

# CROMATOGRAFÍA DE GASES/ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA DE VACÍO

## DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE AGUA A NIVEL TRAZAS Y GRANEL EN DISOLVENTES ORGÁNICOS

[Lindsey Shear-Laude](#), VUV Analytics, Cedar Park, Texas, USA.

La determinación del contenido de agua es una medida requerida en muchos sectores de la industria química incluyendo farmacéutica, química especial, petroquímica, semiconductores, alimentos/bebidas y vigilancia del medio ambiente. Actualmente es una de las mediciones de rutina más comunes e importantes realizadas en la industria química. El desarrollo de métodos analíticos precisos, versátiles y eficientes para la determinación cuantitativa del agua en una variedad de matrices es un problema analítico relevante y desafiante. El agua es intrínsecamente difícil de medir debido a su presencia omnipresente. En la literatura se han descrito diferentes enfoques para la determinación del agua, como las técnicas gravimétricas, valoración de Karl Fischer (KFT), cromatografía de gases (GC), espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR), detección solvatocrómica, espectroscopía de resonancia magnética nuclear de flúor (FNMR) y espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS) (1-3).

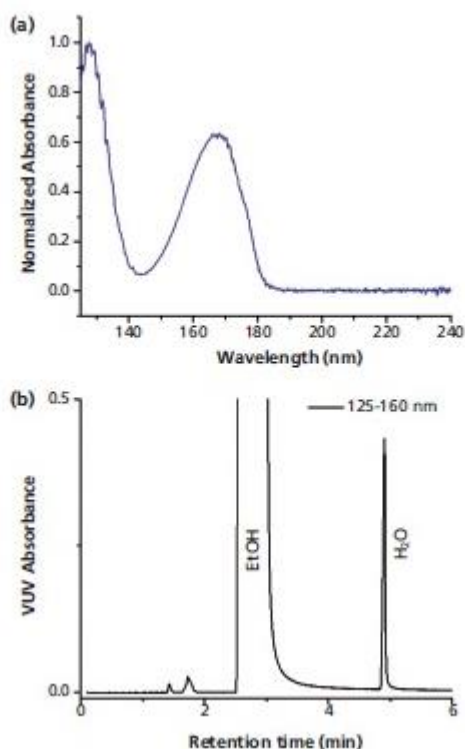
Actualmente, la valoración o Titulación de Karl Fischer (KFT), reportada por primera vez en 1935, es la técnica analítica más utilizada para la determinación cuantitativa del agua; Sin embargo, tiene muchas limitaciones. La técnica de KFT se basa en una serie de reacciones químicas que requieren volúmenes relativamente grandes de reactivos peligrosos y de muestras. Estos reactivos pueden estar sujetos a reacciones secundarias y presentar problemas de estabilidad a largo plazo debido a la reactividad química y porque son de naturaleza higroscópica. Aunque existen muchas variaciones diferentes en los métodos KFT básicos (por ejemplo, KFT coulométrico) que se han desarrollado para minimizar estos problemas, todavía quedan preguntas sobre la degradación de los reactivos en el tiempo y el agua residual presente en los reactivos KFT. El hecho es que, aunque la KFT es la técnica más utilizada para la determinación del agua, las reacciones secundarias de interferencia, la inestabilidad del reactivo, la insolubilidad de la muestra, los problemas de pH y la complejidad del análisis han impedido que la KFT se convierta en un método universal

para este propósito. La KFT coulométrica también es propensa a deriva electroquímica y ambiental durante la medición, que a menudo conduce a una exactitud y precisión pobres a menos que se cumplan los protocolos de normalización adecuados. Esto puede conducir a un consumo significativo de tiempo y reactivos caros. Debido a todos estos retos, la utilidad analítica de la Titulación de Karl Fischer también sufre para concentraciones de analito inferiores a 1000 ppm de H<sub>2</sub>O, con mayores dificultades en concentraciones de analito inferiores a 100 ppm de H<sub>2</sub>O.

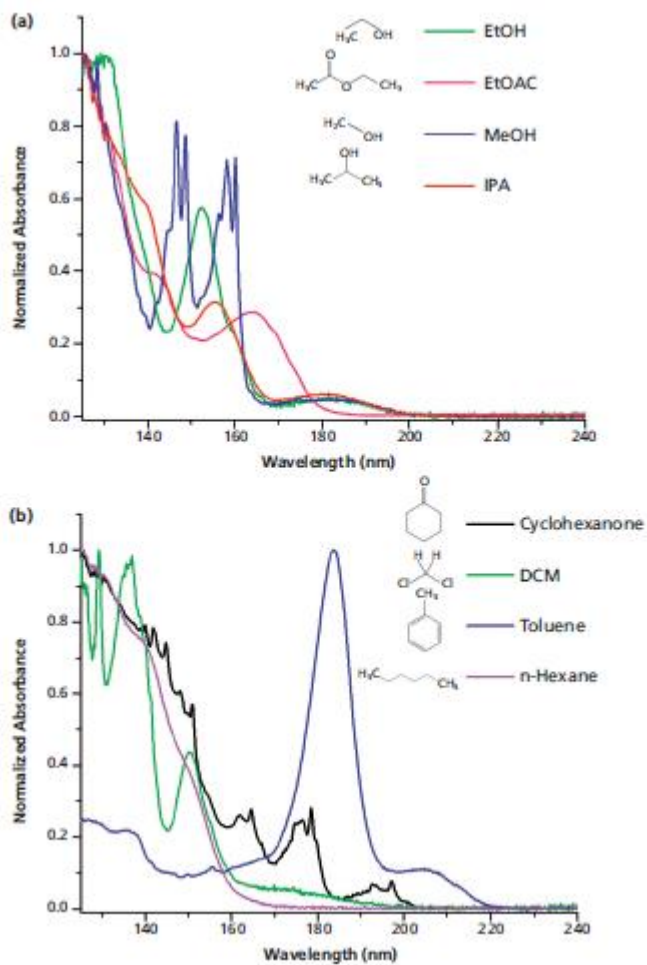
La cromatografía de gases-espectroscopía ultravioleta de vacío (GC-VUV) ofrece una poderosa pero sencilla alternativa para la determinación de agua en disolventes orgánicos, permitiendo también la identificación espectral única de otros componentes químicos en la muestra mediante la medición de los espectros de absorbancia de VUV característicos. El detector VUV proporciona una medición rápida de los espectros de absorbancia de 125-240nm, donde casi todas las especies químicas absorben, convirtiéndolo en una plataforma de detección casi universal para GC. GC-VUV ha demostrado ser una potente solución para añadir a las actuales herramientas analíticas en la medición de hidrocarburos, gases inertes, hidrocarburos aromáticos policíclicos, ácidos grasos, plaguicidas multiclase, fármacos, estrógenos, ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES), contaminantes orgánicos volátiles (VOCs) y otros compuestos volátiles (4-9).

El detector VUV es también sensible y selectivo para el agua y alcanza límites de detección inferiores a los obtenidos con las técnicas convencionales de KFT operadas en condiciones ambientales de laboratorio. Antes de la aparición de esta tecnología, el análisis de agua usando cromatografía de gases había sido posible utilizando GC-TCD (detección de conductividad térmica). Sin embargo, este enfoque no proporciona información química característica. GC-VUV ofrece un enfoque robusto, sensible y selectivo para la determinación cuantitativa del agua con las ventajas de la cromatografía analítica moderna. El espectro de absorbancia de VUV para el agua se muestra en la Figura 1 (a) y da lugar a una transición vibrónica prominente centrada en 167nm. El colector vibracional de la transición electrónica a 128nm también es claramente visible en el espectro. Esta medición espectroscópica definitiva de la estructura electrónica del agua en la fase gaseosa permite una identificación exacta e informativa del agua mediante la comparación de la librería espectral VUV.

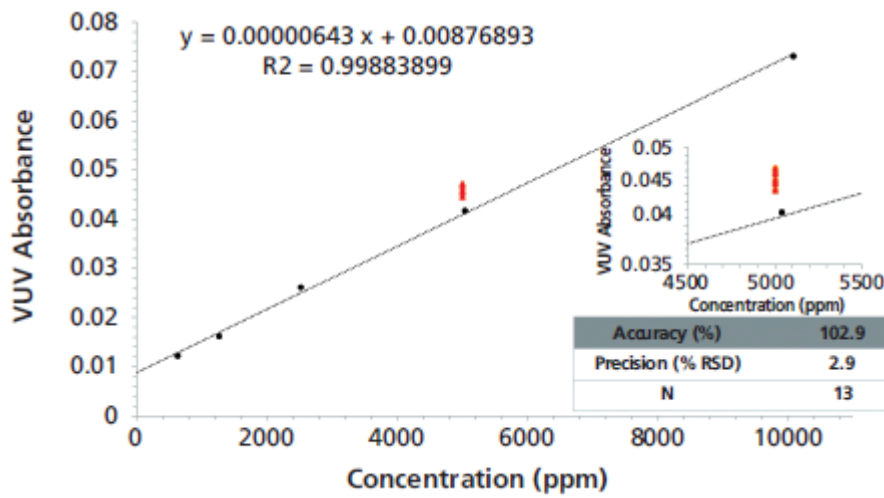
El desafío generalizado para la medición del agua en los sistemas GC históricamente ha sido la falta de columnas adecuadas para el análisis cromatográfico del agua. Con la aparición reciente de columnas cromatográficas de fase estacionaria líquida, el análisis de agua por GC se ha convertido en una solución analítica prometedora. El objetivo de este estudio es demostrar las capacidades del método GC-VUV de flujo capilar iónico basado en cromatografía de gases para el análisis cuantitativo de agua en una gran variedad de disolventes y demostrar las figuras analíticas de mérito para esta técnica.



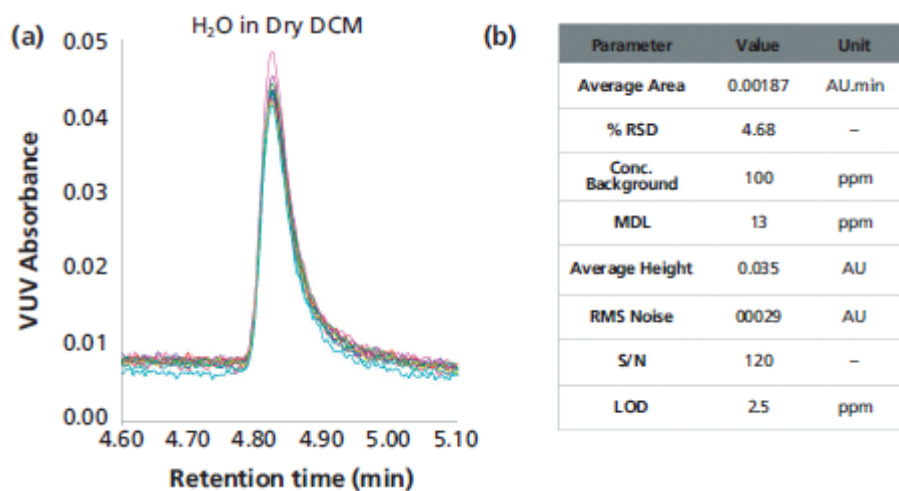
**Figura 1:** (a) El espectro de absorbancia del agua en el rango de longitudes de onda de 125-240nm está dominado por la excitación del orbital molecular más alto ocupado (HOMO), que está localizado alrededor del par de oxígeno solitario. Esto da lugar a una transición vibrónica prominente centrada en 167nm. El colector vibracional de la transición electrónica a 128nm es claramente visible en el espectro. Esta medida espectroscópica definitiva de la estructura electrónica permite una identificación exacta e informativa de las moléculas. (b) Separación cromatográfica de H<sub>2</sub>O y etanol (EtOH) en columna de fase estacionaria líquida. El cromatograma de absorbancia VUV mostrado aquí es la respuesta de absorbancia promediada en el intervalo de longitudes de onda entre 125-160nm ya que da la mayor S/N.



**Figura 2:** (a y b) espectros de absorción VUV para los disolventes analizados en este estudio. Cada espectro es único por ser característico de la estructura electrónica de la molécula.



**Figura 3:** Se construyó curva de calibración externa en metanol seco para el cual el nivel de agua base se había determinado previamente por el método de adición de patrón (MSA). El grupo de puntos rojos representa 13 mediciones repetidas (viales GC separados, preparados por separado y en alícuotas) de un patrón de 5000 ppm NIST trazable. Los resultados se agrupan muy ajustadamente con <3% RSD (excelente reproducibilidad). Los resultados tienen también un sesgo alto. Sin embargo, cuando el contenido de H<sub>2</sub>O residual determinado por MSA se resta de estos valores, la exactitud cae dentro del 3% del valor objetivo.



**Figura 4:** (a) 11 mediciones repetidas de agua en diclorometano seco (DCM) muestran la reproducibilidad y sensibilidad de la determinación de agua por GC-VUV. Se reportan LOD y MDL. (B) Los excelentes límites de detección muestran el potencial para la monitorización del agua a nivel ultratraza en ambientes controlados por humedad. Como es típica la determinación de agua en entornos ambientales, la limitación real es la relación de señal/fondo, que se muestra aquí como una señal de 13ppm diferenciable de un fondo de 100ppm determinada por el método de adición de patrón. MDL es la señal estadísticamente diferenciable de la señal de fondo. Esto se calcula utilizando un valor unilateral t de student en un intervalo de confianza del 99%. El LOD teórico en ausencia de la señal de fondo (entrada residual de agua) se determina usando la señal detectable mínima equivalente a tres veces el ruido RMS.

## EXPERIMENTAL

Se acopló a un cromatógrafo de gases Agilent 6890 un detector de absorbancia VUV (VUV Analytcs, Inc.) y se usó para medir las cantidades de agua presentes en varios disolventes orgánicos. La velocidad de recolección de datos del detector se ajustó a 4,5Hz. La línea de transferencia y las temperaturas de la celda de flujo del detector se ajustaron a 275°C y el gas de compensación (nitrógeno) se ajustó a 0,250psi. Se usó una columna Watercol 1900 (Supelco) de 30m × 0.25mm, 0.20µm (Supelco) y se operó en modo flujo constante (3ml/min) con gas portador helio. El perfil del horno GC se puso en marcha a 40°C (sin retención) y luego aumentó a 180°C a una velocidad de 10°C/min. El portal de inyección se puso en funcionamiento con una relación de split 5:1. La temperatura de entrada se ajustó a 250°C. Todas las inyecciones se realizaron utilizando un inyector automático Serie 7683 (Agilent Technologies).

Todos los disolventes utilizados en esta investigación se adquirieron a Sigma Aldrich y fueron de grado HPLC. Los tamices moleculares de 3Å y el patrón de agua hidratada en metanol 5.0 se adquirieron también a Sigma Aldrich.

Todo el material de vidrio utilizado durante este análisis se secó en horno a 250°C durante 24h y se almacenaron en un desecador antes de su uso. Todos los disolventes analizados se secaron almacenando más de 25% w/w de tamiz molecular 3Å en ambiente de desecación durante un mínimo de 24h. Todos los disolventes se transfirieron entonces a viales GC secados y se realizó el análisis GC-VUV. Se utilizó método de adiciones de patrón (MSA) para determinar el nivel residual de agua presente en múltiples disolventes orgánicos al secarse y para validar la precisión del método.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método mostró una excelente resolución cromatográfica y forma de pico para el agua, así como la determinación característica a partir del espectro de absorción VUV medido. Un ejemplo de cromatograma que muestra agua en etanol (EtOH) puede verse en la Figura 1 (b).

El espectro de absorción VUV del agua también se muestra en la Figura 1 (a). El método es simple, rápido y eficiente y no requiere el uso de reactivos químicos.

En este estudio se analizaron varios disolventes orgánicos que incluían etanol, metanol, alcohol isopropílico, acetonitrilo, acetato de etilo, ciclohexanona, diclorometano, tolueno y n-hexano.

Los espectros de absorbancia de VUV medidos para cada uno de estos disolventes se muestran en la Figura 2. El método produjo una separación de agua robusta para cada disolvente analizado en este estudio.

GC-VUV exhibe un rango lineal dinámico para el agua entre 10ppm y 10.000ppm (Figura 3). La respuesta lineal para las curvas de adición del patrón para el agua en disolventes secos permite la determinación exacta del contenido de agua residual.

Una vez que se ha determinado con precisión el nivel base del agua, este nivel puede restarse de valores desconocidos determinados con calibraciones posteriores.

El agua residual es el resultado de la humedad presente en las condiciones ambientales de laboratorio, los tipos de superficies en contacto con el disolvente y la polaridad relativa del disolvente, así como el grado de eliminación de agua a través de tamices moleculares. La exactitud y la precisión se determinaron para 13 mediciones repetidas de patrón Hydranal-Water en Metanol 5.0 (patrón de 5000 ppm NIST trazable).

La exactitud y la precisión fueron ambas inferiores al 3.0%, lo que indica un alto nivel de calidad metrológica para la medición GC-VUV de la humedad en metanol. Se han obtenido resultados similares para el agua en una variedad de disolventes orgánicos (10).

Se determinaron los límites de reproducibilidad y detección para este método usando diclorometano seco (DCM) como se muestra en la Figura 4. Las mediciones repetidas del contenido de agua residual mostraron una buena precisión y bajos límites de detección. Este análisis ofrece excelentes resultados en comparación con los métodos convencionales que se han discutido. Una ventaja clave del uso de GC-VUV para determinar el agua es que los cambios relativamente pequeños en el contenido de agua (<20ppm) son fácilmente medibles por encima de las concentraciones residuales debido a la reproducibilidad de las mediciones y la baja señal-ruido.

## CONCLUSIONES

Los resultados iniciales de este estudio piloto muestran que la cromatografía de gases acoplada con la espectroscopia de absorción ultravioleta de vacío es una poderosa herramienta para la cuantificación de trazas de agua en disolventes orgánicos. Estos estudios preliminares muestran que las columnas GC de fase estática líquida iónica son adecuadas para separaciones rápidas y robustas de trazas de agua de numerosos disolventes orgánicos. La detección VUV es sensible, exacta y precisa, y puede utilizarse para determinar el contenido de agua en muestras a niveles inferiores a 100ppm en condiciones ambientales.

Las aplicaciones futuras de esta tecnología en petroquímica, farmacéutica y aseguramiento de la calidad se muestran viables utilizando un método validado basado en la técnica demostrada aquí.

Puede acceder al artículo original y sus referencias accediendo a este enlace: <http://hubs.ly/H06972y0>



**PARA MÁS INFORMACIÓN, POR FAVOR CONTACTE CON NOSTROS**

**GALLPE-AC SOLUCIONES Y SERVICIOS PROFESIONALES, S.L**

**Teléfono: +34 91 849 90 18**

**e mail: [info@gallpe.com](mailto:info@gallpe.com)**

**Soporte: <https://soportegallpe.zendesk.com>**

**web: [www.gallpe.com](http://www.gallpe.com)**

**Redes Sociales**

