitación de sólido radiolítico en el seno del líquido, cesaba de ocurrir.

El sólido separado, impregnado de líquido radiolítico, se lavaba repetidamente con acetona Merck (p.a.), y se eliminaba la acetona, por centrifugación y decantación de la misma después de cada lavado; finalmente se secaba el precipitado en línea de vacío. El punto de fusión de la fracción sólida así lavada era de $190-192^{\circ}\text{C}$, en todas las cápsulas, lo que confirmaba la única presencia de

metanosulfonato de trimetilsulfonio en el precipitado radiolítico.

La pesada del precipitado lavado y secado, fué el dato cuantitativo que se utilizó en la obtención de los rendimientos radiolíticos del sólido radiolítico.

b) Búsqueda del sólido radiolítico en el seno del líquido almacenado, después de realizada la separación de fases:

Una porción del líquido decantado se sometió a evaporación a vacío con objeto de eliminar los componentes volátiles del mismo. Se aumentó progresivamente la temperatura con lo que se destiló de la porción líquida la mayor parte del DMSO que contenía. No se observó en ningún momento la aparición de precipitado durante la concentración de la porción de líquido radiolítico, la cual quedó reducida a una pequeña porción aceitosa, que, una vez fría, se diluyó con abundante acetona. No se observó precipitado alguno en ninguna fase de esta exploración.

5.5 Resultados

Las cantidades de metanosulfonato de trimetilsulfonio, determinadas gravimétricamente en cápsula irradiada, así como los rendimientos radiolíticos obtenidos para dicho componente para cada dosis integral de irradiación, se encuentran en la Tabla 23.

TABLA 23.- Rendimientos de metanosulfonato de trimetilsulfonio obtenidos en función de la dosis integral de irradiación. (I dosis= 4,38 Mrads/h).

Nº Muestra	Precipitado (mg)	Dosis integral (Mrads)	mmol/mol DMSO irradiado
44	101		
45	83	365	3,9
42	150		
43	155	467	6,4
52	197		
53	204	529	8,3
48	259		
49	255	605	10,7
56	283		
57	288	681	11,9
54	306		
55	318	756	13,0
46	337		
47	346	832	14,3

Los valores de los rendimientos, expresados en mmol de metanosulfonato de trimetilsulfonio obtenidos por mol de DMSO irradiado, corresponden a la media aritmética de los obtenidos por las cápsulas cuya dosis integral de irradiación era la misma.

6. ANALISIS DE LA FRACCION LIQUIDA POR
CROMATOGRAFIA DE GASES

6. ANALISIS DE LA FRACCION LIQUIDA POR CROMATOGRAFIA DE GASES

La fracción que se recuperó en estado líquido, de las cápsulas de DMSO sometidas a irradiación, constituía la mayor parte de los productos radiolíticos en todas ellas, suponiendo el 89-95 % en peso del total de los productos de la radiolisis. La fracción líquida de cada cápsula, se mantuvo en un congelador a -30°C hasta su análisis.

La primera parte del estudio analítico de dichas fracciones líquidas consistió en la identificación del mayor número posible de compuestos presentes en ellas, estudio que se realizó utilizando la técnica de cromatografía de gases, auxiliada por espectrofotometría IR y espectrometría de masas. Tras una laboriosa investigación de distintas fases estacionarias y soportes, se consiguió un desdoblamiento de la mezcla líquida en sus distintos componentes con una columna de 23 % Polifenil-eter 6 anillos DS-138 sobre soporte de Gas Chrom Q. Utilizando un cromatógrafo F & M modelo 500 con detector de conductividad térmica, se procedió a la recogida de los distintos compuestos de la mezcla a medida que salían de la columna con objeto de identificarlos con el auxilio de los espectros de masas o infrarrojo de cada uno. Por este método se identificaron DMSO, sulfuro de metilo, disulfuro de metilo, dimetil sulfona, metanotiosulfonato de metilo y formaldehído.

La segunda parte de la investigación del líquido, consistió en la búsqueda de métodos adecuados para la determinación cuantitativa de cada componente en cada cápsula irradiada. T.I. Wallace y J.J. Mahon (43) en 1964 separaron y determinaron por cromatografía de gases utilizando detector de ionización de llama, unas mezclas de sulfuro de metilo, DMSO y dimetil sulfona, utilizando una columna de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W y temperatura de columna programada. Se intentó la utilización de una columna similar, pero para la mezcla radiolítica, no dió resultados ya que la presencia de cantidades predominantes de DMSO en las mezclas a analizar, frente a los demás compuestos, influyó enormemente en el desarrollo de los cromatogramas, no se obtenían picos simétricos, y la presencia de cola en el pico del DMSO entorpeció enormemente el análisis. Tras una búsqueda de fase estacionaria y soporte se seleccionaron dos columnas en las que se realizó la determinación cuantitativa de sulfuro de metilo, disulfuro de metilo, dimetilsulfona y metanotiosulfonato de metilo. Dichas columnas fueron, una de 20 % de Silicona SE-30 sobre Chromosorb W n.a.w., y otra de 7,2 % Polifenil éter 6 anillos, 0,8 % Carbowax 20 M sobre Chromosorb G a.w. H.P. Se utilizó el método del patrón interno para la determinación cuantitativa de dichos compuestos, eligiéndose para ello al sulfuro de etilo y 2 metilnaftaleno para la primera columna, y al sulfuro de etilo para la segunda. Se utilizó temperatura programada en ambas columnas lo que acarrecó una imprecisión; ésta se puede estimar del orden del 5-8 % en los resultados de las determinaciones. No se pudo

aplicar esta técnica cromatográfica a la determinación de las cantidades de DMSO ni de formaldehído en las mezclas radiolíticas. Para ambos productos se desarrollaron técnicas diferentes que son objeto de exposición en los siguientes capítulos de esta memoria.

Durante el desarrollo del análisis cuantitativo de las mezclas, se pudo detectar la presencia de un nuevo compuesto radiolítico que se trató en vano de identificar, pero que recogido a la salida del cromatógrafo, permitió obtener su espectro de masas, único dato que de él se tuvo. Se observó que en las distintas cápsulas se encontraba en cantidades crecientes con las dosis integrales de irradiación recibidas, lo cual se apreció a través de la medida del área del pico en el cromatograma en las distintas cápsulas. Los resultados que se obtuvieron por duplicado para algunos compuestos, en las dos columnas utilizadas fueron sometidos a selección atendiendo a la precisión de las medidas de los picos en cada caso, y teniendo como criterio la dispersión de los puntos de las curvas de rendimiento con la dosis integral de irradiación de cada compuesto.

6.1 Cálculo de la fracción líquida global

La pesada directa de la fracción líquida global obtenida para cada cápsula, no fué posible realizarla directamente, debido a la pérdida que se tuvo de ella durante el decantamiento de la fase sólida, y transvase de la fracción líquida separada. El peso de la fracción líquida total correspondiente a cada cápsula se calculó por diferencia entre los miligramos totales de DMSO irradiados en cada

cápsula, y los miligramos totales de gases extraídos en cada una más los miligramos de fracción sólida separados de cada cápsula, según:

$$\text{Líquido global (mg)} = \text{DMSO irradiado (mg)} - \left[\text{gases radiolíticos (mg)} + \text{sólido radiolítico (mg)} \right].$$

A dicha cantidad de líquido global obtenida en cada cápsula se han de referir los resultados obtenidos por cromatografía, para cada componente, para obtener el rendimiento absoluto obtenido de cada compuesto en cada muestra irradiada. En la Tabla 24 están expresados dichos valores para cada cápsula analizada.

Se observa que el líquido radiolítico engloba la casi totalidad de los productos radiolíticos, incluyendo el DMSO recuperado como tal en cada cápsula, y los productos radiolíticos inmersos en esta fase.

6.2 Método utilizado en el análisis cualitativo del líquido radiolítico por cromatografía de gases.

Por ser ésta técnica de separación de uso universal y extensamente aplicada en todos los campos de la investigación, ha sido muchas veces utilizada en la separación, identificación y determinación de mezclas de compuestos de azufre de muy distinta naturaleza, por tanto hay muy extensa bibliografía sobre el tema. No obstante, dado que la utilización de esta técnica se rige aún por la aplicación de criterios empíricos, resultan de escasa utilidad los datos

TABLA 24.- Líquido radiolítico global obtenido en cada cápsula de DMSO irradiado. IDOSIS= 4,38 Mrads/h.

Nº de muestra	Dosis integral (Mrads)	mg totales	% en peso del DMSO irradiado
44	365	10264	94,9
45	"	10376	95,4
42	467	10178	93,6
43	"	10364	95,3
52	529	10178	93,5
53	"	10077	92,0
48	605	10006	91,6
49	"	9947	91,5
56	681	9938	91,3
57	"	10107	92,6
54	756	9773	89,7
55	"	9954	91,3
46	832	9734	89,5
47	"	9678	89,4

bibliográficos que no se refieran a la separación de mezclas de naturaleza igual a la que se trata de separar. En las fracciones recuperadas en estado líquido, de las cápsulas de DMSO sometidas a irradiación, se esperaba encontrar además del DMSO inalterado, el sulfuro de metilo y quizá dimetilsulfona. T.J. Wallace y J.J. Mahon (43) separaron en 1964 por cromatografía de gases una mezcla de estos tres compuestos utilizando una columna de fase estacionaria de Carbowax 20 M sobre soporte de Chromosorb W y temperatura programada en la realización de los cromatogramas, utilizando un aparato provisto de detector de ionización de llama.

Se realizó una investigación de distintas columnas, incluyendo entre las fases estacionarias investigadas el Carbowax 20 M sobre distintos soportes, así como otras muchas fases estacionarias. Se hizo una previa selección de las mismas atendiendo al mayor desdoblamiento obtenido para la mezcla líquida radiolítica que había sido sometida a separación en todas las columnas. Entre las columnas ensayadas se encontraban:

Apiezon L 20 % sobre Chromosorb P n.a.w.

Silicona DC-560 sobre Chromosorb G d.m.c.s. a.w.

2 % Poliester HIEFF-1 B sobre succinato de dietilen glicol,
0,1 % Carbowax 400.

2 % Policster HIEFF-A P sobre adipato ciclohexano, 0,1 %
Carbowax 400.

ECNSS-S al 2 % sobre Chromosorb G d.m.c.s., 0,1 % Carbowax 400.

15 % Carbowax 20 M sobre Chromosorb P, 0,3 % Theed.

2 % Carbowax 20 M sobre Chromosorb G d.m.c.s., 0,1 % Carbowax 400.

7 % Polisulfona sobre Chromosorb G a.w. d.m.c.s.

7 % Polietilenimina sobre Porapak Q 60-80.

23 % Polifenil éter 6 anillos sobre Gas Chrom. Q.

20 % Silicone SE 30 sobre Chromosorb W n.a.w., 80-100.

Se observó que de las fases estacionarias ensayadas arrojaron un mayor número de picos, y a primera vista un mayor desdoblamiento de la mezcla, las siguientes: Polifenil éter 6 anillos, Silicone SE 30, y Carbowax 20 M.

El DMSO fué el principal componente de la mezcla y en todos los casos presentaba una gran cola debido al carácter fuertemente polar de dicho compuesto. La cola fué menor en aquellas columnas cuyos soportes sólidos eran poco activos o habían sido sometidos a tratamientos de desactivación.

Se construyeron tres columnas de fase estacionaria Carbowax 20 M sobre distintos soportes sólidos:

- 1) Chromosorb P n.a.w., 80-100 mallas.
- 2) Chromosorb G n.a.w., 80-100 mallas.
- 3) Chromosorb G n.a.w., 60-80 mallas acetilado y tratado con 0,1 % Theed.

Se realizaron en las tres columnas inyecciones de la mezcla radiolítica líquida con el DMSO como principal componente y se midió en los cromatogramas correspondientes, la asimetría del pico de DMSO. Dicha magnitud (44) se define como:

$$As = \frac{b + f}{b + f - / b - f /}$$

donde considerando como punto 0 de abscisas al punto de la línea base del cromatograma, que está en la vertical de la cima del pico estudiado, las magnitudes b y f corresponden a: b = valor de la abscisa desde el punto 0 hasta la intersección de la línea base con la ladera descendente del pico, y tiene signo positivo; y f = el valor de la abscisa desde el punto 0 hasta la intersección de la línea base con la ladera ascendente, y tiene signo negativo. Con lo cual resulta que $As = 0$ para un pico simétrico en el cromatograma y se alejará tanto más de 0 cuanto más distorsionado esté el pico, siendo de signo negativo para picos que presenten colas, y positivo para los que presenten cabezas.

Los valores de asimetría del pico del DMSO medidos en los cromatogramas correspondientes a las tres columnas citadas fueron:

TABLA 25.- Asimetría del pico de DMSO medida en los cromatogramas de la mezcla radiolítica separada en las columnas 1, 2 y 3.

Columna	1	2	3
As DMSO	-13,1	-6,6	40,5

Con lo que se vió que el soporte nº 3 tratado con Theed y por tanto bastante inactivo, es el que dió un pico de DMSO más simétrico.

El tratamiento desactivamente del soporte mediante el recubrimiento del mismo con un agente polar previo a la impregnación del mismo con su fase estacionaria, presentaba el inconveniente de que se rebajaba la temperatura máxima de utilización de la columna debido a que dichos agentes utilizados para desactivación de soportes suelen presentar una volatilidad que no permite la elevación de la temperatura de la columna por encima de un límite sin riesgo de perder el recubrimiento. En el caso del Theed, el límite de temperatura de utilización de la columna era de 100 °C.

Por todo lo cual, y dado que en las mezclas radiolíticas líquidas estaban presentes a la vez compuestos volátiles y compuestos fijos que requerían de la elevación de la temperatura de la columna al máximo que permitiera la estabilidad de la mezcla, se decidió

buscar soportes inactivos comerciales sin recubrimientos con materiales volátiles. En el mercado se encontraron el Gas Chrom Q, el Chromosorb G a.w. H.P. con estas características.

6.2.1 Aparato y selección de columnas. El aparato que se utilizó fué un equipo F & M modelo 500, con detector de conductividad térmica y registro gráfico Honeywell 0,2-1,0 mV. Se utilizaba Helio como gas portador.

En los anteriores cromatogramas realizados a título exploratorio, se observó, además de lo ya expuesto, que el Carbowax 20 M, no separaba por completo el pico grande del DMSO del que a continuación aparecía, que era la dimetilsulfona. Se eligió construir tres columnas reuniendo fases estacionarias y soportes en ellas, que en un principio podrían resultar eficaces para la separación cromatográfica de las mezclas radiolíticas líquidas. Dichas columnas fueron:

Columna nº 4:

23 % Polifenil éter 6 anillos DS-138 sobre Gas Chrom Q. Columna de 2 m de longitud, de cobre, de diámetro externo 1/4 de pulgada y temperatura máxima de utilización de 200-250 °C.

Modo de preparación: Se disolvieron 8 g de fase estacionaria en 60 cc de benceno y sobre la solución, se añadieron 14 g de Gas Chrom Q. Se filtró la mezcla y se recogieron 32 cc de disolución sobrante. Se supuso que el soporte absorbió unos 25 cc de disolu-

ción que contendrían 3,3 g de fase estacionaria. Se secó el filtrado sin remover, en una estufa y el cálculo a posteriori de la fase estacionaria retenida por el soporte, arroja un valor de 23 % en peso de recubrimiento del Gas Chrom Q. Se utilizó este método de recubrimiento de los granos debido a la gran fragilidad de los granos de Gas Chrom Q, que así tratados no se rompían como lo harían utilizando el método tradicional de recubrimiento, lo cual supondría proporcionar a la columna puntos activos del interior de los granos del soporte. Se acondicionó en el cromatógrafo a 180 °C.

Columna n° 5:

5 % Carbowax 20 M, 20 % Goma Silicona SE-30 sobre soporte constituido de una mezcla 1:1 en peso de Teflón (Haloport) y Chromosorb P a.w. Columna de 2 m de longitud, de cobre, de diámetro interno de 1/4 de pulgada y temperatura máxima de utilización de 200 °C.

Se construyó esta columna siguiendo las indicaciones de R.A. Stuart (45). El método empleado en su preparación es el siguiente: en unos 50 cc de cloroformo se añadió la fase estacionaria y una vez disuelta ésta, se añadió el soporte correspondiente. Se secó con continua agitación sobre manta calefactora y luego en estufa a 95-100 °C durante una noche, hasta la eliminación total del disolvente. Se acondicionó en el cromatógrafo a 180 °C.

Columna n° 6:

20 % Silicona SE-30 sobre soporte de Chromosorb W n.a.w., 80-100 mallas. Columna de 2 m de longitud, de acero inoxidable de

diámetro interno de 1/4 de pulgada y temperatura máxima de utilización de 350 °C.

Modo de preparación: Se disolvieron 4 g de silicona SE-30 en unos 100 cc de cloroformo, se añadieron, una vez disuelta la fase estacionaria, 20 g de soporte de la disolución, y se eliminó el disolvente sobre manta calefactora con continua agitación y luego en una estufa a 95-100 °C durante una noche, hasta la eliminación total de disolvente. Se acondicionó en el cromatógrafo a 250 °C.

Se seleccionó una columna de entre las tres anteriormente descritas, para la separación de los componentes de la fracción líquida atendiendo principalmente a la resolución en ellas de los dos principales problemas que se proponía resolver:

a) Obtención de una máxima separación entre los picos volátiles que tendrían a agolparse al principio de los cromatogramas.

b) Obtención de una buena separación de los picos del DMSO y dimetil sulfona, en las condiciones de una gran proporción de DMSO frente a una pequeña cantidad de sulfona.

Para la comparación de las tres columnas, teniendo en cuenta los objetivos que se trataba de conseguir, se prepararon dos mezclas:

Mezcla P: constituida por sulfuro de metilo y sulfuro de etilo en la proporción aproximada de 1:1 en peso, que por ser dos

sulfuros consecutivos de la serie homóloga, y muy volátiles, pudieron ser representantes de los posibles componentes volátiles de las mezclas radiolíticas.

Mezcla Q: constituida por DMSO y dimetilsulfona en una proporción aproximada de 10:1 en peso.

Se inyectaron porciones de estas mezclas en cada una de las tres columnas a comparar, a temperatura constante. Las magnitudes que se midieron en estos cromatogramas son las que se utilizan en la bibliografía (44). En las Tablas 26, 27 y 28 se encuentran los datos experimentales que cada una de las columnas arroja de dichas inyecciones.

TABLA 26.- Datos cromatográficos obtenidos de la inyección de porciones de las mezclas P y Q en la columna nº 4.

	T (°C)	V _R '	Wh	Ef	Δy	R	As DMSO
Sulfuro de metilo	100	0,8	0,2	89			
Sulfuro de etilo	100	2,9	0,3	518	2,1	2,21	
DMSO	150	9,15	1,12	370			± 0,38
Dimetil sulfona	150	15,3	1,30	765	6,15	1,37	

TABLA 27.- Datos cromatográficos obtenidos de la inyección de porciones de mezclas P y Q en la columna n° 5.

	T (°C)	V _R '	Wh	Ef	Δy	R	As DMSO
Sulfuro de metilo	100	1,0	0,21	126			
Sulfuro de etilo	100	3,9	0,5	337	2,9	2,14	
DMSO	150	3,35	0,4	389			- 4,73
Dimetil sulfona	150	5,82	0,65	444	2,47	1,24	

TABLA 28.- Datos cromatográficos obtenidos de la inyección de porciones de las mezclas P y Q en la columna n° 6.

	T (°C)	V _R '	Wh	Ef	Δy	R	As DMSO
Sulfuro de metilo	90	1,02	0,1	576			
Sulfuro de etilo	90	4,36	0,29	1251	3,34	3,63	
DMSO	150	1,98	0,21	492			- 1,17
Dimetil sulfona	150	2,62	0,21	863	0,64	0,67	

Las magnitudes reseñadas en ellas son:

T(°C) = temperatura de realización del cromatograma en grados centígrados.

V_R' = $V_R - V_m$. Volumen de retención del pico (cm), menos el volumen de retención del aire ó volumen muerto (cm).

Δy = distancia entre picos de cima a cima (cm).

$R_{a,b}$ = Resolución entre picos = $\frac{\Delta y}{W_a + W_b}$

W_a y W_b son las bases de los picos respectivos expresadas en cm. En los picos en los que hay colas, se toma como W_a y W_b la distancia entre las tangentes de las laderas ascendente y descendente del pico a ó b, a la altura de la línea base. Para que la separación entre dos picos sea completa $R \geq 1$.

W_h = anchura a la semialtura (cm).

E_f = eficacia del pico expresada en número de platos teóricos y que viene dada por la expresión:

$$E_f = \left(\frac{V_R'}{W_h} \right)^2 \times 5,54$$

A_s = asimetría del pico.

Del exámen de los datos de las Tablas 26, 27 y 28 se pudieron sacar las siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron en general mejores eficiencias en la columna nº 6, pero en ella se obtuvo una pobre separación entre los picos

de DMSO y dimetilsulfona, lo cual constituiría un grave inconveniente para la separación de las mezclas radiolíticas.

- La columna nº 5 obtuvo mayores retenciones de los compuestos volátiles que la nº 4, y por tanto mejor resolución entre ellos, pero en cambio el pico del DMSO presentó una gran cola, que enmascarada al pico de la dimetilsulfona que salía a continuación.

- Se obtuvieron mejores resoluciones de ambas mezclas P y Q en la columna nº 4, pese a la menor eficiencia de los picos en ella. La asimetría del pico del DMSO fué mucho menor en esta columna que en las otras dos.

Por todo ello, se eligió la columna nº 4 para la separación de los componentes de las mezclas problema con vistas a la recogida e identificación de los picos que en ellas aparezcan.

Condiciones cromatográficas:

Como ya se ha indicado, las mezclas radiolíticas líquidas que se trata de separar, incluían frente a compuestos muy volátiles como el sulfuro de metilo, otros, que eran muy poco volátiles y que por lo tanto salían de la columna muy lentamente. En un cromatograma isoterma, se obtenía, si la temperatura era baja, una buena resolución de los picos volátiles, y un retraso en la salida de los compuestos poco volátiles con el consiguiente achatamiento de los picos correspondientes; y si la temperatura era alta, los compuestos no volátiles salían más rápidamente y con picos más afilados en el cro-

matograma, pero en cambio, los compuestos volátiles se amontonaban al principio del cromatograma, con lo que la resolución entre ellos era muy mala. La temperatura programada permitió ir elevando la temperatura de la columna a ritmo constante, a medida que iban saliendo los picos, y, si bien esta programación presentaba inconvenientes en cuanto a que se hacía muy difícil la reproducibilidad exacta de los cromatogramas, permitió soslayar el problema de la extensa gama de volatilidades que presentaban los componentes de las mezclas radiolíticas que se querían analizar.

Las condiciones que se eligieron para la separación de los componentes de las mezclas radiolíticas, con vista a la recogida de los picos son las expuestas en la Tabla 29.

TABLA 29... Condiciones cromatográficas utilizadas en la separación de las mezclas radiolíticas líquidas y recogida de los picos.

Equipo: F & M Mod. 500 con catarómetro y registro gráfico Honeywell.

Columna: nº 4.

Temperatura cámara inyección: 250 °C y 1150 °C
 Temperatura detector : 250 °C y 1160 °C

Portador: Helio 20/40 ml/min.

Temperatura columna: Programada Ti = 70 °C
 Tf = 170 °C
 Vel.= 5,6 °C/min.

Velocidad gráfica: 50,8 cm/h.

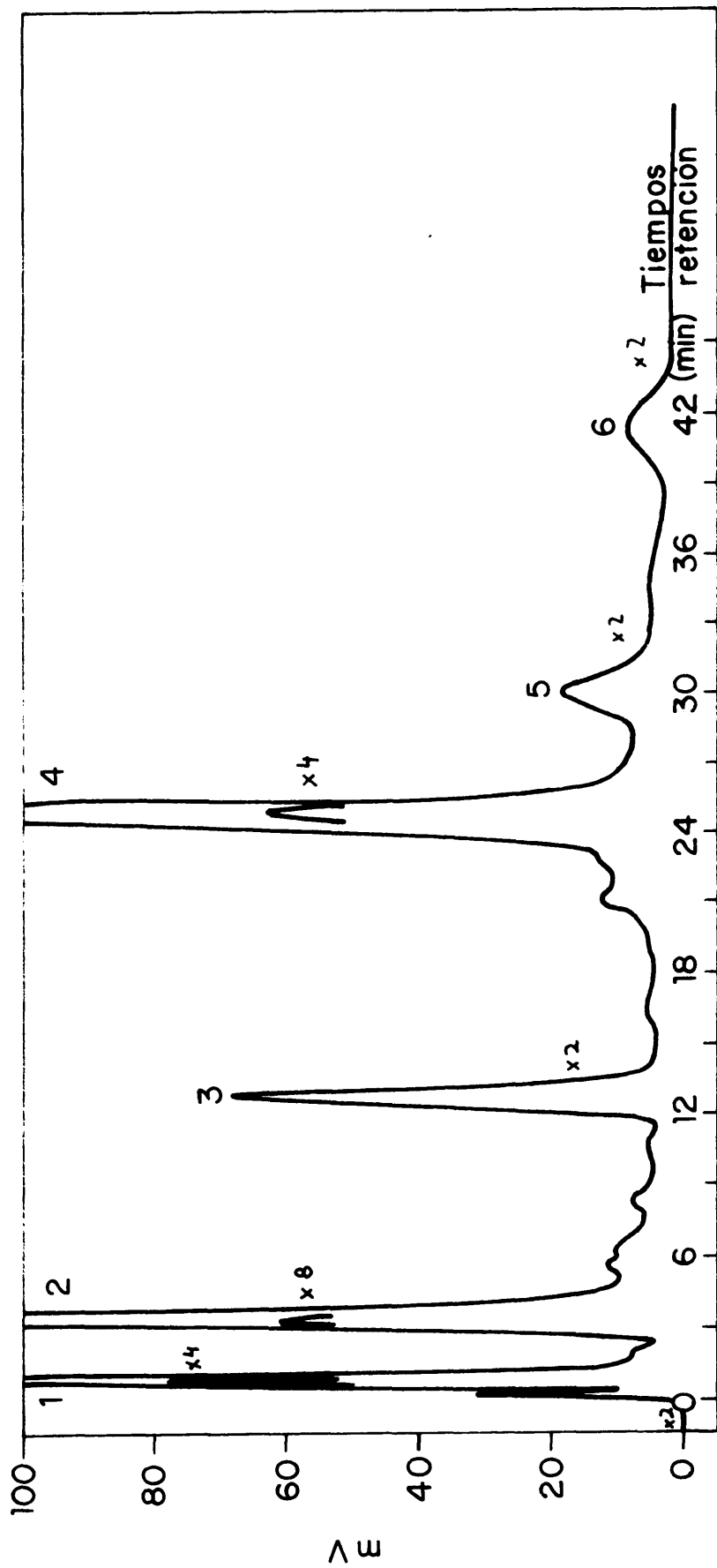


Fig. 16.- Desdoblamiento de una mezcla de líquido radiolítico. Cromatograma realizado en la columna nº 4 en las condiciones de recogida de los picos.

6.2.2 Recogida e identificación de algunos picos radiolíticos. La recogida e identificación de los picos obtenidos de la separación de los componentes de la fracción radiolítica líquida, se realizó en una porción constituida por una mezcla de líquidos extraídos de varias cápsulas cuyas dosis integrales de irradiación oscilaban de 500 a 900 Mrads, a una $I = 2,43$ Mrads/h. En la Fig. 16 se ilustra con un cromatograma de dicha mezcla realizada en las condiciones de recogida de los picos. En ellos se observó, como se ve en la figura, la presencia de 6 picos principales o mayoritarios que se numeraron por orden de aparición y que fueron objeto de análisis, y una línea base en la que había una gran cantidad de pequeños bultos y picos a los que no se dedicó atención en este trabajo.

La recogida de los distintos picos a la salida de la columna se realizó por aplicación en inyecciones sucesivas, de unas trampas colectoras apropiadas, como las que se muestran esquematizadas en la Fig. 5.

Los picos denominados 4, 5 y 6, es decir, los correspondientes a los compuestos menos volátiles de la mezcla radiolítica, fueron recogidos en sondas trampas de tubo de vidrio Pyrex, abiertas, en forma de V con un pequeño apéndice en la parte inferior que sirve para acumular las gotas de la muestra recogida si ésta se encuentra en estado líquido, como se observa en el esquema de la citada Fig. 5. No se utilizó refrigeración alguna para condensar los compuestos que constituyen los picos 4, 5 y 6, pues la diferencia de temperatura

existente entre la columna en el momento de emerger cada uno de dichos picos, y la temperatura del laboratorio, fué suficiente para conseguir la inmediata licuefacción o solidificación (en el caso del pico 5) de la fracción que se recogía, en el interior de la trampa. Al no aplicar refrigeración a la misma, se evitaba, en parte, la retención de humedad en el interior de la trampa colectora. Se realizó un espectro IR de cada una de estas tres fracciones recogidas 4, 5 y 6, que sirvió para la identificación de los picos como se verá más adelante.

Los picos denominados 1, 2 y 3, es decir, los correspondientes a los compuestos más volátiles de la mezcla radiolítica, fueron recogidos en sendas trampas construidas en vidrio Pyrex, en forma de U, provistas de llaves de vacío en sus extremos, uno de los cuales es acoplable a la salida de la columna, y el otro está provisto de un esmerilado B-14 que puede acoplarse a la entrada del espectrómetro de masas que se utiliza en este trabajo. Dichas trampas también se ven esquematizadas en la Fig. 5. Durante la recogida de cada uno de estos tres picos volátiles, se mantuvo la trampa en un vaso Dewar que contenía nitrógeno líquido. Cada trampa se aplicaba a la salida de la columna momentos antes de la aparición del pico correspondiente se pretendía recoger, dando paso al flujo de la columna por las llaves de la trampa sólo el tiempo necesario para la recolección del pico, y una vez realizada la recolección se cerraban las llaves y se desconectaba la trampa. Las fracciones recogidas se introducían en el espectrómetro de masas por el extremo de la trampa adaptada para

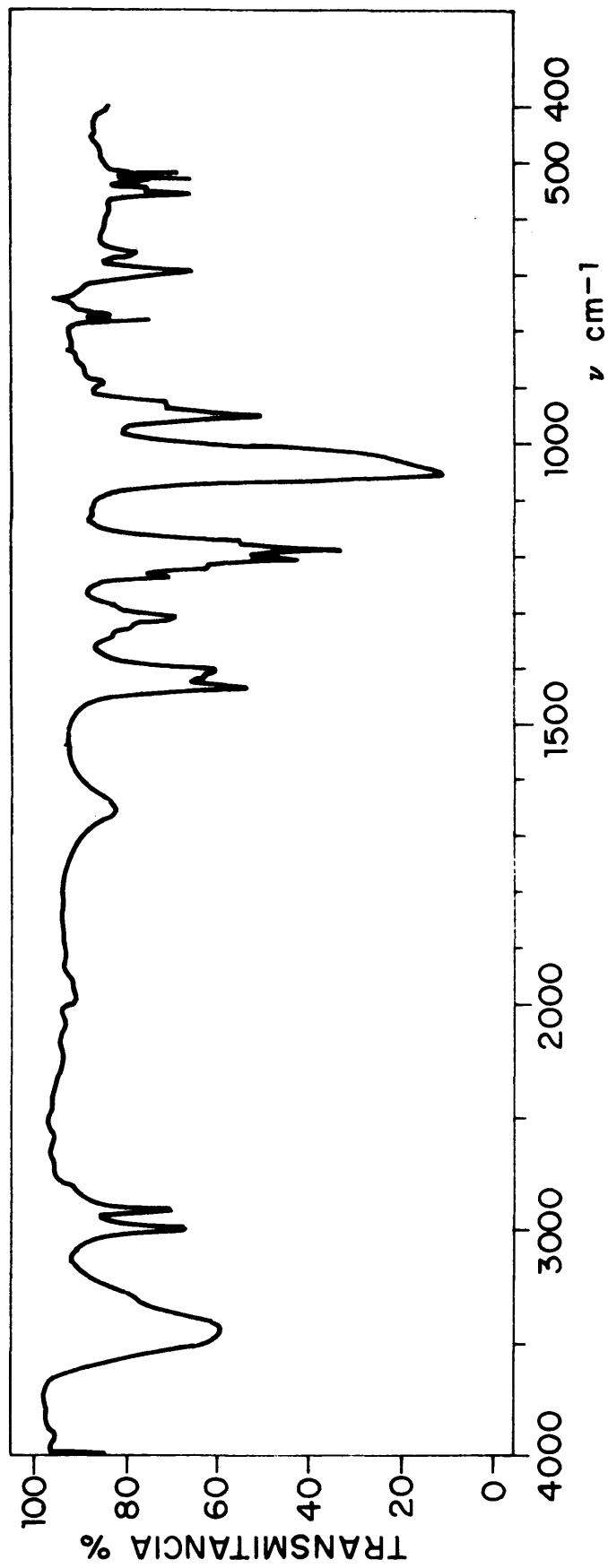


Fig. 17.- Espectro IR del pico 4.

este fin, previa eliminación a la entrada del aparato de la mayor parte del helio que quedaba encerrado entre las llaves, en el momento del cierre de las mismas una vez recogido el pico correspondiente. Esta evacuación de helio se llevó a cabo dejando actuar brevemente la bomba difusora del aparato sobre el interior de la trampa mientras se mantenía ésta en nitrógeno líquido, cerrando inmediatamente la llave de entrada, retirando el baño refrigerante e introduciendo a continuación la muestra en el aparato abriendo de nuevo la llave de introducción y aplicando una leve calefacción en la trampa.

a) Identificación de los picos 4, 5 y 6

La identificación de estos picos se realizó a través de los respectivos espectros infrarrojos.

El aparato utilizado para la realización de dichos espectros es el mismo que ya se ha descrito en la investigación del sólido radiolítico. Los espectros de los picos 4 y 6 se realizaron depositando pequeñas cantidades de sustancia recogida sobre pastillas de KBr bien transparentes en lugar de hacerlo sobre láminas de este mismo material, con objeto de tener un mayor espesor de capa con toda la muestra disponible. El espectro del pico 5 se realizó sobre pastillas de KBr del mismo modo fabricadas que en el caso del sólido radiolítico.

El espectro del pico 4 que se encuentra en la Fig. 17, corresponde al del DMSO, impurificado por una cantidad que puede estimarse del 10-15 % de metanosulfonato de trimetil sulfonio, cuyo espectro se encuentra en la Fig. 12.

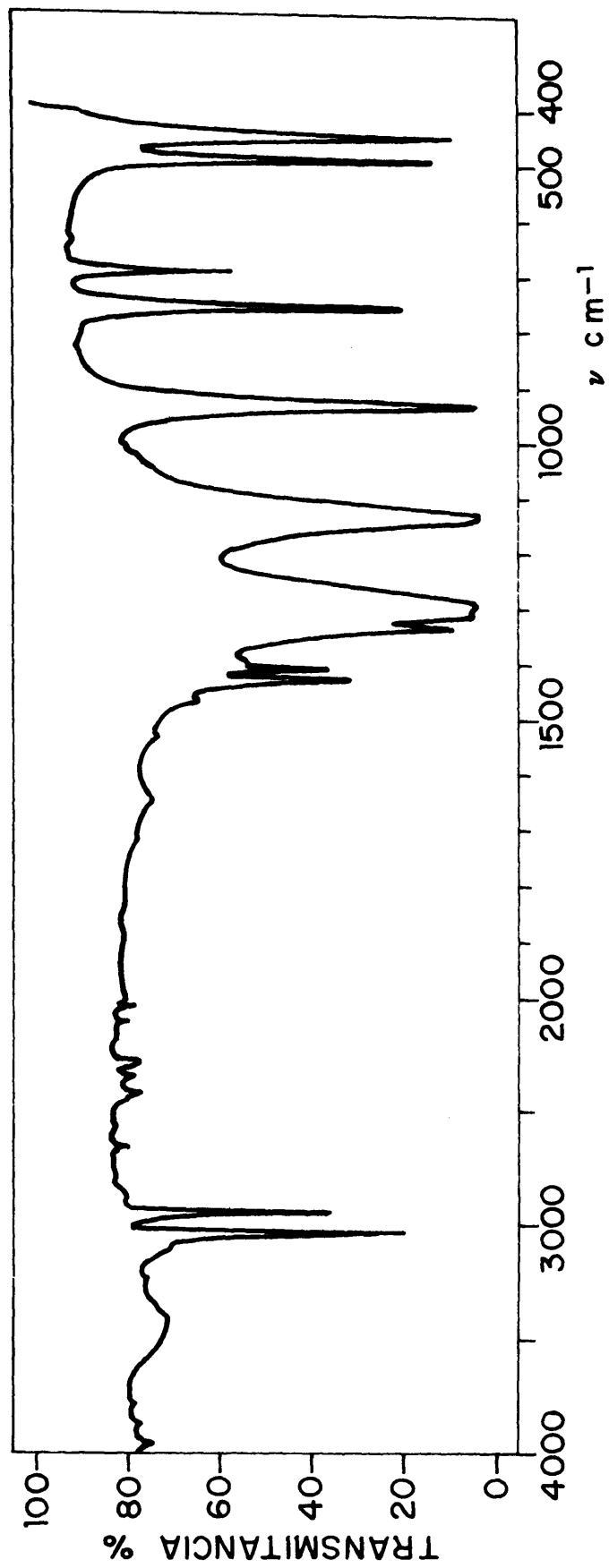


Fig. 18.- Espectro IR del pico 5.

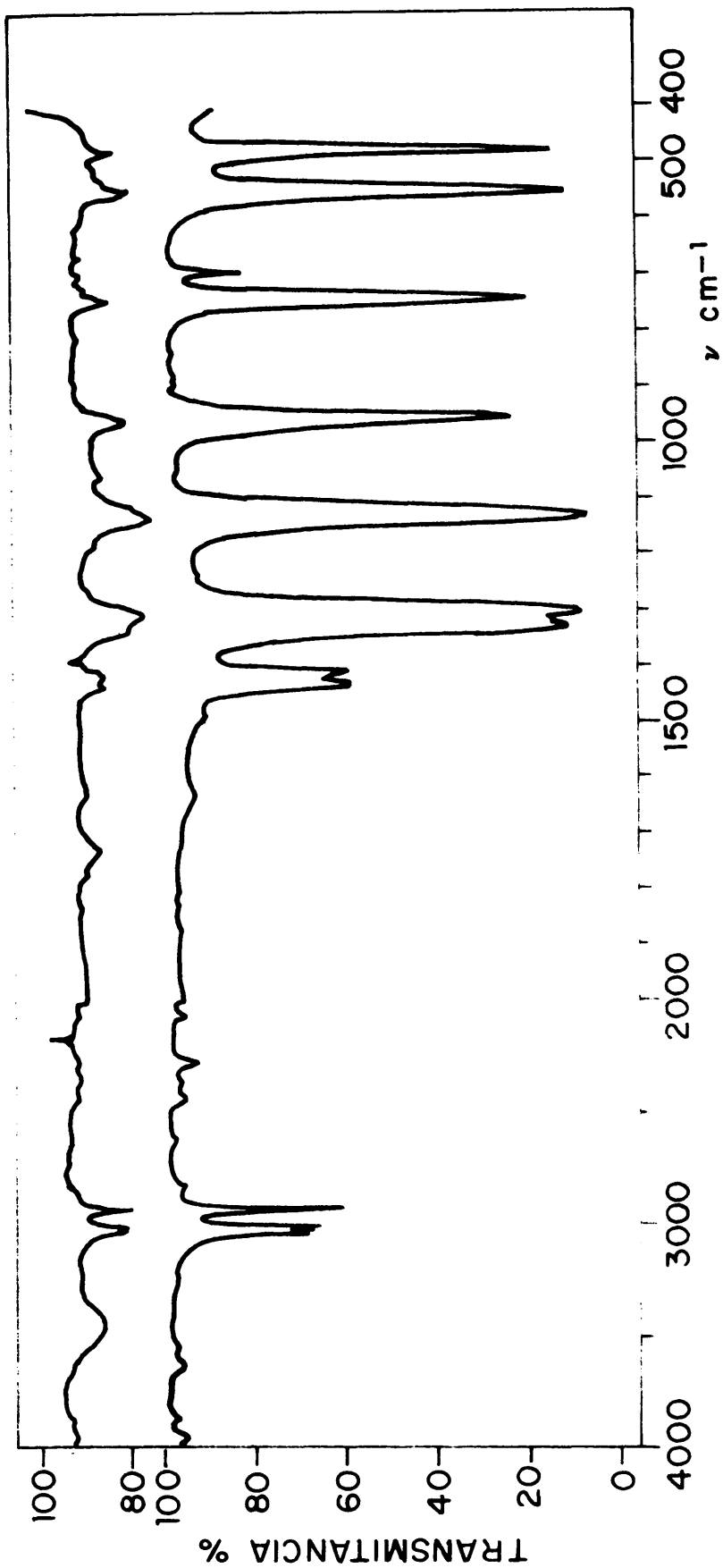


Fig. 19.- Espectro IR del pico 6 y del metanosulfonato de metilo.

El espectro del pico 5, sólido cristalino, que se recuperaba de la trampa en forma de agujas, se encuentra en la Fig. 18, y se identificó con el espectro de dimetilsulfona, cotejando el espectro de obtenido con el registrado en la bibliografía (46).

El espectro del pico 6, líquido amarillento, se encuentra en la Fig. 19, y en él se observaron posibles grupos $\text{—S—SO}_2\text{—}$ y CH_3 exclusivamente, por lo que se atribuyó al metanotiosulfonato de metilo, suposición que fué confirmada al cotejar dicho espectro con el del citado compuesto que proporciona la bibliografía (47). La cantidad que se recogió de este último pico, era mínima, por lo que el espectro aparecía muy débil. No obstante la identificación pudo realizarse tomando como base las frecuencias de las bandas más intensas.

Por último se confirmó la identificación de los picos 5 y 6 como dimetilsulfona y metanotiosulfonato de metilo, sintetizando ambos productos y realizando sus espectros IR que se compararon con los obtenidos de los picos 5 y 6.

La síntesis de la dimetilsulfona y del metanotiosulfonato de metilo se realizaron siguiendo métodos ya descritos en la bibliografía (48) y (49), teniendo en cuenta, en la obtención del metanotiosulfonato de metilo, que la reacción descrita en la bibliografía, para la obtención del dinaftatén disulfóxido, que es la que se utilizó como modelo, en el caso del metanotiosulfonato de metilo, es extraordinariamente exotérmico, y hubo de llevarse a cabo muy lentamente y con refrigeración del matraz, para evitar la explosión del

sistema de reacción. Purificados ambos productos de síntesis se realizaron los espectros IR, observando que el de dimetilsulfona coincidía totalmente con el obtenido para el pico 5, y lo mismo ocurría con el del metanotiosulfonato de metilo, espectro éste último que se encuentra registrado en la misma Fig. 19 junto al del pico 6.

b) Identificación de los picos 1, 2 y 3

Los picos cromatográficos 1, 2 y 3 recogidos en las trampas correspondientes según se ha descrito anteriormente, se analizaron por espectrometría de masas. El aparato utilizado y las condiciones de realización de los espectros fueron los mismos que los empleados en el análisis de la fracción radiolítica gaseosa. Los espectros de masas se realizaron a 70 v de tensión de ionización.

En la Tabla 30 se recoge el espectro de masas obtenido para el pico 1, una vez recogido a la salida de la columna en las condiciones descritas.

Se ha resuelto este espectro utilizando los mismos espectros patrones y datos de sensibilidad, que los que se utilizaron en el análisis de la fracción radiolítica gaseosa. Se ha obtenido para dicho pico 1 la siguiente composición molar:

HCOH	87 % molar
SO ₂	13 % molar
CO ₂	trazas

TABLA 30.- Espectro de masas del pico 1 recogido a la salida de la columna. Tensión de ionización de 70 v.

m/e		m/e		m/e	
13	61,8	34	5,7	60	36,2
14	61,5	35	4,3	61	13,5
15	7,6			62	10,0
16	53,2	38	0,7	63	
17	6,1	39	1,2	64	703,0
18	10,8	40	0,6	65	9,2
		41	1,6	66	34,9
22	5,2	42	1,5		
23		43	4,4	76	2,3
24	11,4	44	202,0	77	0,5
25	1,4	45	11,2	78	1,7
26	3,1	46	7,1	79	3,4
27	6,9	47	11,2		
28	660,0	48	344,0	89	5,6
29	2334,0	49	3,8	94	5,5
30	1887,0	50	16,8		
31	81,6			96	2,4
32	80,0	58	1,3		
33	1,8	59			

La presencia de trazas de CO_2 es casi una constante del aparato en la realización de cualquier espectro y carece de interés. La presencia de SO_2 en cambio podría sugerir la existencia de SO_2 radiolítico en las mezclas a analizar. Al ser el pico 1 el primer pico del cromatograma cabe el que englobe a más de un componente volátil, que la columna en las condiciones de trabajo sea incapaz de retener de un modo diferencial, sin embargo esta suposición no encaja con el hecho de que no se haya identificado SO_2 en ninguna de las tres fracciones gaseosas que se destilaron de cada cápsula anteriormente a la recuperación de la fracción radiolítica líquida. Ante estos hechos se pensó como más probable, que la presencia del SO_2 se debía a la formación de dicho gas en una de las partes del interior del cromatógrafo (bloque de inyección, columna o detector) que al estar a temperaturas relativamente altas, pudieran por un mecanismo u otro inducir a la formación de este gas en pequeñas cantidades, a partir de la mezcla líquida inyectada. Se repitió la recogida del pico 1, utilizando en las condiciones de realización del cromatograma, temperaturas más bajas en el bloque de inyección y detector. Realizado el espectro de masas de la nueva fracción recogida, resultó ser muy parecido al anterior, pero con un contenido muy inferior de SO_2 , es decir, 1 % molar de SO_2 y el resto correspondía al espectro del formaldehído, Hecho que apoyaba la hipótesis enunciada. Se asignó pues el pico 1 al formal-
dehído. Se confirmó la presencia del formaldehído en el líquido radiolítico, operando sobre dicha mezcla directamente del siguiente modo:

A una porción de mezcla líquida radiolítica se añadió una porción de solución clorhídrica de 2,4-dinitrofenilhidracina. Se obtuvo un precipitado de hidrazona, de aspecto algodonoso y color amarillo pálido, correspondiente a los compuestos carbonílicos de la mezcla. Se filtró el precipitado, se lavó con HCl 2 N y luego con agua. Se desecó a presión reducida y se disolvió el precipitado seco en cloroformo. Inyectando dicha solución clorofórmica en un cromatógrafo con una columna apropiada para el análisis de hidrazonas, se obtuvo un pico de hidrazona que se identificó como el de la 2,4-dinitrofenilhidrazona del metanal. Detallada información sobre este método se dará en el capítulo en que se explica el análisis de los compuestos carbonílicos de la mezcla radiolítica. La identificación del pico de 2,4-dinitrofenilhidrazona obtenido, con el de la hidrazona correspondiente al formaldehído, se realizó por comparación del cromatograma obtenido, con otro, de una mezcla de distintas hidrazonas de diversos aldehídos y cetonas, realizado en las mismas condiciones cromatográficas y el mismo equipo, por R. Barrera y T. Gascó (50) en un estudio que dichos investigadores llevaban a cabo, sobre los compuestos carbonílicos presentes en aromas de frutas.

En la Tabla 31 se encuentra el espectro de masas obtenido para el pico 2 que se recogió a la salida de la columna, en las condiciones cromatográficas descritas en la Tabla 29.

TABLA 31.- Espectro de masas del pico 2 recogido a la salida de la columna. Tensión de ionización 70 v.

m/e		m/e		m/e	
13	76,7	35	799,0	58	62,1
14	179,0	36	11,1	59	58,2
15	380,0	37	47,8	60	10,6
16	11,6	38	1,6	61	667,0
17	4,5	39	0,6	62	1815,0
18	16,2	40		63	111,0
		41	0,6	64	87,9
22	1,5	42	1,2	65	3,9
22,5	0,8	43	10,0	73	0,4
23		44	140,0	74	2,2
24	0,8	45	1104,0	75	9,5
25	3,1	46	924,0	76	10,9
26	17,7	47	2259,0	77	0,6
27	719,0	48	93,6	78	1,5
28	77,9	49	98,1	79	9,0
29	68,0	50	2,3	80	0,5
30	24,3	51	0,4	81	1,0
31	7,3				
32	44,1	55	0,4	94	14,2
33	28,5	56	11,4	95	1,0
34	48,7	57	51,1	96	2,5

Dicho espectro corresponde esencialmente al del sulfuro de metilo. Efectivamente el sulfuro de metilo presentaba la misma retención que el pico 2, en las condiciones utilizadas en la separación de la mezcla. Por tanto se identificó el pico 2 como sulfuro de metilo.

En la Tabla 32, se encuentra el espectro de masas que se obtuvo tras la recolección a la salida de la columna del pico 3.

TABLA 32.- Espectro de masas del pico 3, recogido a la salida de la columna. Tensión de ionización de 70 v.

m/e		m/e		m/e	
13	53,6	24	1,4	36	2,5
14	128,0	25	1,7	37	10,1
15	411,0	26	6,4	38	1,4
16	25,2	27	161,0	39	0,9
17	37,2	28	59,2	40	0,8
18	150,0	29	114,0	41	1,2
19	0,5	30	81,6	42	0,7
20	0,5	31	7,0	43	4,1
21		32	60,4	44	188,0
22'	3,8	33	24,2	45	1152,0
22,5	0,3	34	19,3	46	763,0
23		35	224,0	47	821,0
23,5	0,3				

continúa

TABLA 32.- Continuación

m/e		m/e		m/e	
48	243,0	65	6,8	81	64,2
49	76,8	66	14,7	82	2,2
50	11,4	67	0,6	83	2,0
51	3,1	68	0,5	87	1,0
52	0,6	69	0,2	88	1,0
55	0,5	70	0,3	89	1,2
56	3,0	71	0,3	90	
57	12,8	72	0,3	91	1,2
58	15,6	73	1,2	92	0,5
59	15,4	74	0,9	93	13,0
60	6,9	75	1,8	94	1158,0
61	327,0	76	16,1	95	53,4
62	344,0	77	6,5	96	114,9
63	27,7	78	40,6	97	5,8
64	175,0	79	714,0	98	3,0
		80	25,1		

Dicho espectro se ha resuelto del mismo modo y con los mismos patrones y valores de sensibilidades; que los utilizados en los anteriores análisis de gases ya descritos en esta memoria. Se obtu-

vo para el pico 3, la siguiente composición molar:

disulfuro de metilo 55 % molar

sulfuro de metilo 45 % molar

La presencia de picos del sulfuro de metilo en el espectro de masas del pico 3, no se debió a la presencia real de dicho compuesto en la trampa de recolección, ya que el sulfuro de metilo, que tenía menor volumen de retención en la columna cromatográfica utilizada, salió con anterioridad en el cromatograma y constituyó lo que se llamó pico 2. Sin embargo se observó que la eliminación total del sulfuro de metilo del espectrómetro de masas, siempre que se introducía una mezcla gaseosa que lo contenía en proporción apreciable, era extraordinariamente difícil, y sólo se conseguía tras una evacuación del total del aparato con bomba difusora operando durante más de 24 horas. En este caso la introducción del contenido de la trampa correspondiente al pico 3, en el interior del espectrómetro se realizó poco después de la realización del espectro correspondiente al pico 2, por lo que la aparición de los picos del sulfuro de metilo en dicho espectro del pico 3, se debió a la permanencia en el interior del aparato de parte del sulfuro de metilo, correspondiente a la fracción anterior. Por tanto el pico 3 se identificó como correspondiente al disulfuro de metilo. El volumen de retención del disulfuro de metilo en las condiciones cromatográficas utilizadas en la recolección de los picos, coincidía con el del pico 3.

6.3 Método cromatográfico utilizado en la determinación cuantitativa de algunos componentes del líquido radiolítico en las cápsulas irradiadas.

La columna n° 4 utilizada en la separación de los componentes del líquido radiolítico, presentaba como se vió, un gran poder retentivo, lo cual supuso una gran ventaja para la recolección de los picos, y lo sería para el análisis de los productos volátiles, en cambio los picos correspondientes a los componentes menos volátiles como por ejemplo el del metanotiosulfonato de metilo, serían excesivamente achatados en el cromatograma a pesar de la programación de la temperatura de la columna, hecho que acarrearía una gran imprecisión en la medida de las áreas de los picos necesaria para la realización del análisis cuantitativo. Se utilizaron por tanto en las medidas cuantitativas, dos columnas para el estudio de las fracciones líquidas de las cápsulas irradiadas: una la que se llamó n° 7 que supuso una ligera modificación de la n° 4 utilizada en la recolección de las fracciones, en un intento de mejorar la condición del soporte sólido de dicha columna, y que fué construida con fase estacionaria de Polifenil éter 6 anillos sobre Chromosorb G a.w. H.P. tratado con Carbowax 20 M; la otra fué la ya descrita n° 6, de sílicona SE-30 sobre soporte sólido de Chromosorb W n.a.w. La columna n° 7 presentaba mejores separaciones para los componentes volátiles, así como para el DMSO y dimetil sulfona, en cambio el metanotiosulfonato de metilo salía con un pico nítido y de gran eficiencia en la columna n° 7.

Se determinaron por el método cromatográfico del patrón interno, las cantidades presentes en las distintas fracciones líquidas radiolíticas, de los siguientes compuestos: sulfuro de metilo, disulfuro de metilo, dimetil sulfona y metanotiosulfonato de metilo. No se pudo realizar ninguna determinación de formaldehído ni de DMSO por este mismo método, ya que el formaldehído sólo se puede determinar en cromatografía a través de sus derivados y el DMSO no presentaba factores de respuesta reproducibles y daba lugar a fenómenos dentro del cromatógrafo de los que se dará cuenta más adelante en esta memoria. Para estos dos compuestos se utilizaron técnicas independientes de determinación como se verá en los siguientes capítulos de esta memoria. Las determinaciones llevadas a cabo cromatográficamente de los cuatro componentes citados, se realizaron como se ha indicado repetidamente por el método del patrón interno, utilizando el sulfuro de etilo como compuesto patrón para las determinaciones en la columna nº 7, y una sola atenuación en los cromatogramas, en cambio en la columna nº 7 se utilizaron dos atenuaciones diferentes, una mayor para las determinaciones de los compuestos que salen al principio del cromatograma, en cuya zona se insertó el sulfuro de etilo como compuesto patrón, y otra atenuación menor para los picos de los compuestos menos volátiles, zona del cromatograma en la que se insertó el 2-metilnaftaleno como compuesto patrón. Se realizaron las determinaciones de todos los compuestos en ambas columnas siempre que fué posible la medida de las áreas de los picos, y la selección de los resultados obtenidos se hizo después, a la vista de la precisión de los datos obtenidos para cada compuesto en cada columna.

Merece especial atención el descubrimiento de un nuevo pico radiolítico en las inyecciones de las mezclas líquidas realizadas en la columna nº 7, que no se había observado anteriormente. Se hizo un intento de recogida e identificación de dicho pico, pero sólo se pudo obtener suficiente cantidad para la realización del espectro de masas del compuesto, a través del cual no se pudo identificar. Sin embargo se pudo observar el ritmo de crecimiento de dicho compuesto en las muestras, con la creciente dosis integral de radiación, a través de la medida del área del pico en cada cromatograma.

6.3.1 Aparato, columnas y condiciones de operación. El aparato utilizado es el mismo que el que se utilizó en la separación de la mezcla líquida para la recogida e identificación de los picos. Las columnas empleadas en este análisis cuantitativo por cromatografía de gases fueron:

Columna nº 6:

Anteriormente descrita en el apartado 6.2.1 de este capítulo.

Columna nº 7:

7,2 % Polifenil éter 6 anillos, 0,8 % Carbowax 20 M sobre Chromosorb G a.w. H.P., 80-100 mallas. Columna de 2 m de longitud, de acero inoxidable de diámetro interno de 1/4 de pulgada. La temperatura máxima de utilización era de 225 °C.

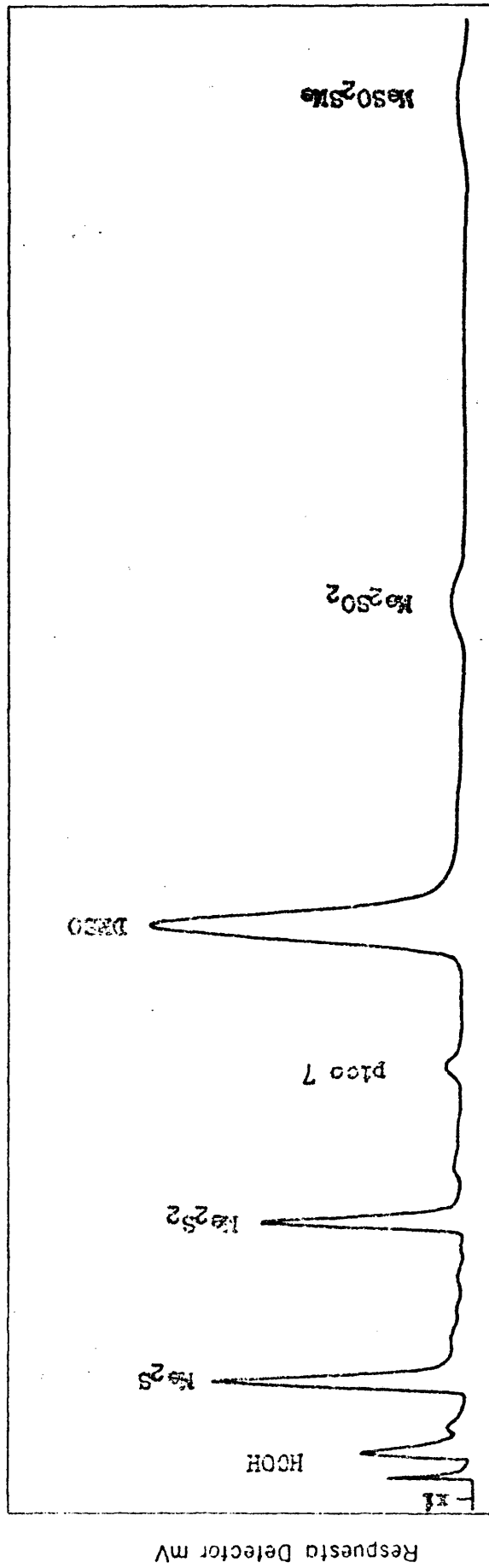
Modo de preparación: Se disolvieron 2,4 g de polifenil éter y 0,4 g de Carbowax 20 M en 50 ml de benceno. A la solución bencé-

nica se añadió 27 g de Chromosorb G a.w. H.P. y se llevó a sequedad con agitación continua sobre manta calefactora y luego se continuó la eliminación del disolvente en una estufa a 90 °C durante 12 h. La columna se acondicionó en el cromatógrafo a 185 °C de temperatura durante 10 h.

En ambas columnas se utilizó temperatura programada para la realización de los cromatogramas. Las condiciones óptimas que se eligieron para la realización de los cromatogramas en cada una de ellas vienen especificadas en las Tablas 33 y 34.

TABLA 33.- Condiciones cromatográficas utilizadas en las separaciones de las fracciones radiolíticas líquidas en la columna nº 7.

Equipo:	F & M, Mod. 500. Catarómetro y registro gráfico Honeywell.
Columna:	nº 7
Temperatura cámara inyección:	200 °C
Temperatura detector:	210 °C
Gas portador:	He 30/60 ml/min.
Temperatura columna:	Programación $T_i = 70$ °C $T_f = 170$ °C $V = 7,9$ °C/min.
Atenuación:	x 1
Velocidad gráfica:	50,8 cm/h



Tiempo de retención

Fig. 20.- Cromatograma de la fracción líquida de una de las cápsulas irradiadas en condiciones de análisis en la columna nº 7.

TABLA 34.- Condiciones cromatográficas utilizadas en las separaciones de las fracciones radiolíticas líquidas en la columna nº 6.

Equipo:	F & M, Mod. 500. Catarómetro y registro gráfico Honeywell.
Columna:	nº 6
Temperatura cámara inyección:	210 °C
Temperatura detector:	220 °C
Gas portador:	He 30/60 ml/min.
Temperatura columna:	Programación $T_i = 100$ °C $T_f = 180$ °C $V = 11$ °C/min.
Atenuación:	x 8 y x 1
Velocidad gráfica:	50,8 cm/h

6.3.2. Descubrimiento del pico 7 de naturaleza desconocida. Espectro de masas del mismo. En los cromatogramas de las fracciones líquidas de las distintas cápsulas, realizados en la columna nº 7, pudo observarse un pico que en todas ellas emergía de la columna después del pico del disulfuro de metilo, y antes que el pico mayoritario del DMSO. Dicho pico pareció a todas lucer pertenecer a un compuesto radiolítico ya que era mayor en aquellas cápsulas en que la dosis integral de irradiación era mál alta, y menor en la fracción líquida de las cápsulas de dosis integrales menores. En la Fig. 20 se muestra un cromatograma correspondiente a la fracción líquida de una de las cápsulas irradiadas, realizado en las condiciones expuestas en la Tabla 33. En él se observa el pico 7 que si bien no es

tan abundante como los de los componentes hasta ahora identificados, aparece claramente separado y definido como constituyente de todas las fracciones líquidas de las cápsulas analizadas.

Se intentó la recolección del pico a la salida de la columna del modo análogo al ya descrito para la recolección de los picos 4, 5 y 6, con objeto de obtener el espectro IR del mismo, pero se observó que si bien en la trampa abierta empleada (ver Fig. 5) se depositaban pequeñas gotas de un líquido amarillento, no se pudo reunir cantidad suficiente del mismo para la realización del espectro, ya que se evaporaba con facilidad, perdiéndose gran parte del líquido condensado. Se intentó por último la recolección del pico 7 en una trampa cerrada como las utilizadas en la recolección de los picos 1, 2 y 3 (Fig. 5), y el mismo método que el que se empleó en aquellas recolecciones, es decir lo que se pudo retener dentro de la trampa cantidad suficiente de pico 7 que permitió la realización del espectro de masas del mismo. Se utilizó para ello, la misma técnica, aparato y condiciones que las empleadas en la realización de los espectros de masas de las fracciones 1, 2 y 3.

El espectro obtenido a una tensión de ionización de 70 v, era abundante en pequeños picos en toda la extensión de masas específicas registradas. Lógicamente se supuso que junto al pico 7, se había recogido en la trampa, algo de fase estacionaria de la que suele ir eliminando la columna, la cual repercutiría en el espectro de masas en proporcionar gran cantidad de picos pequeños repartidos

por todas las masas específicas, ya que la fase estacionaria estaba constituida por un polímero que podía dar fracciones iónicas de muy diversa índole y magnitud. Así pues con vistas a la identificación del pico 7 a través del espectro de masas, se hizo una selección de los picos más intensos del espectro. Dicha selección de picos se realizó del modo siguiente: se adjudicó 100 de intensidad al pico más intenso del espectro o pico base, que correspondió al de masa específica 83, y se calculó la intensidad de los otros picos del espectro en tantos por ciento del pico base. Se consideraron significativos aquellos picos cuya intensidad era por lo menos del orden del 10 % del pico a masa específica 83. En la Tabla 35 encuentra una relación de los picos más intensos de dicho espectro.

Con este único dato experimental no se pudo llegar a la identificación del compuesto pico 7, sin embargo se estudió este espectro de masas a la luz de los espectros que en la bibliografía disponible hay de compuestos de azufre, y de algunos trabajos publicados de estudios teóricos sobre la formación de iones más probables en un espectrómetro de masas, como es el publicado por E.J. Levy y W.A. Stahl (51), que recopila datos de espectros de un gran número de sulfuros, disulfuros y tioles.

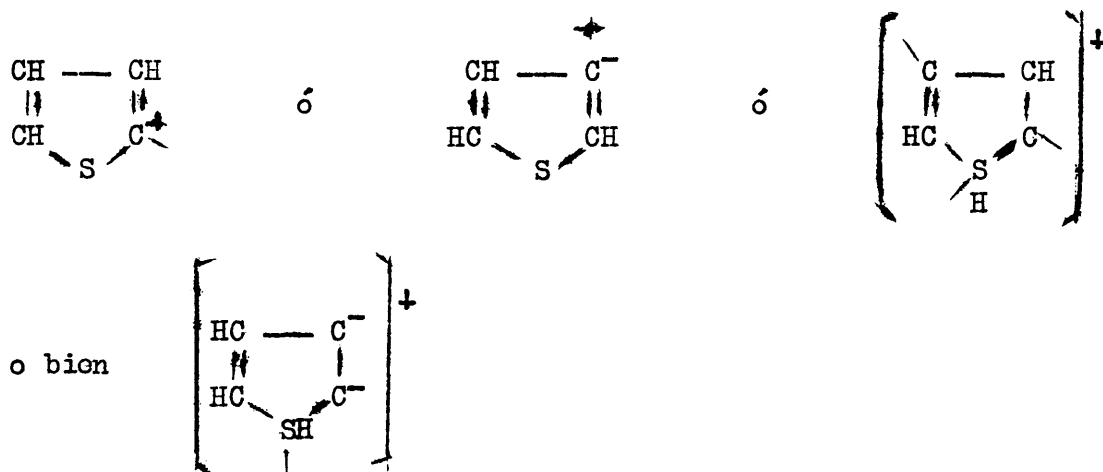
Discusión del espectro:

1º.- La aparición de un pico base a masa específica 83 era realmente extraño, puesto que dicho pico es muy escaso y raro en to-

TABLA 35.- Picos más intensos del espectro de masas del pico 7 recogido a la salida de la columna. Tensión de ionización 70 v. Intensidad del campo magnético: 354 mA.

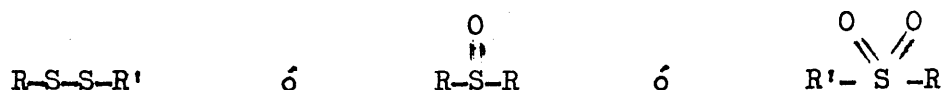
m/e	70 v	% pico mes
13	28,9	-
15	19,1	-
27	61,5	22,0
32	3,9	-
33	1,1	-
34	1,4	-
35	104,4	37,3
44	60,6	21,6
45	96,0	34,3
46	42,3	15,1
47	42,3	15,1
47	147,6	52,7
48	53,1	19,0
49	36,7	13,1
61	190,0	67,9
62	41,4	14,8
83	<u>280</u>	<u>100</u>
85	182,0	65,0
87	29,7	10,6
108	84,9	30,3
110	7,5	-
116 a 122 Familia de picos pequeños		

dos los espectros consultados de compuestos formados por C, H, O y S como posibles elementos constituyentes. Sólo se vió que en algunos derivados del tiofeno presentan pico a masa específica 83 y aún éstos con intensidad muy pequeña comparados con la de sus respectivos picos base. El tiofeno alcanzaba mayor intensidad en dicho pico, pero no sobrepasaba ésta de ser un 10, % de la intensidad de su pico base que era el 84, que a su vez constituye el pico molecular. Se dedujo que el pico a m/e 83 del espectro analizado sería la principal fracción del compuesto pico 7, que correspondería al fragmento de ruptura por el punto más débil de la molécula, constituyendo dicho fragmento una parte integrante de la molécula buscada. Se desechó la posibilidad de que el pico base del espectro pudiera corresponder a ningún pico de recombinación. Con esta hipótesis y calculando las posibilidades de combinación de átomos de C, S, O y H para formar fracciones estables, se dedujo que debía tratarse el compuesto buscado, de algún derivado del tiofeno, que por alguna particularidad en su naturaleza formara con facilidad el ión



2ª.- El pico a masa específica 61 es el siguiente en intensidad en el espectro. Se supuso, se debía a la fracción $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2^+$, agrupación que se pensó debía encontrarse en la molécula. Apoyando esta hipótesis estaba la existencia de un pico intenso a m/e 47 en el espectro, que correspondería a la fracción $\text{CH}_3\text{-S}^+$. Estos picos 61 y 47 del espectro que se estudiaba, se encontraban en una proporción relativa análoga a la que presentaba el espectro patrón del sulfuro de metilo, con lo que cabía la posibilidad de una contaminación de la muestra con dicho compuesto, pero el sulfuro de metilo presentaba un pico a m/e 62 que suponía un 80 % de la intensidad de su pico base a m/e 47. El pico a m/e 62 del espectro estudiado sólo tenía 41,4 unidades, muy inferior a lo que cabría esperar si los picos a m/e 61 y 47 del espectro se debiesen a contaminación de la muestra con sulfuro de metilo, por tanto los picos del espectro que se estudiaba, que podían achacarse al sulfuro de metilo como eran el 47, 61, 35 y 27 se dedujo tenían su razón de ser en el compuesto que se trataba de descubrir, y el pequeño pico 62 limitaba la posibilidad de contaminación con sulfuro de metilo a un margen de proporción muy pequeño, se dedujo que la agrupación $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2$ se debía encontrar en el compuesto estudiado, inserto en alguna de sus partes.

3º.- El pico a m/e 35 era intenso con mínimas contribuciones en las masas específicas 34, 33 y 32. Esto se daba típicamente en los espectros de masas de los sulfuros alifáticos, y no se daba en los compuestos del tipo



Con esto se apoyaba la hipótesis de existencia de al menos un azufre en las moléculas unido a cadena alifática como sería el caso del radical $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-}$.

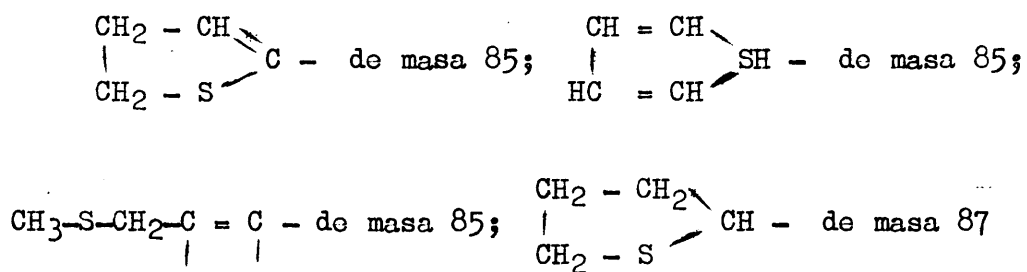
4º.- El pico a m/e 110 tenía aspecto de isotópico del de a m/e 108. Por su intensidad se calculó que era un 8,8 % del pico a m/e 108, lo cual supondría la existencia de un fragmento de masa 108 que contuviera dos azufres en su interior. Hecho que se dedujo de la consideración de las proporciones isotópicas del azufre en la naturaleza que se resumen a continuación

32S	————	95,044 % molar
33S	————	0,74 "
34S	————	4,2 "
36S	————	0,016 "

Los átomos de C, H y O apenas presentan en la naturaleza cantidad apreciable del isótopo de dos unidades de masa mayor.

5º.- El pico a m/e 13 era de mayor intensidad que los de m/e 15 ó 14. En la colección de espectros consultada, este hecho no se daba en los sulfuros o tioles alifáticos, sin embargo, parecía lógico que en ciclos formados por unidades -CH= ligados entre sí, se diese una mayor abundancia del citado pico a m/e 13, como sería el caso de uno o más ciclos del tipo del tiofeno en la molécula del buscado compuesto pico 7.

6º.- Los picos a m/e 85 y 87 aparecían muy intensos en el espectro. Esto sugirió la posibilidad de algunas fracciones de este peso que podrían estar presentes en la molécula, como por ejemplo:



Con todas las hipótesis enunciadas en esta discusión se ha sugerido una posible estructura completa que podía asignarse al pico 7, dentro de las posibilidades que ofrece el estudio realizado. Dicha estructura podría ser la siguiente:

térmica, por lo cual es más sensible para aquellos compuestos de conductividad térmica alta y menos sensible para aquellos compuestos de conductividad térmica baja. La respuesta específica para un determinado compuesto que emerge de la columna, se aprecia en el pico que registra en el cromatograma y viene expresada por

$$R_i = \frac{A_i}{C_i}$$

donde A_i = área del pico en el cromatograma, y C_i = masa del componente i que proporciona dicho pico. Dicha magnitud puede variar con la cantidad inyectada en la columna y con las condiciones del aparato y de realización del cromatograma, pero la relación entre las respuestas específicas de dos compuestos que emergen de la columna procedentes de una única inyección, se mantiene constante. Por todo lo cual si se introduce una cantidad conocida en cada mezcla, de un producto conocido que se toma como patrón de referencia; se puede establecer la relación de áreas en el cromatograma de cada componente que emerge de la columna respecto al compuesto patrón. Hallando de modo independiente la relación de respuestas específicas de cada compuesto con el compuesto patrón, a través de mezclas patrones preparadas para ello, se pueden deducir las proporciones en que se encuentra cada compuesto respecto al compuesto patrón, en las mezclas problema.

La realización de los análisis por este método, implica los siguientes pasos:

- a) Elección del compuesto patrón apropiado para las mezclas problema, en cada columna y condiciones de inyección.
- b) Preparación de las mezclas patrones de referencia y cálculo de los factores de respuesta específica de cada compuesto respecto al producto elegido como patrón.
- c) Cálculo de las proporciones relativas en que se encuentran los componentes en la mezcla, respecto al compuesto patrón, a través de la relación de áreas medidas en el cromatograma.

Dichos pasos se realizaron del siguiente modo:

a) Elección del compuesto patrón

Las condiciones para que un determinado compuesto pueda ser utilizado como patrón, son las siguientes: que no se encuentre en la mezcla radiolítica; que emerja en la columna en una zona del cromatograma donde no haya ningún otro pico; que salga perfectamente separado de los picos adyacentes, que proporcione un pico simétrico y medible con precisión; que sea miscible con las mezclas problema.

Las condiciones cromatográficas de análisis de las mezclas radiolíticas en las dos columnas elegidas eran las que se indican en las Tablas 33 y 34 para las columnas 7 y 6 respectivamente. En dichas condiciones se inyectaron muy diferentes sustancias en las dos columnas con objeto de elegir entre ellos los compuestos patrón más apropiados para cada una.

La inyección de porciones de líquido en la columna nº 7 en las condiciones elegidas para el análisis, arrojaron cromatogramas similares al que como ejemplo se muestra en la Fig. 20. En dicho cromatograma se indica el lugar que corresponde al sulfuro de etilo en idénticas condiciones de inyección, compuesto que proporciona un pico nítido y fácilmente medible, por lo que se le eligió como patrón interno para los análisis realizados en dicha columna 7.

La inyección de porciones de líquido radiolítico en la columna nº 6 en las condiciones elegidas para el análisis, ofrecieron cromatogramas con las siguientes particularidades: los primeros picos salieron nítidos y afilados por lo que para la cantidad de 5 μ l de inyección, se utilizó la atenuación x8 con objeto de mantenerlos dentro del papel de registro. El pico del DMSO presentaba una gran cola en la que estaban inmersos los pequeños picos correspondientes a la dimetil sulfona y al metanotiosulfonato de metilo. Estos picos aparecían bastante estrechos y afilados, pero debido a su pequeño tamaño no se utilizó atenuación en el registro con objeto de que salieran lo más grandes posible para poder medirlos mejor. Así había dos zonas en el cromatograma, para cada una de las cuales

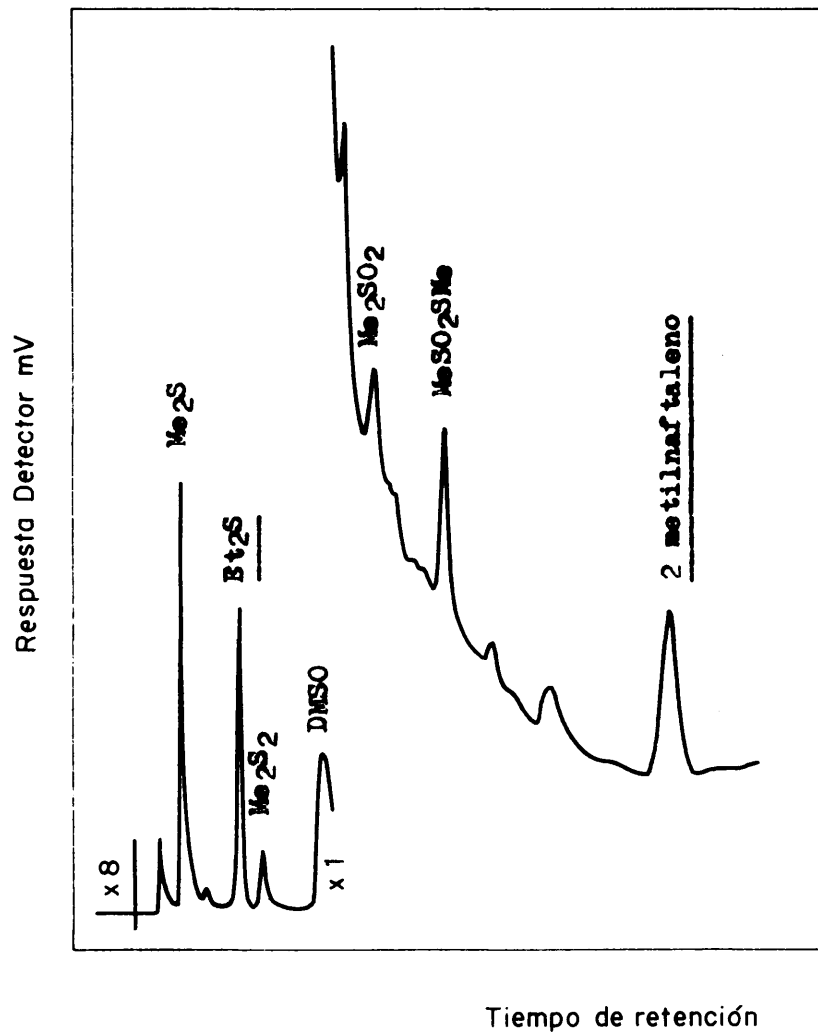


Fig. 21.- Cromatograma realizado en la columna n° 6 en condiciones de análisis de la mezcla del líquido radiolítico de la cápsula n° 43, con dos patrones internos.

hubo de buscarse un patrón interno. El sulfuro de etilo aparecía en el cromatograma entre el sulfuro de metilo y el disulfuro de metilo, perfectamente separado y con un buen pico, de modo análogo a como aparecía en las inyecciones en la columna nº 7, por lo cual se utilizó como patrón interno de la primera zona del cromatograma. El 2-metilnaftaleno cumplía los requisitos del patrón interno para la segunda zona del cromatograma, saliendo al final de los picos radiolíticos con un pico nítido y medible, por lo cual se utilizó para el análisis cuantitativo de los compuestos cuyos picos se encontraban en la cola del DMSO. El cromatograma de la Fig. 21 es un ejemplo de los que se tuvieron al inyectar porciones de líquido radiolítico a las que se adicionó cantidades conocidas de sulfuro de etilo y 2 metilnaftaleno como patrones internos.

b) Preparación de las mezclas patrones y cálculo de los factores de respuestas.

Se hizo acopio de los reactivos necesarios para la preparación de las muestras. Los reactivos utilizados se encuentran enumerados en la Tabla 36.

TABLA 36.- Reactivos utilizados en la preparación de las mezclas patrón.

Producto	Procedencia	Tratamiento	Pureza aprox.
Sulfuro de metilo	Koch-Light pure	Destilación con rectificación	99,5 % C.G.
Disulfuro de metilo	"	"	99,5 % C.G.
Sulfuro de etilo	"	"	99,5 % C.G.
DMSO	Merck para anal.	Destilación fraccionado y arrastre de volátiles con N ₂ . Filtros moleculares.	99 % I.R.
Dimetilsulfona	Sintetizado (⌘)	Recristalización a punto de fusión, etc.: 109 °C.	-
Metanotiosulfonato de metilo	Sintetizado (⌘)	Destilación fraccionada a presión reducida.	96 % C.G.
2-Metilnaltaleno	Eastman Kodak patrón de cromatografía.	-	-

(⌘) Métodos descritos en el apartado 6.2.2 a).

Con dichos reactivos se prepararon las siguientes mezclas patrón:

MEZCLA PATRON A:	sulfuro de metilo	379 mg
	disulfuro de metilo	355 "
	sulfuro de etilo	417 "
	DMSO	3810 "
	dimetilsulfona	278 "
	metanotiosulfonato de metilo	666 "

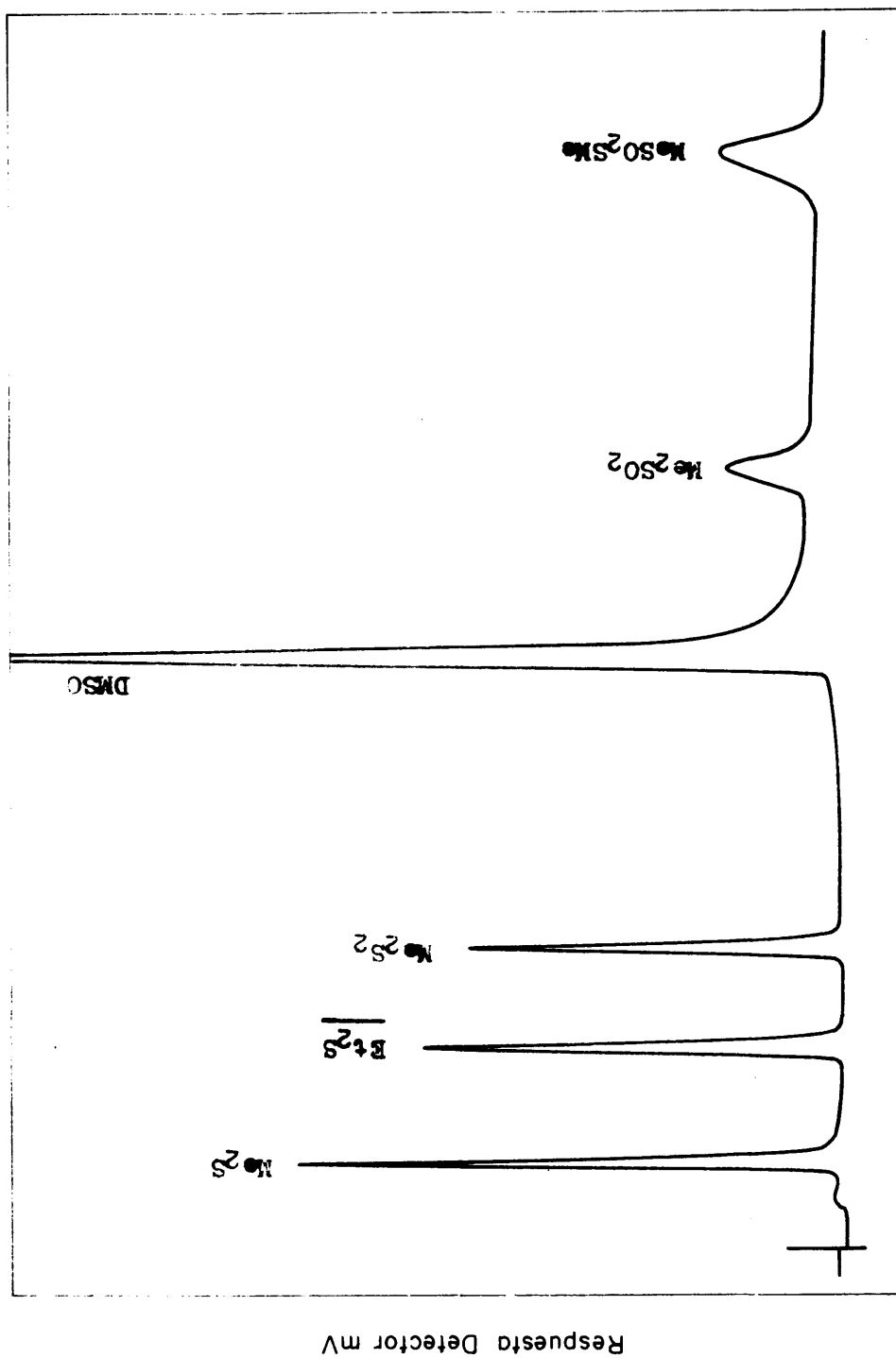


Fig. 22.- Mezcla patrón A en columna nº 7 en condiciones de análisis.

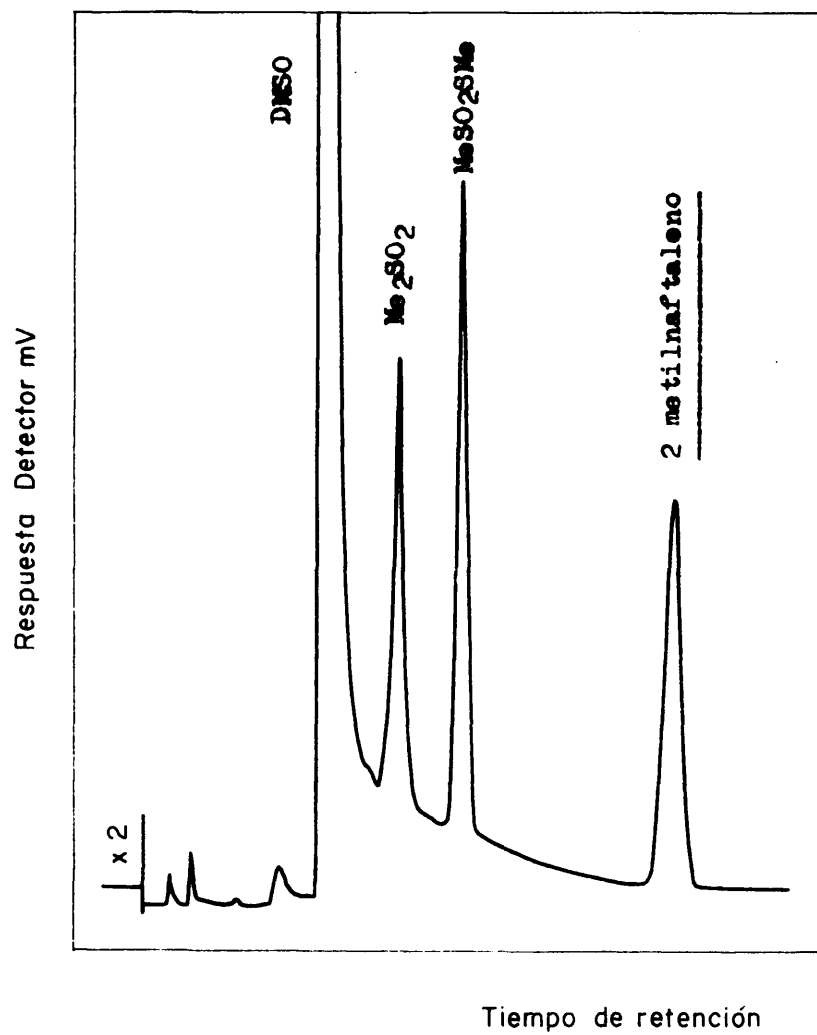


Fig. 23.- Mezcla patrón B en columna n° 6 en condiciones de análisis.

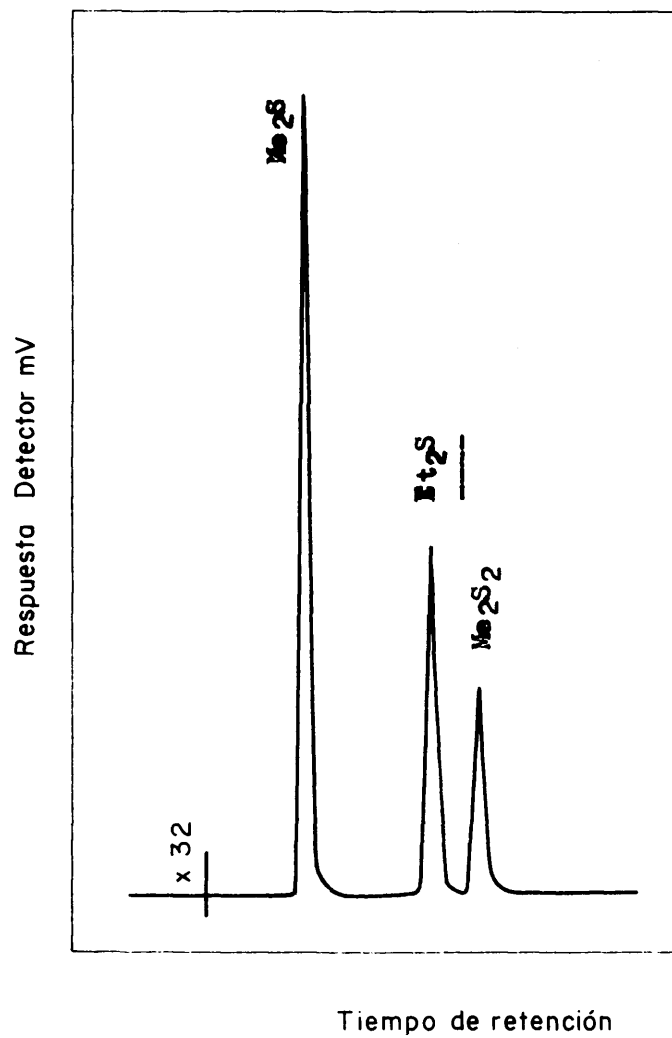


Fig. 24.- Mezcla patrón C en columna nº 6 en condiciones de análisis.

MEZCLA PATRON B:	dimetilsulfona	210 mg
	metanotiosulfonato de metilo	235 "
	2-Metilnaftaleno	169 "
	DMSO	→ 2 c.c.
MEZCLA PATRON C:	sulfuro de metilo	156 mg
	sulfuro de etilo	95 "
	disulfuro de metilo	64 "

La mezcla patrón A se utilizó para los cálculos de los factores relativos de respuesta, en la columna nº 7 en las condiciones elegidas para el análisis, y las mezclas B y C para los cálculos de los factores en la columna nº 6 en las condiciones de realización de los análisis. Los cromatogramas de la Figs. 22, 23 y 24 son un ejemplo de los realizados con dichas mezclas.

Se midieron las áreas de los picos según:

Area de pico = Altura de pico x anchura a la semialtura.

El cálculo del factor de respuesta de cada compuesto relativo al compuesto patrón se realizó según:

$$f_{R i} = \frac{\frac{A_i}{C_i}}{\frac{A_p}{P}} = \frac{A_i}{A_p} \times \frac{P}{C_i}$$

donde: A_i = área del pico del compuesto i.

C_i = mg de compuesto i en la mezcla patrón.

A_p = área del pico del patrón interno de referencia.

P = mg de patrón interno en la mezcla patrón.

En la práctica se realizaron muchas inyecciones de la mezcla con objeto de tomar el valor medio de A_i/A_p obtenidos de muchos cromatogramas realizados en idénticas condiciones.

Los factores de respuesta obtenidos para los distintos compuestos relativos al respectivo patrón de referencia están incluidos en la Tabla 37.

TABLA 37.- Factores de respuesta de los componentes del líquido radiolítico en las columnas nº 6 y 7.

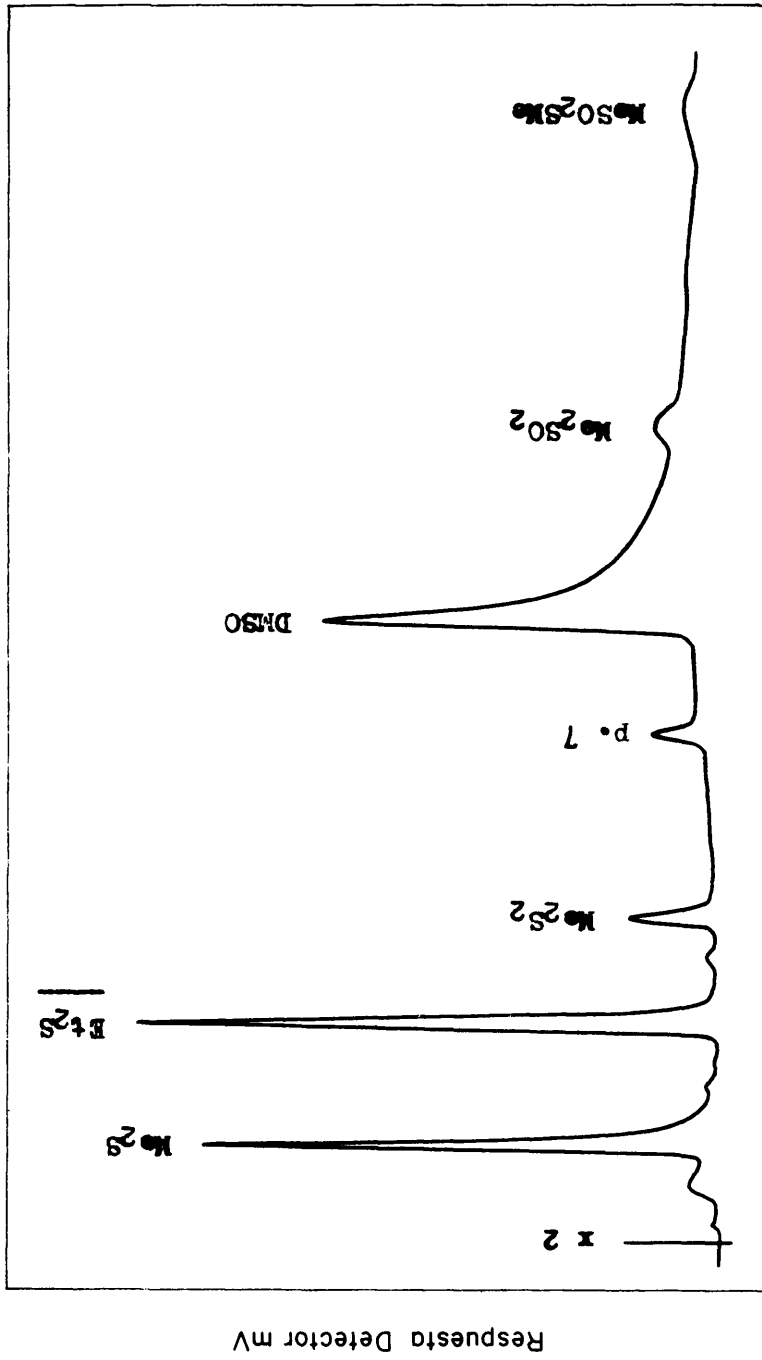
Compuesto	fr en columna nº 7	fr en columna nº 6
Sulfuro de metilo	1,15	0,945
Disulfuro de metilo	1,02	0,94
DMSO	-	-
Dimetilsulfona	0,63	0,58
Metanotiosulfonato de metilo	0,56	0,77

La precisión de estos datos no es buena debido a la temperatura programada que se hizo necesario utilizar en estos cromatogramas. El error de que vienen afectados dichos factores oscilan del 5 al 8 %. El DMSO tiene un factor de respuesta anárquico, hasta tal punto, que su valor calculado en algunos cromatogramas era a veces doble o triple que en otros cromatogramas realizados con la misma mezcla y en idénticas condiciones que los anteriores. Este

efecto se ha venido observando en todas las inyecciones realizadas con las mezclas radiolíticas, que contienen cantidades apreciables de DMSO, y se trata de justificar con el hecho de que el DMSO es un compuesto muy polar aunque poco protonizable, e interacciona con mucha facilidad con una gran variedad de sistemas químicos orgánicos e inorgánicos, de ahí las propiedades peculiares que ofrece. Los fenómenos físico-químicos de retención diferencial que tienen lugar en una columna cromatográfica, no son conocidos hasta el punto de poder explicar muchas anomalías, pero se relacionan con la capacidad de interacción entre cada componente móvil y los compuestos fijos de la columna. La naturaleza propia del DMSO es responsable de muchos fenómenos extraños en distintos sistemas químicos, como lo demuestran sus propiedades inhibidores o catalíticos en cantidad de reacciones en que se utiliza como medio de reacción, así pues se achaca a su propia naturaleza peculiar, el hecho de los factores anómalos de respuesta en cromatografía de gases que aquí se informan.

c) Realización de los cromatogramas y cálculos.

Se prepararon mezclas de las fracciones líquidas radiolíticas provenientes de cada cápsula irradiada, con uno o dos patrones internos elegidos, para su inyección en las columnas nº 7 ó 6 respectivamente, en sus propias condiciones de análisis. Las proporciones de dichas mezclas se encuentran especificadas en la Tabla 38.



Tiempo de retención

Fig. 25.- Cromatograma realizado en la columna n° 7 en condiciones de análisis de la mezcla del líquido radiolítico de la cápsula n° 53 con sulfuro de etilo.

TABLA 38.- Mezclas de las fracciones líquidas radiolíticas de las distintas cápsulas con uno o dos patrones internos para su análisis, expresadas en mg.

Nº de muestra	Mezclas para la columna nº 7		Mezclas para la columna nº 6		
	Líquido	Et ₂ S	Líquido	Et ₂ S	2-metilnaftaleno
44	1149	137	-	-	-
45	1150	131	576	42	24
42	1151	140	577	83	32
43	1185	169	550	46	13
52	1181	159	-	-	-
53	1257	161	549	84	14
48	1184	218	541	44	15
49	1209	142	568	92	22
56	1163	145	573	75	22
57	1174	150	584	49	21
54	1122	135	559	53	14
46	1313	115	567	93	36
47	1207	138	550	30	23

La realización de los cromatogramas en cada columna de las mezclas preparadas se realizó según las condiciones especificadas en las Tablas 33 y 34 para las columnas nº 7 y 6 siendo ejemplos de dichos cromatogramas los que se observan en las Figs. 25 y 21 respectivamente, que corresponden a dos cápsulas con una dosis integral de irradiación de 529 y 467 Mrad respectivamente.

La medida de las áreas se realizó del mismo modo que se hizo en los cromatogramas de las mezclas patrones. En las Tablas 39 y 40, se da cuenta de los valores de las relaciones del área del pico de cada componente respecto al área del pico del patrón interno de referencia, para cada cápsula. Dichos valores representados por (A_i/A_p) corresponden a la media aritmética de los obtenidos en varios cromatogramas, que en cada caso se repitieron en idénticas condiciones.

Cálculos: Con los datos que se incluyen en las Tablas 39 y 40, así como con los de las Tablas 2, 24, 37 y 38 se realizaron las siguientes operaciones:

Llamando i a cualquiera de los compuestos presentes en el líquido radiolítico, y j a cada mezcla de análisis preparadas (Tabla 38) se calcularon los valores de C_{ij} según la siguiente expresión:

$$C_{ij} = \left(\frac{A_i}{A_p} \right)_j \times \frac{P_i}{f_{ri}}$$

donde: C_{ij} = mg del compuesto i en cada mezcla de análisis.

$(A_i/A_p)_j$ = valor medio de la relación de áreas entre el compuesto i y su patrón interno de referencia, en cada mezcla de análisis.

f_{ri} = factor de respuesta del elemento i respecto a su patrón interno de referencia.

TABLA 39.- (A_i/A_p) ó relación de áreas de los componentes de las mezclas analizadas respecto a su patrón de referencia en la columna nº 7.

	Nº de muestra												
	44	45	42	43	52	53	48	49	56	57	54	46	47
Me ₂ -S	0,575	0,480	0,705	0,738	0,903	0,831	0,729	1,259	1,028	0,861	1,262	2,080	1,601
Me ₂ -S ₂	0,143	0,167	0,217	0,192	0,198	0,192	0,181	0,295	0,213	0,254	0,246	0,477	0,351
Me ₂ -SO ₂	0,065	0,072	0,093	0,072	0,064	0,076	0,061	0,106	0,098	0,104	0,127	0,207	0,131
Me-S-SO ₂ -Me	0,048	0,049	0,063	0,051	0,049	0,069	0,051	0,094	0,106	0,079	0,108	0,127	0,100
p. 7º	0,068	0,083	0,087	0,074	0,081	0,084	0,066	0,105	0,115	0,102	0,139	0,210	0,147

TABLA 40.- (A_i/A_p) ó relación de áreas de los componentes de las mezclas analizadas respecto a sus respectivos patrones de referencia en la columna nº 6.

	Nº de muestras										
	45	42	43	53	48	49	56	57	54	46	47
Me ₂ -S	0,579	0,460	0,918	0,541	1,187	0,665	0,792	0,885	1,113	0,846	2,391
Me ₂ -S ₂	0,224	0,145	0,257	0,135	0,332	0,162	0,205	0,319	0,314	0,225	0,608
Me ₂ -SO ₂	0,154	0,112	0,319	0,443	0,379	0,303	0,197	0,245	0,525	-	0,507
Me-S-SO ₂ -Me	0,215	0,245	0,449	0,603	0,529	0,407	0,466	0,484	0,862	0,308	0,719

El rendimiento radiolítico de cada compuesto expresado en mmol por mol de DMSO irradiado se calculó a partir de los valores de C_{ij} aplicando la siguiente expresión:

$$R_i = \frac{C_{ij} \times \text{Líquido total}_n}{\text{Líquido}_j \times Pm_i \times \text{moles DMSO}_n}$$

- donde: R_i = rendimiento del compuesto i expresado en mmol por mol de DMSO irradiado.
- Líquido total_n = mg de líquido radiolítico total calculado para la cápsula n .
- Líquido_j = mg de líquido radiolítico presente en cada mezcla de análisis.
- Pm_i = peso molecular del compuesto i .
- moles DMSO_n = cantidad de DMSO sometida a irradiación en la cápsula n , expresada en moles.

Por desconocerse la identidad del producto denominado "pico 7^a", se le asignó el factor de respuesta específico 1, que es suponerle una sensibilidad en el detector igual a la del sulfuro de etilo. Esto lleva a que los resultados obtenidos para ese compuesto carezca de valor absoluto puesto que para ser reales habría que multiplicarlos por un factor de corrección constante para todos ellos, pero por este mismo motivo sí tienen valor relativo. La magnitud R_i en este caso se expresa en mg por mol de DMSO puesto que se desconoce el peso molecular de dicho compuesto.

6.4 Resultados

El análisis cualitativo descubre en el líquido procedente de las cápsulas de DMSO sometido a irradiación los siguientes compuestos: $\text{Me}_2\text{-S}$, $\text{Me}_2\text{-S}_2$, $\text{Me}_2\text{-SO}_2$, $\text{Me-S-SO}_2\text{-Me}$, HCOH , DMSO inalterado y un compuesto de naturaleza no conocida que se denomina "pico 7º".

El análisis cuantitativo da para el rendimiento de los compuestos que se pudieron determinar por cromatografía de gases de entre los enumerados anteriormente, los valores que se incluyen en las Tablas 41 y 42, que corresponden a las determinaciones en las columnas nº 7 y 6 respectivamente.

En la Tabla 41 se incluyen las cantidades de sulfuro de metilo que fueron determinadas en los gases, por espectrometría de masas, en cada cápsula irradiada, valores que hubieron de sumarse en cada una de ellas a las cantidades de este compuesto determinadas por cromatografía de gases en ambas columnas. Los demás datos de la tabla, así como los de la Tabla 42 corresponden a los valores medios de los obtenidos en las cápsulas que habían recibido la misma dosis integral de irradiación.

Se observa, comparando los resultados de ambas tablas, que no hay una coincidencia total en los rendimientos obtenidos en ambas columnas, pero la discrepancia se ve bastante justificada cuando se observan los picos cromatográficos de cada compuesto en los cromatogramas, en ellos se observa que hay picos, en los que la

TABLA 41.- Rendimiento de algunos compuestos del líquido radiolítico obtenidos por cromatografía de gases en la columna nº 7.

Unidades: mmol / mol de DMSO

mg / mol de DMSO

Intensidad de dosis: 4,38 Mrads/h.

Dosis integral (Mrads)	355	467	529	605	681	756	832						
Nº de muestra	44	45	42	43	52	53	48	49	56	57	54	46	47
Me ₂ S-gas	34,0	30,9	42,3	36,5	35,1	52,3	49,4	50,3	48,5	30,8	62,7	59,0	59,3
Me ₂ S total	96	138	160	191	160	212	239						
Me ₂ S ₂	14	20	19	25	22	22	30						
Me ₂ SO ₂	10,0	13,4	11,2	14,2	15,5	18,0	19,3						
Me-S-SO ₂ -Me	6,0	7,8	8,0	10,4	11,9	13,0	11,3						
p. 7º	651	775	784	873	983	1167	1227						

TABLA 42.- Rendimiento de algunos compuestos del líquido radiolítico obtenido por cromatografía de gases en la columna nº 7.
 Unidades: mmol/mol de DMSO irradiado
 Intensidad de dosis: 4,38 Mrads/h.

Dosis integral (Mrads)	365	467	529	605	681	756	832
Me ₂ S total	84	129	154	175	149	189	218
Me ₂ S ₂	13,6	17,7	16,7	21,5	22	24	27,5
Me ₂ SO ₂	8,6	9,3	14,3	14,6	10,9	16,1	27
Me-S-SO ₂ -Me	6,7	9,1	10,9	11,2	13,5	14,8	17,6

medida de su área ha de ser necesariamente imprecisa por el achata-
miento, como por ejemplo el del metanotiosulfonato de metilo en
la columna nº 7, y otros, en los que la línea base es tan abrupta
y llena de productos de fondo, que también ha de introducir gran-
des errores en las determinaciones, como por ejemplo el pico de la
dimetilsulfona en la columna nº 6. Las determinaciones de sulfuro
de metilo y disulfuro de metilo realizadas en ambas columnas, pare-
cen difíciles de evaluar en cuanto a la bondad de los resultados
obtenidos, si se observa sólo la forma de los picos en los cromato-
gramas. Para su selección, se recurre a la observación de los re-
sultados obtenidos y a la dispersidad de los mismos. Ambos crite-
rios de selección coinciden en la selección de los resultados, te-
niendo en cuenta además, que la principal fuente de error en los
resultados está en la técnica en sí, ya que se utiliza la progra-
mación de temperaturas en la realización de los cromatogramas.

Los resultados seleccionados como más precisos son:

$\text{Me}_2\text{-S}$, $\text{Me}_2\text{-SO}_2$ y pico 7º en la columna nº 7.

$\text{Me}_2\text{-S}_2$ y $\text{Me-S-SO}_2\text{-Me}$ en la columna nº 6.

En cualquier caso se estima que la imprecisión de que vie-
nen afectados, oscila del 5-10 %.

7. DETERMINACION POTENCIOMETRICA DEL DMSO EN EL
LIQUIDO RADIOLITICO

7. DETERMINACION POTENCIOMETRICA DEL DMSO EN EL LIQUIDO RADIOLITICO

A la vista de las dificultades insoslayables que se encontraron en la determinación del DMSO en las fracciones líquidas radiolíticas, utilizando la técnica de cromatografía de gases, se hizo necesario la búsqueda de otra técnica que de modo independiente permitiese determinar la cantidad de DMSO inalterado que había en cada cápsula irradiada, dato que era fundamental para el estudio de la cinética de la radiolisis, que se pretendía.

Consultada la bibliografía precedente, se encontraron varios métodos que anteriores investigadores habían empleado en la determinación de este compuesto, basados casi todos en la propiedad reductora del DMSO que fácilmente puede pasar a dimetilsulfona mediante la acción de un agente oxidante muy poco específico. Rao V.R. Satyanarayana (52) describe un método de oxidación del DMSO a dimetilsulfona con dicromato potásico en medio sulfúrico y retrovaloración del dicromato sobrante. Este método requería la ausencia de otros posibles reductores que pudieran reaccionar con el di cromato, en nuestras mezclas problema, en los que hay sulfuro de metilo, no se podía utilizar este método. L.H. Kull y M. Friedman (53) proponen una previa separación de los componentes de las mezclas con unas resinas cambiadoras de ión, y posterior determinación del DMSO en la alícuota correspondiente mediante la oxidación del mismo a sulfona utilizando permanganato potásico como oxidante, y

retrovalorando el reactivo sobrante con un reductor. Hepke Hopereen y Fernando Montanari (54) describen un método de determinación del dimetil sulfóxido en el que no interfieren los sulfuros o sulfonas presentes, basado en la reducción del DMSO con HI en ácido acético, y retrovaloración del IH sobrante; según se informa, la precisión de este método es buena. C.A. Streuli (55) y D.C. Wimer (56) describen un método de determinación del DMSO en anhídrido acético utilizando ácido perclórico en dioxano como reactivo, en el cual tampoco interfieren la valoración, la presencia del sulfuro o la sulfona respectivos, ya que se basa en el débil carácter básico que tiene el grupo sulfóxido, del cual carecen la dimetilsulfona y el sulfuro de metilo.

Se eligió la utilización de este último método en este trabajo, para la determinación directa del DMSO en el líquido de la radiolisis.

Durante la realización de las valoraciones se observó que las disoluciones de DMSO o de mezclas que lo contuvieran, en anhídrido acético, no eran estables con el tiempo. Se observó que repitiendo la valoración de una disolución de DMSO en anhídrido acético, a distintos tiempos dejándola a la temperatura del laboratorio, los valores obtenidos para el DMSO iban paulatinamente disminuyendo al cabo de las 2, 3, 4 h desde la preparación de la disolución, y transcurridas las 24 h, prácticamente se alcanzaba el punto de equivalencia al comienzo de la titulación. En este sentido hay algunos informes en la bibliografía quizá relacionados con es-

te fenómeno, así V.J. Traynelis y W.L. Hergenrother en 1964 (57) publican un trabajo en el que se afirma que la descomposición del DMSO es notablemente incrementada por la presencia de agentes como el etilenglicol, acetamida y compuestos similares. Mas tarde, en 1967, S. Oal y M. Kisc (58) publican un estudio sobre reacciones de intercambio de oxígeno y ramización que tenían lugar en soluciones de sulfóxidos en anhídrido acético.

No se descubrió el mecanismo de esta degradación de las disoluciones que se observó, pero para soslayarla fue suficiente el tener la precaución de realizar las valoraciones inmediatamente después de la preparación de las mezclas. Los resultados obtenidos así, fueron satisfactorios.

7.1 Trabajos experimentales

7.1.1 Aparato y reactivos. Método. Cálculos. En todas las valoraciones se ha utilizado un potenciómetro Beckman Zeromatic II, con electrodo de vidrio Beckman No. 4990-83 y un electrodo de calomelanos cuyo puente salino fue reemplazado por una disolución saturada de perclorato de litio en ácido acético glacial. Ambos electrodos fueron equilibrados manteniéndolos durante 12 h en un recipiente con anhídrido acético con anterioridad a su utilización. El perclorato de litio era de la casa BDH, dried. El acético glacial de la casa Merck.

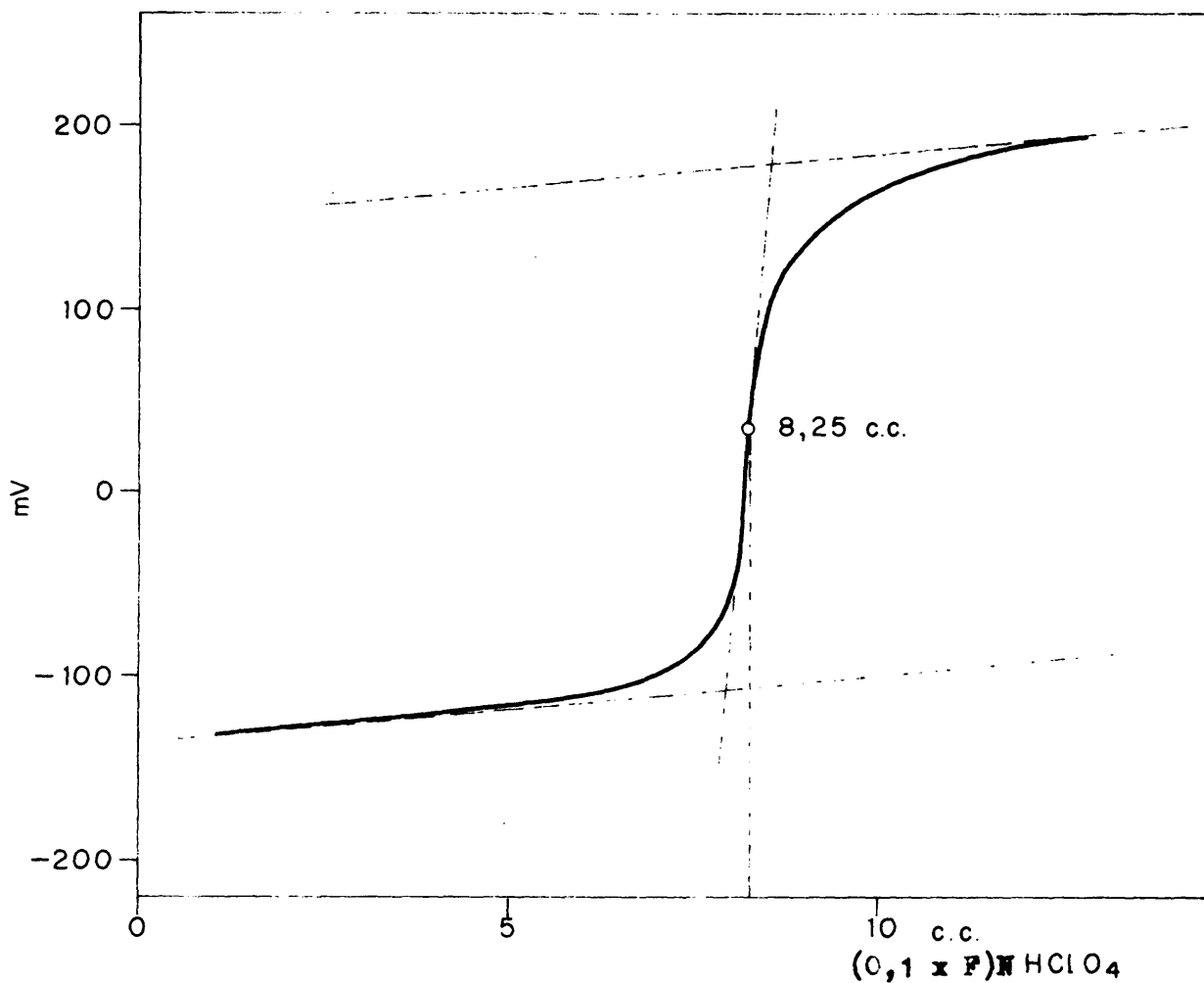


Fig. 26.- Curva de valoración potenciométrica de DMSO en una porción de 64,95 mg de líquido radiolítico de la cápsula nº 58.
 $F(\text{HClO}_4) = 0,824$.

La disolución valoradora consistía en una disolución 0,1 N de ácido perclórico Merck p.a. (70 %), en dioxano Merck p.a. previamente tratado según descripción de la bibliografía (59) con Amberlita IRC-50, y filtrado. Esta disolución fué titulada potenciométricamente utilizando biftalato potásico Merck p.a., desecado a 105 °C en estufa durante 24 h, como sustancia patrón tipo primario, disuelto en anhídrido acético Merck p.a.

El método de valoración era el siguiente:

Se situaba en un matraz aforado de 10 ml unas gotas de líquido radiolítico que se pesaban con exactitud y oscilaba de 600 a 800 mg de muestra, se enrasaba con anhídrido acético a la temperatura de aforo. De esta disolución se tomaba 1 ml que se depositaba en el recipiente de valoración que contenía anhídrido acético. Manteniendo agitación continua en el vaso de valoración se iba añadiendo gota a gota la solución valoradora que se encontraba en una bureta sobre el vaso, los electrodos introducidos en la disolución estaban conectados al potenciómetro, y se iban registrando los valores de la escala del aparato hasta sobrepasar el punto de equivalencia. Con dichos datos se construía la curva de valoración en la que se hallaba el punto de equivalencia con bastante precisión. Un ejemplo de las curvas de valoración así construídas, se incluye en la Fig. 26 en la que se observa la clara inflexión en el punto de equivalencia, que es característica común a todos las valoraciones.

Cálculos: Los resultados se obtuvieron por la simple aplicación de la expresión:

$$a(\text{mg}) = V(\text{ml}) \times 78 \times 0,1 \times F$$

- donde: a = mg de DMSO presentes en el vaso de valoración.
 V = volumen en ml de disolución valoradora empleada para el punto de equivalencia.
 78 = es el equivalente en g del DMSO.
 0,1x^F = es la normalidad exacta de la disolución valoradora.

Los resultados se obtuvieron a partir de este dato aplicando:

$$\text{DMSO recuperado} = \frac{a(\text{mg}) \times \text{Líquido}_n(\text{mg})}{\text{Líquido}_k(\text{mg}) \times \text{DMSO}_n(\text{mg})}$$

- donde: DMSO recuperado = tanto por uno del DMSO recuperado como ~~tal~~ en cada cápsula.
 Líquido_n = mg que integran la fase líquida en la cápsula n y que se encuentran en la Tabla 24.
 Líquido_k = mg de líquido radiolítico que se tomó para preparar los 10 ml de disolución en anhídrido acético.
 DMSO_n = mg de DMSO que había en la cápsula n antes de la irradiación, que se encuentra en la Tabla 2.

7.1.2 Discusión del método. Como se ha indicado anteriormente, se observó que las disoluciones de líquido radiolítico en anhídrido acético no eran estables con el tiempo a la temperatura del laboratorio. En la Tabla 43 se observa dicho fenómeno, donde se observa

la variación del punto de equivalencia hallado en una misma muestra, a distintos tiempos desde su preparación.

TABLA 43.- Punto de equivalencia en el ml de disolución valoradora obtenidos para 111,5 mg de líquido radiolítico de la cápsula nº 46 a distintos tiempos desde su preparación.

	1 h	7 h	12 días
ml de disolución valoradora	7,55	7,10	1,5 a 3

Esta disminución de mililitros utilizados varía acompañada de una degradación paulatina de la curva de valoración, en la que el punto de equivalencia se hacía menos nítido cada vez.

Sin embargo, el proceso degradativo que en las disoluciones a valorar tenía lugar, era lo suficientemente lento, como para permitir la utilización del método, con tal que las valoraciones se llevaran a cabo lo más rápidamente posible después de su preparación.

Para la comprobación de la validez del método se realizaron valoraciones en muestras que contenían cantidades conocidas de DMSO; una en una disolución de DMSO en anhídrido acético, y otra en una disolución de una mezcla preparada de productos radiolíticos, en anhídrido acético.

En ambos casos las valoraciones se realizan por duplicado, y los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 44.

TABLA 44.- Comprobación del método potenciométrico de valoración del DMSO.

	Disolución de DMSO en anhídrido acético	* disolución de MEZCLA A en anhídri- do acético
DMSO teórico en el recipiente (mg)	109,42	69,5
DMSO valorado (mg)	109,34	69,88

* La mezcla A utilizada en estas valoraciones es la misma mezcla patrón que con este nombre, se utilizó para el análisis cuantitativo de los componentes del líquido radiolítico por cromatografía de gases en la columna nº 7, en el capítulo y apartados 6.3.3, se encuentra la composición exacta de la misma. De esta se tomaron 1,0768 g y se llevaron a 10 ml con anhídrido acético. De esta disolución se tomó 1 ml para la valoración potenciométrica.

Se observó que las discrepancias obtenidas respecto a los valores teóricos entraban dentro del margen de error del método potenciométrico. Con lo que se calificó bueno este método para las determinaciones de DMSO.

7.2 Resultados

Los mg de DMSO determinados en el recipiente de valoración para cada muestra, se registran en la Tabla 45, frente a los mg de líquido radiolítico que se valoran.

TABLA 45.- Resultados de las determinaciones potenciométricas de DMSO en cada muestra de líquido radiolítico.

Nº de muestra	1:10 Líquido _k (mg)	A= DMSO determinado (mg)
50	69,10	65,56
59	70,89	63,63
58	64,95	53,02
51	66,32	52,51
44	68,07	54,95
45	69,87	56,56
42	66,53	50,45
43	73,27	54,95
52	69,61	50,13
53	72,68	50,13
48	71,80	48,85
49	73,20	48,85
56	73,04	46,60
57	73,92	49,49
54	71,29	43,06
46	76,49	43,70
47	70,24	39,21

Expresando dichos resultados en tantos por uno de DMSO recuperado y refiriéndolos a la dosis integral de irradiación recibida por cada cápsula, se obtuvieron los resultados incluidos en la Tabla 46, en la que los valores corresponden a la media aritmética de los resultados obtenidos para las cápsulas que habían recibido la misma dosis integral de irradiación.

TABLA 46.- Tanto por ciento de DMSO recuperado a cada dosis integral de irradiación.

Dosis integral (Mrads)	I dosis Mrads/h	% DMSO recuperado
89	4,12	94,9
178	"	88,4
268	"	79,2
356	"	74,8
365	4,38	77,0
467	"	71,2
529	"	65,5
605	"	61,7
681	"	60,2
756	"	54,2
832	"	50,6

Dichos resultados se analizarán y discutirán más adelante en esta memoria.

8. COMPUESTOS CARBONILICOS EN EL LIQUIDO
RADIOLITICO

8. COMPUESTOS CARBONILICOS EN EL LIQUIDO RADIOLITICO

En el Capítulo 6, apartado 2.2.b) de esta memoria, se informó de la identificación del primer pico que aparecía en los cromatogramas del líquido radiolítico que resultó estar constituido por formaldehído. Independientemente se comprobó la presencia de algún compuesto carbonílico en dicho líquido, al obtener un precipitado algodonoso que variaba del amarillo al rojo, al añadir a una porción del mismo una solución clorhídrica de 2-4 dinitrofenilhidracina. La determinación cromatográfica de los compuestos carbonílicos no se puede realizar del mismo modo que las determinaciones que se han llevado a cabo para otros compuestos, debido a que dichos compuestos se polimerizan incontroladamente en el interior de las columnas cromatográficas además de transformarse de algún modo, dando todo ello como resultado que sus factores de respuesta específicos respecto a cualquier patrón interno, sean anárquicos. Por tanto, siguiendo la pauta marcada en los tratados generales de cromatografía de gases, no se abordó el problema de la determinación del formaldehído mediante la medida del pico del compuesto en estado libre, sino que se ha seguido el procedimiento que los investigadores R. Barrera, L. Gascó y F. de la Cruz (60) utilizaron en un estudio de compuestos carbonílicos en concentrados de aromas de frutas. El método consiste en una separación global de los compuestos carbonílicos de una porción de la mezcla problema, en forma de las 2,4-dinitrofenilhidrazonas correspondientes, y en la posterior determinación cromatográfica de las mismas en disolución clorofór-

mica, mediante el método del patrón interno puesto a punto para el caso concreto de las mismas. Los resultados que se obtuvieron por la aplicación de dicho método fueron muy confusos aunque se pudo confirmar la presencia de formaldehído, y la ausencia de otros compuestos carbonílicos, al menos los de manejo ordinario, no se obtuvieron resultados cuantitativos coherentes. No obstante se informa de las operaciones realizadas y los datos obtenidos por si pudiera servir de luz para otras investigaciones en este campo.

Se realizaron paralelamente las determinaciones en dos series, una en la que la preparación de las hidrazonas se hizo con calentamiento de la mezcla de reacción, y otra en la que no hubo calentamiento de la mezcla de reacción, siendo el resto del proceso analítico idéntico para ambas. Esta medida se tomó con objeto de sacar información acerca de la posible polimerización de las hidrazonas formadas en el seno de la disolución clorhídrica del líquido radiolítico. A la vista de los resultados se pudo sacar escasa información al respecto, no obstante se trataron de buscar causas que fuesen responsables de dichos resultados.

8.1 Métodos experimentales

En primer lugar, el aislamiento de los compuestos carbonílicos del líquido radiolítico en forma de sus 2,4-dinitrofenilhidrazonas, se realizó del siguiente modo:

El reactivo era una solución 1 g/l de 2,4-dinitrofenilhidracina en ClH 0,2 N. A una porción fija de mezcla radiolítica,

que se pesaba con exactitud (0,5 ó 1 ml), se añadía reactivo en exceso. Se calentaba el conjunto (en la serie en que se realizó calentamiento) a reflujo y con agitación durante media hora. Se trasvasaba la mezcla a un embudo de decantación, a la vez que se añadía una porción de unos 20 ml de cloroformo y se dejaba en reposo ambas fases, acuosa y clorofórmica durante 24 horas. Se decantaba el extracto clorofórmico con las hidrazonas y se lavaba repetidamente con ClH 2 N con objeto de eliminar el exceso de reactivo, y posteriormente con agua para eliminar la acidez.

El extracto clorofórmico lavado se llevaba a sequedad a temperatura ambiente y presión reducida en un tubo sovirel de 10 cc previamente lavado, seco y pesado. Se pesaba el residuo seco de hidrazonas con precisión, que debía corresponder a las hidrazonas de todos los compuestos carbonílicos incluidos en la porción de líquido radiolítico tomado para el análisis, y que probablemente llevaban adheridos restos de componentes del líquido radiolítico que no se hubieran eliminado en estos procesos.

El calentamiento de la mezcla de reacción tenía por objeto la despolimerización del formaldehído que debido a las temperaturas bajísimas a que se sometieron las cápsulas irradiadas en distintos momentos de su proceso analítico, así como su almacenamiento a -30°C , se suponía que podía estar en forma de paraformaldehído. A su vez, este calentamiento podría provocar la polimerización de las hidrazonas ya formadas, por lo que se optó por realizar dos series de muestras, una en la que se aplicaba el calentamiento, y otra en

la que no se aplicaba, con objeto de comparar los resultados que se obtuvieran en ambas.

8.1.1 Análisis cromatográfico del extracto de hidrazonas. El método es idéntico al utilizado por los investigadores R. Barrera y L. Gascó (60) en estos mismos laboratorios.

El aparato utilizado era un cromatógrafo Perkin Elmer F-11 de doble columna, con detector de ionización de llama y gas Argon como portador. En la Tabla 47 se resumen las condiciones de realización de los cromatogramas.

TABLA 47.- Condiciones cromatográficas en los análisis de los extractos de hidrazonas.

Equipo:	Perkin Elmer F-11. Ionización de llama.
Columna:	Goma silicona SE-30 al 5 % sobre Chromosorb G-DMCS H.P. de 1 m de longitud en acero. Diámetro interno 1/8".
Temp. cámara inyección:	285 °C.
Temp. columna:	185 °C.
Caudal Ar:	6,0 ml/min.
Caudal H ₂ :	1,6 ml/min.
Caudal Aire:	1,8 ml/min.
Velocidad gráfica:	30 cm/min.
Cantidad inyectada:	2 µl
Atenuación:	2x20

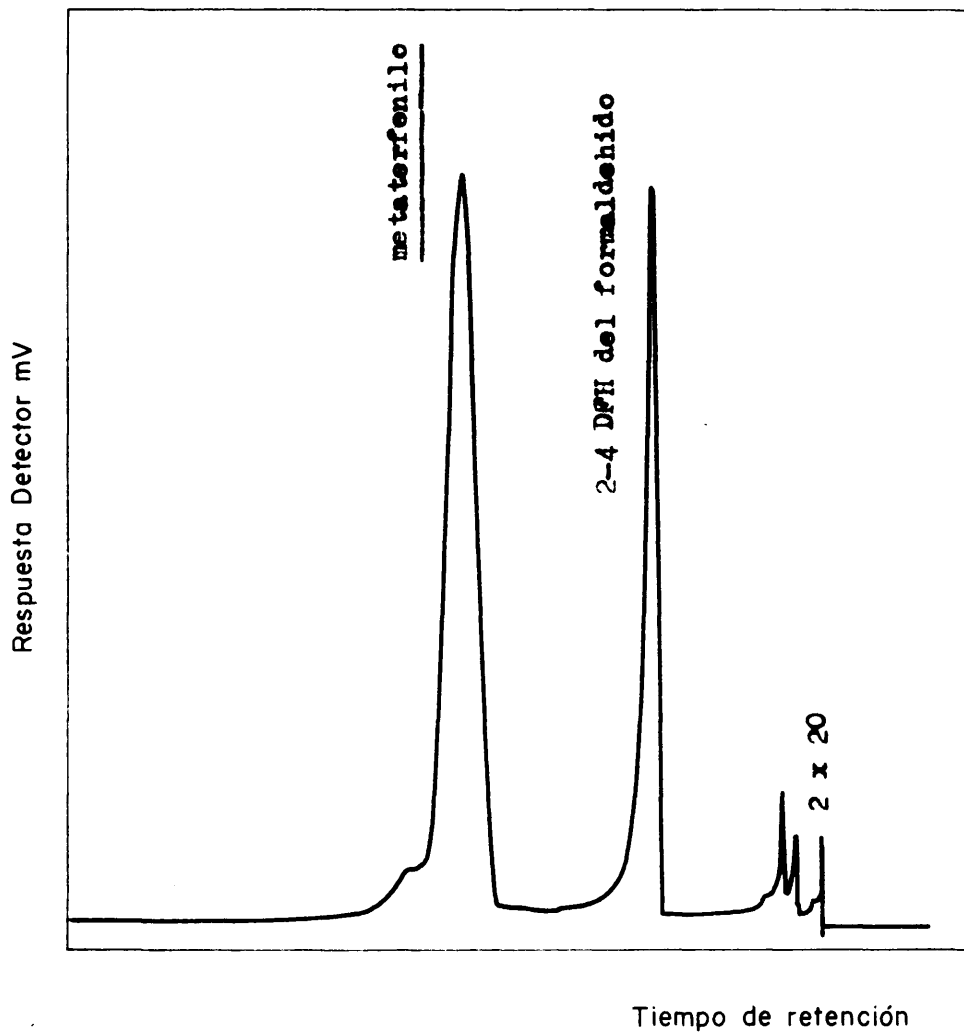


Fig. 27.- Cromatograma del extracto de hidrazonas de la cápsula nº 50.

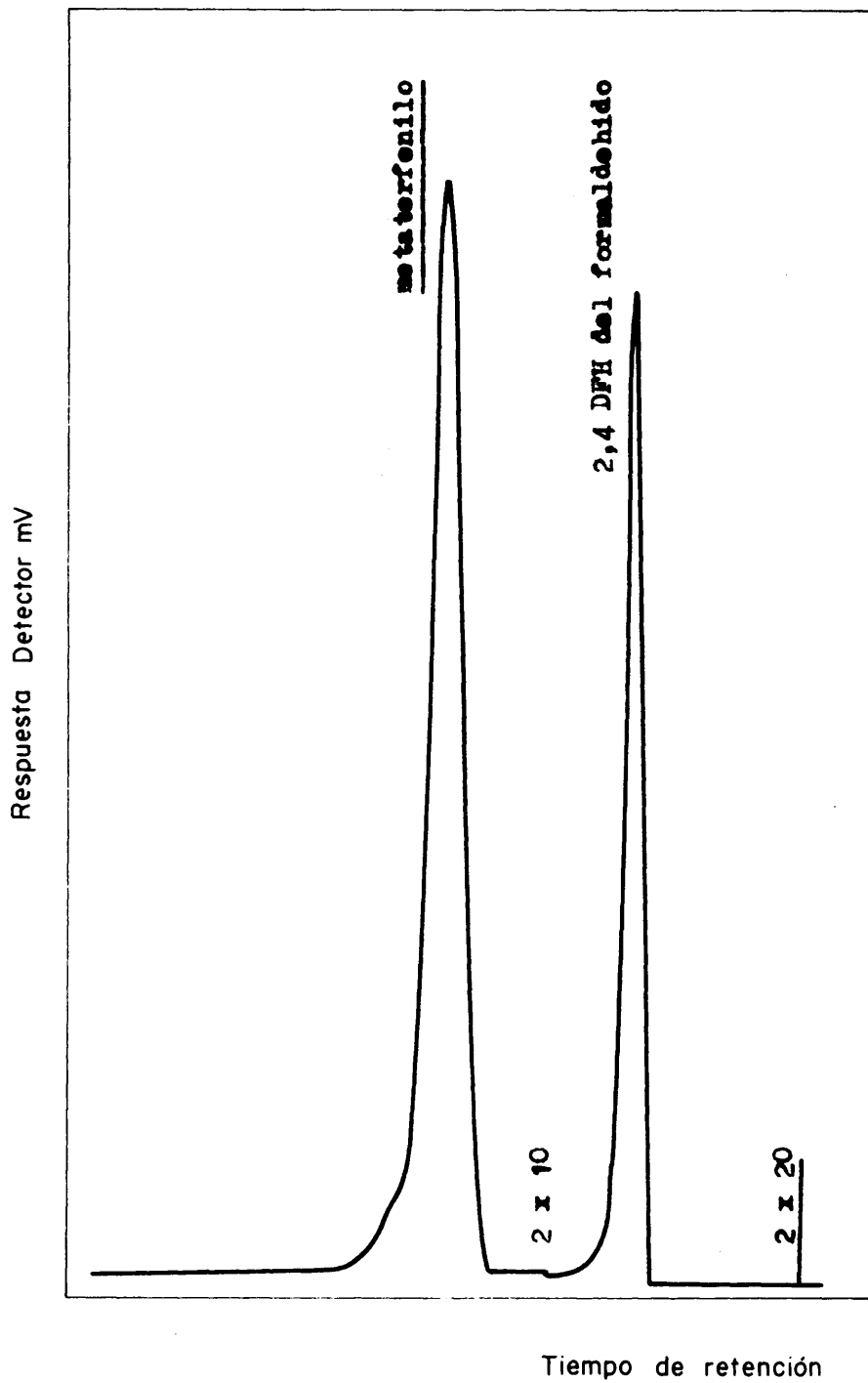


Fig. 28.- Cromatograma de la mezcla patrón de la 2,4-dinitrofenilhidrazona del metanal y el patrón.

El compuesto patrón que se utilizó, era el metaterfenilo, del cual se hizo una disolución clorofórmica de 200 mg de compuesto patrón en 50 ml de cloroformo. La proporción en que el patrón interno se incorporaba a los extractos de hidrazona era de 40 μ l de solución por cada mg de hidrazona que se tomaba para el análisis, lo cual equivalía a 0,16 mg de patrón por cada mg de hidrazonas.

En la Fig. 27 se muestra uno de los cromatogramas de análisis realizados, en el que se observa la ausencia de otros picos que no sean el metaterfenilo y la 2,4-dinitrofenilhidrazona del metanol. Los cromatogramas de una misma muestra son perfectamente reproducibles, por lo que se realizaron todos por duplicado para obtener una mayor precisión de la medida de las áreas de los picos, La medida de las áreas se realizó como anteriormente se hizo en los análisis de los componentes de los picos, multiplicando la altura del pico por la anchura a la semialtura.

Se preparó una mezcla patrón para el cálculo del factor de respuesta específico de la 2,4-dinitrofenilhidrazona del metanol, dicha mezcla consistía en 30 mg de 2,4-dinitrofenilhidrazona del metanol, y 1.200 μ l de solución clorofórmica del metaterfenilo. En la Fig. 28 se muestra uno de los cromatogramas realizados con dicha mezcla. La relación de áreas entre problema y patrón, media aritmética de todos los cromatogramas era:

$$\left(\frac{Ah}{Ap}\right)_m = 0,9534$$

Dato con el que se obtuvo el factor de respuesta específico:

$$f_{rh} = 0,9534 \times \frac{M.T.}{Ch} = 0,1525,$$

donde M.T. es los mg de metaterfenilo en la mezcla patrón, y Ch los mg de la hidrazona del metanol en la misma mezcla.

En la Tabla 48 se incluyen las porciones de líquido radiolítico tomadas de las distintas cápsulas así como las relaciones de áreas obtenidas de los cromatogramas de los extractos clorofórmicos de hidrazonas correspondientes a cada una, en ambas series analíticas realizadas, con y sin calentamiento en la mezcla de reacción.

8.1.2 Cálculos. La elaboración de los datos experimentales incluidos en la Tabla 48, para la expresión del rendimiento del formaldehído por irradiación en cada cápsula, se realizó aplicando:

$$C_f = \frac{30}{211} \times \frac{M.T.}{f_{rh}} \times \left(\frac{A_{DNFH}}{A_{M.T.}} \right)_m \times \frac{Líquido_n}{Líquido_x}$$

C_f = mg de formaldehído obtenidos por irradiación en la cápsula N.

f_{rh} = factor de respuesta de la 2,4-dinitrofenilhidrazona del metanol frente al metaterfenilo.

$\left(\frac{A_{DNFH}}{A_{M.T.}} \right)_m$ = media aritmética de las razones de áreas obtenidas de los cromatogramas de cada residuo con el patrón adicionado.

M.T. = mg de metaterfenilo añadido a cada residuo seco de hidrazona.

TABLA 48.- Porciones de líquido radiolítico de las distintas cápsulas para el análisis del formaldehído, residuos secos de hidrazonas y relación de áreas obtenidas en los cromatogramas.

Nº de muestra	Serie con calentamiento			Serie sin calentamiento		
	Líquido _x (mg)	Residuo (mg)	$\left(\frac{ADNFH}{AM.T.}\right)_m$	Líquido _x (mg)	Residuo (mg)	$\left(\frac{ADNFH}{AM.T.}\right)_m$
50				701	25	0,419
58				692	8	1,482
51				695	32,5	0,472
44	1164 1157	37,2 33,2	0,3291 0,4080			
45	1121 1107	17,0 30,1	0,6860 0,7294	697	41,8	0,139
42	1094 1189	35,3 25,1	0,2030 0,0576	669	60,7	0,238
43	1170 1139	25,2 45,8	0,2524 0,2023	716	35,1	0,434
52	1131 1139	69,5 65,8	0,1956 0,2676	688	22,5	0,727
53	1113 1127	60,8 61,6	0,2310 0,3588	701	26,4	0,689

continúa

TABLA 48.- Continuation

Nº de muestra	Serie con calentamiento			Serie sin calentamiento		
	Líquido _x (mg)	Residuo (mg)	ADNFH ($\frac{\text{---}}{\text{---}}$) _m A.M.T.	Líquido _x (mg)	Residuo (mg)	ADNFH ($\frac{\text{---}}{\text{---}}$) _m A.M.T.
48	1154	48,2	0,3807	700	21,6	0,678
	1163	32,2	0,0381			
49	1138	39,4	0,3153	716	29,4	0,564
	1123	42,9	0,2565			
56	1128	48,5	0,3293	727	14,5	0,699
	1124	26,8	0,7177			
57	1139	40,0	0,3046	736	18,6	0,925
	1127	29,0	0,2826			
54	1139	39,6	0,2384	721	10	1,165
55	1152	33,9	0,2709	540	51,1	0,315
	1157	37,6	0,2624			
46	1121	48,2	0,8157	686	55,6	0,164
	1123	51,7	0,3124			
47	1096	42,3	0,4716	686	55,6	0,164
	1108	35,2	0,3583			

Líquido_N = mg de líquido radiolítico total en la cápsula N.

Líquido_X = mg de líquido radiolítico del que se obtiene cada residuo de hidrazonas.

Para expresar el rendimiento del formaldehído de forma análoga a los demás compuestos analizados, es decir, en mmol por cada mol de DMSO irradiado, simplemente se aplica:

$$R_f = \frac{C_f}{30} \cdot \frac{1}{\text{DMSO}_N}, \quad \text{donde:}$$

DMSO_N = el número de moles de DMSO que constituían la cápsula N antes de la irradiación.

8.2 Resultados

En la Tabla 49 se expresan los rendimientos de formaldehído obtenidos del análisis cromatográfico de cada residuo de hidrazonas. En dicha tabla se incluye también el peso en mg de 2,4-dinitrofenilhidrazona del formaldehído, que corresponde según la determinación cromatográfica al residuo analizado, y que debería de coincidir con los mg de residuo pesado para cada porción de líquido radiolítico analizado, dado que no se detecta ningún otro compuesto carbonílico en la mezcla.

Se deduce de la observación detenida de ambas tablas la falta de relación entre los resultados obtenidos en todos los residuos de hidrazonas preparadas.

TABLA 49.- Continuación

Nº de muestra	Dosis integral (Mrads)	Serie con calentamiento		Serie sin Calentamiento	
		R _f	mg DNFH _{calcul.}	R _f	mg DNFH _{calcul.}
55	756	2,82	9,6		
		3,02	10,4		
46	832	12,18	41,3	10,46	16,9
		5,00	16,9		
47	832	6,31	20,9	4,65	9,6
		3,94	13,2		

Aparece evidente la presencia de formaldehído, pero nada se puede decir de los rendimientos. Sin embargo se pueden observar algunas regularidades en dichos resultados.

- a) Se observa un general incremento de rendimiento de formaldehído en la serie en la que no ha habido calentamiento en la mezcla de reacción frente a la serie sometida a calentamiento, lo cual significa que el calentamiento es causa de pérdida de formaldehído, bien por polimerización de la hidrazona o por otro mecanismo.
- b) En todas las determinaciones los mg de hidrazona calculados por cromatografía para la porción líquida tomada para el análisis es muy inferior a los mg de hidrazona pesados en el residuo seco. Lo cual quiere decir que gran parte de las hidrazonas obtenidas no salen en el cromatograma. Hecho que se puede atribuir,

o a la polimerización de la hidrazona del formaldehído en cualquier fase del proceso, o a la presencia de otros compuestos carbonílicos que no salgan en la zona de registro de los cromatogramas.

- c) En ninguna de las dos series existe relación entre mg de hidrazonas posadas, y dosis de irradiación, para porciones iguales en volumen de líquido radiolítico. Lo cual quiere decir que el método de separación de hidrazonas del líquido radiolítico no es ni completo ni apropiado para este caso, bien porque el formaldehído se haya escapado, o bien porque otros compuestos carbonílicos estuvieran presentes y su reacción con el reactivo fuese lenta y se viese sorprendida en cualquier punto por los procesos de extracción y lavado del extracto clorofórmico.

8.3 Búsqueda de otros compuestos carbonílicos

Por todo ello se realizó una última tentativa de búsqueda de otros compuestos carbonílicos en el líquido radiolítico. Para lo cual se procedió del siguiente modo.

Se tomaron distintas porciones de los diferentes residuos de 2,4-dinitrofenilhidrazonas obtenidos anteriormente, se mezclaron y se disolvieron en cloroformo con metaterfonilo, se inyectaron en la misma columna y aparato que la utilizada para el análisis cuantitativo, pero esta vez se aplicó a la columna una elevación programada de la temperatura siendo estas las temperaturas de aplicación.

t inicial: 185 °C

t final : 200 °C

gradiente de temperaturas

Se dejó transcurrir 1 h 36 min. manteniendo el registro del cromatógrafo, pero no se obtuvo ningún otro pico en el cromatograma, salvo los dos ya vistos del metaterfenilo y de la 2,4-dinitrofenilhidrazona del metanol. Con esta experiencia se finalizó el análisis de los compuestos carbonílicos en el líquido radiolítico, y con él el de DMSO puro en ausencia de aire.

9: BALANCE TOTAL

9. BALANCE TOTAL

Como se informó en el Capítulo 6, los mg que constituían la fracción radiolítica líquida de cada cápsula, se calcularon mediante un balance parcial, entre el total de DMSO que había sido irradiado en cada cápsula al que se restaban el total de los gases extraídos en mg y el sólido obtenido de cada cápsula, también expresado en mg. Por tanto el balance comprobatorio que se hace ahora se reduce al de los componentes de la fracción líquida radiolítica que corresponde a cada cápsula, y se encuentra resumido en la Tabla 50.

La columna de Diferencias en mg de la Tabla 50, expresa los mg del DMSO irradiado en cada cápsula que ha quedado sin determinar a lo largo de los procesos analíticos realizados en ella, y que relacionados con los mg de DMSO que había en cada cápsula antes de la irradiación, suponen los tanto por ciento de productos no determinados, que se especifican en la última columna de dicha tabla.

Se observa en ella pues, que han quedado productos radiolíticos sin determinar en una proporción que oscila del 8 al 15 % del DMSO irradiado, sabiendo que dentro de este margen de productos no identificados hay que incluir el formaldehído y cualquier otro posible producto carbonílico.

TABLA 50.-- Balance de materiales en el líquido radiolítico en mg.

Nº de muestra	Me ₂ -S líq.	Me ₂ -S ₂	Me ₂ -SO ₂	Me-S-SO ₂ -Me	p.7º	DMSO anteriores	Líquido cal. calc.	Diferencia	% material no determinado al DMSO irradiado	
44	614	172	126	106	83	8286	9387	10264	877	8,11
45	495	178	135	118	98	8400	9424	10376	952	8,76
42	758	226	181	176	107	7717	9165	10178	1013	9,32
43	949	238	169	143	109	7773	9381	10364	983	9,03
52	1081	268	140	121	112	7330	9052	10178	1126	10,35
53	936	222	155	194	108	6950	8565	10077	1512	13,81
48	1171	289	178	191	121	6808	8758	10006	1248	11,43
49	1281	278	196	202	122	6633	8712	9947	1235	11,56
56	1112	285	193	233	142	6340	8305	9938	1633	15,01
57	972	286	214	227	132	6766	8597	10107	1510	13,84
54	1291	311	237	262	163	5903	8167	9773	1606	14,75
55	-	-	-	-	-	-	-	9954	-	-
46	1543	381	280	248	178	5561	8191	9734	1543	14,20
47	1547	335	230	369	163	5402	8046	9678	1632	15,07

10. RESULTADOS GLOBALES. VALORES G.

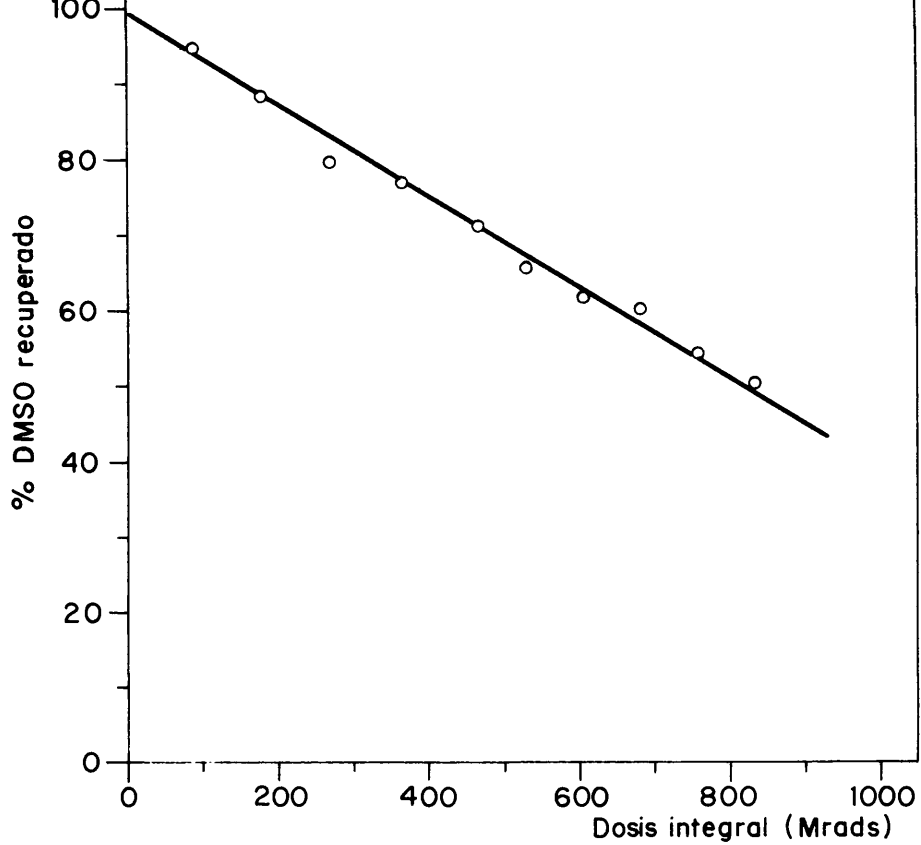


Fig. 29.- DMSO recuperado en función de la dosis.

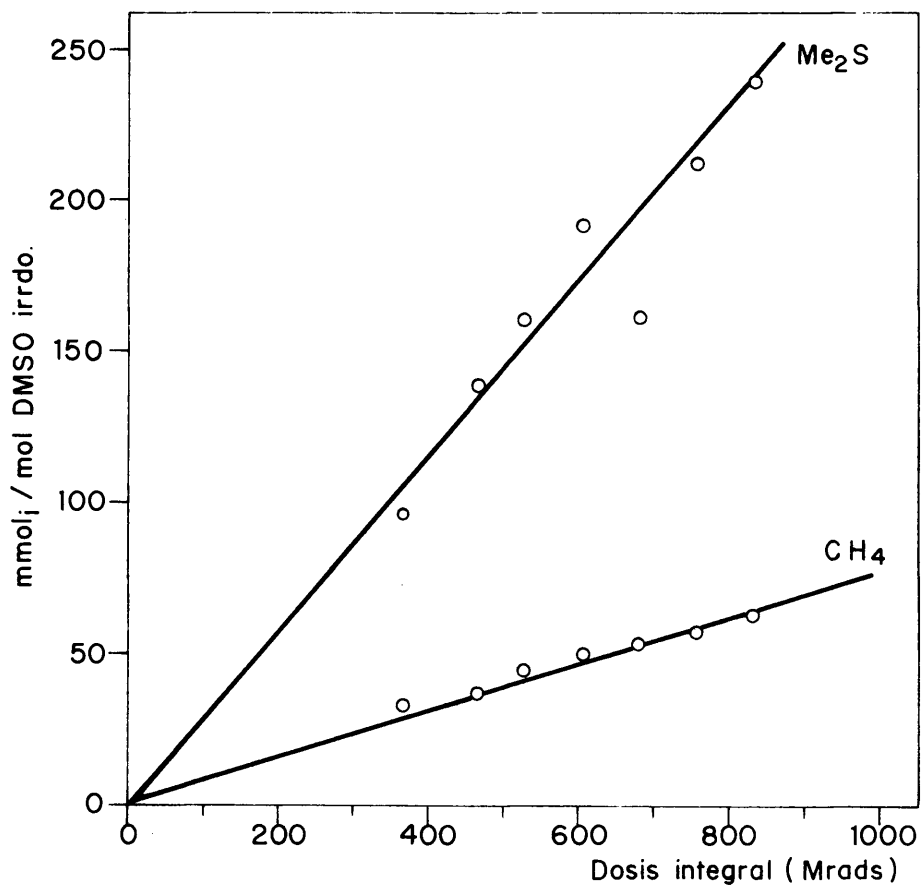


Fig. 30.- Formación de sulfuro de metilo y metano con la dosis.

10. RESULTADOS GLOBALES. VALORES G

En las Tablas 22, 23, 41, 42, 46 y 49 del texto, se incluyen los resultados de las determinaciones realizadas en una serie de cápsulas de DMSO sometidas a irradiación, que se procuraron mantener en condiciones que evitaran en lo posible, reacciones secundarias posteriores a la irradiación de las muestras, y cuyos efectos pudieran sumarse a los radiolíticos, confundiendo los resultados analíticos. Las representaciones gráficas de los resultados obtenidos se encuentran en las Figs. 29, 30, 31, 32, 33 y 34, en las que se excluye la representación de los datos obtenidos en las determinaciones del formaldehído, que se consideraron inválidos.

Los rendimientos en las reacciones producidas por las radiaciones ionizantes, suele expresarse en la bibliografía (61) con una magnitud característica que es el valor G, definido como el número de moléculas transformadas por 100 e.V.

Analizando los resultados gráficos obtenidos podemos realizar distintas observaciones:

10.1 Dimetil sulfóxido

Se observa en la Fig. 29, ~~el~~ el ~~do~~ do crecimiento del DMSO en las cápsulas a medida que aumenta la dosis integral de irradiación. Los puntos experimentales, aunque son escasos para realizar un estudio cinético riguroso, se ve que con bastante precisión se ajustan

tan a una recta, lo cual equivaldría a una cinética del proceso radiolítico de orden 0, hecho que ya se ha observado anteriormente en otros procesos radiolíticos y que puede deberse a distintas reacciones en cadena, como se verá en el capítulo próximo. El método de determinación de DMSO utilizado, ya se ha discutido en el Capítulo 7 de esta memoria, y se vio, que pese a las inconveniencias que presentaba por la inestabilidad de las disoluciones del líquido radiolítico en anhídrido acético, se pudieron obtener buenos resultados reduciendo al mínimo el almacenamiento de dichas disoluciones, con lo que en las determinaciones comprobatorias, se obtuvieron resultados experimentales que coincidían con los teóricos con una aproximación del orden del 1 %. La recta obtenida experimentalmente, por tanto, se ajustó por mínimos cuadrados a una expresión algebraica, tomando como ordenadas el tanto por uno en peso de DMSO recuperado y como abscisas la dosis integral de radiación en Mrads. Se obtuvo una pendiente

$$m_{\text{DMSO}} = - (5,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{Mrad}}$$

a partir de cuyo valor se calculó el valor G constante del DMSO aplicando las siguientes fracciones unitarias de cambio de unidades:

$$G_{\text{DMSO}} = m \frac{1}{\text{Mrad}} \times \frac{1 \text{ Mrad}}{10^6 \text{ rad}} \times \frac{1 \text{ rad.g}}{100 \text{ erg.}} \times \frac{1 \text{ erg.}}{6,24 \cdot 10^{11} \text{ eV}} \times \frac{1 \text{ mol}}{78 \text{ g}} \times \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ molec.}}{1 \text{ mol}} = - 6,7 \pm 0,2 \frac{\text{molec.}}{100 \text{ eV}}$$

10.2 Productos radiolíticos

En la Tabla 50 se observa que hay una fracción que oscila del 8-15 % de productos radiolíticos distintos del DMSO que queda sin determinar, en la que está incluido el formaldehído cuyas determinaciones fueron un fracaso. Junto a esto, hay una serie de productos radiolíticos detectados y determinados en cada una de las cápsulas analizadas, que conducen a los resultados de esta memoria. Dichos resultados, representados en las figuras antes referidas, presentan en unos casos una linealidad de formación de los productos con la dosis integral de irradiación, lo que equivale a un valor G constante para dichos productos, dato que se obtiene a partir de las pendientes de las rectas respectivas, aplicando la siguiente expresión:

$$\text{valor G} = m_i \times 12,375$$

donde m_i es la pendiente de la recta de formación del producto i expresada en

$$\frac{m \text{ mol } i}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}} \cdot \text{Mrad}}$$

y 12,375 es el factor de cambio de unidades que se obtiene sin más que considerar las siguientes equivalencias:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Mrad} &= 10^6 \text{ rad} \\ 1 \text{ rad.g (irradiado)} &= 100 \text{ erg.} \\ 1 \text{ erg.} &= 6,24 \cdot 10^{11} \text{ eV} \\ 1 \text{ mol DMSO.} &= 78 \text{ g} \\ 1 \text{ mol} &= 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \end{aligned}$$

En otros casos en que el valor G no aparece constante, se da un valor aproximado del valor G inicial obtenido del primer punto experimental unido con el punto 0 de abscisas y ordenadas.

Los productos radiolíticos analizados, por orden de abundancia son:

Sulfuro de metilo

Cuya curva de formación se encuentra en la Fig. 30. Los puntos experimentales se obtuvieron de la suma de las determinaciones realizadas en los gases por espectrometría de masas y las determinaciones cromatográficas realizadas en la columna nº 7. La determinación fraccionada de este compuesto, así como la técnica cromatográfica utilizada con programación de temperatura de la columna, es responsable de la dispersidad de los puntos. Aún así parece que siguen una ley de linealidad con la dosis, por lo que se ajustó la recta por mínimos cuadrados obteniendo para la pendiente un valor de

$$m_{\text{Me}_2\text{S}} = (0,27 \pm 0,03) \frac{\text{m mol}}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}} \cdot \text{Mrad}}$$

Metano

Cuya curva de formación está en la Fig. 30. Las determinaciones de este compuesto se realizaron por espectrometría de masas en dos de las fracciones gaseosas separadas. Los resultados parecen acoplarse a una recta de formación con la dosis integral

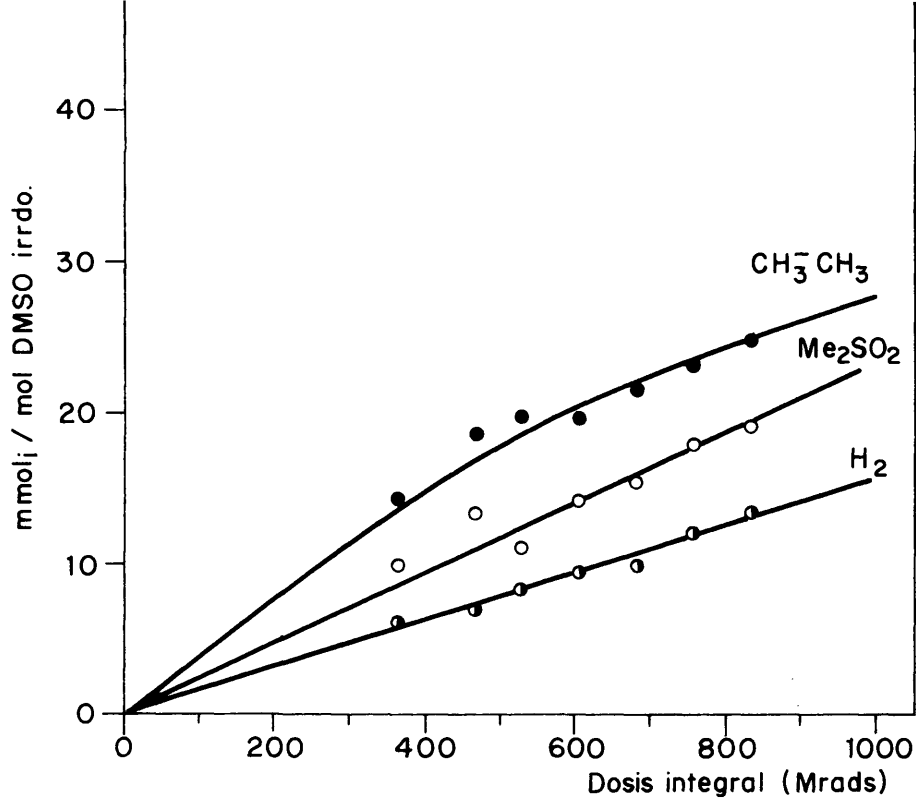


Fig. 31.- Formación de etano, dimetilsulfona e hidrógeno con la dosis.

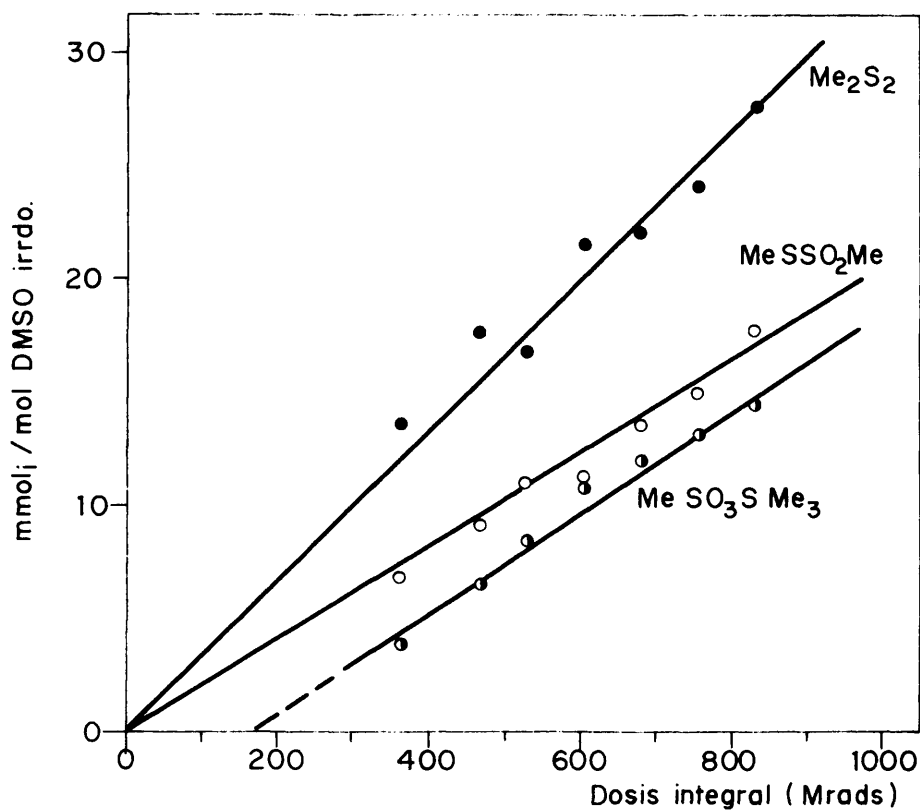


Fig. 32.- Formación de disulfuro de metilo, metanotiosulfonato de metilo y metanosulfonato de trimetilsulfonio con la dosis.

de irradiación, con lo que se ajustaron los puntos experimentales por mínimos cuadrados a una recta, obteniendo para la pendiente un valor de

$$m_{\text{CH}_4} = (0,060 \pm 0,003) \frac{\text{m mol}}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}} \cdot \text{Mrad}}$$

y una ordenada en el origen superior a la que el margen de error hacía esperar

$$a_{\text{CH}_4} = (9 \pm 2) \frac{\text{m mol}}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}}}$$

lo cual hace suponer una mayor pendiente inicial (o valor G) en el proceso, que a mayores dosis de irradiación decae hacia el valor constante que arroja la pendiente.

Etano

La curva se encuentra en la Fig. 31. Los puntos parecen ajustarse a una curva muy abierta de la cual se ha tratado de calcular el margen de valores de la pendiente (primero mayor, y luego decreciente), que recorre, que se estimó ser

$$m_{\text{CH}_3-\text{CH}_3} = \text{de } 0,038 \text{ a } 0,020 \frac{\text{m mol}}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}} \cdot \text{Mrad}}$$

aproximadamente, en el margen de dosis utilizado en las irradiaciones.

Disulfuro de metilo

La curva de formación se encuentra en la Fig. 32. Proviene en los puntos experimentales de las determinaciones cromatográficas del líquido radiolítico en la columna nº 6. Acarrea pues las imprecisiones propias de la técnica empleada, por lo que se observa una cierta dispersidad en los puntos. Aun así parece que tienden a alinearse. Se ajustaron a una recta, por mínimos cuadrados obteniendo un valor para la pendiente de

$$m_{\text{Me}_2\text{S}_2} = (0,027 \pm 0,003) \frac{\text{m mol}}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}} \cdot \text{Mrad}}$$

Metanosulfonato de trimetil sulfonio

El sólido radiolítico determinado por pesada directa arroja unos puntos en la curva, que se observan en la Fig. 32. Los puntos parecen bastante alineados, sin embargo la extrapolación de la recta a dosis 0, lleva a una ordenada en el origen negativa y grande en valor absoluto. Hecho que hace suponer una cierta cantidad de dicho componente no determinada en el líquido radiolítico pese a la prueba que a este efecto se realizó como se describe en el Capítulo 5.4. De los puntos experimentales obtenidos se obtuvo una recta cuya pendiente se calculó por mínimos cuadrados y se obtuvo un valor de

$$m_{\text{MeSO}_3\text{SMe}_3} = (0,021 \pm 0,01) \frac{\text{m mol}}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}} \cdot \text{Mrad}}$$

Metanotiosulfonato de metilo

Los puntos experimentales obtenidos para el metanotiosulfonato de metilo, se encuentran en la Fig. 32, y adolecen de la dispersidad de todas las determinaciones realizadas por cromatografía de gases. Proviene de las determinaciones realizadas en la columna nº 6, y se ajustan a una ley de formación lineal con la dosis integral de irradiación. Se obtuvo por mínimos cuadrados el valor de la pendiente de la recta, que es

$${}^m_{\text{MeSSO}_2\text{Me}} = (0,020 \pm 0,002) \frac{\text{m mol}}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}} \cdot \text{Mrad}}$$

Dimetil sulfona

Las determinaciones de la dimetilsulfona, fueron las más dificultosas de realizar por cromatografía de gases, por la situación del pico correspondiente frente al del DMSO en los cromatogramas. Los puntos son bastante dispersos, como se observa en la Fig. 31, pese a lo cual parecen tender hacia una recta, cuya pendiente se calculó por mínimos cuadrados, obteniendo un valor de

$${}^m_{\text{Me}_2\text{SO}_2} = (0,017 \pm 0,002) \frac{\text{m mol}}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}} \cdot \text{Mrad}}$$

Hidrógeno

El hidrógeno se determinó por espectrometría de masas en la primera de las fracciones gaseosas radiolíticas. Los puntos se ajustan con bastante precisión a una recta, de la que se cal-

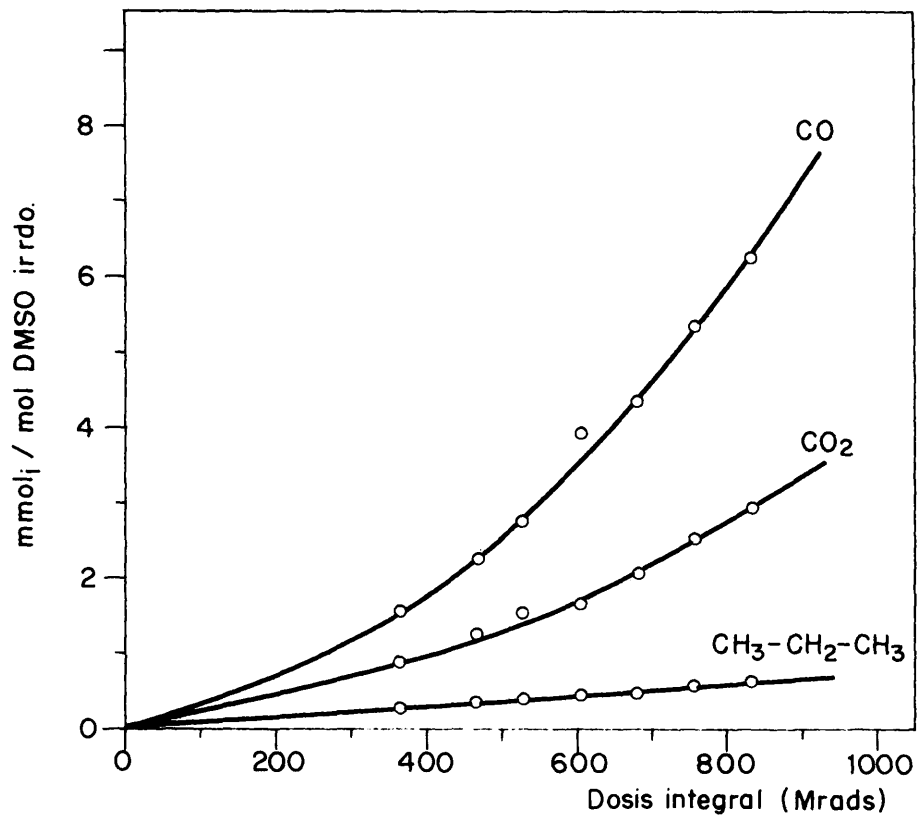


Fig. 33.- Formación de CO, CO₂ y propano con la dosis.

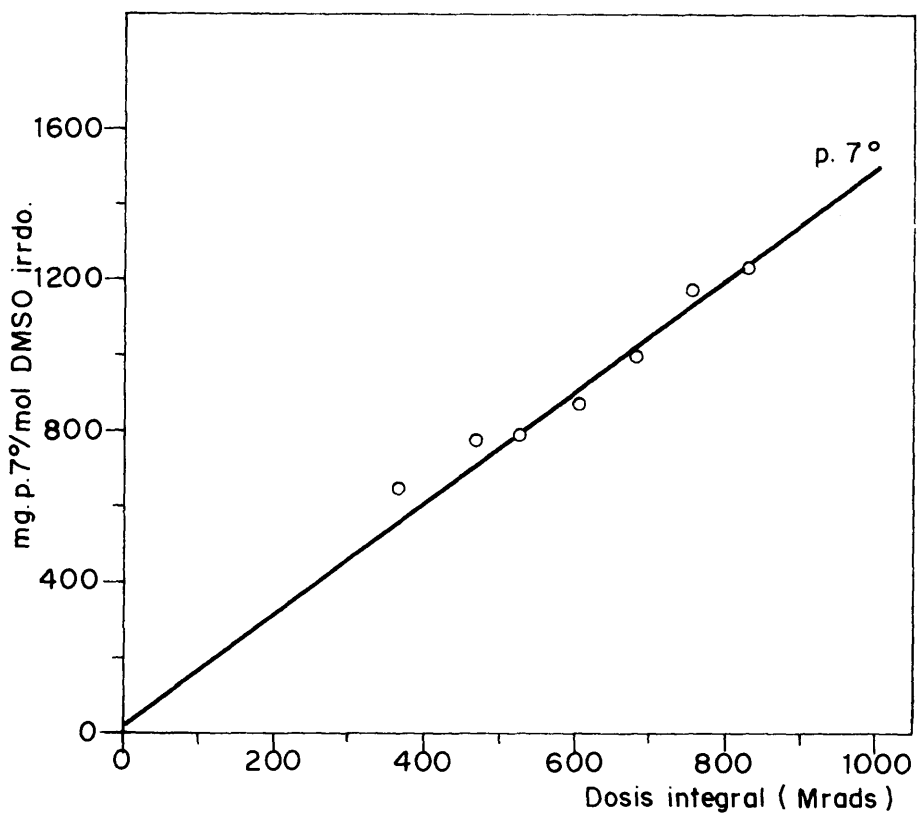


Fig. 34.- Formación del compuesto "Pico 7°" con la dosis.

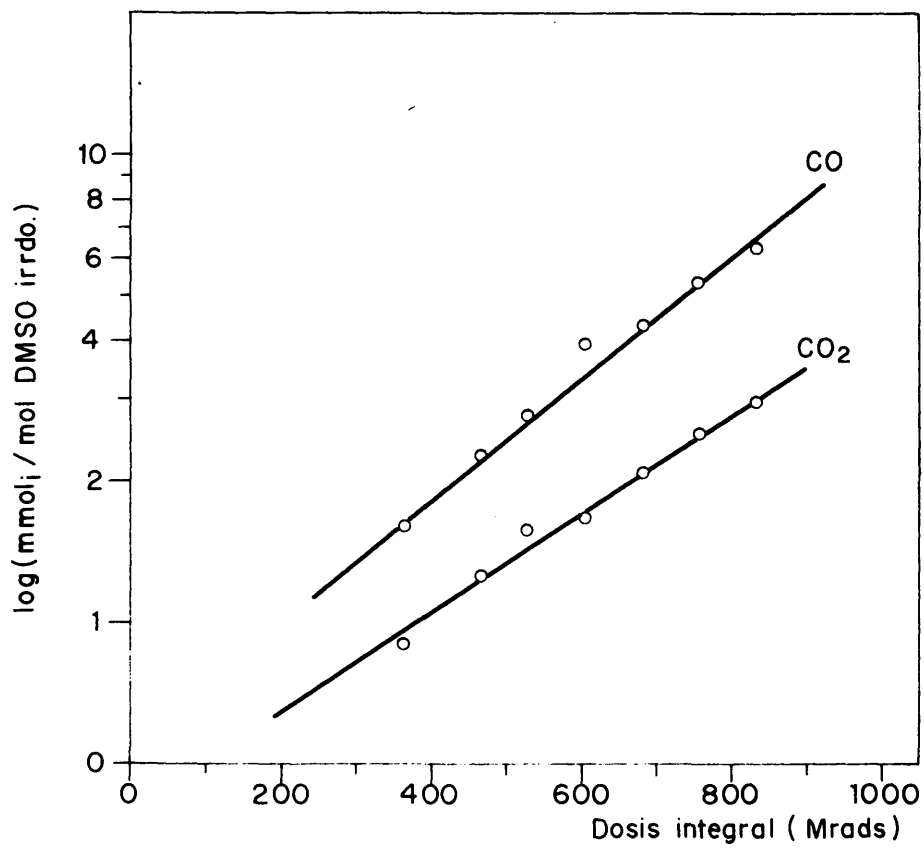


Fig. 35.-Representación semilogarítmica de la formación del CO y CO₂ con la dosis.

culó su pendiente por mínimos cuadrados, obteniendo

$$m_{N_2} = (0,015 \pm 0,001) \frac{\text{m mol}}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}} \cdot \text{Mrad}}$$

Los puntos experimentales se encuentran en la Fig. 31.

Monóxido y dióxido de carbono

El monóxido y dióxido de carbono, se determinaron por espectrometría de masas en las dos primeras fracciones gaseosas radiolíticas separadas. Las cantidades determinadas son muy pequeñas, pudiendo calificarse de trazas, aún así ambas curvas, que se observan en la Fig. 33, presentan una ley de formación exponencial con la dosis integral de irradiación. Representando el logaritmo de los rendimientos de ambos productos frente a la dosis integral de irradiación, se obtienen sendas rectas, como se observa en la Fig. 35. La estimación de la pendiente inicial de las curvas de la Fig. 33, nos arroja:

$$m_{CO} = 0,0041 \frac{\text{m mol}}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}} \cdot \text{Mrad}} \quad y$$

$$m_{CO_2} = 0,0023 \frac{\text{m mol}}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}} \cdot \text{Mrad}}$$

valores de las pendientes que a lo largo de la curva aumentan gradualmente con la dosis integral de irradiación.

Propano

El hidrocarburo de mayor peso molecular que se ha podido detectar, se ha analizado con facilidad por la situación privilegiada de sus picos en los espectros de masas de la segunda fracción radiolítica gaseosa separada de las muestras. Las cantidades determinadas son mínimas, pero se ha podido observar la ley de formación que sigue en la irradiación, al obtener puntos experimentales muy alineados, como se puede ver en la Fig. 33. Se ajustaron dichos puntos a una recta por mínimos cuadrados, obteniendo para la pendiente de la misma el valor

$${}^m\text{CH}_3\text{CH}_3\text{CH}_3 = (0,00075 \pm 0,00005) \frac{\text{m mol}}{\text{mol DMSO}_{\text{irrad.}} \cdot \text{Mrad.}}$$

Pico 7

Los datos experimentales obtenidos para dicho compuesto que se encuentran representados en la Fig. 34, no son exactos, ya que al desconocer la naturaleza del mismo, se le asignó arbitrariamente el factor de respuesta unidad, frente al patrón interno cromatográfico, el sulfuro de etilo, sin embargo son comparables entre sí estos puntos, con lo que sí parece ovidente que la formación de dicho compuesto sigue una ley de linealidad con la dosis integral de irradiación. Los puntos experimentales se obtuvieron de las medidas de las áreas de los picos en los cromatogramas realizados en la columna nº 7.

Formaldehido

Se ha puesto de manifiesto en este trabajo, la presencia de formaldehido entre los productos radiolíticos procedentes del DMSO, sin embargo, como se vió en el Capítulo 8, fracasaron los intentos de determinación cuantitativa del mismo, a través de su 2,4-dinitrofenilhidrazona, por medio de la cromatografía de gases de disoluciones clorofórmicas de dicho derivado. Por lo tanto nada se puede afirmar respecto al rendimiento, ley de formación, o valor G de este componente.

10.3 Valores G

Resumiendo en una tabla los valores G obtenidos a través de las curvas experimentales anteriormente discutidas, se obtiene:

TABLA 51.- Valores G obtenidos para los productos de la radiólisis del DMSO puro, en ausencia de aire.

Producto	Valor G
DMSO	$- 6,7 \pm 0,2$
Me ₂ S	$3,4 \pm 0,3$
CH ₄	$0,75 \pm 0,04$
CH ₃ - CH ₃	varia de $\sim 0,46$ a $\sim 0,23$
Me ₂ S ₂	$0,33 \pm 0,03$
Me-SO ₃ -S-Me ₃	$0,26 \pm 0,01$
Me-S-SO ₂ -Me	$0,25 \pm 0,02$

continua

TABLA 51.- Continuación

Producto	Valor G
Me-SO ₂ -Me	0,21 ± 0,02
H ₂	0,18 ± 0,02
CO	inicial ~ 0,052 creciente
CO ₂	inicial ~ 0,03 creciente
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	0,0092 ± 0,0007

En dicha tabla se encuentran los compuestos radiolíticos ordenados por orden de abundancia. Los valores G constantes corresponden a los productos que responden a una formación lineal con la dosis. Los valores G iniciales corresponden a estimaciones aproximadas sobre la curva experimental en aquellos en los que no hay linealidad de formación con la dosis integral de irradiación.

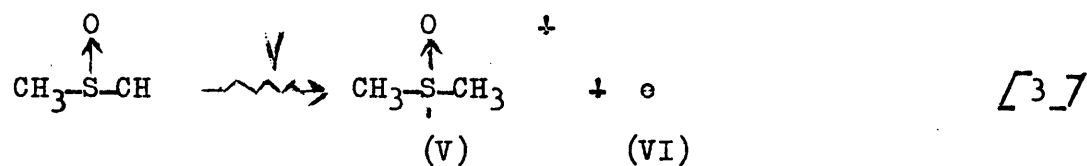
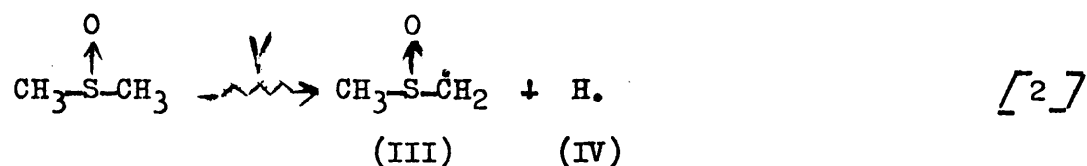
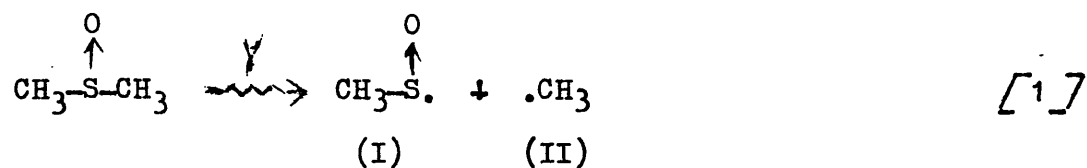
11. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

11. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

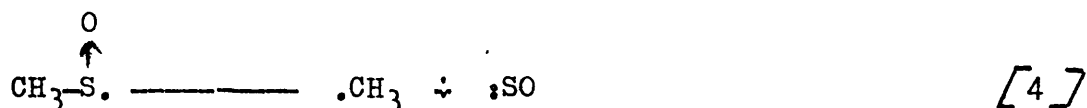
A la vista de los resultados obtenidos por nosotros en la gamma radiolisis del dimetilsulfóxido en ausencia de aire, que han sido expuestos en el capítulo anterior, tratamos de elaborar algunos mecanismos de reacción, que justifiquen la formación de cada uno de ellos.

T.C. Machado y col. (14) han observado dos radicales en la irradiación gamma del DMSO, uno identificado como $\text{CH}_3\cdot$ y otro que atribuyen a $\text{CH}_3\text{-SO}\cdot$. R. Bonsasson y col. (62) en 1972, por gamma radiolisis de impulsos del DMSO, detectan cuatro especies primarias que atribuyen al electrón solvatado, al catión radical del dimetilsulfóxido, y a los radicales $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{S}}\text{O}$ y $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_2\cdot$. Así mismo, T.K. Cooper y col. en 1971 (12) tras la irradiación gamma de DMSO con fuente de ^{60}Co , detectan la presencia de algunos iones libres a los que calculan un valor G de $1,8 \pm 0,2$, y estos mismos autores en un trabajo reciente (63) en el que utilizan radiación de impulsos sobre DMSO, detectan las especies primarias siguientes: electrón solvatado, una especie oxidante, y algunos iones en libertad. Ya A.M. Koulkes-Pujo y col. en 1971 (11), también estudiando la gamma radiolisis de impulsos del DMSO, detectan entre las especies primarias el electrón solvatado, el ión positivo del DMSO, y una especie que no identifican. En un trabajo paralelo D.C. Walker y col., también en 1971 (64) detectan el electrón solvatado entre las especies primarias.

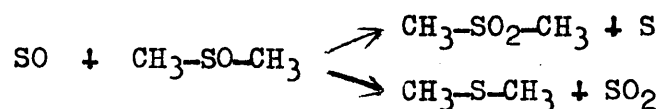
Con esta información obtenida de investigaciones anteriores a la muestra, suponemos que la primera fase de la radiolisis transcurre principalmente según los siguientes procesos:



Las especies I, II, III, V y VI, han sido detectadas según las investigaciones a que se alude anteriormente. Cabe suponer que el radical I sea lo suficientemente energético como para disociarse de nuevo, según sugiere A. Christmann (65) a raíz de unas investigaciones realizadas por el autor sobre fotolisis del DMSO puro, a semejanza de lo que ocurre en la gamma radiolisis de la acetona (61). Esto ocurriría según:



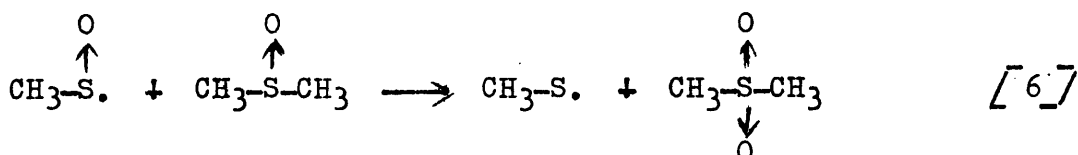
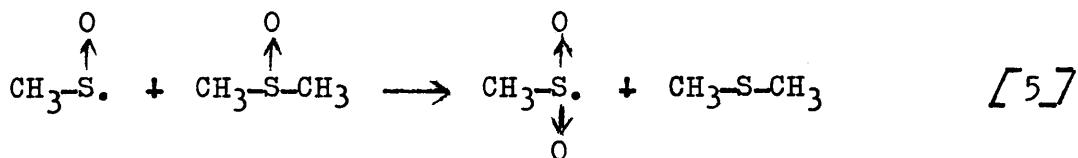
Sugiere Christmann (65), que la estabilización del grupo SO ocurriría vía oxidación o vía reducción con el medio, puesto que es un estado intermedio de oxidación:

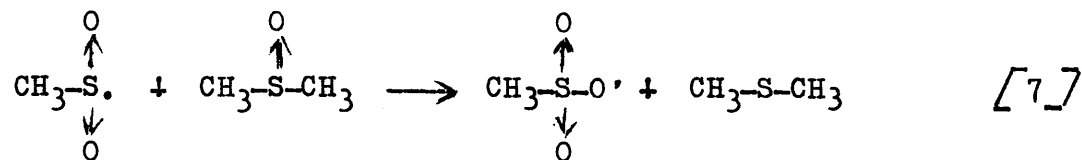


Sin embargo, nosotros no obtenemos en ninguna de las muestras irradiadas, ni SO_2 , ni S. Tampoco en los trabajos de γ radiolisis de DMSO realizados anteriormente, ningún autor informa de la presencia de ninguno de estos dos compuestos, ni siquiera en calidad de trazas. Deducimos pues que el proceso (4) es bastante improbable y que la especie primaria I evoluciona por otras vías distintas de la disociación.

Los procesos de propagación de las especies primarias que a continuación exponemos, sirven para explicar la formación de los productos finales obtenidos por nosotros; sin embargo no dejan de ser simples hipótesis en ningún caso comprobadas.

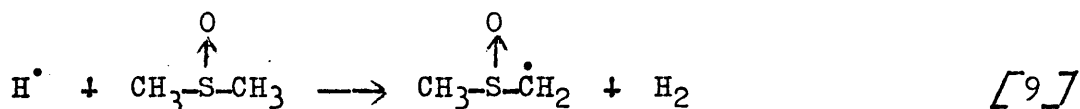
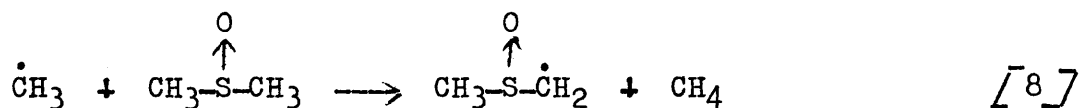
Propagación:





Los procesos (5) y (6) se proponen como dos posibles vías de estabilización del radical $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{S}}\text{O}$, ya que este es un estado intermedio de oxidación susceptible de seguir ambos caminos. La mayor probabilidad de uno u otro no la podemos comprobar con los resultados de nuestra investigación. El proceso (7), que es posible, lo sugerimos para explicar la formación del grupo metanosulfonato, que nosotros indudablemente obtenemos en los productos finales, en forma de la sal metanosulfonato de trimetilsulfonio.

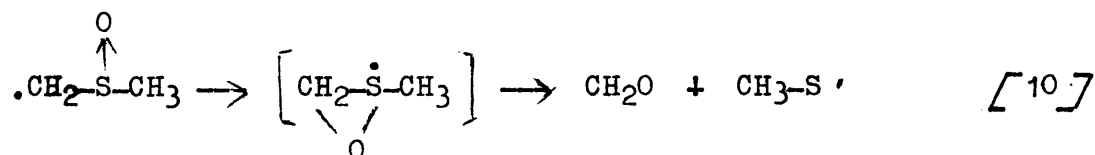
Otros procesos de propagación que probablemente ocurren en el líquido irradiado, a partir de las especies primarias enunciadas, son: La abstracción de hidrógeno del DMSO por parte de los dos únicos radicales muy activos de entre las especies primarias:



La abstracción de hidrógeno del dimetilsulfóxido, por parte de los otros radicales primarios formados con la radiólisis, no parece probable puesto que según un interesante estudio realizado por K. Gollnick y col. en 1973 (66) sobre fotólisis del DMSO puro

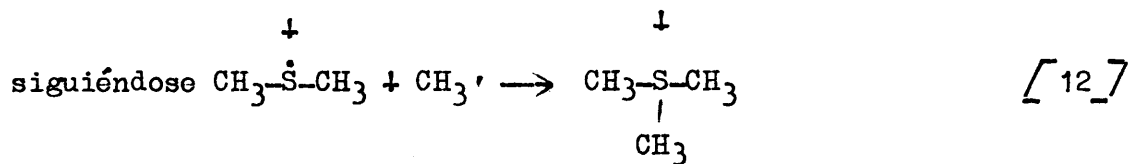
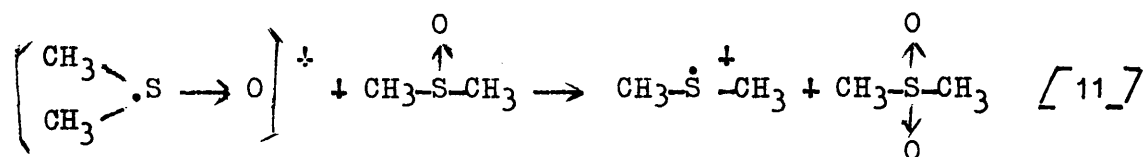
y en distintos disolventes, desde el punto de vista energético parece bastante difícil arrancar hidrógenos al dimetilsulfóxido, y en la citada investigación observan un decrecimiento de rendimiento de metano cuando la fotólisis de DMSO se realiza en DMSO puro, comparado con el rendimiento obtenido en cualquiera de los otros disolventes que emplean, hecho que achacan a esta causa. Además, supuesto que el radical $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{S}}\text{O}$ consiguiera arrancar hidrógeno al medio, se formaría el ácido metanosulfónico $\text{CH}_3\text{-SOH}$ que siendo extremadamente inestable y en presencia de DMSO, inmediatamente formaría el producto de oxidación ácido metanosulfínico $\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{H}$, que a su vez sería oxidado por el DMSO para formar el ácido metanosulfónico $\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$, que es muy estable, y que en mayor o menor proporción, habríamos identificado entre los productos de la radiólisis, cosa que no ha ocurrido.

Del radical dimisilo (III) se sabe bastante poco, sin embargo, al no observarse la presencia de $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$ entre los productos de la radiólisis; como tampoco fué observado por K. Gollnik y col. (66) en sus experiencias de fotólisis, se descarta la posibilidad de dimerización. Tanto estos investigadores como nosotros obtenemos formaldehído en apreciable proporción, por lo cual parece probable una evolución del radical dimisilo según:

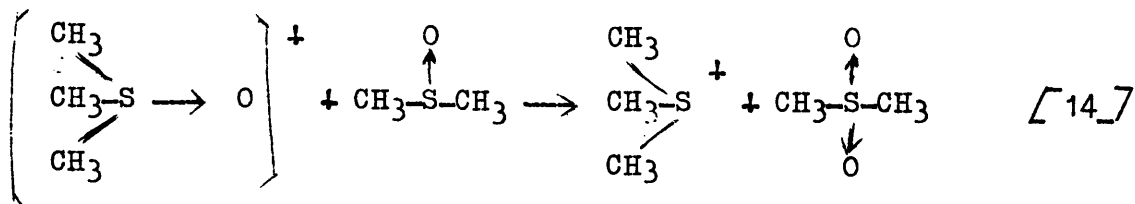
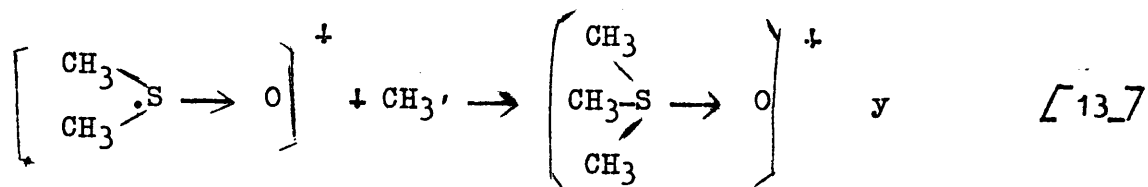


mecanismo que, por otra parte, apoyan C. Ganter y col. (17) para explicar la formación de determinadas cetonas que obtienen en la fotólisis de algunos beta-oxosulfóxidos. La evolución del intermedio VII dando metanotiol y radical formilo, se descarta, ya que no se obtiene entre los productos de la radiólisis nada de metanotiol, ni siquiera como trazas, que habrían podido detectarse con facilidad con el espectrómetro de masas.

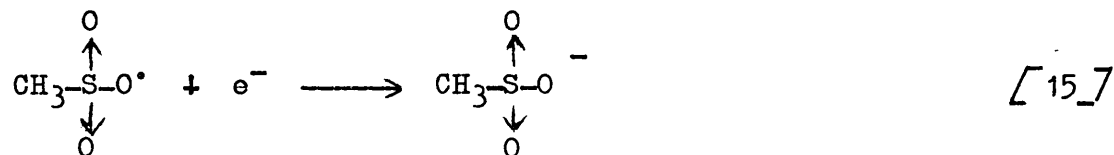
Suponemos gratuitamente que el ión positivo trimetilsulfonio, que indudablemente se forma en la radiólisis, puede venir por la vía del radical anión V del DMSO, que ha sido detectado como especie primaria en la gamma radiólisis de este producto, aunque caben otras vías de formación; sugerimos, pues, como posible, el siguiente proceso:



Aunqu nada impide suponer que este proceso podría ocurrir en el orden inverso:

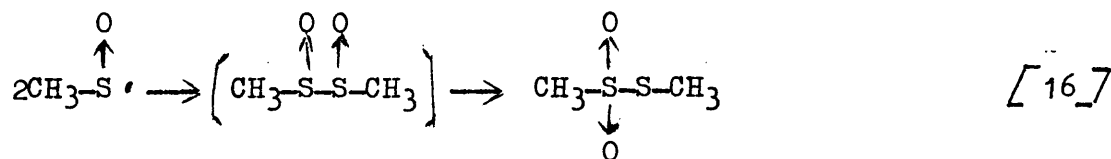


Análogamente, podríamos suponer que el radical metanosulfónico obtenido en la ecuación [7], capte con facilidad un e^- dando el respectivo anión:

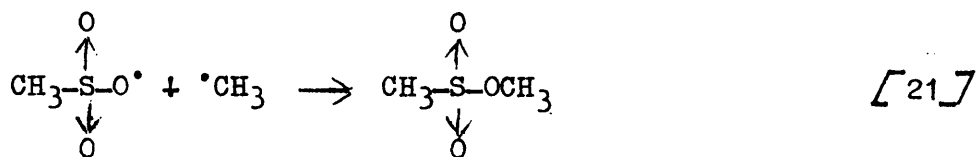
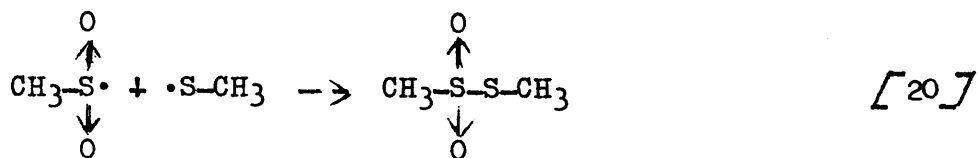
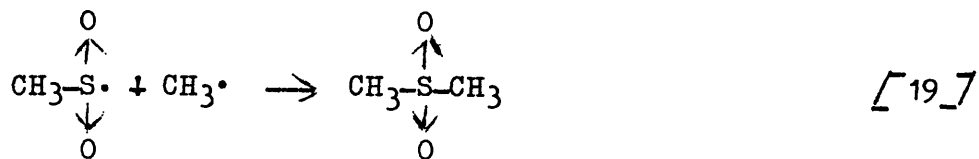
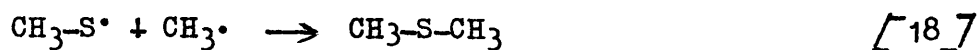


Terminación:

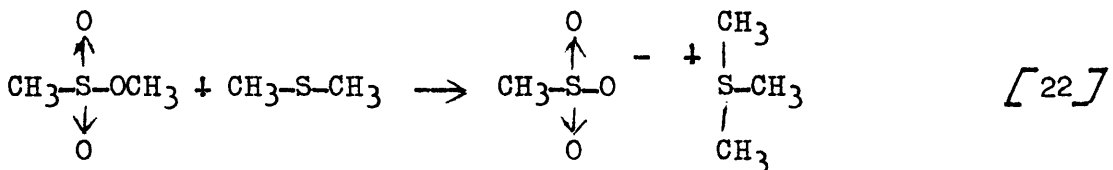
Las reacciones de terminación que parecen más probables, entre las especies activas presentes en el medio, a la vista de los productos finales obtenidos en la radiolisis, son:



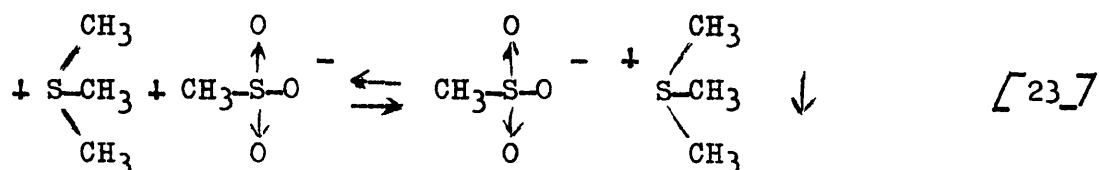
Es conocida la inestabilidad de los alfa-disulfóxidos, que no se han podido aislar como tales, sino que se obtiene siempre la forma del ester tiosulfónico.



Según la posible reacción [21] se formaría el éster metílico del ácido metanosulfónico, compuesto que no hemos detectado en nuestros análisis; sin embargo esto no tendría nada de extraño debido a que, al haber en el medio de reacción bastante cantidad de sulfuro de metilo formado en la radiólisis, y siendo el metanosulfonato de metilo un agente metilante fuerte, se formaría inmediatamente el metanosulfonato de trimetilsulfonio, con la misma rapidéz con que se forma el ioduro de trimetilsulfonio, al hacer reaccionar ioduro de metilo con sulfuro de metilo; el proceso sería:



Así pues, este compuesto, que precipita en forma de escamas en el medio de reacción, puede provenir por vía de las reacciones [5, 7, 21 y 22], o vía unión de los iones formados independientemente según las reacciones [15] y [11]-[12] ó [13]-[14].



Se da el hecho de que en un trabajo anterior (18) informan de la formación del metanosulfonato de trimetilsulfonio en la fotólisis del dimetilsulfóxido, sólo cuando ésta tiene lugar en presencia de iodo. Esto quizá apoya el primer camino expuesto para la formación de la sal, ya que el iodo, al ser atrapador de radicales libres, y en particular del radical metilo, no hace sino sintetizar un agente metilante fuerte, frente al sulfuro de metilo, que es producto también, de la fotólisis del dimetilsulfóxido.

Así mismo, caben las terminaciones entre los radicales alquílicos:



La reacción [24_] da cuenta de la presencia de etano entre los productos de reacción.

La presencia de trazas de propano es fácilmente explicable teniendo en cuenta que en el medio hay etano y gran cantidad de radicales $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, que fácilmente podrían reaccionar:



Las pequeñas cantidades de CO y CO₂ que aparecen como productos de la radiolisis podemos suponer que se forman por oxidación total o parcial del formaldehído, por parte del mismo dimetilsulfóxido o alguna especie oxidante de las que en el medio existen.

Las hipótesis enunciadas no están comprobadas, ni tampoco se supone que sean las únicas vías posibles de formación de los productos finales que hemos obtenido en la gamma radiolisis del dimetilsulfóxido, en ausencia de aire, con una fuente de ⁶⁰Co.

Hay pocos datos cuantitativos en la bibliografía respecto a los rendimientos de los productos obtenidos de la irradiación gamma del dimetilsulfóxido. Únicamente para los productos volátiles han calculado algunos autores los valores G de producción; así A.M. Koulkes-Pujo y col. (10), en 1969, en la irradiación gamma con fuente de ⁶⁰Co del DMSO, dan para el hidrógeno y metano los siguientes valores: $G(\text{H}_2) = 0,19 \pm 0,006$, y $G(\text{CH}_4) = 3,4 \pm 0,3$, que además son constantes con la dosis y con la intensidad de dosis de irradiación. T.K. Cooper y col. en 1971 (12), dan para el hidrógeno

y etano los siguientes valores: $G(\text{H}_2) = 0,20 \pm 0,01$ y $G(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,49 \pm 0,03$, y para el metano dan un valor inicial $G(\text{CH}_4) = 3,3 \pm 0,1$ que decae ligeramente con la dosis integral de irradiación. Estos autores dan estos datos de sus experiencias de irradiación gamma con ^{60}Co del dimetilsulfóxido.

Nosotros obtenemos para estos compuestos los valores: $G(\text{H}_2) = 0,18 \pm 0,02$, constante con la dosis; $G(\text{CH}_4) = 0,75 \pm 0,04$, constante con la dosis; y $G(\text{C}_2\text{H}_6)$ inicial = 0,46, que decae con la dosis integral de irradiación. Los valores G que hemos calculado para los demás compuestos radiolíticos, que se encuentran en la Tabla 51, no los podemos comparar a otros autores, pues no hay en la bibliografía datos sobre los mismos.

12. CONCLUSIONES

12. CONCLUSIONES

- 1^a.- La gamma-radiolisis (^{60}Co) del dimetilsulfóxido puro, en ausencia de aire, a temperatura ambiente, intensidades de dosis de 4,12 y 4,38 Mrads/h y dosis integrales comprendidas entre 90 y 850 Mrads, produce un precipitado blanco a partir de unos 300 Mrads, cuya cantidad se incrementa con la dosis integral. De las muestras irradiadas, por manipulación en una línea de vacío equipada con bomba Toepler, es posible extraer diversas fracciones gaseosas en márgenes de temperaturas inferiores a 0 °C. Tras la separación de la fase gaseosa y del precipitado, queda una fase líquida.

- 2^a.- Mediante el análisis por espectrometría de masas de las fracciones gaseosas, se han identificado los siguientes compuestos radiolíticos: hidrógeno, metano, etano, propano, monóxido y dióxido de carbono, sulfuro de metilo y trazas de algunos otros compuestos de azufre.

- 3^a.- De acuerdo con las curvas de concentración en función de la dosis integral, deducidas de los análisis cuantitativos por espectrometría de masas, se comprueba que las concentraciones de hidrógeno, metano, propano y sulfuro de metilo crecen en función lineal con la dosis. Asimismo, se comprueba que el rendimiento de etano, si bien creciente inicialmente, lue-

go decae con la dosis, y que los rendimientos de monóxido y dióxido de carbono crecen de modo exponencial con la dosis.

- 4ª.- La separación e identificación de los constituyentes de la fase líquida por cromatografía de gases, y el análisis cualitativo complementario de algunos picos del cromatograma mediante técnicas de espectrometría de masas y de espectrometría en el I.R., han permitido identificar los siguientes compuestos radiolíticos, además del dimetilsulfóxido no alterado: sulfuro de metilo, formaldehído, disulfuro de metilo, dimetilsulfona y metanotiosulfonato de metilo. No se ha podido identificar uno de los picos del cromatograma.
- 5ª.- De acuerdo con los análisis cuantitativos por cromatografía de gases, se ha comprobado que las concentraciones de sulfuro de metilo, disulfuro de metilo, dimetilsulfona y metanotiosulfonato de metilo crecen de un modo lineal con la dosis integral. Mediante una estimación cuantitativa del producto no identificado, también se ha observado que su concentración crece linealmente en función de la dosis.
- 6ª.- El análisis del dimetilsulfóxido no alterado, aplicando un método potenciométrico, ha demostrado que la radiólisis de dicho compuesto es función lineal de la dosis integral.

- 7^a.- No se han obtenido resultados reproducibles en el análisis cuantitativo de formaldehído por cromatografía de gases, ni directamente, ni en forma de su 2,4-dinitrofenilhidrazona previamente aislada de la fase líquida. Se ha comprobado que las fuentes de error se deben a polimerizaciones, tanto del formaldehído como de su 2,4-dinitrofenilhidrazona.
- 8^a.- Se ha demostrado que el precipitado en la radiólisis del dimetilsulfóxido está formado por un sólo compuesto, el cual, mediante análisis elemental, determinación del peso molecular, estudio del espectro I.R. y posterior síntesis, ha sido identificado como el metanosulfonato de trimetilsulfonio. Este compuesto no se encontraba registrado en la bibliografía en el momento de su identificación. Su determinación cuantitativa, por un simple método gravimétrico, ha permitido deducir que su formación es función lineal de la dosis integral.
- 9^a.- Se han determinado los rendimientos radiolíticos (G = moléculas de compuesto por 100 eV) de los compuestos que pudieron ser analizados cuantitativamente. Son constantes frente a la dosis integral de radiación los siguientes: $G(-DMSO)= 6,7 \pm 0,2$; $G(Me_2S)= 3,4 \pm 0,3$; $G(CH_4)= 0,75 \pm 0,04$; $G(Me_2S_2)= 0,33 \pm 0,03$; $G(MeSO_3SMe_3)= 0,26 \pm 0,01$; $G(MeSSO_2Me)= 0,25 \pm 0,02$; $G(MeSO_2Me)= 0,21 \pm 0,02$; $G(H_2)= 0,18 \pm 0,02$; $G(C_3H_8)= 0,0092 \pm 0,0007$. En los casos de variación con la dosis,

se han determinado los rendimientos radiolíticos iniciales (Go), a saber: $Go(C_2H_6) = 0,46$; $Go(CO) = 0,052$; $Go(CO_2) = 0,03$.

10a.- Partiendo de las especies primarias, radicales y iones, identificados por algunos autores en investigaciones recientes sobre irradiación pulsada del dimetilsulfóxido, se han elaborado una serie de mecanismos que podrían explicar la formación de los compuestos finales identificados en este trabajo.

13. BIBLIOGRAFIA

13. BIBLIOGRAFIA

1. H.H. Samant, W.O. Ranky, D.C. Nelson; "Organic Sulfur Compounds", v. 1, p. 154-182, Edt. N. Kharasch. Pergamon Press. 1961.
2. A.J. Parker; Intern. Science and Technology, 44, 28-33, Ag. 1965.
3. "Quart. Reports on Sulfur Chemistry", 1, 1, 1966.
4. Ibid, 3, 2, 1968.
5. R.P. Sp., P.E. Vish; Biochem. Pharmacol, 15, (3), 399-400, 1966.
6. W. Lohmann; Progr. Biochem. Pharmacol, 1, 118-36, 1965.
7. D.G. Barnard-Smith, J.F. Ford; Chem. Commun. 1965 (7) 120-1.
8. V.J. Traynelis, W.L. Hergenrother; J. Org. Chem., 29, 221-2, 1964.
9. G.O. Schenck, C.H. Krauch; Ber. 96, 517-19, 1963.
10. A.M. Koulkes-Pujo, M. Berthou; J. Chem. Phys. Physicochim. Biol., 1969, 66 (6), 1178-9.
11. A.M. Koulkes-Pujo, L. Gilles, B. Lesigne; J. Chem. Soc. D 1971 (14), 749-50.

12. T.K. Cooper, D.C. Walker; *Can. J. Chem.* 1971, 49 (13), 2248-53.
13. J.C. Machado, C. Ronneau, J. Cara, D.J. Apers; *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1971, 8 (1), 33-5.
14. J.C. Machado, R. Debuyst, F. Dejehet, D. Apers; *Radiochem. Radioanal. Lett.* 9 (5-6), 363-72, 1972.
15. K. Gollnick, H.U. Sraoke; *Tetrahedron Lett.* 1971, (1), 203-6.
16. J.C. Blais, H. Cottin, B. Gitton; *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* 1971, 68 (5), 737-42.
17. C. Ganter, J.F. Moser; *Helv. Chim. Acta* 1971, 54 (7), 2228-51.
18. F. Block; *Quart. Rev., Sulfur Chem.*, 4, 237, 1969.
19. W. Burge (Houben-Weyl); "Methoden der Organischen Chemie", V. I (2), 769-868. Georg. Thiemeverlag, Stuttgart (4th ed.) 1955.
20. J.M.G. Cowie, P.M. Toporowski; *Can. J. Chem.*, 39, 1961, 2240.
21. E.D.M. Eades, D.H. Ball, L. Long Jr.; *Journal Org. Chem.*, 31, 1159, April 1966.
22. W.D. Horrocks Jr., F.A. Cotton; *Spectrochim. Acta*, 17, 134-47, 1961.

23. R.L. Mee Ker, F.E. Critchfield, E.T. Bishop; *Analyt. Chem.*, 34, 1510-11, 1962.
24. R. Barrera, F. de la Cruz, L. Gascó; "Effect of irradiation on the volatile components of fruit juices. Progress Report for the period 31 October 1967-30 September 1968".- Seibersdorf Project, Report SPR-26, Viena 1969.
25. F.H. Attix; "Radiation Dosimetry", V. II., p. 186 y 203. N.Y. Acad. Press. 1968.
26. ASTM Designation: D 1671-59 T, "Absorbed gamma radiation dose in the Fricke Dosimeter".
27. J. Weiss; *Nucleonics*, 10, 7, July 1952, 28-31.
28. E.J. Hart, Walsh; *Rad. Res.*, 1, (4), 1954.
29. N.W. Holm, R.D. Jarrett; "An evaluation of dosimetry procedures applicable for use in food irradiation". Radiation Preservation of Foods National Academy of Sciences National Research Council. Publication 1273.
30. G. Charlot; "Les Méthodes de la Chimie Analytique. Analyse Quantitative Minérale", 732-33. Edt. Masson et Cie., 4^a edic. Paris, 1961.
31. J.W.T. Spinks, R.J. Woods; "An introduction to Radiation Chemistry", p. 7, edit. John Wiley and Sons. Inc. 1964.

32. R. Barrera, J. Manero; Informe de la Junta de Energía Nuclear JEN 123, DQ/I-137.
33. Colección de espectros de la American Petroleum Institute Research Project 44, nº 84AE, 424AE, 909AE, 97AE, 454AE, 78AE, 761AE, 24AE, 300AE, 72AE, 92AE, 174AE, 473AE, 474AE, 23AE.
34. Colección de espectros ASTM, nº 1653 y 1618.
35. P.D. Crout; Am. Inst. Elec. Engrs. Trans., 60, 1235, 1941.
36. F.W. Melpolder, R.A. Brown; "Treatise on Analytical Chemistry". Edited by I.M. Kolthoff y Ph. J. Elving. P. I, 40, p. 2006.
37. E. Abderhalden; "Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden". Abt. III, Physikalisch-chemische Methoden, Teil A 1 (Nr 99). Verlag Urban und Schwarzenberg. Berlin-Wien 1928.
38. R.S. Boraman, D.D. Campbell; Anal. Chim. Acta 1962, 26, 495.
39. J.A. Creighton, J.H.S. Green, D.S. Harrison, S.M. Waller; Spectroch. Acta, 23A, 2973, 1967.
40. C.N.R. Rao; "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy". p. 130. Acad. Press. N.Y.
41. R.J. Cap Well y col.; Spectroch. Acta 24A, 8, 955, 1968.

42. S. Coffey; "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds". v. 1^B. Elsevier Publ. Amsterdam.
43. T.J. Wallace, J.J. Mahon; Nature 201 (4921), 817-18, 1964.
44. L. Gascó; Tesis Doctoral. Universidad de Madrid. Diciembre 1964.
45. R.A. Stuart; Journal Gas Chrom. Octob. 1966, 388-9.
46. W.R. Fearheller y col.; Spectrochim. Acta, 20, 1099, 1964.
47. S.S. Block y col.; Applied Spectroscopy, 20, 73, 1966.
48. D.W. Goheen, C.F. Bennett; J. Org. Chem., 26, 1331, 1961.
49. Ber., 41, 4294.
50. R. Barrera, L. Gascó, F. de la Cruz; Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quím. LXIII (B), 535, 1967.
51. E.J. Levy, W.A. Stahl; Anal. Chem., 33, nº 6, May 1961, 707-22.
52. V.R. Roa, Satyanarayana; Curr. Sci. 1969, 38 (16), 385-6.
53. L.H. Kull y M. Friedman; J. Chromatog., 26, (1), 336-8, 1967.
54. H. Hogereen y F. Montanar; Gazz. Chim. Ital., 94 (1-2), 176-80, 1964.

55. C.A. Streuli; *Anal. Chem.*, 30, 997-1000, 1958.
56. D.C. Wimer; *Anal. Chem.*, 30, 2060-1, 1958.
57. V.J. Traynelis, W.L. Hergenrother; *J. Org. Chem.*, 29 (1), 221-2, 1964.
58. S. Oal, M. Kise; *Tetrahedron Lett.*, 1967 (15), 1409-13.
59. L. Levi, L.G. Chatten, M. Pernarowski; *J. Amer. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, 1955, 44, 61.
60. R. Barrera, L. Gascó, F. de la Cruz; *Anal. Real Soc. Esp. Fís. Quím.*, B, 64, 517, Mayo 1968.
61. J.W.T. Spinks, R.J. Woods; "An introduction to Radiation Chemistry", p. 170. John Wiley and Sons., Inc. (1964).
62. R. Bensasson, E.J. Land; *Chem. Phys. Lett.*, 1972, 15(2), 195-8.
63. T.K. Cooper, D.C. Walker, H.A. Gillis, N.V. Klassen; *Can. Jour. Chem.*, 51, 13 Jul. 1973, 2195.
64. D.C. Walker, N.V. Klassen, H.A. Gillis; *Chem. Phys. Lett.*, 1971, 10 (5), 636-8.
65. A Christmann; *Comunicación privada*, 1968.
66. K. Gollnik, H.U. Stracke; *Pure Appl. Chem.*, 1973, 33 (2-3), 217-45.

INDICE

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMIENTO	
1. INTRODUCCION	1
2. PURIFICACION DEL DIMETILSULFOXIDO	10
2.1 Parte experimental	13
2.2 Resultados	16
3. IRRADIACION DE LAS MUESTRAS	18
3.1 Métodos experimentales	21
3.1.1 Medidas de intensidades de dosis	24
3.1.2 Curva de calibrado $[Fe^{+++}]$ - Densidad óptica	26
3.2 Resultados de las determinaciones dosimétricas	27
3.3 Irradiaciones del DMSO	29
3.4 Almacenaje de las muestras	31

	<u>Pág.</u>
4. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS RADIOLITICOS MAS VOLATILES POR ESPECTROMETRIA DE MASAS	35
4.1 Parte experimental	38
4.1.1 Apertura de las cápsulas irradiadas y extracción de las Fracciones 1ª, 2ª y 3ª	38
4.1.2 Realización de los espectros de masas	41
4.2 Gases recogidos en las distintas cápsulas irradiadas	44
4.3 Interpretación de los espectros de masas	47
4.4 Sistematización del cálculo de los espectros	95
4.5 Resultados	100
5. ANALISIS DE LA FRACCION RADIOLITICA SOLIDA	104
5.1 Método experimental de análisis del sólido radiolítico	107
5.2 Espectro IR del sólido radiolítico	109
5.3 Métodos utilizados en la síntesis del metanosulfonato de trimetilsulfonio y del metanosulfonato del trimetilsulfoxonio	111

5.4	Determinación cuantitativa del metanosulfonato de trimetilsulfonio en las cápsulas irradiadas	112
5.5	Resultados	114
6.	ANALISIS DE LA FRACCION LIQUIDA POR CROMATOGRAFIA DE GASES	118
6.1	Cálculo de la fracción líquida global	120
6.2	Método utilizado en el análisis cualitativo del líquido radiolítico por cromatografía de gases	121
6.2.1	Aparato y selección de columnas	126
6.2.2	Recogida e identificación de algunos picos radiolíticos	134
6.3	Método cromatográfico utilizado en la determinación cuantitativa de algunos componentes del líquido radiolítico en las cápsulas irradiadas	146
6.3.1	Aparato, columnas y condiciones de operación	148
6.3.2	Descubrimiento del pico 7 de naturaleza desconocida. Espectro de masas del mismo	150
6.3.3	Realización de los cromatogramas. Descripción del método	158
6.4	Resultados	172

	<u>Pág.</u>
7. DETERMINACION POTENCIOMETRICA DEL DMSO EN EL LIQUIDO RADIOLITICO	176
7.1 Trabajos experimentales	179
7.1.1 Aparato y reactivos. Método. Cálculos	179
7.1.2 Discusión del método	181
7.2 Resultados	184
8. COMPUESTOS CARBONILICOS EN EL LIQUIDO RADIOLITICO	186
8.1 Métodos experimentales	188
8.1.1 Análisis cromatográfico del extracto de hidrazonas	190
8.1.2 Cálculos	192
8.2 Resultados	195
8.3 Búsqueda de otros compuestos carbonílicos ...	198
9. BALANCE TOTAL	200
10. RESULTADOS GLOBALES. VALORES G.	203
10.1 Dimetilsulfóxido	204

	<u>Pág.</u>
10.2 Productos radiolíticos	206
10.3 Valores G	213
11. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	215
12. CONCLUSIONES	227
13. BIBLIOGRAFIA	232