

Sergi Solsona Roca

Determinació de compostos orgànics volàtils en aigües de procés mitjançant GC-FID

Treball de fi de grau

Dirigit per Jacob Sendrós de la Fuente

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2017

Índex

1. Objectius.....	3
2. Abstract	3
3. Introducció	4
4. Part teòrica.....	5
4.1 Descripció del procés de producció de glicols	5
4.2 Química dels glicols	7
4.3 Propietats Físiques	7
4.4 Fonament de la cromatografia.....	7
4.4.1 Cromatografia de gasos.....	8
4.5 Detector d'ionització de flama	9
4.6 Calibratge univariant	10
4.6.1 Validació de les rectes de calibratge	10
4.7 Validació del mètode.....	11
4.7.1 Interval de linealitat	12
4.7.2 Límits de quantificació	12
4.7.3 Límits de detecció.....	12
4.7.4 Precisió	12
4.7.5 Percentatge de recuperació	13
5. Part experimental.....	14
5.1 Reactius emprats.....	14
5.2 Analits a determinar	14
5.3 Preparació de les solucions patró mixtes.....	15
5.4 Condicions cromatogràfiques	16
5.4.1 Optimització de la separació cromatogràfica	17
5.5 Calibratge	23
5.5.1 Validació de les rectes de calibratge	24
5.6 Validació del mètode.....	26
5.6.1 Determinació de l'interval de linealitat.....	27
5.6.2 Repetibilitat	28
5.6.3 Precisió intermèdia	28
5.6.4 Percentatges de recuperació	29
6. Resultats i discussió.....	30
7. Conclusions.....	38

8. Bibliografia	39
9. Annexes	40

1. Objectius

-Optimització i millora d'un mètode cromatogràfic per a la determinació de compostos orgànics volàtils contaminants en aigües de procés de la planta de glicols mitjançant cromatografia de gasos.

-Desenvolupament i validació d'un mètode cromatogràfic amb calibratge per patró extern i calibratge per patró intern.

-Comparació dels resultats obtinguts amb els dos calibratges.

-Aplicació del mètode desenvolupat a mostres reals d'aigües de procés de la planta de glicols amb addició i sense de patró intern.

2. Abstract

Nowadays, Repsol Chemistry Industrial Complex produces a wide assortment of oil products, among them monopropylene glycol, dipropylene glycol and tripropylene glycol. These compounds are produced in the reaction between processed water and propylene oxide. In order to control organic volatile compounds in water, some gas chromatography analysis are done. Moreover with GC analysis they can control the presence of contamination sources in a plant's equipment.

The goal of this project is the optimization of an existing gas chromatography method to determine volatile organic compounds in water samples from the glycols plant. Therefore, a new gas chromatography method has been developed without adding any standard intern in the pre-treatment sample.

A second goal of this project is to validate the new method and compare the quality parameters with and without adding a standard intern. Moreover F-02, F-14, H-07 and H-08 samples were analysed using the new method with and without adding standard intern.

The repeatability and intermediate precision results that were obtained show that it is not necessary to use a standard intern to determine volatile organic compounds in processed water samples by GC-FID.

The processed water samples analysis results using a standard intern have been compared to the results obtained without adding standard intern.

This project has been performed in Repsol Chemistry Industrial complex under the supervision of Jacob Sendrós de la Fuente, chief of intermedium compounds laboratory.

3. Introducció

El complex industrial de Tarragona transforma en diferents polímers les olefines que s'obtenen del refinat del petroli. Aquest complex consta de 510 hectàrees amb prop de 3000 professionals incloent plantilla d'empreses externes.

El complex està dividit en dues seccions: Repsol Química i Repsol Petroli.

A Repsol Petroli es duen a terme processos de destil·lació del cru, el cracking, el reforming i molts altres processos per tal d'obtenir gasos com el butà i el propà, combustibles per als automòbils i el querosè pels avions entre d'altres.

D'altra banda a Repsol Química es duen a terme tots aquells processos de transformació dels productes que provenen majoritàriament de Repsol Petroli.

En la planta d'SMOP es produeix òxid de propilè a partir de propilè i oxigen. També s'obté l'estirè a partir de l'etilbenzè el qual es produeix a partir del benzè i l'etilè.

L'estirè s'utilitza com a producte base en altres indústries per tal de confeccionar plàstics com l'ABS i SAN. D'altra banda, l'òxid de propilè s'utilitza en la planta de glicols i poliols ja que quan es fa reaccionar amb l'aigua s'obtenen altres productes finals d'interès com són el monopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, poliols flexibles i poliols polimèrics. Aquests productes són utilitzats en altres indústries com a base dels perfums, com a vehicle dels fàrmacs en el camp de la indústria farmacèutica i com agents espumants. A més a més, també s'utilitzen en el món de la indústria alimentària etc.

En el procés de producció dels glicols a partir d'aigua i d'òxid de propilè s'utilitza aigua desmineralitzada de procés com a reactiu de partida. L'aigua de procés conté compostos orgànics volàtils procedents dels condensats dels diferents condensadors de la planta que s'utilitzen en la etapa d'evaporació. Aquests compostos orgànics poden contaminar el producte final.

D'altra banda aquesta determinació d'alcohols i compostos orgànics volàtils també és útil per saber si hi ha alguna font de contaminació en el procés ja que també pot ser que hi hagi algun porus en les camises dels diferents equips de la planta i per tant els nivells de contaminants orgànics en l'aigua siguin elevats.

Cal tenir en compte també quins són els possibles contaminants de l'òxid de propilè ja que si aquest conté contaminants pot ésser que aquests estiguin presents en l'excés d'aigua que s'elimina en les seccions d'evaporació i de destil·lació i que es torna recircular.

Les mostres que s'analitzen per aquest mètode cromatogràfic són les F-02, F-14, H-07, H-08 i similars.

La corrent F-02 correspon al tanc on es disposa l'aigua de procés, F-14 és un tanc on s'emmagatzema l'aigua de procés que prové dels condensats del sistema de buit i H-07 i H-08 fan referència als dipòsits de condensats de planta.

4. Part teòrica

4.1 Descripció del procés de producció de glicols

La unitat U-4300 de la planta de glicols està dissenyada per produir glicols propilènics per reacció de l'òxid de propilè amb aigua desmineralitzada de procés.

Els glicols propilènics que es produeixen en aquesta unitat són el monopropilenglicol, el dipropilenglicol i el tripropilenglicol. Aquests es produeixen en diferents graus segons l'aplicació o les especificacions que demana el client.

En la unitat de glicols hi ha les seccions següents (Figura 1):

- Secció de reacció
- Secció d'evaporació
- Secció de destil·lació

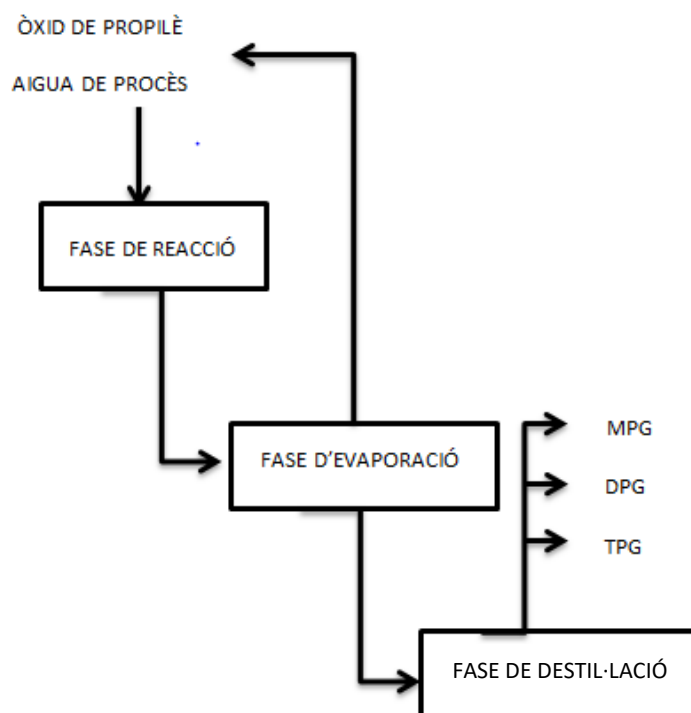


Figura 1 Diagrama del procés d'obtenció dels glicols

1) Secció de reacció

La reacció d'hidratació de l'òxid de propilè (OP) per produir glicols es duu a terme en fase líquida. Aquesta reacció és molt senzilla ja que l'OP reacciona amb l'aigua per formar monopropilenglicol (MPG) i posteriorment reacciona amb MPG en una sèrie de reaccions successives per donar lloc a dipropilenglicol (DPG), tripropilenglicol (TPG) i a altres glicols superiors (Figura 2).

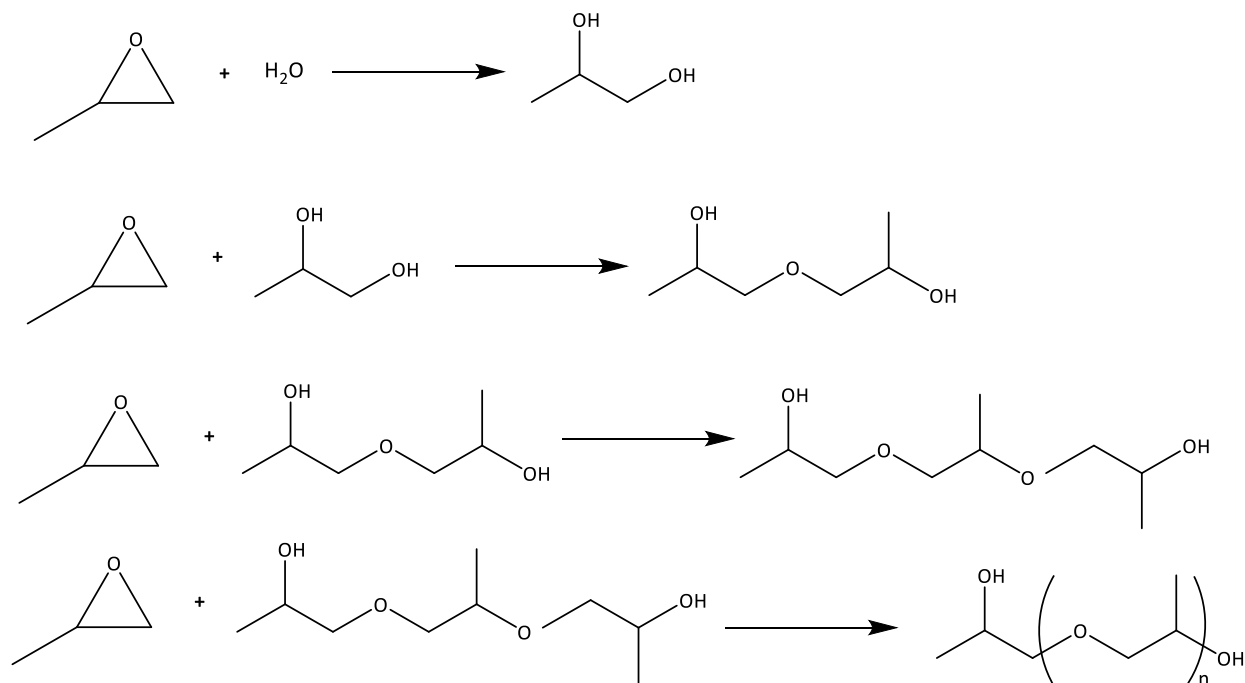


Figura 2 Reaccions implicades en la unitat de glicols

La principal variable que permet controlar la distribució de productes és la relació aigua/òxid de propilè/glicols. La producció de DPG i TPG pot incrementar-se significativament reduint l'excés d'aigua i/o augmentant la concentració de MPG en la alimentació de la reacció [2]

L'òxid de propilè que s'utilitza per a produir aquests glicols prové de la planta d'òxid de propilè que hi ha en el complex. Pel que fa a l'aigua que s'utilitza, aquesta prové d'un dipòsit d'aigua de procés on retornen tots els condensats del processos que tenen lloc en les seccions d'evaporació i destil·lació. Aquest tanc disposa d'un venteig atmosfèric i d'una entrada de nitrogen aconseguint així una atmosfera inerta i evitant els problemes de corrosió del tanc. A més a més disposa d'un sistema de tractament d'aigua en que es poden afegir certs additius i dur a terme un control del pH.

La reacció té lloc en un sistema de tres reactors adiabàtics de tipus flux pistó on es duu a terme un control de la temperatura del sistema ja que es tracta d'un conjunt de reaccions exotèrmiques. El producte que s'obté del primer reactor es refreda, es mescla amb la quantitat adequada d'òxid de propilè i s'envia al segon reactor.

L'efluent d'aquest segon reactor es refreda, es mescla amb òxid de propilè i s'envia al tercer reactor [1].

2) Secció d'evaporació

Els efluents del tercer reactor s'alimenten a un sistema d'evaporació de triple efecte¹. El que s'aconsegueix amb aquest sistema d'evaporació és l'eliminació de gran part de l'excés d'aigua que hi ha en el producte. En aquest sistema de triple efecte s'obtenen diferents condensats, la composició dels quals és aigua majoritàriament que es re circula cap al dipòsit H-07 i H-08. En el primer s'hi dipositen els condensats del primer efecte i en el segon els condensats del segon i tercer efecte.

3) Secció de destil·lació

Per tal d'eliminar totalment l'aigua dels glicols es separen el monopropilenglicol, dipropilenglicol i tripropilenglicol en successives columnes de destil·lació.

4.2 Química dels glicols

Els glicols són estables en les condicions normals d'emmagatzematge. Tot i així, poden oxidar-se en presència d'aire majoritàriament quan són escalfats. Aquests processos d'oxidació donen lloc a la formació de productes com els compostos carbonílics i els àcids.

Aquests processos d'oxidació són controlats amb l'addició de certs estabilitzants.

4.3 Propietats Físiques

Els glicols són líquids amb elevats punts d'ebullició, baixos punts de congelació, pressions de vapor relativament baixes i viscositats no excessivament elevades. Els glicols són compostos alifàtics que contenen dos grups hidroxils per molècula. Són inodors, incolors, excel·lents solvents per molts compostos i són totalment solubles en aigua.

A més a més, són higroscòpics de forma que capten i retenen la humitat de tal forma que són àmpliament utilitzats com agents humectants i de deshidratació.

També cal destacar-ne la seva baixa tendència a evaporar-se ja que aquesta explica el seu ús com a plastificants, agents anticongelants, dissolvents de vehicles, agents higroscòpics i ingredients dels líquids de frens pels automòbils.

4.4 Fonament de la cromatografia

La cromatografia és una tècnica física de separació en que es distribueixen els components d'una mescla en dues fases, la fase estacionària i la fase mòbil. Els analits

¹ Sistema de tres evaporadors en que els vapors que surten pel cap del primer evaporador s'utilitzen per escalfar el producte que hi ha en el segon evaporador i així successivament.

es desplacen a través de la fase mòbil i estan en contacte amb la fase estacionària. Per tant la separació és el resultat de la retenció dels compostos en la fase estacionària i de la conducció d'aquests per la fase mòbil.

La fase estacionària és la que reté els compostos per mitjà d'interaccions intermoleculars i la fase mòbil és el fluid que arrastra els analits a través de la columna cromatogràfica. Aquesta és el conducte o filament on hi ha l'adsorbent que reté els analits.

La informació s'obté a partir d'un cromatograma en que la senyal del detector és proporcional a la concentració d'analit. A partir de les àrees obtingudes en el cromatograma es pot dur a terme l'anàlisi quantitativ.

A cada analit li correspon un temps de retenció que és el temps que tarda l'analit des que entra dins la columna fins que surt pel detector. A partir del temps de retenció es duu a terme l'anàlisi qualitativ.

4.4.1 Cromatografia de gasos

La cromatografia de gasos s'utilitza per a la separació de substàncies volàtils i tèrmicament estables. Aquesta tècnica de separació proporciona una elevada resolució i sensibilitat.

La principal limitació d'aquesta tècnica és la seva aplicabilitat a la determinació de compostos volàtils o fàcilment volatilitzables.

En la cromatografia de gasos la separació és basa en les diferències dels punts d'ebullició dels compostos i la seva estructura. Aquesta determina les interaccions amb la fase estacionària.

La fase mòbil és un gas com el nitrogen, l'heli o l'hidrogen i la fase estacionària és un sòlid o un líquid immobilitzat sobre un sòlid inert a les parets de la columna. Aquest gas portador ha de ser compatible amb el detector i amb l'analit. L'heli és compatible amb la majoria de detectors, no és inflamable, és inert però no és econòmic.

En aquest treball la columna cromatogràfica que s'utilitza és una columna capil·lar en que la fase estacionària és el polietilenglicol líquid suportat sobre un sòlid. Aquesta fase estacionària és polar, la temperatura màxima que pot suportar és de 280°C i el temps de vida és menor que el de les columnes de polisiloxà.

L'espessor d'aquesta fase estacionària i les dimensions de la columna cromatogràfica també afecten a la separació cromatogràfica.

La temperatura del forn del cromatògraf modifica la separació cromatogràfica ja que com més alta és la temperatura del forn, més grans són els temps de retenció dels compostos, els pics són més amples i la resolució és més bona.

L'injector split/splitless en mode split treballa amb divisió de flux (Figura 3). La mostra líquida s'introdueix a la cambra de vaporització, es vaporitza i es mescla amb el gas portador. Una fracció d'aquesta mescla que ve definida per la relació de divisió (split ratio) passa a través de la columna però l'altra part de la mescla surt per la vàlvula d'split [5].

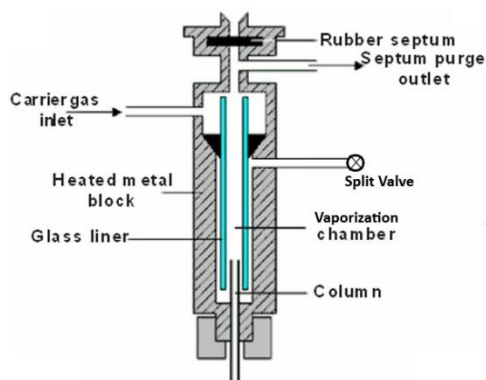


Figura 3 Esquema d'un injector split/splitless. Font: CSIC

És important treballar amb divisió de flux sempre que es disposi d'una columna capil·lar per evitar les sobrecàrregues.

El principal inconvenient de treballar en mode Split és que la quantitat de mostra que arriba al detector és molt petita fet que suposa que els límits de detecció augmentin bastant i la sensibilitat sigui menor.

4.5 Detector d'ionització de flama

Es tracta d'un detector universal, dona resposta a tots els compostos orgànics que contenen grups (-CH-), és un detector destructiu ja que els analits que passen a través del detector es cremen, presenta una elevada sensibilitat, poc soroll de fons i és fàcil d'utilitzar.

El detector d'ionització de flama (Figura 4) consta d'una petita flama d'hidrogen-aire, que serveix d'elèctrode i un elèctrode col·lector que està subjectat per sobre de la flama. Entre aquests dos elèctrodes s'aplica una diferència de potencial. Els analits que surten de la columna es mesclen amb l'hidrogen, aquests es cremen un cop han passat per la flama a causa de la presència d'oxigen a l'aire. Aquesta combustió dona lloc a la formació de CHO^+ , i conseqüentment a la producció de corrent elèctric.

La quantitat d'ions que es produeixen és proporcional al nombre d'àtoms de carboni no oxidats que entren al detector per unitat de temps [5,6].

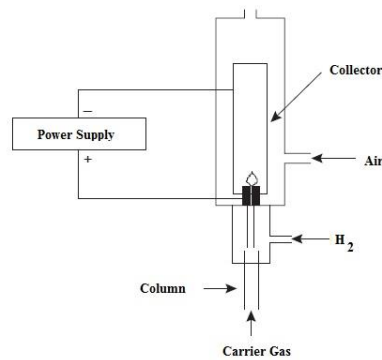


Figura 4 Esquema d'un detector d'ionització de flama. Font: CSIC

4.6 Calibratge univariant

Per tal de construir la recta de calibratge s'ha utilitzat el model de la línia recta i el mètode que s'ha emprat per trobar els coeficients de la recta és el mètode dels mínims quadrats. Aquest model busca la recta de calibratge que faci que la suma dels quadrats de les distàncies verticals entre cada punt experimental i el valor predit pel model sigui mínima. Aquesta distància vertical s'anomena residual.

En el calibratge per patró extern es representa l'àrea dels pics cromatogràfics en funció de la concentració d'analit.

En el calibratge per patró intern es construeix una recta de calibratge en que en l'eix de les abscisses es representa el quocient de la concentració d'analit entre la concentració del patró intern, i en l'eix de les ordenades es representa el quocient de l'àrea de l'analit entre l'àrea del patró intern.

4.6.1 Validació de les rectes de calibratge

Per tal de saber si les rectes de calibratge elaborades per a cada analit descriuen perfectament la relació lineal de l'àrea del pic cromatogràfic amb la concentració de l'analit o per tal d'assegurar que no hi ha falta d'ajust es va dur a terme una validació de les rectes de calibratge elaborades per mitjà de l'anàlisi de la variància [4].

L'anàlisi de la variància també ens informa sobre la falta d'ajust de les rectes de calibratge. Per tal de dur-ho a terme es necessiten rèpliques a cada nivell de concentracions..

A continuació es descriuen els següents termes que s'han de calcular per a realitzar aquest anàlisi:

K , és el nombre dels diferents nivells de concentració (x_i)

n_i , és el nombre de rèpliques del nivell i

$\bar{Y}_i$, és la mitjana de totes les àrees obtingudes en el nivell i

y_{ij} , és l'àrea obtinguda en una rèplica (n_i) en el nivell de concentració i

$$N = \sum_{i=1}^k n_i \quad (1)$$

El terme SS_{PE} fa referència a l'error pur de la suma dels quadrats i descriu la variació de la incertesa causada per l'error experimental.

$$SS_{PE} = \sum_i^k \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (2)$$

El terme SS_{LOF} és la suma dels quadrats de la falta d'ajust i és el terme que mesura la variació de les mitjanes dels diferents nivells de cada analit ($\bar{y}_i$) sobre la recta de regressió [4].

$$SS_{LOF} = \sum_i^k n_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3)$$

Els graus de llibertat de SS_{PE} i SS_{LOF} són $N-k$ i $k-2$ respectivament

MS_{PE} i MS_{LOF} s'obtenen de dividir SS_{PE} i SS_{LOF} entre els respectius graus de llibertat

$$MS_{PE} = \frac{SS_{PE}}{N-K} \quad (4)$$

$$MS_{LOF} = \frac{SS_{LOF}}{K-2} \quad (5)$$

$$F_{cal} = \frac{SS_{LOF}}{SS_{PE}} \quad (6)$$

$$F_{tab} = (\alpha, k-2, N-k) \quad (7)$$

4.7 Validació del mètode

La validació és l'última etapa en el desenvolupament d'un mètode analític, en que es demostra, que un mètode és adequat per al seu propòsit i que per mitjà d'aquest es poden mesurar concentracions de diferents substàncies amb una precisió adequada, entre d'altres.

Es poden dur a terme dos tipus de validacions d'un mètode; la validació interna i la validació per mitjà d'un exercici interlaboratori. En la primera validació totes les etapes es duen a terme en un mateix laboratori on s'ha desenvolupat el nou mètode o simplement s'ha adaptat un mètode ja existent. Pel que fa al segon tipus de validació, es tracta d'un exercici interlaboratori en que tots els laboratoris implicats duen a terme una mateixa tasca analítica com potser una determinació quantitativa d'un analit i posteriorment es comparen els resultats.

La validació per mitjà d'un exercici interlaboratori es duu a terme quan hi ha diferents parts implicades com pot ser un mètode desenvolupat per determinar la concentracions de compostos contaminants en un producte final [4].

4.7.1 Interval de linealitat

En la validació d'un mètode en que es fa ús d'un calibratge per tal de determinar les concentracions d'analits es necessari especificar l'interval de linealitat dels compostos que es determinen.

L'AOAC defineix l'interval de linealitat com aquell interval de concentracions d'analit en el qual el mètode dona resultats proporcionals a la concentració d'analit.

4.7.2 Límits de quantificació

El límit de quantificació o valor mínim quantificable es defineix segons AOAC com la mínima concentració d'analit en una mostra que pot ser determinada quantitativament amb una precisió i exactitud adequades, tenint en compte l'efecte matriu.

En cromatografia els límits de detecció s'estableixen per mitjà de l'anàlisi visual dels cromatogrames. El límit de detecció correspon a la concentració en que el quocient entre la senyal de l'analit i el soroll de fons de l'equip pren un valor de 3.

$$\frac{\text{senyal}}{\text{soroll}} = 10 \quad (8)$$

4.7.3 Límits de detecció

Segons la IUPAC, el límit de detecció, expressat com una concentració, x_L , o quantitat q_L , es deriva de la mesura y_L que es pot detectar amb una certesa raonable mitjançant un procediment analític determinat.

El límit de detecció correspon a la concentració en que el quocient entre la senyal de l'analit i el soroll de fons de l'equip pren un valor de 3.

4.7.4 Precisió

La precisió mesura la magnitud dels errors aleatoris i es pot avaluar per mitjà de la repetibilitat que és la precisió que s'obté sense variar cap factor en l'anàlisi. Des del punt de vista estadístic la precisió mesura la dispersió dels resultats al voltant de la mesura. Per tant, quan un mètode és repetitiu els resultats que se'n deriven haurien de ser molt propers a la mitjana de tots els resultats obtinguts.

En la validació interna d'un mètode només es pot avaluar la precisió i la precisió intermèdia ja que quan es parla de precisió en termes de reproductibilitat només pot ser avaluada en un exercici interlaboratori.

- Repetibilitat

La precisió pot ser avaluada en termes de repetibilitat en què es duen a terme repeticions de l'anàlisi en el qual no es varia cap factor. Per tal d'avaluar aquesta variable es calcula el percentatge de la desviació estàndard relativa a partir de la

desviació estàndard i la mitjana dels resultats. En cromatografia el que s'avalua és la repetibilitat de les injeccions al cromatògraf.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (9)$$

$$\text{RSD (\%)} = \frac{s}{\bar{x}} 100 \quad (10)$$

-Precisió intermèdia

La precisió intermèdia s'associa a la precisió que s'obté quan s'analitzen rèpliques d'un anàlisi determinat en les quals només es varia un factor, és a dir, s'analitzen les rèpliques en diferents dies o s'analitzen per dos analistes diferents.

La precisió intermèdia s'avalua de la següent forma:

$$SS_R = \sum_{k=1}^k \sum_{i=1}^{n_k} (x_{ik} - \bar{x}_k)^2 \quad (11)$$

$$SS_A = \sum_{k=1}^k n_k (\bar{x}_k - \bar{\bar{x}})^2 \quad (12)$$

$$MS_R = \frac{SS_R}{N-K} \quad (13)$$

$$MS_A = \frac{SS_A}{K-1} \quad (14)$$

$$s_I = \sqrt{\frac{MS_A + MS_R}{N}} \quad (15)$$

4.7.5 Percentatge de recuperació

La validació interna d'un mètode es duu a terme amb estàndards de concentració coneguda, tot i que també es pot realitzar amb mostres reals. Així doncs, la validació del mètode en mostres reals es duu a terme dopant les mostres un cop analitzades i calculant el percentatge de recuperació.

El percentatge de recuperació es calcula de la següent forma:

$$\text{Recuperació (\%)} = \frac{\text{concentració mostra dopada} - \text{concentració mostra}}{\text{concentració teòrica d'analit afegida}} \times 100 \quad (16)$$

El que realment avalua aquest percentatge és la relació entre la concentració d'analit afegida predita i la concentració d'analit afegida teòrica. El que succeeix és que els analits poden presentar diferent resposta en un estàndard que en una mostra real ja que sigui perquè en la mostra hi ha altres components no identificats que es troben a temps de retenció molt propers als analits a determinar, efecte matriu o efectes de solubilitat.

5. Part experimental

5.1 Reactius emprats

A continuació (Taula 1) es presenten les característiques dels reactius que s'han emprat per a dur a terme la part experimental.

Taula 1 característiques dels reactius emprats

Compost	Puresa (%)	Perill	Manipulació	Proveïdor
Acetaldehid	>99.0	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	VWR
Òxid de propilè	>99.0	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Repsol
Propanal	>98.0	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Fluka
Acetona	>99.5	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Scharlau
Metanol	>99.0	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Scharlau
2-propanol	>99.0	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Scharlau
Benzè	>99.0	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Repsol
Toluè	Min 99.8	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Scharlau
Paraldehid	>97.0	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Fluka
Etilbenzè	>99.0	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Repsol
2-propen-1-ol	>90	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Merck
1-butanol	Min 99.4	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	J.T.Baker
Estirè	>99.0	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Repsol
1-hidrox-2-propanona	>90	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Aldrich
Benzaldehid	>98.0	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Scharlau
Monopropilenglicol	>99.0	-	Bata, ulleres i guants	Repsol
Acetofenona	>99.0	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Fluka
α -Metilbenzil alcohol	>98	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Aldrich
Dipropilenglicol	>99.0	-	Bata, ulleres i guants	Repsol
2-fenil-1-propanol	>98	Incendi i explosió	Bata, ulleres i guants	Merck
Tripropilenglicol	>99.0	-	Bata, ulleres i guants	Repsol

5.2 Analits a determinar

Primerament es va dur a terme una cerca bibliogràfica per tal de saber quins eren els possibles contaminants dels reactius de partida, l'òxid de propilè i l'aigua.

Al mètode ja existent mitjançant el procediment cromatogràfic de calibratge per patró intern s'hi van afegir analits com el 2-propanol, el toluè, el paraldehid, l'estirè, el benzaldehid, l'acetofenona, α -metilbenzil alcohol i el 2-fenil-1-propanol.

A continuació es van buscar els punts d'ebullició (Taula 2) de tots els compostos que es volien determinar per tal de saber l'ordre d'elució d'aquests.

Taula 2 Punts d'ebullició dels analits. Font: *INSHT*

Analit	T_{eb} (°C)
Acetaldehid	21
Òxid de propilè	34
Propanal	46-50
Acetona	56
Metanol	64,7
2-propanol	82
Benzè	80
Toluè	110-111
Paraldehid	122
Etilbenzè	136
2-propen-1-ol	96,9
1-butanol	116-118
Estirè	145-146
1-hidroxi-2-propanona	145-146
Benzaldehid	178-179
Monopropilenglicol	186-189
Acetofenona	202
α -Metilbenzil alcohol	204
Dipropilenglicol	233
2-fenil-1-propanol	202
Tripropilenglicol	273

El dipropilenglicol que es va utilitzar per preparar els diferents patrons prové de la planta de glicols del complex i per tant és una mescla de 5 isòmers, el mateix passa amb el tripropilenglicol en el qual hi podem trobar 11 isòmers.

Tenint en compte els punts d'ebullició dels compostos seleccionats, les característiques de la fase estacionària de la columna capil·lar i la polaritat dels analits es va determinar l'ordre d'elució dels compostos.

Els compostos més polars i punts d'ebullició més baixos són els que sortiran abans al cromatograma a causa que interaccionaran menys amb la fase estacionària de la columna capil·lar.

5.3 Preparació de les solucions patró mixtes

El dissolvent que s'utilitza per a preparar els patrons és l'aigua ja que les mostres que s'analitzen són aigües de procés i totes les quantitats d'analits que s'introdueixen en el patró es mesuren per mitjà de xeringues de 10 μ L, 100 μ L i 500 μ L de la marca comercial *Agilent*.

Cal esmentar que en totes les solucions patró mixtes, els glicols (MPG, DPG, TPG) s'han afegit per pesada en canvi tots els altres analits s'han afegit per volum. Primer

s'afegeixen els glicols al matràs que conté l'aigua i després els altres components. L'òxid de propilè i l'acetaldehid es guarden a la nevera juntament amb la xeringa en que es mesuren ja que són substàncies molt volàtils i els volums que es mesuren amb les xeringues no són els reals. Tot i que amb la xeringa freda la pèrdua del volum mesurat que s'afegeix al matràs es mínima, per diferència en la pesada d'abans i després d'afegir l'analit es pot saber quina és la quantitat real d'aquest que s'ha afegit.

Cal tenir en compte que l'acetaldehid és molt més volàtil que l'òxid de propilè i en aquest darrer cas el volum mesurat és correspon amb el volum desitjat.

-Exemple càlcul per preparar la solució patró:

$$100\text{mL dissolució} \frac{1\text{L dissolució}}{1000\text{mL dissolució}} \frac{500\text{mg acetaldehid}}{1\text{L dissolució}} \frac{1\text{g acetaldehid}}{1000\text{mg acetaldehid}} \frac{1\text{mL acetaldehid}}{0,78\text{g acetaldehid}} = \frac{1000\mu\text{L acetaldehid}}{1\text{mL acetaldehid}} = 64\mu\text{L acetaldehid}$$

$$100\text{mL dissolució} \frac{1\text{L dissolució}}{1000\text{mL dissolució}} \frac{500\text{mg monopropilenglicol}}{1\text{L dissolució}} \frac{1\text{g monopropilenglicol}}{1000\text{mg monopropilenglicol}} = 0,05\text{g monopropilenglicol}$$

Per agilitzar la preparació dels diferents patrons, es mesura el mateix volum i el mateix pes de cada analit i després es re calculen les concentracions.

Cal dir que en el calibratge per patró extern, un cop preparada la solució patró s'introdueix dins d'un vial de 2mL i s'injecta 1 µL per mitjà d'un injector automàtic.

En el calibratge per patró intern hi ha un pas previ de preparació de la mostra en que s'afegeixen 7mL per mitjà d'una pipeta graduada de 10mL i s'introdueixen dins d'un vial de 20mL. Tot seguit s'hi afegeixen 3mL de la solució estàndard de patró intern 0,5 % fenol en metanol. Després es tanca el vial de 10mL, s'homogeneïtza i es transfereixen 2mL de la solució preparada a un vial de 2mL. Finalment s'injecta 1µL al cromatògraf per mitjà d'un injector automàtic.

Cal destacar que per l'anàlisi dels estàndards que contenen el patró intern es pot utilitzar metanol com a dissolvent de neteja de la xeringa de l'injector automàtic ja que en aquest cas no es determina el metanol. D'altra banda quan s'analitzen els estàndards que no contenen patró intern s'ha de substituir el metanol per aigua en el vial de neteja ja que en aquest cas si que es determina el metanol i per tant l'àrea del pic no correspon a l'àrea real.

5.4 Condicions cromatogràfiques

L'equip que s'ha utilitzat és un cromatògraf de gasos amb injector automàtic d'*Agilent Technologies S,L*.

La columna *HP-INNOWax d'Agilent Technologies S,L* que s'utilitza és una columna capil·lar amb una fase estacionària de polietilenglicol que proporciona bons

paràmetres de separació cromatogràfica tant per compostos polars com per compostos apolars. A més a més té una gran compatibilitat amb un ampli rang d'analits i solvents, un temps de vida llarg i baixos sagnats. En definitiva, es tracta d'una columna molt versàtil.

Les característiques de la columna s'indiquen a continuació (Taula 3):

Taula 3 Característiques de la columna

Columna cromatogràfica	
Fase estacionària	Polietilenglicol
Tipus	Capil·lar
Longitud	30m
Diàmetre	250µm
Espessor	0,25µm
Temperatura mínima	-60°C
Temperatura màxima	260°C

Pel que fa a la fase mòbil, el gas portador que s'empra és l'heli amb un flux de 0,8mL/min i una pressió de 9,7psi.

L'injector és un Split-splitless en mode Split, amb una partició de 50:1 i un flux de 40mL/min.

Pel que fa al detector d'ionització de flama (FID) es fixen els següents paràmetres (Taula 4):

Taula 4 Condicions de partida del FID

FID	
Temperatura	250°C
Flux d'aire	350mL/min
Flux d'hidrogen	34mL/min
Make-up flow (He)	25mL/min

5.4.1 Optimització de la separació cromatogràfica

Es prepara una solució mixta de 500ppm en un matràs de 100mL amb tots els analits d'interès sense l'addició del patró intern. Seguint el mètode ja existent, s'aplica un gradient suau de temperatura on la temperatura inicial és de 40°C i la temperatura final és de 240°C per tal d'assegurar que han eluït tots els analits (Taula 5).

Taula 5 Gradient de temperatura

Gradient	°C/min	Temperatura(°C)	Temps d'espera(min)	Temps d'anàlisi(min)
Inici	0	40	3,5	3,5
Rampa 1	5	240	2	44,5

A continuació per tal de determinar l'ordre d'elució dels compostos es preparen solucions individuals de 500ppm de cada analit i s'injecten una per una amb el mateix gradient de temperatura. L'ordre d'elució dels compostos no variarà sempre que el gradient de temperatura no variï. En els estàndards mixtes (mescla de tots els analits) els temps de retenció dels analits es poden desplaçar lleugerament.

En el cromatograma obtingut de la solució patró mixta de 500ppm els pics cromatogràfics presenten bona eficàcia (amplada de pic) però la separació entre alguns pics és massa elevada.

Primerament es va comprovar que si es suprimeix el temps d'espera a la temperatura inicial de 40°C els pics dels primers analits es solapen i en conseqüència la resolució (distància que separa dos pics) i l'eficàcia (amplada del pic cromatogràfic) no són bones. També cal tenir en compte que la temperatura inicial del forn del cromatògraf no ha d'ésser inferior a 40°C ja que sinó es podria produir la condensació de l'aigua i dels analits dins de la columna i aquesta es podria fer malbé. Per tant es fixa la temperatura inicial a 40°C.

Després es van aplicar diferents rampes de temperatura per tal de disminuir la separació que hi havia entre pics fins al minut 11. Així doncs, si s'aplica una rampa de 15°C/min fins al minut 11 i posteriorment s'aplica una rampa amb un pendent de 5°C/min el temps d'anàlisi disminueix i s'obtenen bons paràmetres de separació cromatogràfica.

Finalment es va observar, que quan la temperatura final del multigradient era de 200°C ja havien eluït tots els analits d'interès, per tant es va decidir fixar la temperatura final a 220°C enlloc de 240°C. També es van afegir dos minuts d'estabilització a 220°C per tal que acabessin d'eluir totes aquelles possibles substàncies de punt d'ebullició elevat no identificades.

El multigradient que s'observa a continuació és l'optimitzat (Taula 6):

Taula 6 Multigradient de temperatura optimitzat

Gradient	°C/min	Temperatura(°C)	Temps d'espera(min)	Temps d'anàlisi(min)
Inici	0	40	3,5	3,5
Rampa 1	15	150	0	10,83
Rampa 2	5	220	2	26,83

El paràmetre que afecta principalment a la separació cromatogràfica és la temperatura del forn del cromatògraf. Tot i així, es va comprovar que si es disminueix el volum d'injecció a 0,4µL o 0,6µL els pics dels primers analits com són l'òxid de propilè, acetaldehid, metanol i la acetona surten solapats. Per tant el volum òptim d'injecció és d'1µL.

Un cop optimitzada la separació cromatogràfica els temps de retenció que es van obtenir són els següents (Taula 7 i Taula 8):

Taula 7 Temps de retenció dels analits

Analit	t _R (min)
Acetaldehid	2,98
Òxid de propilè	3,19
Propanal	3,52
Acetona	3,75
Metanol	4,67
2-propanol	5,09
Benzè	5,28
Toluè	6,72
Paraldehid	7,40
Etilbenzè	7,79
2-propen-1-ol	7,88
1-butanol	8,25
Estirè	9,46
1-hidroxi-2-propanona	10,08
Benzaldehid	12,28
Monopropilenglicol	12,74
Acetofenona	13,65
α-Metilbenzil alcohol	13,45

Taula 8 Continuació (Taula 7)

Analit	t_R (min)
Dipropilenglicol-1	15,61
Dipropilenglicol-2	16,32
Dipropilenglicol-3	16,40
Dipropilenglicol-4	16,77
Dipropilenglicol-5	17,44
2-fenil-1-propanol	17,09
Tripropilenglicol-1	19,65
Tripropilenglicol-2	19,78
Tripropilenglicol-3	19,89
Tripropilenglicol-4	19,95
Tripropilenglicol-5	20,30
Tripropilenglicol-6	20,41
Tripropilenglicol-7	20,54
Tripropilenglicol-8	20,62
Tripropilenglicol-9	20,89
Tripropilenglicol-10	21,61
Tripropilenglicol-11	21,69

Cal destacar que es van dopar patrons amb petites quantitats d' α -metilestirè però aquest sortia al mateix temps de retenció que 1-hidroxi-2-propanona. També es va afegir xilè amb els seus tres corresponents isòmers (o-xilè, m-xilè i p-xilè) però sortien al mateix temps de retenció que l'1-butanol i el 2-propen-1-ol. El mateix passava amb el cumè.

A causa de la mala resolució dels pics d'aquests analits i el fet que no són analits molt importants a determinar ja que és molt poc probable que estiguin presents en les mostres que s'analitzen es va decidir no incloure'ls en l'estudi realitzat.

Finalment el cromatograma que es va obtenir és el següent (Figura 5 i Figura 6):

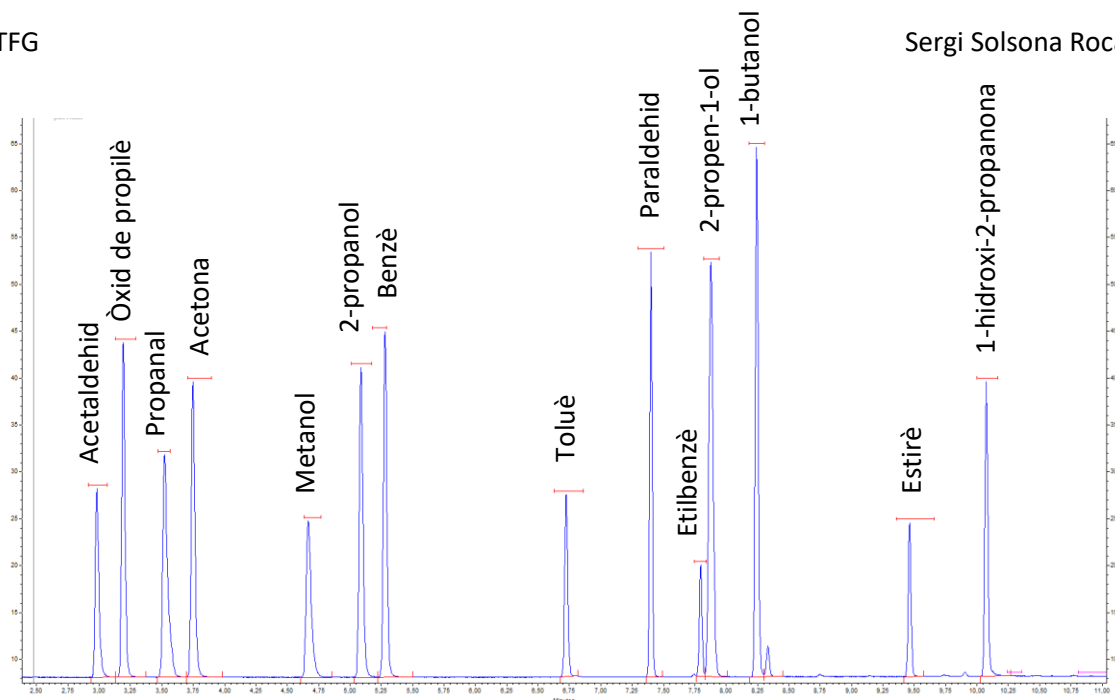


Figura 5 Representació d'una secció del cromatograma de l'estàndard mixt de 500ppm

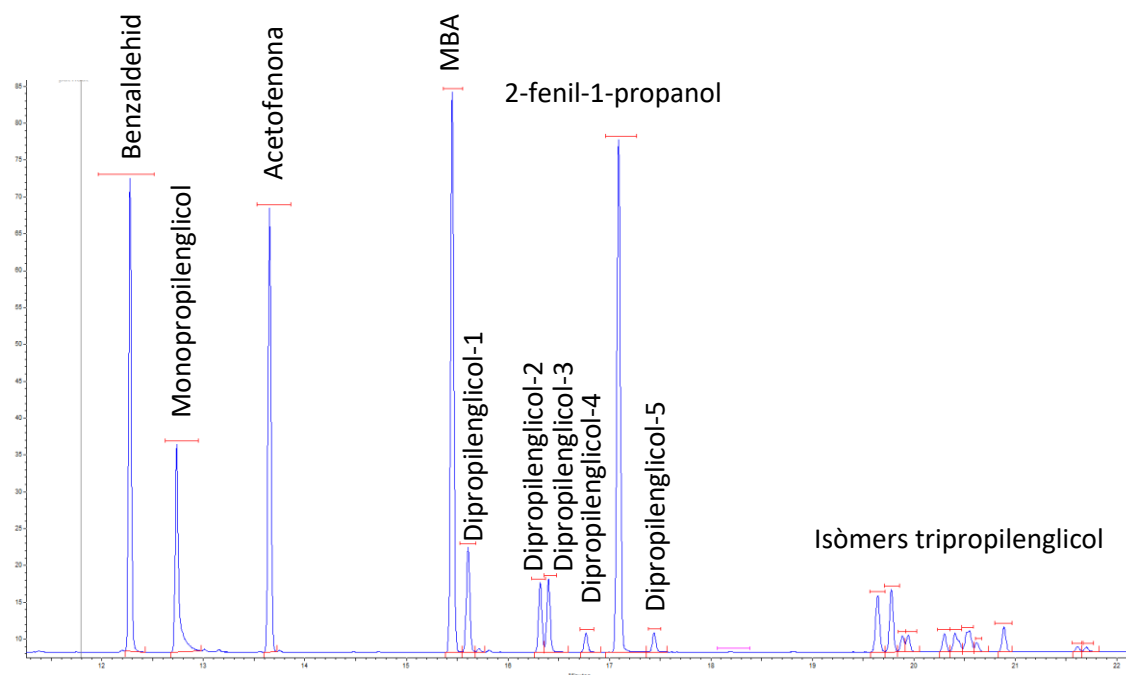


Figura 6 Representació de la segona secció del cromatograma d'un estàndard de 500ppm

A continuació (Figura 7) es pot observar una ampliació de la zona del cromatograma on surten els 5 isòmers del DPG. Tots els pics presenten una bona resolució i una bona eficàcia.

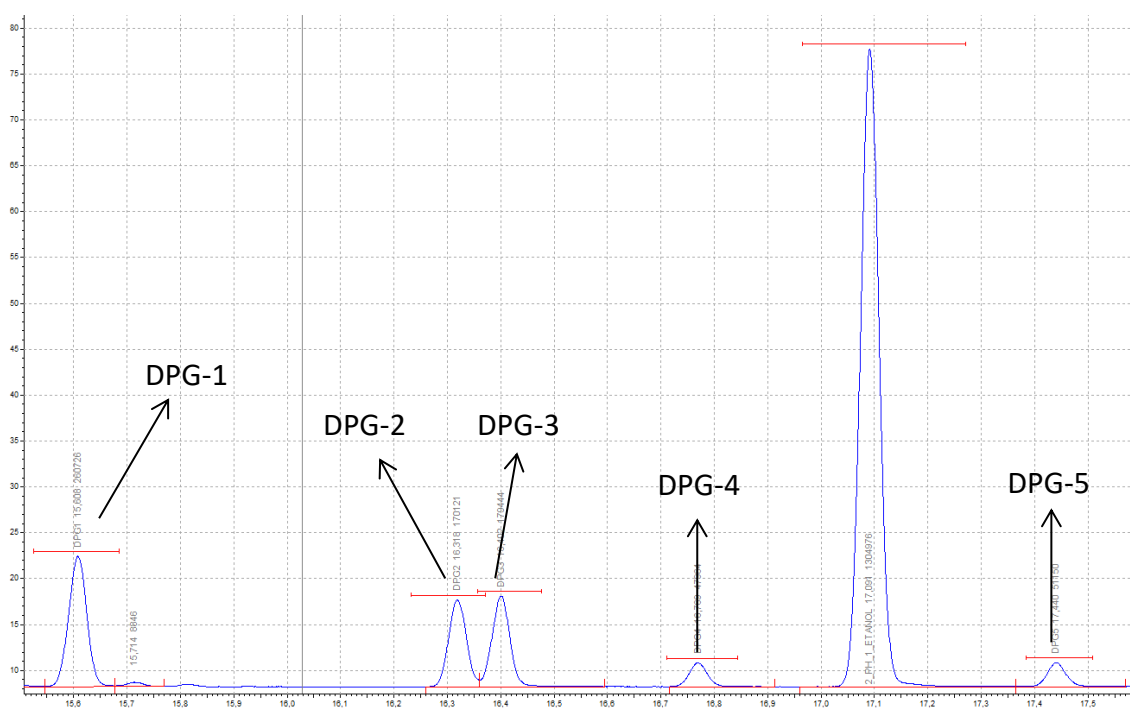


Figura 7 Secció del cromatograma on surten els isòmers del dipropilenglicol

A continuació es pot observar la secció del cromatograma on surten els 11 isòmers del TPG. Cal comentar que els isòmers 3,4 i 5,6,7,8 no presència bona resolució ja que surten una mica solapats i amb l'ajust del multigradient no s'han pogut separar més bé. D'altra banda cal destacar que el que interessa és la quantificació de la concentració total de DPG i TPG.

Entre el pic del TPG4 i TPG5 apareix el pic del 2-fenil-1-propanol (Figura 8).

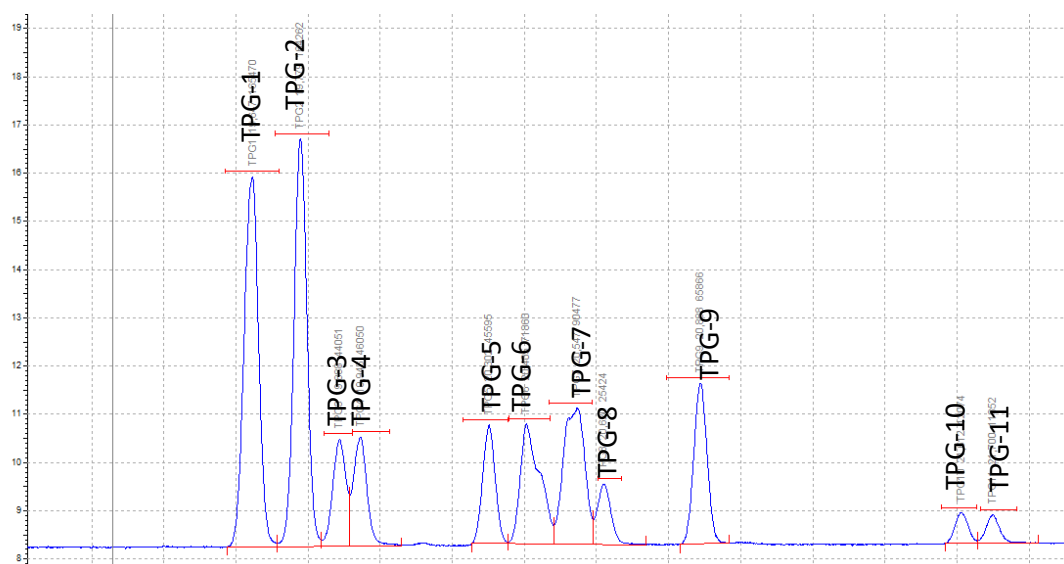


Figura 8 Secció del cromatograma dels isòmers del tripropilenglicol

Quan s'addiciona el patró intern als estàndards, el que succeeix és que els temps de retenció dels compostos varien mínimament però suficient perquè els pics de

l'etilbenzè i 2-propen-1-ol es solapen i per tant la resolució d'aquests dos pics no és l'adequada.

Si es modifica la primera rampa de temperatura del gradient de temperatura de 15°C/min a 10°C/min s'aconsegueix una bona separació dels pics comentats anteriorment. També es va provar d'aplicar un pendent de 12°C/min però els pics encara sortien solapats (Taula 9).

Taula 9 Multigradient utilitzat en el calibratge per patró intern

Gradient	°C/min	Temperatura(°C)	Temps d'espera(min)	Temps d'anàlisi(min)
Inici	0	40	3,5	3,5
Rampa 1	10	150	0	14,5
Rampa 2	5	220	2	30,5

5.5 Calibratge

- Patró extern

Per cada analit es construeix una recta de calibratge tenint en compte que en el cas del dipropilenglicol i tripropilenglicol l'àrea representada correspondrà al sumatori de les àrees dels 5 i 11 isòmers respectivament.

Pel que fa a la construcció d'una recta de calibratge individual per cada isòmer del monopropilenglicol i tripropilenglicol es pot realitzar tenint en compte que es coneix l'àrea de cada isòmer i l'àrea total del compost que ve donada pel sumatori de totes les àrees dels isòmers. A partir del factor de conversió següent es pot calcular la concentració que correspon a cada isòmer per tal de poder construir la recta de calibratge.

$$\text{Àrea DPG} = \sum_0^5 [\text{isòmer } DPG_n] \quad (17)$$

on $[i]$ es refereix a la concentració del compost i en el patró

$$[\text{isòmer } DPG_n] = [DPG] \frac{\text{àrea isòmer } DPG_n}{\text{àrea DPG}} \quad (18)$$

Exemple càlcul de la concentració de cada isòmer en el patró de 500ppm:

$$[DPG] = 581 \text{ ppm}$$

$$\text{Àrea DPG} = \text{àrea DPG}_1 + \text{àrea DPG}_2 + \text{àrea DPG}_3 + \text{àrea DPG}_4 + \text{àrea DPG}_5 = 260901 + 170170 + 179593 + 49778 + 50161 = 726813$$

$$[\text{isòmer } DPG_1] = 581 \text{ ppm} \frac{260901}{726813} = 209 \text{ ppm}$$

$$[\text{isòmer DPG}_2] = 581\text{ppm} \frac{170170}{726813} = 136\text{ppm}$$

$$[\text{isòmer DPG}_3] = 581\text{ppm} \frac{179593}{726813} = 144\text{ppm}$$

$$[\text{isòmer DPG}_4] = 581\text{ppm} \frac{49778}{726813} = 40\text{ppm}$$

$$[\text{isòmer DPG}_5] = 581\text{ppm} \frac{50161}{726813} = 40\text{ppm}$$

- Patró intern

En el cas del calibratge per patró intern aquest s'afegeix a cada solució estàndard mixta en la mateixa concentració. Cal tenir en compte que la concentració del patró intern en la solució estàndard mixta ha de ser aquella que permeti obtenir una bona resposta de l'analit i que el pic en el cromatograma estigui ben definit, és a dir, que tingui una bona eficàcia.

El patró intern que s'ha utilitzat en aquest mètode és una solució de fenol al 0,5% en metanol ja que el fenol és sòlid i per tant ha d'estar dissolt.

El fet que a la solució estàndard mixta que conté tots els analits, se li afegeixi aquest patró intern, teòricament incrementa la solubilitat d'alguns compostos com el benzè, el toluè, l'etilbenzè i l'estirè entre d'altres, causant així una millora de la resposta obtinguda d'aquest analit en la separació cromatogràfica i en la detecció.

En cromatografia de gasos el patró intern s'afegeix a les solucions estàndards mixtes per tal que el mètode sigui reproduïble. Quan en cromatografia de gasos no es disposa d'injector automàtic i la injecció es duu a terme de forma manual amb una xeringa, la reproductibilitat del mètode no és bona ja que el volum que s'agafa amb la xeringa no correspon al volum que realment s'injecta al cromatògraf i la injecció no és ràpida.

5.5.1 Validació de les rectes de calibratge

Per tal de dur a terme la validació de les rectes de calibratge obtingudes es necessiten 3 rèpliques de cada nivell de concentracions, és a dir, cada patró preparat s'analitza per triplicat (Taula 10).

Taula 10 Àrees de l'α-metilbenzil alcohol obtingudes per diferents nivells

x	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Ȳ
607,2	1280700	1282714	1279435	1280949,67
60,72	127808	127667	127975	127816,67
121,44	255129	273800	252770	260566,33
242,88	503361	500440	499992	501264,33
12,144	25245	25440	25094	25259,67
6,072	11905	12480	12455	12280
364,32	773000	771847	761502	768783
1012	2023561	2123561	2123568	2090230

Taula 11 Càlculs ANOVA en Regressió de l'α-metilbenzil alcohol

$(Y_{1j}-\bar{Y})^2$	$(Y_{2j}-\bar{Y})^2$	$(Y_{3j}-\bar{Y})^2$	$\hat{Y}_i$	$n_i(\bar{Y}-\hat{Y}_i)^2$
62333,44	3112872,11	2294215,11	1263380,97	925976905,80
75,11	22400,11	25069,44	130348,09	19224312,58
29564593,78	175129933,44	60782813,44	256240,63	56135058,86
4396011,11	679525,44	1618832,11	508025,72	137148965,83
215,11	32520,11	27445,44	29634,06	57405843,62
140625	40000	30625,00	17044,80	68110004,02
17783089	9388096	53012961	759810,80	241500944,21
4444755561	1110955561	1111422244	2102664,59	463857192,62

A continuació es mostra com s'han realitzat els càlculs per a validar la recta de l'α-metilbenzil alcohol a partir de les dades de la Taula 11.

$$SS_{PE} = (62333,44 + 75,11 + 29564593,78 + 4396011,11 + 215,11 + 140625 + 17783089 + 4444755561) + (3112872,11 + 22400,11 + 175129933,44 + 679525,44 + 32520,11 + 40000 + 9388096 + 1110955561) + (2294215,11 + 25069,44 + 60782813,44 + 1618832,11 + 27445,44 + 30625,00 + 53012961 + 1111422244) = 7025277617$$

$$\hat{Y}_1 = 2073,33 \times (607,2) + 4455,55 = 1263380,97$$

$$SS_{LOF} = 925976905,80 + 19224312,58 + 56135058,86 + 137148965,83 + 57405843,62 + 68110004,02 + 241500944,21 + 463857192,62 = 1969359228$$

$$MS_{PE} = \frac{7025277617}{16} = 439079851,1$$

$$MS_{LOF} = \frac{1969359228}{6} = 328226537,9$$

$$F_{cal} = \frac{328226537,9}{439079851,1} = 0,75$$

$$F_{tab} = 2,74$$

La recta és vàlida

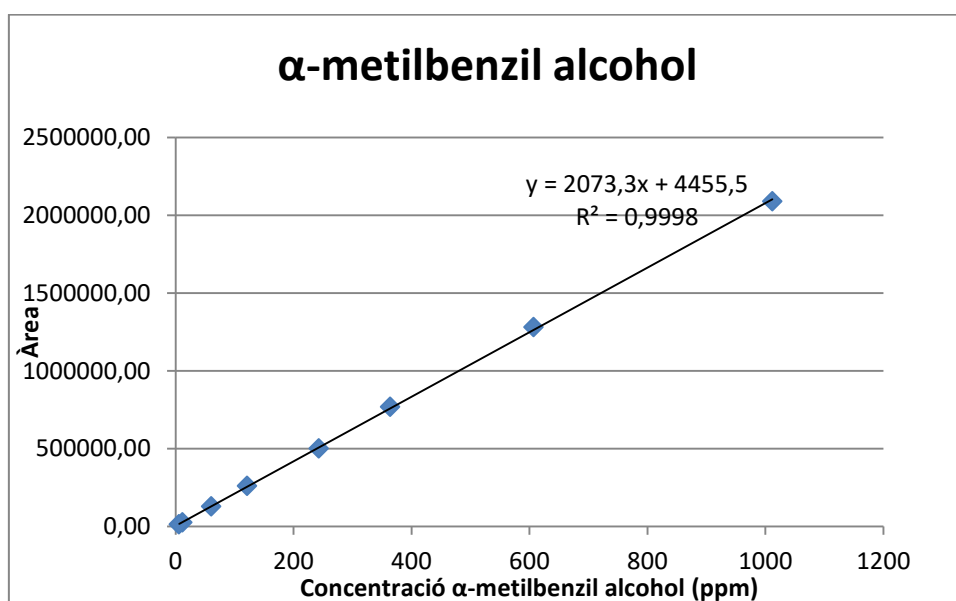


Figura 9 Recta de calibratge per patró extern del α -metilbenzil alcohol

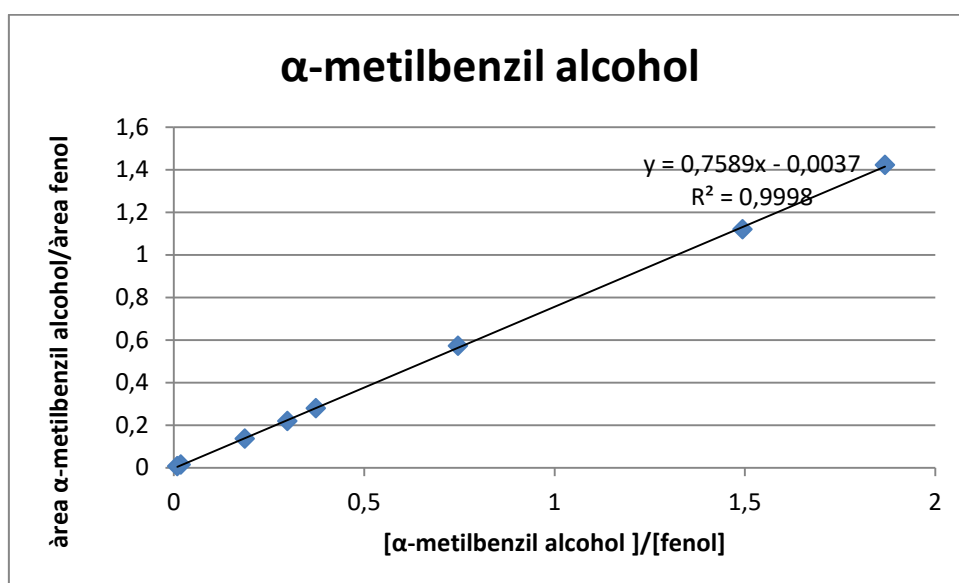


Figura 10 Recta de calibratge per patró intern de α -metilbenzil alcohol

5.6 Validació del mètode

En aquest estudi s'ha dut a terme una validació interna del mètode, ja que es tracta d'un mètode per tal de determinar contaminants en aigües de procés i en aquesta entitat només es duen a terme exercicis interlaboratoris quan es tracta de mètodes que impliquen la determinació d'algunes variables en producte final com podria ser la concentració d'algunes impureses o additius.

5.6.1 Determinació de l'interval de linealitat

Per tal de determinar l'interval de linealitat en el calibratge per patró extern es preparen solucions estàndard mixtes que contenen tots els analits. Primer es parteix d'una solució mare de 1000ppm i amb successives dilucions es preparen altres solucions estàndards mixtes de concentració inferior. S'analitzen tots aquests patrons per cromatografia de gasos fins que s'analitza el patró de 5ppm i s'observa que el soroll de fons de l'equip és similar a la resposta dels analits.

El soroll de fons de l'equip es mesura amb la diferència d'altura entre el mínim i el màxim de la línia base i quan es parla de la senyal es refereix al valor de la altura del pic. Es defineix el límit inferior de l'interval de linealitat del mètode com aquella concentració per la qual el quocient entre la senyal del pic i el valor del soroll de fons és de 10 (8).

Exemple determinació del límit de quantificació del toluè (Taula 11).

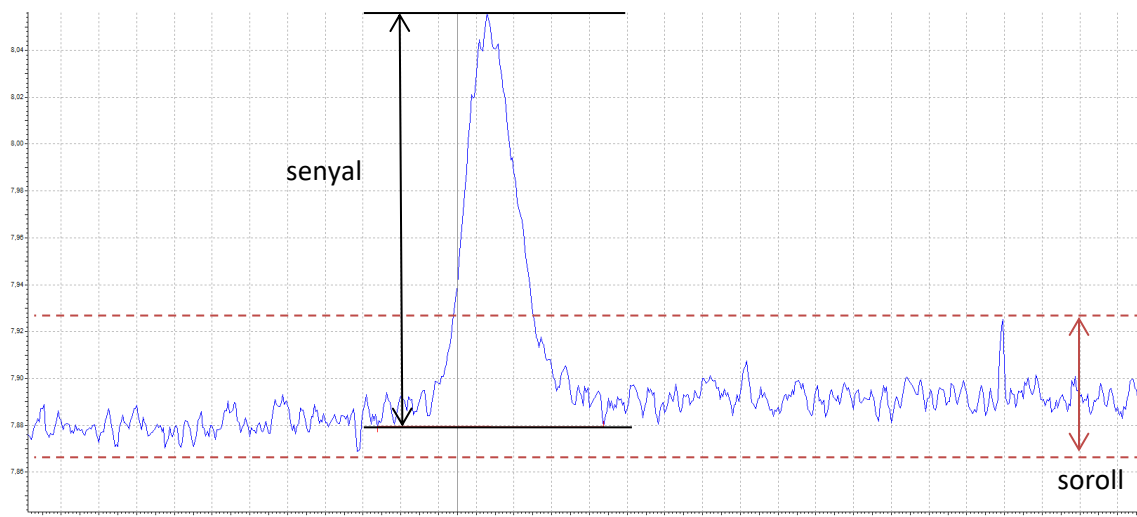


Figura 11 Ampliació de la zona del cromatograma on apareix el pic del toluè

$$\text{Senyal} = 8,0941 - 7,9388 = 0,1553$$

$$\text{Soroll} = 7,94974 - 7,93216 = 0,01758$$

$$\frac{\text{senyal}}{\text{soroll}} = \frac{0,1553}{0,01758} = 8,83$$

Aquesta relació calculada correspon a una concentració de toluè de 5,20ppm així que si es vol obtenir la concentració per la qual el quocient S/N és de 10 s'ha de realitzar el següent càlcul:

$$\text{LOQ}_{\text{toluè}} = 5,20\text{ppm} \frac{10}{8,83} = 5,88\text{ppm}$$

Aquest valor de la concentració també s'associa al límit de quantificació d'un mètode analític.

Per al càlcul del límit de detecció de cada analit es segueix el mateix procediment.

Un cop calculat el límit de quantificació per cada analit, es preparen patrons més concentrats que el de 1000ppm. Els valors de les àrees obtingudes es representen seguint el mètode de calibratge de la línia recta i el límit superior de l'interval de linealitat correspondrà a aquell en què no hi hagi una relació lineal entre l'àrea de l'analit i la concentració d'aquest.

5.6.2 Repetibilitat

La repetibilitat s'ha dut a terme a dos nivells de concentracions diferents i per cada nivell s'ha analitzat 5 repeticions.

Tenint en compte que la recta de calibratge és més robusta en la zona del mig, i que en les zones inferiors i superiors hi pot haver més error, s'opta per realitzar la repetibilitat preparant un patró on tots els analits estiguin presents a concentracions de la zona baixa de la recta de calibratge i un altre patró on els analits tinguin concentracions properes a la zona alta de la recta de calibratge.

Per tal de detectar possibles *outliers* en les repeticions que s'han dut en al repetibilitat i en la precisió intermèdia es duu a terme un examen visual dels valors i s'observa si hi ha algun valor discrepant. En aquest valor sospitós se li duu a terme un test de Grubb's (19)

$$G_{cal} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} \quad (19)$$

$$G_{tab}(n, 0,05)$$

on $\bar{x}$ correspon a la mitjana dels valors incloent el valor discrepant i s correspon a la desviació estàndard dels valors incloent el valor discrepant.

En el cas en que la G_{cal} sigui més gran que la G_{tab} s'ha considerat com a *outlier* el valor sospitós (annex).

5.6.3 Precisió intermèdia

Pel que fa a la precisió intermèdia s'ha realitzat 5 rèpliques i aquestes s'han analitzat 5 dies diferents. El patró que s'ha utilitzat per a avaluar la precisió intermèdia és el mateix patró que es va utilitzar per avaluar la repetibilitat a concentracions baixes dels analits ja que la majoria d'aquests analits s'acostumen a trobar a concentracions baixes en la mostra excepte quan hi ha problemes de contaminació.

Cal tenir en compte que la precisió intermèdia s'avalua tant en el calibratge per patró intern com en el de patró extern.

5.6.4 Percentatges de recuperació

Com ja s'ha dit anteriorment per aquest mètode cromatogràfic s'analitzen 4 tipus de mostres, F-14, F-02, H-07 i H-08 per tant es van utilitzar aquestes per tal de validar el mètode amb mostres reals diàries. Així doncs, es van punxar 3 mostres diàries de cada grup de mostres

El procediment experimental que es va seguir és el següent:

- Es punxa la mostra sense haver-la dopat, se'n extreuen les àrees dels pics cromatogràfics i es calcula la concentració.

- S'introdueixen 10mL de mostra dins d'un matràs de 100mL.

- S'afegeixen 0,05g de MPG, DPG i TPG i 5µL de la resta d'analits.

- S'enrasa el matràs amb aigua Milli-Q i s'homogeneïtza.

- Es punxa la mostra dopada al cromatògraf i es calcula la concentració.

La concentració afegida ha d'estar dins de l'interval de linealitat de l'analit i s'ha optat per afegir poca quantitat dels analits ja que aquests a excepció del monopropilenglicol, dipropilenglicol i tripropilenglicol es troben en concentracions baixes en la majoria de mostres.

En els cromatogrames resultants de les mostres i de les mostres dopades s'observa que apareixen alguns pics que corresponen a substàncies no identificades. En el cas de l'acetofenona es pot observar que apareixen tres pics consecutius dels quals dos són altres compostos no identificats i el pic que està en segona posició correspon a l'acetofenona.

6. Resultats i discussió

A continuació es presenten els resultats obtinguts:

Taula 12 Límits de detecció i quantificació dels analits i límit superior de l'interval de linealitat (LSL).

Compost	LODs	LOQs	LSL	Compost	LODs	LOQs	LSL
Acetaldehid	1,44	4,78	1600	DPG-1	1,83	6,11	
Òxid de propilè	0,94	3,13	1500	DPG-2	1,60	5,34	
Propanal	1,04	3,47	4000	DPG-3	1,83	6,1	
Acetona	1,14	3,80		DPG-4	2,02	6,74	
Metanol	2,50	7,82		2-fenil-2-propanol	1,13	3,76	600
2-propanol	1,50	4,98		DPG-5	2,45	8,16	
Benzè	1,83	6,09	500	TPG-1	1,31	4,35	
Toluè	1,77	5,89	500	TPG-2	0,41	1,38	
Paraldehid	1,07	3,56		TPG-3	0,88	2,92	
Etilbenzè	1,72	5,75	500	TPG-4	0,87	2,89	
2-propen-1-ol	0,82	2,74		TPG-5	1,6	5,35	
1-butanol	0,75	2,52		TPG-6	0,94	3,13	
Estirè	2,02	6,73	500	TPG-7	0,86	2,87	
1-hidrox-2-propanona	2,11	7,04	2700	TPG-8	0,84	2,80	
Benzaldehid	1,42	4,74	1000	TPG-9	1,94	6,45	
MPG	1,66	5,54		TPG-10	1,21	4,03	
Acetofenona	1,95	6,5	600	TPG-11	0,98	3,25	
α -Metilbenzil alcohol	0,82	2,72	1500				

A causa que els límits de detecció s'obtenen a partir de la relació senyal/soroll tal i com s'ha comentat anteriorment no es poden definir els límits de detecció i quantificació per al dipropilenglicol i el tripropilenglicol. Tal i com es pot veure en la (Taula 12) no s'especifica el límit superior de l'interval de lineal (LSL) d'alguns components. Es va comprovar que existia una bona relació lineal a altes concentracions i no té sentit definir-ho ja que teòricament els analits no presentaran concentracions tan elevades en les mostres.

L'analit que presenta un límit de detecció més baix és el 1-butanol i el que presenta un LOD més alt és el metanol. Pel que fa als LOQs el TPG-2 és el que presenta un límit de quantificació més baix i el metanol el més alt.

Taula 13 Rectes de calibratge per patró extern i per patró intern.

Compost	Patró extern		Patró intern	
	Recta de calibratge	r^2	Recta de calibratge	r^2
Acetaldehid	$y = 1030,3x - 1597,5$	0,9994	$y = 0,3247x - 0,0092$	0,9983
Òxid de propilè	$y = 701,5x - 3222,8$	0,9997	$y = 0,4478x - 0,0066$	0,9994
Propanal	$y = 1107,6x + 1496,7$	0,9997	$y = 0,4934x - 0,0157$	0,9995
Acetona	$y = 1111,2x - 3218,5$	0,9991	$y = 0,5028x - 0,0079$	0,9996
Metanol	$y = 762,3x + 4803,4$	0,9997	-	-
2-propanol	$y = 1133,2x + 5324$	0,9996	$y = 0,5335x + 0,0044$	0,9995
Benzè	$y = 1082,8x - 5955,15$	0,9980	$y = 0,2048x + 9,68E-6$	0,9989
Toluè	$y = 510,15x - 556,70$	0,9993	$y = 0,2336x - 0,0122$	0,9983
Paraldehid	$y = 779,1x + 11421$	0,9974	$y = 0,3690x - 0,0287$	0,9980
Etilbenzè	$y = 269,83x + 2085,44$	0,9984	$y = 0,0841x - 5,30E-5$	0,9989
2-propen-1-ol	$y = 1820,3x - 16908,7$	0,9986	$y = 0,8068x - 0,0006$	0,9997
1-butanol	$y = 1494,4x + 3015$	0,9997	$y = 0,7112x + 0,0161$	0,9997
Estirè	$y = 413,78x + 1550,12$	0,9998	$y = 0,1318x + 0,0004$	0,9882
1-hidroxi-2-propanona	$y = 666,17x - 3759,2$	0,9997	$y = 0,3083x + 0,001$	0,9997
Benzaldehid	$y = 1530,8x + 5633,5$	0,9989	$y = 0,4829x - 0,0116$	0,9997
MPG	$y = 1100,4x + 56442$	0,9999	$y = 0,4952x + 0,0194$	0,9998

Taula 14 Continuació Taula 13

Compost	Patró extern		Patró intern	
	Recta de calibratge	r^2	Recta de calibratge	r^2
Acetofenona	$y = 1552x + 8496,5$	0,9992	$y = 0,4748x - 0,0103$	0,9993
α -Metilbenzil alcohol	$y = 2073,3x + 4455,5$	0,9998	$y = 0,7589x - 0,0037$	0,9998
DPG-1	$y = 1229,7x - 15314$	0,9999	$y = 0,5420x + 0,0091$	0,9995
DPG-2	$y = 1229,1x - 6986,7$	0,9999	$y = 0,5405x + 0,0042$	0,9997
DPG-3	$y = 1229x - 6804,7$	0,9999	$y = 0,5423x + 0,0056$	0,9994
DPG-4	$y = 1228,7x - 475,4$	1	$y = 0,5420x + 0,0091$	0,9994
DPG	$y = 1222,3x - 9942,7$	0,9998	$y = 0,5407x + 0,0019$	0,9997
2-fenil-2-propanol	$y = 2196,9x - 9565$	0,9989	$y = 0,6791x - 0,0129$	0,9999
DPG-5	$y = 1228,6x - 482,8$	1	$y = 0,5409x + 0,0014$	0,9996
TPG-1	$y = 1278,3x - 6395$	1	$y = 0,5704x + 0,0005$	0,9996
TPG-2	$y = 1278,1x - 5671,4$	1	$y = 0,5405x + 0,0005$	0,9996
TPG-3	$y = 1278,3x - 1747,1$	1	$y = 0,5752x - 0,0002$	0,9998
TPG-4	$y = 1278,2x - 1732$	1	$y = 0,5636x + 0,0004$	0,9998
TPG-5	$y = 1278,6x - 2244,7$	1	$y = 0,5717x + 0,0007$	0,9997
TPG-6	$y = 1278,5x - 3340,4$	1	$y = 0,5714x + 0,0009$	0,9997
TPG-7	$y = 1278,3x - 3727,8$	1	$y = 0,5684x + 0,0014$	0,9995
TPG-8	$y = 1278,3x - 1089,8$	1	$y = 0,5728x + 0,0002$	0,9996
TPG-9	$y = 1278,5x - 3340,4$	1	$y = 0,5722x + 0,0008$	0,9997
TPG-10	$y = 1278,1x - 2282,7$	1	$y = 0,5687x + 0,0004$	0,9995
TPG-11	$y = 1278,7x - 654,3$	1	$y = 0,5736x - 0,0002$	0,9996
TPG	$y = 1250,3x - 37507$	0,9990	$y = 0,5711x + 0,0068$	0,9997

Les rectes de calibratge obtingudes mostren coeficients de determinació de 0,9999 o molt propers a aquest valor fet que suposa que a priori siguin rectes vàlides.

En les rectes amb addició i sense de patró intern (Taula 13 i Taula 14) que s'han construït per al toluè, estirè i etilbenzè s'observa que aquestes no prediuen bé les concentracions dels patrons mixtes preparats de concentració coneguda. D'altra banda si es duu a terme un calibratge amb patrons que només continguin toluè, estirè i etilbenzè en aigua les rectes que s'obtenen si que prediuen bé les concentracions. D'una banda pot haver-hi efecte matriu ja que les rectes obtingudes amb aquests compostos tenen un pendent major que les que s'obtenen amb patrons mixtes de tots els analits. D'altra banda l'addició de patró intern afavoreix la solubilitat de l'estirè, etilbenzè i toluè ja que augmenta el medi orgànic en què es troben els compostos.

Per tal d'esbrinar si hi ha efecte matriu o no, s'hauria de dur a terme un calibratge d'addicions estàndard. A continuació, s'hauria de comparar el pendent de la recta d'addicions estàndard amb el de la recta del calibratge per patró extern per mitjà d'un test *t* de comparació de pendents.

Taula 15 Validació de les rectes de calibratge

Analit	Patró extern		Patró intern	
	F _{cal}	F _{tab}	F _{cal}	F _{tab}
Acetaldehid	0,61	2,74	1,65	2,74
Òxid de propilè	0,38	2,74	2,23	3,26
Propanal	1,10	2,96	1,43	2,74
Acetona	3,23	3,71	0,21	2,45
Metanol	1,45	2,95	-	-
2-propanol	1,93	2,96	0,55	2,45
Benzè	1,17	3,26	0,02	3,71
Toluè	0,86	3,71	1,61	3,26
Paraldehid	3,70	2,74	1,40	2,45
Etilbenzè	2,00	3,71	0,07	3,71
2-propen-1-ol	27,57	2,58	0,42	2,58
1-butanol	2,75	2,95	0,48	2,45
Estirè	0,14	3,71	1,75	3,71
1-hidroxi-2-propanona	2,56	3,26	0,96	2,96
Benzaldehid	2,27	3,26	2,02	3,26
Monopropilenglicol	1,33	2,12	0,71	2,45
Acetofenona	49,40	3,26	11,51	3,71
α-Metilbenzil alcohol	0,75	2,74	2,00	2,74
Dipropilenglicol	0,32	2,12	1,35	2,34
2-fenil-1-propanol	4,73	2,74	9,45	2,96
Tripropilenglicol	1,01	2,01	2,27	2,34

Algunes de les rectes no s'han pogut validar degut a què $F_{cal} > F_{tab}$ com per exemple la de recta obtinguda per patró extern del paraldehid, 2-propen-1-ol, l'acetofenona i 2-fenil-1-propanol. D'altra banda de les rectes obtingudes per patró intern la de l'acetofenona i 2-fenil-1-propanol tampoc són vàlides. Tot i així les rectes anteriors es poden donar com a vàlides ja que es pot considerar que per aquest mètode no es poden obtenir millors regressions.

Taula 16 Repetibilitat amb i sense addició de patró intern

Compost	RSD (%) patró extern		RSD(%) patró intern	
	Nivell baix	Nivell alt	Nivell baix	Nivell alt
Acetaldehid	3,7	1,3	1,4	0,9
Òxid de propilè	4,6	2,5	3	1,7
Propanal	2,5	1,3	1	1,5
Acetona	3,9	1,8	1,5	1,8
Metanol	2,7	1,8	-	-
2-propanol	3,7	1,6	2,8	1,5
Benzè	5,33	5,76	5,2	1,4
Toluè	5,43	5,18	1,8	1,3
Paraldehid	5,6	1,7	0,92	1,6
Etilbenzè	8,97	6,85	4	1,3
2-propen-1-ol	1,7	1,8	1	1,16
1-butanol	3,0	1,8	3,6	1,2
Estirè	8,28	2,65	4,6	1,7
1-Hidroxi2-2-propanona	2,6	3	2	0,6
Benzaldehid	5,6	2,6	0,6	0,7
MPG	5,6	1,2	5,3	0,7
Acetofenona	2,1	3,2	1,1	0,8
α -Metilbenzil alcohol	1	1,2	0,8	0,4
DPG-1	3	1	9,5	0,7
DPG-2	2,5	1	2,6	0,7
DPG-3	2	1	7,2	0,7
DPG-4	2,11	1	4,6	0,7
DPG	2,4	1	3,7	0,7
2-fenil-2-propanol	0,4	1,2	0,8	0,3
DPG-5	2,9	1	11,5	0,6
TPG-1	7,4	0,9	3,8	0,6
TPG-2	7,3	0,9	3,4	0,6
TPG-3	5,4	0,9	10,5	0,8
TPG-4	6,8	1,4	10,3	0,5
TPG-5	7,6	1	11,9	0,6
TPG-6	3	1	4	0,6
TPG-7	3,5	1	7,9	0,8
TPG-8	3,4	1,2	9,5	2,6
TPG-9	5	1	1,6	0,6
TPG-10	4,7	1,1	6	0,6
TPG-11	12,4	2	5	2,1
TPG	4,4	1	4	0,6

La repetibilitat dels analits és bona ja que en general s'obtenen RSD(%) per sota del 10%.

En els resultats obtinguts (Taula 17) es pot observar que la repetibilitat al nivell alt de concentracions és més bona que en el nivell baix tant en patró extern com en patró intern. D'altra banda, algun isòmer del tripropilenglicol i dipropilenglicol no presenta una bona repetibilitat que pot ser deguda a les diferències entre les integracions de les 5 repeticions. En el cas del toluè, etilbenzè i estirè s'ha aplicat un test de Grubbs per tal d'eliminar els possibles *outliers* ja que hi havia repeticions que diferien significativament de la resta.

Taula 17 Precisió intermèdia amb sense l'addició de patró intern

Compost	Precisió intermèdia		Compost	Precisió intermèdia	
	Patró extern	Patró intern		Patró extern	Patró intern
Acetaldehid	0,70	0,88	DPG-2	0,29	0,83
Òxid de propilè	1,07	1,30	DPG-3	0,36	0,84
Propanal	1,14	0,93	DPG-4	0,13	0,38
Acetona	0,77	0,89	DPG	1,02	3,44
Metanol	1,03		2-fenil-2-propanol	0,22	0,96
2-propanol	1,08	1,00	DPG-5	0,18	0,42
Benzè	2,65	5,93	TPG-1	0,99	0,69
Toluè	5,00	8,29	TPG-2	0,96	0,61
Paraldehid	0,79	0,90	TPG-3	0,30	0,17
Etilbenzè	9,67	14,40	TPG-4	0,37	0,15
2-propen-1-ol	0,65	0,84	TPG-5	0,46	0,18
1-butanol	0,69	1,00	TPG-6	0,70	0,41
Estirè	5,44	7,58	TPG-7	0,56	0,41
1-hidroxi-2-propanona	0,42	0,88	TPG-8	0,22	0,20
Benzaldehid	0,75	1,53	TPG-9	0,36	0,32
MPG	2,81	2,91	TPG-10	0,14	0,12
Acetofenona	0,77	1,55	TPG-11	0,13	0,18
α -Metilbenzil alcohol	0,27	0,86	TPG	5,00	2,81
DPG-1	0,47	0,96			

Tal i com es pot veure en la taula anterior la precisió intermèdia amb l'addició i sense de patró intern són comparables i en el cas del etilbenzè, toluè i estirè s'obtenen més bons resultats de precisió intermèdia sense utilitzar el patró intern.

Taula 18 Determinació de la concentració d'analit en mostres

Compost	F-02	F-14	H-08	H-07
Acetaldehid	9,64	8,05	9,50	64,19
Òxid de propilè	BQL	BQL	BQL	12,26
Propanal	22,80	4,27	41,18	714,77
Acetona	5,50	BQL	8,33	62,11
Metanol	19,18	BQL	19,81	79,19
2-propanol	0	BQL	0	0
Benzè	BQL	0	BQL	BQL
Toluè	BQL	0	BQL	BQL
Paraldehid	0	0	0	BQL
Etilbenzè	0	0	0	BQL
2-propen-1-ol	352,30	179,80	416,96	1181,05
1-butanol	0	0	0	0
Estirè	0	0	0	0
1-hidrox-2-propanona	59,60	90,27	36,20	34,26
Benzaldehid	0	0	0	0
MPG	6957,75	9244,16	2843,50	9218,34
Acetofenona	0	BQL	BQL	BQL

Taula 19 Continuació concentració d'analit en mostres

Compost	F-02	F-14	H-08	H-07
α -Metilbenzil alcohol	0	0	0	0
DPG-1	22,45	14,86	20,23	46,23
DPG-2	10,87	8,05	8,67	18,33
DPG-3	10,56	7,83	8,56	18,45
DPG-4	BQL	BQL	BQL	BQL
DPG	17,73	10,76	8,97	58,63
2-fenil-2-propanol	0	0	0	0
DPG-5	BQL	BQL	BQL	3,53
TPG-1	115,75	272,16	5,76	6,92
TPG-2	114,06	269,70	5,22	6,14
TPG-3	35,51	84,76	BQL	BQL
TPG-4	36,90	88,31	BQL	BQL
TPG-5	36,50	93,28	BQL	BQL
TPG-6	59,60	147,29	3,74	3,92
TPG-7	72,51	173,94	3,71	3,99
TPG-8	23,40	58,26	BQL	BQL
TPG-9	58,57	135	BQL	BQL
TPG-10	15,37	35,20	BQL	BQL
TPG-11	15,40	33,96	BQL	BQL
TPG	567,28	1413,57	13,29	9,85

En les mostres dels tancs d'emmagatzematge F-02 i F-14 es pot veure que les concentracions de MPG, DPG i TPG són més grans que en les mostres H-08 i H-07. Aquest fet es degut a que les corrents dels condensadors es condueixen fins aquests tancs en els diversos processos de purificació del producte en les etapes d'evaporació i destil·lació. També es pot observar (Taula 18 i Taula 19), que les concentracions de contaminants orgànics són menors en els tancs d'emmagatzematge ja que és on s'emmagatzema l'aigua de procés que s'utilitza com a reactiu

El monopropilenglicol és el que es troba en una concentració més gran en totes les mostres degut a que és el producte que es produeix en més quantitat en la planta de glicols.

La mostra H-07 que prové dels condensats del segon efecte és la que té una concentració de contaminants més gran sobretot de 2-propen-1-ol i de propanal.

També cal destacar que en totes les mostres analitzades hi ha metanol que no es podia determinar amb el mètode ja existent.

També es pot observar que les concentracions de DPG i TPG no corresponen exactament a la suma de les concentracions dels isòmers d'aquests. Aquest fet es degut a què les rectes dels isòmers s'han construït a partir d'un repartiment tal i com s'explica anteriorment.

Finalment els compostos aromàtics es troben en concentracions per sota dels límits de quantificació en les mostres analitzades.

Taula 20 Determinació de les concentracions d'analit en mostres reals amb patró intern

Compost	F-02	F-14	H-08	H-07
Acetaldehid	BQL	BQL	BQL	BQL
Òxid de propilè	BQL	BQL	BQL	30,09
Propanal	66,27	5,30	77,17	773,33
Acetona	26,66	23,46	27,55	81,70
Metanol	-	-	-	-
2-propanol	0	BQL	0	0
Benzè	BQL	BQL	BQL	BQL
Toluè	BQL	BQL	BQL	BQL
Paraldehid	0	0	0	0
Etilbenzè	0	0	0	0
2-propen-1-ol	321,18	167,38	356,50	1204,87
1-butanol	0	0	0	0
Estirè	0	0	0	0
1-hidrox-2-propanona	48,62	75,68	24,91	23,73
Benzaldehid	0	0	0	0
MPG	7378,16	8979,95	2904,86	10067,72
Acetofenona	0	BQL	BQL	BQL

Taula 21 Continuació Taula 20

Compost	F-02	F-14	H-08	H-07
α -Metilbenzil alcohol	0	0	0	0
DPG-1	12,65	20,87	13,85	15,8
DPG-2	6,23	9,33	6,46	5,62
DPG-3	10,25	13,03	10,48	BDL
DPG-4	BQL	4,64	BQL	BQL
DPG	28,58	45,32	30,00	30,12
2-fenil-2-propanol	0	0	0	0
DPG-5	BQL	BQL	BQL	BQL
TPG-1	111,99	261,93	BQL	4,82
TPG-2	110,29	259,49	BQL	5
TPG-3	35,41	81,74	BQL	BQL
TPG-4	36,21	85,14	BQL	BQL
TPG-5	32,80	84,27	BQL	BQL
TPG-6	55,89	137,86	BQL	4,65
TPG-7	66,40	163,51	BQL	3,50
TPG-8	22,15	52,39	BQL	BQL
TPG-9	57,67	130,06	BQL	BQL
TPG-10	13,37	32,80	BQL	BQL
TPG-11	15,14	33,42	BQL	BQL
TPG	552,46	1316,92	5,22	28,09

Els resultats de les mostres analitzades amb l'addició de patró intern difereixen significativament amb els resultats de les mostres utilitzant patró extern. Aquesta falta de concordança, pot ser deguda a l'error en la preparació de la mostra quan s'addiciona el patró intern ja que no es realitza amb material aforat i la solució s'escalfa quan s'homogeneïtza on hi pot haver alguna reacció no desitjada.

Les sigles BQL es refereix a que l'analit està present en la mostra amb una concentració per sota del límit de quantificació.

Taula 22 Recuperacions (%) obtingudes sense l'addició de patró intern

Compost	F-02	F-14	H-08	H-07
Òxid de propilè	-	-	-	105,42
Propanal	99,58	105,12	88,48	112,31
Acetona	105,05	105,12	89,93	93,47
Metanol	112,61	91,87	85,89	98,54
2-propen-1-ol	123,24	123,40	105,16	124,93
1-hidrox-2-propanona	104,17	100,57	105,35	95,80
MPG	89,80	91,10	101,29	87,45
DPG	96,61	98,25	101,99	94,74
TPG	97,35	102,25	103,01	95,50

En la Taula 22 només hi figuren les recuperacions (%) dels analits que presenten una concentració per sobre del límit de quantificació ja que sinó es compleix aquesta condició no es pot calcular aquest paràmetre. Els analits que presenten recuperacions més baixes són el propanal, la acetona i el metanol presents en la mostra H-08. Hi ha analits que presenten recuperacions per sobre del 100%, fet que pot ser causat perquè hi hagi algun altre analit no identificat en concentració molt baixa. Aquest pot estar molt proper a l'analit i solapar-se a concentracions majors.

Tot i els aspectes comentats els analits presenten bons percentatges de recuperació.

7. Conclusions

A chromatographic method to determine volatile organic compounds in processed water samples through a GC-FID has been developed in this project.

In order to validate the developed method, quality parameters were determined given that a standard external calibration and a standard intern have been carried out too. In both cases, the repeatability is good at all low concentration levels. The results obtained from RSD (%) using internal standard or without using it are very similar. The same happens with intermediate precision. Therefore it is not necessary to use a standard intern with an automatic injector and a sample preparation step is not required and that saves time.

Moreover, it should also be mentioned that toluene, ethylbenzene and styrene have poor repeatability.

Besides, the regressions obtained from toluene, ethylbenzene and styrene do not predict the concentration values of the mixed standards. If the calibration standards are carried out only by adding these compounds to water, good prediction values are obtained. This means that there is a matrix effect due to some interference in the prepared standards or aromatic compounds which are more soluble in an organic environment.

The sum of the concentrations of DPG and TPG isomers in the samples does not correspond exactly to the concentrations of DPG and TPG as the regression lines have been built by distribution of areas.

The predicted values of the samples without adding the internal standard conform to values calculated in the chemical plant.

Finally, most compounds have good recovery rates.

8. Bibliografia

- 1)Manual de procedimientos estándar de operación: *Descripción de la unidad de proceso de Glicoles*, C.I. Tarragona, REPSOL QUÍMICA S.A.
- 2)Manual de procedimientos estándar de operación: *Descripción de la reacción*, C.I. Tarragona, REPSOL QUÍMICA S.A.
- 3)Manual de metodos analiticos y de ensayos: *Determinació de compuestos en las aguas Industriales de la planta de glicoles propilenicos*, C.I. Tarragona, REPSOL QUÍMICA S.A.
- 4)Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, J. M. C.; de Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verberke, J.; Buydens, L. M. C.; Jong, S. De; Smeyers-Verbeke, J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*; 1997; Vol. 20B.
- 5)Díez Polo, L. M. *Fundamentos de Cromatografía*, 1st ed.; Dextra Editorial S.L: Madrid, 2015.
- 6) C.F. Poole; "The essence of chromatography". Elsevier, 2003.

9. Annexes

Taula 23 Exemple test de Grubbs en el dia 2 de la precisió intermèdia

Anàlits	Àrea 1	Àrea 2	Àrea 3	Àrea 4	Àrea 5	G _{cal}	G _{tab}
Acetaldehid	30872	30078	30747	29856	22860	1,77	1,75
Òxid de propilè	41512	40765	42083	40880	30409	1,78	1,75
Propanal	54833	53137	54616	51121	43463	1,70	1,75
Acetona	55931	54729	56909	56082	45368	1,76	1,75
Metanol	41058	39846	40611	40198	37083	1,71	1,75
2-propanol	58825	57825	60024	58574	50102	1,76	1,75
Benzè	62342	61646	62268	63066	38078	1,79	1,75
Toluè	46189	45852	47142	47179	28268	1,78	1,75
Paraldehid	42064	41981	43528	42576	34817	1,76	1,75
Etilbenzè	41906	41157	41349	41878	25571	1,79	1,75
2-propen-1-ol	88382	87563	89620	87377	80030	1,74	1,75
1-butanol	78674	77621	80253	77658	66966	1,74	1,75
Estirè	52571	51613	51861	52569	34412	1,79	1,75
Hidroxiaetona	29837	31158	31645	30408	34472	1,65	1,75
Benzaldehid	93167	91332	94447	91929	81894	1,74	1,75
MPG	131803	108210	97471	107433	110592	0,040	1,75
Acetofeona	98542	97373	100591	97968	90997	1,69	1,75
α-Metilbenzil alcohol	99962	99852	101925	99761	100320	0,049	1,75
DPG-1	36500	39402	37962	39856	39527		1,75
DPG-2	21768	25189	24073	25374	24963		1,75
DPG-3	23852	27515	26159	27525	26259		1,75
DPG-4	7274	8537	7838	8257	7847		1,75
DPG	95996	108350	104122	108571	106449	0,34	1,75
2-fenil-2-propanol	105750	105539	107093	106580	106271	0,039	1,75
DPG-5	6602	7707	8090	7559	7853		1,75
TPG-1	20302	21352	20753	21975	18952		1,75
TPG-2	19741	21388	20510	21737	19242		1,75
TPG-3	5977	5457	5656	5881	5921		1,75
TPG-4	5243	6397	5949	5373	5495		1,75
TPG-5	7896	6264	7810	6011	5953		1,75
TPG-6	18150	10789	11441	9799	10475		1,75
TPG-7	12188	12560	12934	11726	12128		1,75
TPG-8	4450	3991	3955	3185	3829		1,75
TPG-9	9398	8707	9268	9027	8050		1,75
TPG-10	2339	1557	2106	906	1813		1,75
TPG-11	2064	1735	1795	1194	2027		1,75
TPG	107748	100197	102177	96814	93885	1,19	1,75