



Ahorro de tiempo reduciendo las calibraciones para la cuantificación de VOCs en Pinturas y Recubrimientos utilizando el Sistema Polyarc®

Nota de Aplicación

Autores

Nemi Jain and Evelyn Rouge
Sherwin-Williams Co.
4440 Warrensville Center Rd.
Warrensville Hts., OH 44128
ncjain@sherwin.com

Charlie Spanjers
Activated Research Company
7561 Corporate Way
Eden Prairie, MN 55344
charlie.spanjers@activatedresearch.com

Resumen

El análisis por GC/FID de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en productos de base disolvente, así como pinturas de base de agua y recubrimientos, requiere típicamente calibraciones para determinar las respuestas de cada analito individual antes de que se pueda obtener información cuantitativa. En esta nota de aplicación se muestra el análisis de un recubrimiento comercial con el Sistema Polyarc. Debido a que Polyarc convierte todas las moléculas orgánicas en metano antes de la detección en el FID, la calibración no es necesaria. En su lugar, el área de pico de un patrón interno se utiliza para cuantificar con precisión cada componente de la mezcla (17 analitos en este ejemplo).

Introducción

Muchos revestimientos contienen necesariamente altas concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), que determinan las características del recubrimiento y el tiempo de secado. Las pinturas para el hogar, por otra parte,

deben tener niveles muy bajos de VOCs para evitar la contaminación del aire interior. En ambos casos, sin embargo, la concentración de VOCs debe ser determinada con precisión antes de que un producto pueda ser vendido.

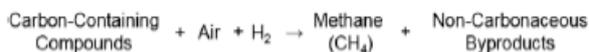
La técnica más utilizada para la identificación y cuantificación de VOCs es la cromatografía de gases (GC) con un detector de ionización de llama (FID).

El número de VOCs en una sola muestra puede variar de unos pocos a cientos de moléculas que contienen principalmente oxígeno. Esta complejidad hace que la obtención de datos cuantitativos suponga tiempo y esfuerzo, ya que la respuesta del FID debe ser calibrada primero para cada VOC individual. Esto se debe a que la respuesta del FID para cada VOC es variable, basado en el número de heteroátomos (O, N, etc.) y su estructura química.



Figura 1. Sistema Polyarc instalado en la posición del detector trasero junto a un FID en un GC Agilent 7890.

En esta nota de aplicación, se muestra cómo el Sistema Polyarc (Figura 1) puede utilizarse para ahorrar tiempo reduciendo calibraciones para el análisis GC/FID de VOCs. El Polyarc es un microrreactor catalítico o paso intermedio después de la columna y antes de la detección en el FID, en el que todos los compuestos orgánicos se convierten en metano a través de una reacción catalítica de dos etapas:



La respuesta por átomo de carbono en el FID se convierte en equivalente para todas las moléculas que contienen carbono porque el FID sólo ve metano. Por lo tanto, se puede utilizar un solo patrón interno (o un patrón externo) para cuantificar todos los componentes en la mezcla, sin necesidad de calibrar primero.

Esto significa que la información cuantitativa se puede obtener en una sola inyección (frente al tiempo necesario de análisis con patrones de calibración).

En esta nota de aplicación se describe el análisis cuantitativo de un revestimiento comercial con Polyarc. Se utilizó un único patrón interno (1-propanol) para cuantificar 17 analitos en una sola inyección sin necesidad de calibrar cada componente individual.

Experimental

Para el análisis se utilizó un GC Agilent 7890A equipado con una entrada split/splitless (Agilent G3454-64000), un FID optimizado capilarmente, un espectrómetro de masas (Agilent 5973) y un reactor Polyarc® (ARC PA-RRC-A02). Se utilizó Helio (99,999%, Praxair) para el portador y ajuste del FID. Se suministró aire (cero grados, Praxair) y H₂ (99,999%, Praxair) al módulo electrónico de control de flujo ARC (PA-MFC-A09) y al FID. El efluente de la columna GC se conectó a un splitter CFT de 3 vías Agilent (G3183-60500).

El MS se conectó al splitter a través de una columna de retención gap (Agilent, 160-2635-5, 0,61 m, 0,1 mm ID). El capilar de entrada al Polyarc® se conectó directamente al splitter. El splitter fue controlado por un EPC (con restrictor de fritas eliminado) ajustado a 4 psig.

Se prepararon muestras para el análisis por GC añadiendo una concentración conocida de 1-propanol puro como patrón interno (IS).

GC conditions

Front inlet	Split/splitless
Inlet temperature	250 °C
Inlet liner	Agilent 18740-80190
Carrier gas	He; 3 sccm constant flow
Septum purge flow	3 sccm
Oven	40 °C (hold 5 min) to 275°C at 15°C/min (hold 30min)
Column	DB-5 UI (30m × 0.25mm × 1µm film)
Syringe	10 µL
Injection volume	0.5µL

FID conditions

Temperature	300 °C
H ₂	1.5 sccm
Air	350 sccm
Makeup	20 sccm (He)

Polyarc® System conditions

Setpoint	293 (450 °C actual temp.)
H ₂	35 sccm
Air	2.5 sccm

Resultados y Discusión

Se analizó un recubrimiento comercial con el Sistema Polyarc utilizando la información experimental mostrada anteriormente. La muestra se examinó primero para asegurar que no estaba presente 1-propanol. A continuación, se añadieron 0,0956 g de 1-propanol puro a 0,9976 g de muestra y se inyectaron en el sistema (véase cromatograma en la Figura 2).

Cada uno de los picos en el cromatograma fueron identificados utilizando datos simultáneos recogidos desde un (MS) (véase la Tabla 1 para identificación). El área del pico de 1-propanol fue utilizada entonces para calibrar cada pico en el cromatograma. Por lo tanto, el Sistema Polyarc permitió la cuantificación de los 17 analitos primarios en esta muestra con una sola inyección, sin necesidad de calibrar cada componente individual.

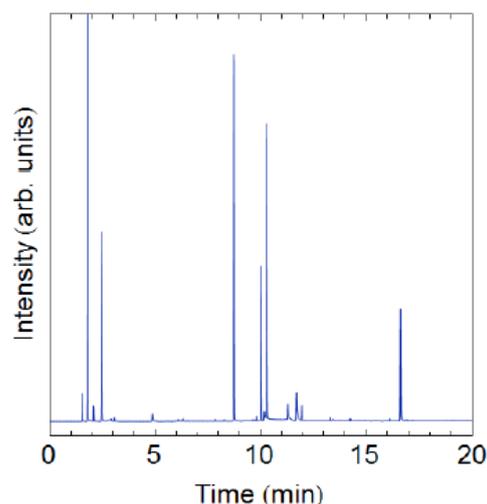


Figura 2. Cromatograma de un recubrimiento comercial utilizando el Sistema Polyarc.

Tabla 1. Análisis cuantitativo de un recubrimiento comercial utilizando el Sistema Polyarc.

Analyte	Mw (g/mol)	#C	Ret time (min)	Area	Polyarc Conc. (wt.%)	FID With Calibration (wt.%)	Theoretical Amount (wt.%)
Ethanol (wash solvent)	46	2	1.538	19399609	0.78		
Acetone	58	3	1.789	667510685	22.44	22.45	22.78
2-Methyl-2-Propanol	74	4	2.081	15571039	0.50	ND	
1-Propanol (IS)	60	3	2.47	275527557	N/A	N/A	
Acetic Acid	60	2	2.933	14986621	0.78	ND	0.92
2-Butanone	74	4	3.051	4693250	0.15	0.15	
1-Butanol	74	4	4.881	16838800	0.54	0.53	
Toluene	92	7	7.847	2949039	0.07	0.07	
3-Methylene-Heptane	112	8	8.27	2639491	0.06	NQ	
n-Butyl Acetate	116	6	8.754	542803684	18.25	18.93	21.29
p-Xylene	106	8	9.802	8549377	0.20	0.24	
Methyl n-Amyl Ketone	114	7	10.038	181595465	5.14	5.51	4.87
Styrene	104	8	10.177	9982979	0.23	NQ	
n-Butyl Propionate	130	7	10.299	349664679	11.29	11.54	10.76
2-ButylMethacrylate	142	8	11.295	40847080	1.26	NQ	
2-HydroxyEthyl Methacrylate	130	6	11.704	70244561	2.65	NQ	
2-Oxypanone	114	6	13.445	4337845	0.14	ND	
Isobornyl Methacrylate	222	14	16.656	141508531	3.90	NQ	

N/A No aplicable 1-propanol como patrón interno para las mediciones de Polyarc.

N/D No detectado.

N/Q No cuantificado.

Procedimiento de Análisis

El área por mol de carbono es equivalente para todos los analitos que contienen carbono porque cada molécula se convierte en metano completamente. Esta propiedad permite la determinación de la concentración de cualquier analito usando un solo patrón interno. Para los datos anteriores, se utilizó 1-propanol como patrón interno. Las concentraciones de todos los analitos se calcularon entonces usando la ecuación gobernante para el Polyarc:

$$C_A = C_S \left(\frac{Area_A}{Area_S} \right) \left(\frac{Mw_A}{Mw_S} \right) \left(\frac{\#C_S}{\#C_A} \right)^*$$

dónde:

CA = Concentración en masa del analito

CS = Concentración en masa del patrón

AreaA = Área de pico integrada del analito

AreaS = Área de pico integrada del patrón

MwA = Peso molecular del analito

MwS = Peso molecular del patrón

#CS = Número de átomos de carbono en el patrón

#CA = Número de átomos de carbono en el analito

* Para más información consulte "Cuantificación con Polyarc.pdf" en <https://www.activatedresearch.com/documents/>

Conclusiones

El Sistema Polyarc es una herramienta útil para el análisis de pinturas y revestimientos por la complejidad asociada con este tipo de muestras. Los métodos tradicionales para la cuantificación de analitos en una mezcla compleja requieren calibraciones de cada componente individual que consumen mucho tiempo. Con el sistema Polyarc, este proceso se simplifica en gran medida porque cada molécula da una respuesta uniforme (equimolar) en el FID. Se seguirá trabajando para explorar la extensa gama de pinturas y revestimientos a los que este método es aplicable.

Contacte con Nosotros

Para más información o para comprar un Sistema Polyarc®, por favor contáctenos en 612-787-2721 o contact@activatedresearch.com.

Por favor visite nuestro sitio web para obtener detalles y bibliografía técnica adicional, www.activatedresearch.com.

Activated Research Company no será responsable de los errores contenidos en este documento, ni de los daños accidentales o consecuentes de los relacionados con el suministro, rendimiento o uso de este material.

La información, descripciones y especificaciones de esta publicación están sujetas a cambios sin previo aviso.

© 2017 Activated Research Company, LLC

Printed in the USA

May 16, 2017

PA-APP-1717

INFORMACIÓN TRADUCIDA POR GALLPE-AC DISTRIBUIDOR ARC EN ESPAÑA

Tel: 918499018

E mail: info@gallpe.com

Web: www.gallpe.com