



# **VALIDACIÓ D'UN MÈTODE PER A LA DETERMINACIÓ DE POLIOLS EN MOSTRES SÒLIDES INDUSTRIALS MITJANÇANT GC-FID**

**Núria Castaño Arques**

Treball de Fi de Màster

Màster en Tècniques Cromatogràfiques Aplicades

Juny 2025

Tutora acadèmica: Carme Aguilar Anguera

Tutora empresa: Teresa Camarasa Palliso

Co-tutora empresa: Ana María Marín Moreno



## ÍNDEX

AGRAÏMENTS .....	1
1. RESUM .....	2
2. INTRODUCCIÓ.....	4
2.1. Context industrial: Ercros i la producció de poliols .....	4
2.2. Compostos d'interès .....	6
2.2.1. Pentaeritritol .....	6
2.2.2. Dipentaeritritol .....	7
2.2.3. Tripentaeritritol.....	8
2.3. Derivatització.....	9
2.4. Evolució dels mètodes analítics per a la determinació de poliols .....	10
3. OBJECTIU .....	14
4. PART EXPERIMENTAL .....	14
4.1. Equips, material, reactius i patrons.....	14
4.1.1. Equips .....	14
4.1.2. Material.....	14
4.1.3. Reactius i patrons .....	15
4.2. Preparació de patrons i mostres .....	15
4.2.1. Preparació recta de calibratge.....	15
4.2.2. Preparació mostres.....	15
4.3. Anàlisi cromatogràfica .....	16
4.4. Validació .....	16
4.4.1. Selectivitat .....	17
4.4.2. LOD i LOQ.....	18
4.4.3. Linealitat.....	18
4.4.4. Precisió .....	19

4.4.5.	Veracitat .....	20
4.4.6.	Incertesa.....	20
5.	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	21
5.1.	Validació .....	22
5.1.1.	Selectivitat .....	22
5.1.2.	LOD i LOQ.....	23
5.1.3.	Linealitat.....	24
5.1.4.	Precisió .....	26
5.1.5.	Veracitat.....	27
5.1.6.	Incertesa.....	28
5.2.	Aplicació a mostres reals.....	29
6.	CONCLUSIONS .....	31
7.	BIBLIOGRAFIA .....	32
8.	ANNEXOS .....	34
8.1.	Exemples de cromatogrames .....	34

## AGRAÏMENTS

El meu agraïment més sincer a totes les persones que formen part del laboratori de R+D d'Ercros Tortosa. A Teresa Camarasa, per donar-me l'oportunitat de realitzar amb vosaltres el meu treball de fi de màster. A Ana Marín i Patrícia Martí, per tot el suport i acompanyament durant aquests mesos. I a tota la resta d'equip, m'heu fet sentir com a casa.

Gràcies també a la Dra. Carme Aguilar, qui ha guiat i tutoritzat aquest treball, i a tots els professors del màster.

M'agradaria fer un agraïment especial a la meva família. Papa, mama i Sergi, gràcies a vosaltres he arribat a ser la persona que soc avui. Us estimo.

A Víctor. Per la paciència, pels ànims i per fer-me riure fins i tot en els moments més durs. Mil gràcies.

I, per últim, a Judit i Joan: descobrir Girona i Castelló al vostre costat i l'amistat que hem forjat és el més bonic que m'enduc d'aquest màster.

## 1. RESUM

El pentaeritritol (PE) i el dipentaeritritol (DPE) són poliols utilitzats com a matèries primeres en la síntesi de reïnes alquídiques, plastificants i altres aplicacions industrials. El tripentaeritritol (TPE) és un subproducte que es genera a partir de la reacció de formació del PE. En l'àmbit productiu, és essencial disposar de mètodes analítics robustos per controlar la puresa de PE i DPE i el contingut de TPE, ja que aquest és una impuresa dels productes finals.

Aquest treball de fi de màster té com a objectiu la validació d'un mètode analític basat en la cromatografia de gasos amb detector de ionització de flama (GC-FID) per a la determinació simultània de PE, DPE i TPE en mostres sòlides industrials.

La validació s'ha dut a terme seguint les directrius establertes per la Guia Eurachem per a la Validació d'un Mètode Analític, així com els criteris i necessitats del propi laboratori. S'han avaluat els principals paràmetres: selectivitat, linealitat, límit de detecció (LOD), límit de quantificació (LOQ), precisió (repetibilitat i precisió intermèdia), veracitat i incertesa associada.

Els resultats obtinguts mostren que el mètode validat és adequat per l'objectiu analític plantejat, ja que presenta una bona selectivitat i linealitat, una precisió i veracitat acceptables dins dels intervals de treball establerts i una incertesa adequada als requeriments de control de qualitat del procés industrial. En conclusió, es considera que el mètode és apte per a la seva implementació per al monitoratge del contingut de PE, DPE i TPE en mostres sòlides industrials, i és capaç de determinar aquests compostos a valors de concentració superiors a 0,1%.

Pentaerythritol (PE) and dipentaerythritol (DPE) are polyols used as raw materials in the synthesis of alkyd resins, plasticizers, and other industrial applications. Tripentaerythritol (TPE) is a by-product generated during the synthesis of PE. In industrial production, it is essential to have robust analytical methods to control the purity of PE and DPE and to monitor the content of TPE, since it is an impurity of the final products.

This master's thesis aims to validate an analytical method based on gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID) for the simultaneous determination of PE, DPE, and TPE in solid industrial samples.

The validation has been carried out following the guidelines established by the Eurachem Guide for the Validation of Analytical Methods, as well as the specific criteria and requirements of the laboratory. The main parameters evaluated include: selectivity, linearity, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), precision (repeatability and intermediate precision), trueness, and associated uncertainty.

The results obtained show that the validated method is fit for purpose, as it demonstrates good selectivity and linearity, acceptable precision and trueness within the established working ranges, and an uncertainty appropriate for quality control requirements in the industrial process. In conclusion, the method is considered suitable for implementation to monitor PE, DPE, and TPE content in solid industrial samples, and is capable of determining these compounds at concentrations above 0.1%.

## **2. INTRODUCCIÓ**

Els poliols són compostos orgànics que es caracteritzen per la presència de múltiples grups hidroxil (-OH), fet que els confereix una elevada polaritat i baixa volatilitat. Aquestes característiques els fan àmpliament aplicables a nivell industrial. El PE i el DPE són especialment importants dins d'aquesta família, ja que són emprats com a precursors en la fabricació de reïnes, lubricants sintètics, pintures, estabilitzants de PVC i tintes d'impressió, entre d'altres<sup>1,2</sup>.

Aquest treball té com a objectiu la validació del mètode que actualment utilitzen al departament de R+D d'Ercros per a la determinació simultània de PE, DPE i TPE en mostres sòlides industrials. La determinació d'aquests compostos és especialment rellevant per al departament, ja que s'hi duen a terme contínuament diferents projectes d'investigació orientats a la millora de la productivitat de la planta. És per això que és necessari disposar d'un mètode analític capaç de determinar simultàniament PE, DPE i TPE en mostres sòlides. El mètode escollit en aquest cas es basa en cromatografia de gasos, detector de ionització de flama i derivatització prèvia, per tal d'augmentar la volatilitat dels compostos.

### **2.1. Context industrial: Ercros i la producció de poliols**

Aquest treball s'ha dut a terme a la fàbrica que Ercros té a Tortosa, dins de la seva divisió de química intermèdia. Ercros és un grup industrial centrat en la producció i comercialització de productes químics i farmacèutics. L'empresa està estructurada en tres àrees d'activitat<sup>3</sup>:

1. Divisió de derivats del clor: unitat estratègica que centra la seva activitat en la química del clor.
2. Divisió de química intermèdia: centrada en la química del formaldehid.
3. Divisió farmacèutica: dedicada a la fabricació de principis actius farmacèutics.

La divisió de química intermèdia, tal com s'ha comentat abans, està especialitzada en la síntesi i purificació de derivats del formaldehid, com el paraformaldehid, diversos poliols (entre els que destaquen el PE i el DPE), pols de modelatge i reïnes<sup>4</sup>. La planta de Tortosa és una de les principals productores del món de poliols i de formiat sòdic. Subministra

poliols a gairebé tots els consumidors de l'Estat Espanyol, i exporta aproximadament un 88% de la seva producció a més de 50 països<sup>5</sup>.

La següent figura mostra una vista aèria de la planta de Tortosa:



**Figura 1.** Vista aèria de la fàbrica d'Ercros a Tortosa.

Aquest treball s'ha desenvolupat concretament al departament de R+D d'aquesta divisió de química intermèdia (Figura 2), el qual opera sota sistemes integrats de qualitat, medi ambient i seguretat, segons les normes ISO 9001 i ISO 14001.



**Figura 2.** Vista de l'edifici corresponent al departament de R+D d'Ercros Tortosa.

Aquest departament de R+D ha impulsat iniciatives innovadores de productes com ErcrosGreen+ (gamma de productes desenvolupats sota criteris de sostenibilitat) i ErcrosTech (productes que responen a requisits tècnics més exigents)<sup>5</sup>. A més, com ja

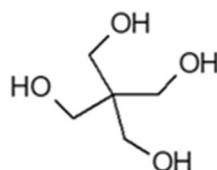
s'ha comentat anteriorment, el departament de R+D dona suport tècnic i analític a la planta de producció, mitjançant projectes d'investigació orientats a millorar o augmentar la producció de PE i DPE. En aquest context, es va detectar la necessitat de validar un mètode analític ja existent per a la determinació de PE, DPE i TPE en mostres sòlides industrials. Aquesta validació servirà per confirmar, mitjançant proves experimentals, que el mètode és fiable i adequat per a l'ús al qual està destinat.

## 2.2. Compostos d'interès

A la planta d'Ercros situada a Tortosa, es produeixen el pentaeritritol i el dipentaeritritol. Aquests compostos són poliols estructuralment relacionats que s'obtenen mitjançant reaccions entre acetaldehid i formaldehid. Els productes principals de síntesi són el PE i el formiat sòdic, i en menor proporció el DPE. A partir de la formació d'aquests compostos, també es generen impureses com el TPE, i per això és important controlar la seva presència. A continuació, es detalla la via de síntesi dels compostos.

### 2.2.1. Pentaeritritol

El pentaeritritol, també conegut com penta, és el principal poliols produït a Ercros. És un sòlid blanc, inodor i cristal·lí, moderadament soluble en aigua freda i molt més soluble en aigua calenta. El seu punt de fusió està entre 261 i 262°C i la seva estructura química es mostra en la següent figura:

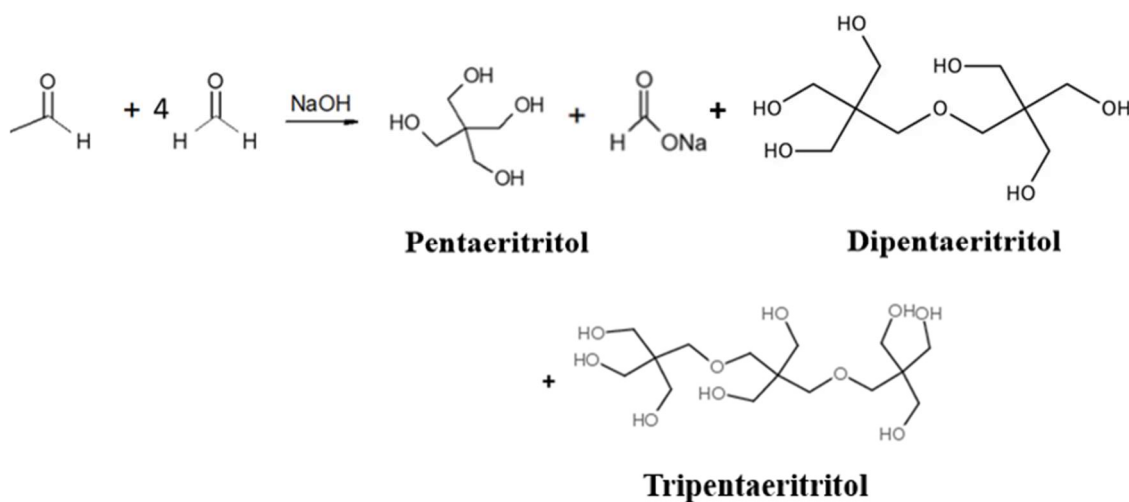


**Figura 3.** Estructura química del PE.

S'utilitza àmpliament en la producció de lubricants sintètics, estabilitzants per PVC i explosius, però la seva aplicació principal és com a precursor en la síntesi de reïnes alquídiques, les quals s'utilitzen per a fabricar pintures especials per la indústria de

decoració i automoció. Aquestes reïnes tenen unes millors propietats que les formulades amb glicerina: assecat més ràpid, major duresa i més estabilitat en color i brillantor<sup>1</sup>.

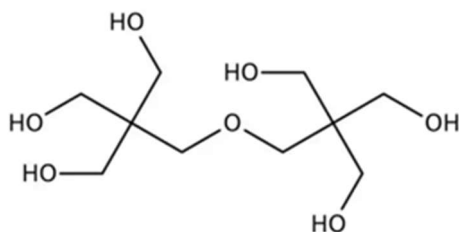
El PE s'obté mitjançant una reacció de condensació aldòlica entre acetaldehid i formaldehid en medi bàsic (Figura 4), de la qual els productes principals són PE, DPE i formiat sòdic, i com a impureses es formen el TPE i altres oligòmers<sup>6</sup>.



**Figura 4.** Reacció entre acetaldehid i formaldehid en medi bàsic en la que es formen PE, DPE i formiat sòdic, i TPE com a impuresa.

### 2.2.2. Dipentaeritritol

El dipentaeritritol, també conegut com dipenta, és un oligòmer format per la unió de dues unitats de PE. És un sòlid blanc i cristal·lí, molt menys soluble en aigua que el PE i amb un punt de fusió comprès entre 221-222°C. En la següent figura es mostra la seva estructura química:



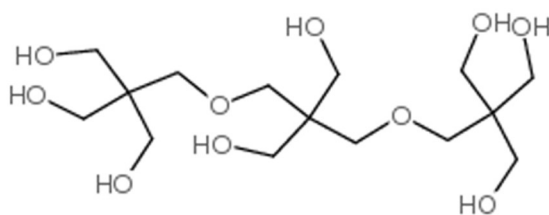
**Figura 5.** Estructura química del DPE.

Aquest compost s'utilitza com estabilitzant del PVC, en la producció de lubricants sintètics, en tintes i pintures intumescent i també en aplicacions relacionades amb l'embalatge alimentari<sup>2</sup>.

Tal com s'ha esmentat en l'apartat anterior, el DPE s'obté de la reacció de formació de PE, juntament amb TPE i altres oligòmers. No obstant això, al ser un compost amb un elevat interès industrial per les aplicacions citades, la fàbrica ha dissenyat el procés industrial de manera que les condicions de síntesi afavoreixin la seva formació. La reacció que té lloc es mostra en l'apartat anterior (Figura 4).

### 2.2.3. Tripentaeritritol

El tripentaeritritol, també conegut com tripenta, és un sòlid blanc de mida de partícula molt petita que es genera en la reacció de formació del PE i és un compost no desitjat, per tant, es considera una impuresa del producte final. La seva estructura química es mostra en la figura següent:



**Figura 6.** Estructura química del TPE.

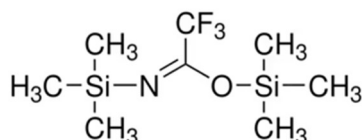
A més del TPE, durant la síntesi de PE i DPE es poden generar altres impureses com el PMF (*Bis-pentaerythritol Monoformal*), el CMF (*1,3-Dioxane-5,5-dimethanol*) i el tetrapentaeritritol. No obstant això, a causa de la seva baixa concentració i el baix impacte que generen en el procés, l'empresa no disposa de patrons de referència per aquests compostos. Per això, el mètode validat en aquest treball s'ha centrat exclusivament en els tres anàlits més rellevants: PE, DPE i TPE.

### 2.3. Derivatització

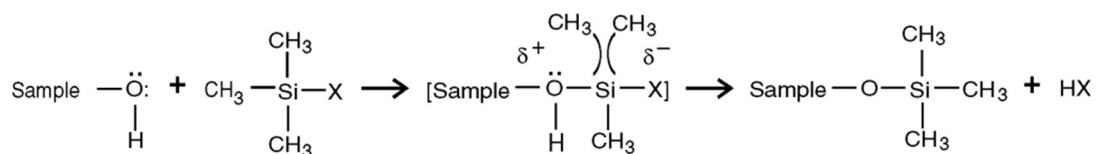
El mètode a validar requereix d'una derivatització prèvia ja que es determinen poliols, els quals contenen grups OH. Aquests grups poden provocar problemes en l'anàlisi per cromatografia de gasos, ja que fan que la molècula sigui molt polar i poc volàtil, la qual cosa dificulta l'evaporació de la mostra i el pas per la columna. A més, els grups OH poden reaccionar amb la fase estacionària de la columna, causant pics amples i poca reproductibilitat del mètode.

A causa d'aquestes limitacions que presenten els anàlits, s'ha de buscar un agent derivatitzant. Es coneix que tant el BSA (N,O-Bis(trimetilsilil)acetamida) com el BSTFA (N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) són agents sililants que reaccionen amb grups funcionals com alcohols, fenols, àcids carboxílics, amides... i amb els dos s'ha de seguir el mateix procediment perquè es doni la reacció. No obstant això, presenten algunes diferències que fan que el més adequat per derivatitzar els poliols sigui el BSTFA: es dona una reacció més ràpida i més completa i es genera fluorur d'hidrogen (HF) com a subproducte, el qual evita que el detector FID s'embruti<sup>7</sup>.

En les figures següents es mostra l'estructura química del BSTFA (Figura 7) i la reacció de derivatització que té lloc (Figura 8):



**Figura 7.** Estructura química de l'agent sililant (BSTFA).



**Figura 8.** Reacció de derivatització entre el BSTFA i el poliols: sililació dels grups OH.

## **2.4. Evolució dels mètodes analítics per a la determinació de poliols**

La determinació de PE, DPE i TPE en matrius complexes ha estat objecte d'interès en diverses publicacions científiques, atesa la seva importància industrial com a matèries primeres en la fabricació de reïnes i plastificants. Malgrat la seva similitud estructural, aquests compostos presenten diferències significatives en propietats com la solubilitat i la polaritat, fet que dificulta la seva separació i quantificació. Per aquest motiu, és necessari disposar de mètodes analítics que permetin la seva determinació i quantificació d'una manera selectiva i sensible en diferents tipus de matrius.

Inicialment, la puresa del PE i els seus derivats es determinava en funció del contingut de grups hidroxil i del punt de fusió. No obstant això, la poca especificitat d'aquests paràmetres podia conduir a interpretacions errònies pel que fa al contingut de DPE i TPE<sup>8</sup>.

Els primers mètodes analítics daten del 1931, amb tècniques gravimètriques basades en la formació del dibenzilidenacetal del PE<sup>8</sup>. Posteriorment, el 1946 es va desenvolupar un mètode per analitzar mescles de PE i DPE basat en diferències de solubilitat en aigua, però la presència de poliols de pes molecular més elevat i altres derivats del PE interferia en l'anàlisi<sup>8</sup>. No va ser fins l'any 1961 en què es va introduir la cromatografia com a tècnica per a la determinació de PE en reïnes sintètiques, concretament, la tècnica emprada fou cromatografia de gasos. Un any més tard, Wiersma *et al.* van desenvolupar un mètode per a la quantificació simultània de PE, DPE i TPE mitjançant cromatografia de gasos amb derivatització prèvia per acetilació<sup>8</sup>. Aquest treball va ser pioner i va establir les bases per múltiples estudis posteriors en els que s'han desenvolupat diferents mètodes cromatogràfics per a la determinació simultània dels diferents poliols, eliminant les limitacions dels mètodes emprats anteriorment, com la poca especificitat, les interferències causades per l'elevat pes molecular o la baixa volatilitat dels compostos.

A continuació es fa una revisió bibliogràfica exhaustiva dels principals treballs publicats entre 1962 i 2024, els quals descriuen mètodes que s'han anat desenvolupant per a la determinació de poliols en diferents tipus de matriu, tots ells basats en tècniques cromatogràfiques.

En la Taula 1, es mostra un resum dels diferents mètodes amb les seves característiques més rellevants, i a continuació, es comenta el procediment i els avantatges i limitacions que presenten cadascun.

**Taula 1.** Determinació de PE, DPE i TPE en diferents tipus de matriu utilitzant diferents tècniques cromatogràfiques.

<b>Tècnica analítica</b>	<b>Derivatització</b>	<b>Pretractament de mostra</b>	<b>Compostos</b>	<b>Matriu</b>	<b>Ref.</b>
<b>GC-TCD</b>	Acetilació (Ac <sub>2</sub> O)	Tractament amb Ac <sub>2</sub> O i reflux	PE, DPE i TPE	Mostres sòlides	(8)
<b>GC (detector no especificat)</b>	Sililació	-	PE, DPE i TPE	Mostres sòlides industrials	(9)
<b>HPLC-IR</b>	No requerida	Dilució amb aigua destil·lada	PE i DPE	Solucions aquoses industrials	(10)
<b>GC-FID</b>	Acetilació/sililació	Tractament amb H <sub>2</sub> O	PE	Fluids biològics	(11)
<b>HPLC-IR</b>	Acetilació	-	PE, DPE i TPE	Mostres sòlides	(12)
<b>HPLC-IR</b>	-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> per eliminar l'excés de formaldehid	PE i DPE	Solucions aquoses industrials	(13)
<b>HPLC/MS</b>	-	-	PE	Reïnes industrials	(14)
<b>UHPLC-MS/MS</b>	-	Extracció amb diversos dissolvents	DPE	Sòl	(15)

Els diferents mètodes analítics han anat evolucionant des de tècniques amb derivatització i detecció més senzilla fins a sistemes avançats amb alta especificitat. Inicialment, es va recórrer a cromatografia de gasos amb acetilació, que permet una bona separació però requereix un pretractament laboriós i pot presentar problemes com derivatització

incompleta o descomposició tèrmica. La sililació ofereix una alternativa més ràpida i senzilla però amb una lleugera pèrdua de resolució respecte a l'acetilació.

Posteriorment, es va introduir l'HPLC amb índex de refracció, que evita la derivatització i permet una anàlisi més directa i senzilla, tot i que amb menor especificitat i problemes amb interferents com el formaldehid. Alguns estudis van optar per millorar el pretractament o per fer una acetilació ràpida per augmentar l'eficiència i la selectivitat.

Finalment, els mètodes més recents es basen en la detecció amb espectrometria de masses, la qual proporciona una alta sensibilitat, selectivitat i identificació estructural, especialment útil per a mostres complexes. L'anàlisi dels diferents estudis mostra una clara evolució en l'estratègia analítica emprada per a la determinació de PE i els seus oligòmers en diferents matrius.

El mètode desenvolupat per Wiersma *et al.* (1962)<sup>8</sup> consisteix en un tractament amb anhídrid acètic per derivatitzar i la posterior anàlisi mitjançant cromatografia de gasos i detector de conductivitat tèrmica (GC-TCD). Aquest mètode presenta la limitació de l'acetilació, ja que és un procés laboriós i presenta el risc que la derivatització no es produeixi de manera completa, fet que compromet la quantificació dels anàlits. A més, requereix temperatures elevades i això pot limitar l'aplicabilitat en mostres tèrmicament inestables.

Smith *et al.* (1964)<sup>9</sup> van ser els primers en desenvolupar un mètode per a la determinació de poliols amb derivatització amb un agent sililant, comprovant els avantatges de la sililació respecte a l'acetilació: els anàlits elueixen a temperatures més baixes, la qual cosa fa que augmenti la vida útil de la fase estacionària i disminueixi el risc que els compostos sofreixin descomposició tèrmica.

Al 1975, Callmer<sup>10</sup> introdueix l'HPLC amb detecció per índex de refracció, procediment analític ràpid i senzill, ja que no requereix de derivatització. Això també evita la incertesa que comporta una incompleta reacció entre els compostos i l'agent derivatitzant. No obstant això, aquesta simplicitat porta com a conseqüència limitacions en la resolució i una baixa especificitat del detector, especialment problemàtica en presència de formaldehid, un component habitual en aquestes matrius.

Madaj *et al.* (1993)<sup>11</sup> presenten un mètode per a la separació d'una mescla de 31 poliols en matrius biològiques basada en GC i detector FID. En el seu estudi, també es compara

la derivatització dels compostos mitjançant acetilació i mitjançant sililació. Amb els resultats obtinguts conclouen que l'acetilació proporciona millors resultats que la sililació, doncs de la matriu de poliols l'acetilació permet separar 28 compostos, mentre que la sililació en separa només 25. No obstant això, també posen de manifest els desavantatges comentats anteriorment que presenta el procés d'acetilació.

Per superar aquestes dificultats, Tapsak *et al.* (1996)<sup>12</sup> proposen una acetilació ràpida seguida d'HPLC amb columna C8, millorant l'eficiència del procés. D'altra banda, Li *et al.* (1997)<sup>13</sup> introdueixen un nou tipus de pretractament: peròxid d'hidrogen per eliminar interferències de formaldehid. Aquesta millora en la preparació de la mostra augmenta la qualitat analítica del mètode, tot i que afegeix un pas addicional que fa incrementar el temps total del procediment.

Els mètodes més recents, com els de La Nasa *et al.* (2014)<sup>14</sup> i Dvorakova *et al.* (2024)<sup>15</sup>, utilitzen la tècnica de cromatografia líquida acoblada a espectrometria de masses (HPLC-MS i UHPLC-MS/MS). Aquests enfocaments ofereixen una alta sensibilitat, especificitat i capacitat d'identificació estructural, la qual cosa és especialment útil en la caracterització de mostres complexes com reïnes (La Nasa *et al.*) o sòls (Dvorakova *et al.*). No obstant això, impliquen costos més alts i requisits tècnics més exigents.

En conjunt, els mètodes basats en GC poden oferir una gran resolució cromatogràfica, tot i que aquesta dependrà del tipus de columna, anàlits i de les condicions d'anàlisi. Per altra banda, els mètodes basats en HPLC ofereixen una alternativa especialment adequada per a mostres aquoses o anàlits poc volàtils.

Per al present estudi, es va escollir un mètode basat en GC-FID tenint en compte els requeriments analítics, sobretot que els anàlits es troben en les mostres en concentracions majors a 0,1%, per la qual cosa no és necessari un mètode molt sensible. El laboratori va provar anteriorment un mètode basat en l'ús de HPLC-UV però només era capaç de detectar PE i DPE, ja que es veia limitat per la baixa solubilitat dels oligòmers de pes molecular més elevat. Per aquest motiu, la tècnica escollida per analitzar rutinàriament PE, DPE i TPE en mostres sòlides industrials és la cromatografia de gasos amb detector FID.

### **3. OBJECTIU**

El principal objectiu d'aquest treball consisteix en la validació d'un mètode analític per a la determinació simultània de PE, DPE i TPE en matrius sòlides mitjançant cromatografia de gasos amb detector d'ionització de flama i derivatització prèvia amb BSTFA. La validació del mètode s'ha dut a terme segons la Guia Eurachem, que estableix que cal garantir que el mètode compleixi els criteris de linealitat, precisió, veracitat, límits de detecció i quantificació, i incertesa. S'han seleccionat els paràmetres més rellevants en funció de la finalitat del mètode.

Un cop validat, el mètode s'ha aplicat a mostres reals obtingudes de la planta d'Ercros de Tortosa.

### **4. PART EXPERIMENTAL**

#### **4.1. Equips, material, reactius i patrons**

##### **4.1.1. Equips**

- Cromatògraf GC ThermoFisher Scientific TRACE 1300S amb detector FID i columna HP-5 Agilent ((5%-fenil)-metilpolisiloxà) (15 m; 0,53 mm i.d.; 1,5 µm f.t.) (Madrid, Espanya)
- Braç automostrejador, ThermoFisher Scientific model AI/AS 1310 (Madrid, Espanya).
- Microbalança, Mettler Toledo XPR105 (Barcelona, Espanya)
- Balança analítica, Mettler Toledo ME204 (Barcelona, Espanya)
- Bany d'aigua (J.P.Selecta) (Barcelona, Espanya)

##### **4.1.2. Material**

- Vials de vidre de 1,5 mL amb taps d'alumini
- Càpsules d'alumini
- Xeringa de vidre de 250 µL
- Pipetes Pasteur de vidre
- Morter i mà de morter

### **4.1.3. Reactius i patrons**

- N,N-dimetilformamida (DMF), ChemLab (Zedelgem, Bèlgica)
- N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA), PanReac (Darmstadt, Alemanya)
- Metanol, CAS 67-56-1, puresa 99,9%, ChemLab (Zedelgem, Bèlgica)
- Fenol (patró intern), CAS 108-95-2, puresa 89%, PanReac (Castellà del Vallès, Espanya)
- Pentaeritritol, Sigma-Aldrich (P4755-500G-A) (Madrid, Espanya)
- Dipentaeritritol, Sigma-Aldrich (D203203-500G) (Madrid, Espanya)
- Tripentaeritritol, Sigma-Aldrich (107646-25G) (Madrid, Espanya)

## **4.2. Preparació de patrons i mostres**

### **4.2.1. Preparació recta de calibratge**

Per construir les rectes de calibratge, es preparen patrons individuals dels compostos a diferents concentracions. En tots els patrons, s'afegeixen 0,2 g de solució de patró intern (preparada anteriorment amb fenol i DMF com a dissolvent) i agent sililant (BSTFA) en excés (0,8 mL aproximadament).

Els vials es deixen en un bany d'aigua a uns 80°C durant 1 hora aproximadament per assegurar una dissolució i homogeneïtzació completes. Finalment, s'injecten al cromatògraf 0,5 µL amb injecció automàtica, seguint les condicions que es descriuen posteriorment (apartat 4.3).

### **4.2.2. Preparació mostres**

Les mostres que s'analitzen per a la validació són matrius sòlides de diferents concentracions de PE, DPE i TPE (entre 0,16 i 13,4%) i són mostres que el laboratori utilitza com a referència.

La mostra sòlida s'homogeneïtza amb un morter i una mà de morter. Es pesen 20 mg aproximadament en una microbalança i s'afegeixen 0,2 g de solució de patró intern i 0,8 mL de BSTFA (s'apunten els pesos exactes de mostra i de patró intern). Posteriorment, la

mostra s'introdueix en un bany d'aigua i quan ha passat 1 hora i el sòlid s'ha dissolt completament, s'injecten 0,5 µL al cromatògraf.

### 4.3. Anàlisi cromatogràfica

En aquest treball s'ha validat el mètode amb un cromatògraf de gasos i detector de ionització de flama. S'ha utilitzat heli com a gas portador, s'ha emprat un gradient de temperatura del forn fins arribar a 300°C i l'anàlisi total té una durada de 19,2 min. Per al tractament de dades s'ha emprat el software *Chromeleon 7.2*.

En la taula següent es mostren més detallades les condicions cromatogràfiques:

**Taula 2.** Condicions cromatogràfiques del mètode.

<b>Columna</b>	HP-5 (15 m; 0,53 mm i.d.; 1,5 µm f.t.)	
<b>Temperatura de l'injector</b>	320°C	
<b>Volum d'injecció</b>	0,5 µL	
<b>Flux d'He</b>	15 mL/min	
<b>Temperatura del detector</b>	350°C	
<b>Gradient</b>	°C/min	°C
	0	120
	25	300
<b>Temps total d'anàlisi</b>	19,2 min	

### 4.4. Validació

Per garantir la fiabilitat d'un mètode analític, és necessària la seva validació. Aquest procés permet demostrar amb evidències experimentals que el mètode proporciona resultats fiables i adequats per la seva finalitat específica dins l'interval de treball establert i en les matrius corresponents. La validació implica una sèrie de proves analítiques que depenen dels paràmetres avaluats, els objectius del mètode i els requeriments del

laboratori. Els paràmetres a avaluar han estat: selectivitat, límits de detecció i quantificació (LOD i LOQ), linealitat, precisió, veracitat i incertesa, seguint els criteris establerts per la Guia Eurachem<sup>16</sup> i els requisits interns d'Ercros.

Aquests paràmetres s'han avaluat individualment per als tres anàlits d'interès (PE, DPE i TPE). En el cas del PE han sigut avaluats a dos nivells de concentració i per al DPE i TPE, a quatre nivells de concentració. Per l'avaluació de tots els paràmetres, s'han utilitzat les mostres de planta que el laboratori té com a referència, i el criteri d'acceptació ha estat <20%, requisit establert per l'empresa basant-se en criteris d'adequació a l'ús.

En els següents apartats es descriu com ha estat avaluat cada paràmetre.

#### 4.4.1. Selectivitat

La selectivitat es defineix com la capacitat d'un mètode analític per identificar els anàlits d'interès en una mescla complexa, sense que interfereixin altres compostos de comportament similar<sup>16</sup>. És un paràmetre fonamental en el present estudi, ja que qualsevol interferència pot comprometre la fiabilitat dels resultats si el mètode no és prou selectiu.

Per avaluar aquest paràmetre, s'ha analitzat una mostra real de PE que conté impureses de CMF, PMF i altres compostos no desitjats, amb l'objectiu de verificar que el mètode és capaç d'identificar els pics dels compostos d'interès correctament.

També s'ha fet el càlcul del factor de selectivitat o separació ( $\alpha$ ). Aquest factor serveix per verificar que dos pics consecutius estan prou separats. Es calcula a partir del factor de capacitat (K) i si el valor obtingut és superior a 1 s'accepta com a indicador d'una bona separació<sup>17,18</sup>. Les expressions emprades per al càlcul de  $\alpha$  són les següents:

$$K = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (\text{Equació 1})$$

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} \quad (\text{Equació 2})$$

On:

$t_M$ : temps mort

$K_B$ : factor de capacitat del compost B

$K_A$ : factor de capacitat del compost A

Per determinar el valor del temps mort s'han injectat 0,5 µL d'hexà, compost apolar que no queda retengut per la fase estacionària de la columna emprada (HP-5).

#### 4.4.2. LOD i LOQ

El límit de detecció (LOD) és la mínima concentració o quantitat d'un anàlit que el mètode pot detectar a un nivell de confiança específic, i el límit de quantificació (LOQ) és la mínima concentració o quantitat d'un anàlit que el mètode pot quantificar amb una precisió i exactitud acceptables<sup>16</sup>.

En aquest treball, el LOD i el LOQ s'han determinat experimentalment a partir de mostres que el laboratori té com a referència: una mostra de 0,22% de PE, una de 0,27% de DPE i una de 0,13% de TPE. Aquesta aproximació basada en mostres reals i no en patrons, aporta una robustesa addicional als valors obtinguts, ja que és té en compte la matriu real que després s'analitzarà al laboratori.

Les expressions emprades per al càlcul del LOD i el LOQ han estat les següents:

$$LOD = 3 \cdot \frac{\text{concentració}}{\frac{\text{senyal}}{\text{soroll}}} \quad (\text{Equació 3})$$

$$LOQ = 10 \cdot \frac{\text{concentració}}{\frac{\text{senyal}}{\text{soroll}}} \quad (\text{Equació 4})$$

#### 4.4.3. Linealitat

La linealitat és la capacitat que té un mètode de proporcionar resultats directament proporcionals a la concentració de l'anàlit dins d'un interval de treball específic. En aquest estudi, s'estableix mitjançant una regressió lineal.

En aquest treball, la linealitat s'ha avaluat individualment per als tres compostos d'interès mitjançant la construcció de rectes de calibratge en diferents intervals de concentració. Per tal de garantir un bon ajust, s'han analitzat el coeficient de determinació ( $R^2$ ) i de correlació ( $r$ ). El criteri d'acceptació per aquests dos valors és que han de ser superiors a 0,99. A més, també s'han avaluat els residuals, comprovant que s'obtinguin valors

inferiors al 20%, criteri intern de l'empresa, i també observant que el gràfic no mostri cap tendència dels punts al voltant de zero.

Per construir les rectes de calibratge, s'han preparat patrons seguint el procediment descrit en l'apartat 4.2.1, amb els intervals que es descriuen a continuació:

- PE: una recta (patrons de 0,04 a 6,76 mg)
- DPE: dos rectes (de 0,02 a 1 mg i de 1 a 5,12 mg)
- TPE: dos rectes (de 0,04 a 0,98 mg i de 1 a 5,17 mg)

#### 4.4.4. Precisió

La precisió és un paràmetre que mesura el grau de concordança entre els resultats en aplicar el procediment experimental repetides vegades sota unes condicions establertes.

Es pot mesurar en diferents nivells:

- **Repetibilitat:** mesura la variabilitat que hi ha entre els resultats quan les mesures s'han realitzat amb el mateix equip, en un període de temps curt (normalment el mateix dia) i el mateix analista.
- **Precisió intermèdia:** mesura la variació en els resultats quan les mesures es realitzen en un sol laboratori però amb condicions diferents, per exemple: diferent analista, diferent escala temporal, diferent equip, etc<sup>16</sup>.

Per avaluar la precisió s'utilitza el percentatge de desviació estàndard relativa (%RSD), amb l'expressió següent:

$$RSD (\%) = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (\text{Equació 5})$$

On:

$\sigma$ : desviació estàndard de les concentracions obtingudes

$\bar{x}$ : mitjana de les concentracions obtingudes

L'avaluació d'ambdós paràmetres s'ha fet a dos nivells de concentració per al PE i a quatre nivells de concentració per al DPE i TPE, amb les mateixes condicions de mesura que s'apliquen al mètode. Les mostres utilitzades per dita avaluació han estat les mostres que l'empresa utilitza com a referència.

S'han analitzat 20 rèpliques per a cada concentració, 10 un dia i 10 el dia següent. Per calcular la %RSD de la repetibilitat s'han utilitzat les primeres 10 rèpliques, i per la precisió intermèdia s'ha calculat la %RSD per totes les rèpliques.

#### 4.4.5. Veracitat

La veracitat és la proximitat entre el valor mitjà obtingut en una sèrie de mesures i el valor de referència acceptat<sup>19</sup>. Per avaluar la veracitat es calcula el biaix, que està relacionat amb l'exactitud dels resultats.

L'expressió que es fa servir per calcular la veracitat en termes de biaix és la següent:

$$Biaix (\%) = \frac{|X - X_{ref}|}{X_{ref}} \cdot 100 \quad (\text{Equació 6})$$

On:

X: concentració obtinguda

X<sub>ref</sub>: concentració de referència

A l'igual que amb la precisió, la veracitat també s'ha avaluat a dos nivells de concentració per al PE i a quatre nivells de concentració per al DPE i TPE, utilitzant les mateixes mostres. A partir dels resultats obtinguts, s'ha calculat la mitjana del biaix de les 10 mostres de cada concentració.

#### 4.4.6. Incertesa

La incertesa és una estimació que acompanya al resultat d'un assaig que caracteritza el rang de valors dins dels quals s'afirma que es troba el valor real (ISO 3534-1:2006).

Per calcular-la, s'ha de tenir en compte la incertesa combinada ( $u_c$ ) i a partir d'aquesta es calcula la incertesa expandida ( $U$ ), on  $k = 2$  (corresponent a un factor de cobertura amb una confiança del 95%):

$$U = k \cdot u_c \quad (\text{Equació 7})$$

La incertesa combinada es calcula a partir de les diferents components que contribueixen a la incertesa: la incertesa associada a la recta ( $u_{\%}$ ), la incertesa associada a la pesada de

la mostra ( $u_{microbalan\c{c}a}$ ) i la incertesa associada a la pesada del patró intern ( $u_{balan\c{c}a\ analitica}$ ). Per tant, la incertesa combinada es calcula de la següent manera:

$$u_c^2 = \%_{an\grave{a}lit}^2 \cdot \left[ \left( \frac{u_{\%}}{\%_{an\grave{a}lit}} \right)^2 + \left( \frac{u_{microbalan\c{c}a}}{pes\ (microbalan\c{c}a)} \right)^2 + \left( \frac{u_{balan\c{c}a\ analitica}}{pes\ (balan\c{c}a\ analitica)} \right)^2 \right] \quad (\text{Equació 8})$$

On  $u_{\%}$  és la incertesa associada a la recta i es calcula amb la següent expressió:

$$u_{\%} = \frac{S_e}{m} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_{mostra} - \bar{y})^2}{pnd^2 \cdot \sum (\%_i - \bar{\%})^2}} \quad (\text{Equació 9})$$

On:

$S_e$ : desviació estàndard dels residuals

$m$ : pendent de la recta

$N$ : n° de repeticions de la mostra

$n$ : n° de solucions patró emprades per la recta

$y_{mostra}$ : valor mig de les  $N$  respostes instrumentals de la mostra

$y$ : valor mig de les  $n$  respostes instrumentals dels patrons de calibratge

$\%_i$ : cadascuna de les concentracions dels patrons de calibratge

$\bar{\%}$ : valor mig de les  $n$  concentracions dels patrons

A partir de la incertesa combinada ( $u_c$ ), es calcula el percentatge d'incertesa amb l'Equació 10, a partir de la qual s'avalua si el mètode compleix el criteri d'acceptació també establert per l'empresa (< 20%).

$$\% \text{ INCERTESA} = \frac{u_c}{\% \text{ an\grave{a}lit}} \cdot 100 \quad (\text{Equació 10})$$

Per avaluar aquest paràmetre, s'ha realitzat l'estudi a tots els nivells de concentració, utilitzant les mateixes mostres que s'han emprat per avaluar la precisió i la veracitat.

## 5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

El mètode per a la determinació de poliols en mostres sòlides industrials mitjançant GC-FID ja estava implementat i optimitzat pel laboratori de R+D d'Ercros Tortosa.

Primerament, vaig fer alguna prova per familiaritzar-me amb el procediment experimental i les condicions cromatogràfiques del mètode i veure quins eren els temps de retenció dels compostos, els quals es mostren en la Taula 3:

**Taula 3.** Temps de retenció del PE, DPE i TPE.

<b>COMPOST</b>	<b>tr (min)</b>
<b>PE</b>	9,1
<b>DPE</b>	11,6
<b>TPE</b>	14,4

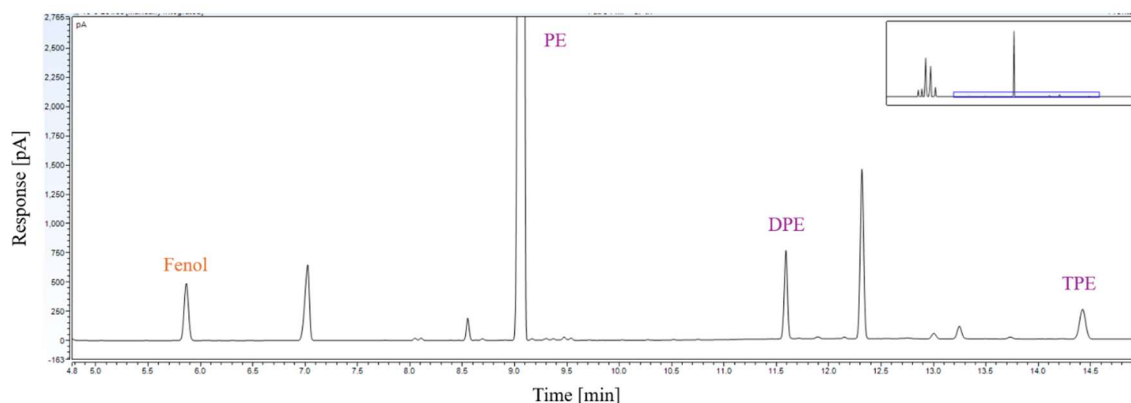
## **5.1. Validació**

A continuació, es mostren els resultats obtinguts per cada paràmetre que s'ha avaluat per a la validació del mètode.

### **5.1.1. Selectivitat**

La Figura 9 mostra el cromatograma obtingut en l'anàlisi de la mostra esmentada anteriorment (mostra real de PE amb impureses), en el qual es pot avaluar visualment que no hi ha cap pic cromatogràfic que interfereixi en la quantificació del PE, DPE i TPE.

S'han calculat els factors de separació per tots els pics consecutius (anàlits i pics de les impureses que apareixen a temps de retenció propers). El pic a 8,5 correspon a CMF i s'ha calculat el factor de separació amb el PE; el pic a 12,3 correspon al PMF i s'ha calculat el factor de separació amb el DPE; i el pic a 13,2 correspon a una impuresa desconeguda i s'ha calculat el factor de separació amb el TPE.



**Figura 9.** Cromatograma obtingut de l'anàlisi d'una mostra de PE que conté interferències de PMF i altres compostos.

A continuació, es mostren els resultats del factor de separació obtingut per cada parell de pics consecutius:

$$\alpha_{CMF-PE} = 1,08$$

$$\alpha_{PE-DPE} = 1,36$$

$$\alpha_{DPE-PMF} = 1,08$$

$$\alpha_{IMP*-TPE} = 1,10$$

\*IMP: impuresa desconeguda

Tots els valors superen clarament el valor de 1, la qual cosa permet concloure que el mètode té capacitat de realitzar una separació adequada entre els pics.

Tenint en compte els resultats obtinguts, es pot concloure que el mètode és capaç de detectar cada compost, diferenciant-los d'altres possibles interferències presents en la matriu, i per tant, es pot afirmar que el mètode per a la determinació de PE, DPE i TPE en matrius sòlides industrials mitjançant GC-FID és selectiu.

### 5.1.2. LOD i LOQ

Seguint les equacions 3 i 4 s'han obtingut límits de detecció menors al 0,06% i límits de quantificació menors al 0,16% per als tres anàlits. La Taula 4 mostra els resultats del LOD i del LOQ per cada anàlit.

**Taula 4.** Límits de detecció i de quantificació del PE, DPE i TPE

<b>COMPOST</b>	<b>LOD (%)</b>	<b>LOQ (%)</b>
<b>PE</b>	0,04	0,13
<b>DPE</b>	0,02	0,06
<b>TPE</b>	0,05	0,15

Els resultats obtinguts són considerats adequats per als requisits operatius establerts per l'empresa, ja que les concentracions reals dels anàlits en les mostres procedents de fàbrica superen, habitualment, el llindar del 0,1%. En aquest context, es pot concloure que el mètode analític presenta una sensibilitat suficient per a l'aplicació específica a la qual està destinat.

### 5.1.3. Linealitat

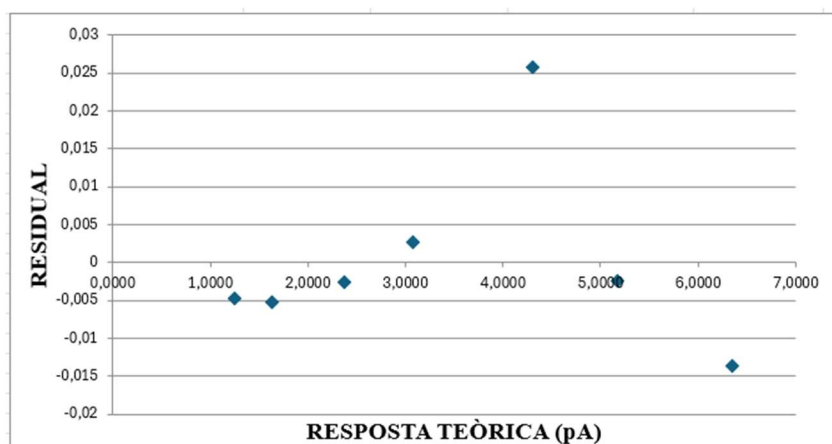
Amb les rectes de calibratge que s'han construït de cada anàlit, s'han obtingut els resultats dels coeficients de correlació i determinació que es mostren en la taula següent:

**Taula 5.** Coeficients de correlació i determinació de les rectes de calibratge.

<b>COMPOST</b>	<b>RECTA</b>	<b>r</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>PE</b>	0,04 - 6,76 mg	0,9999	0,9998
<b>DPE</b>	0,02 – 1 mg	0,9991	0,9983
	1 – 5,12 mg	0,9996	0,9992
<b>TPE</b>	0,04 – 0,98 mg	0,9990	0,9979
	1 – 5,17 mg	0,9999	0,9998

Els coeficients de correlació i determinació obtinguts per totes les rectes són  $> 0,99$ , complint així amb el criteri d'acceptació, i per tant, podem concloure que existeix correlació lineal entre les variables.

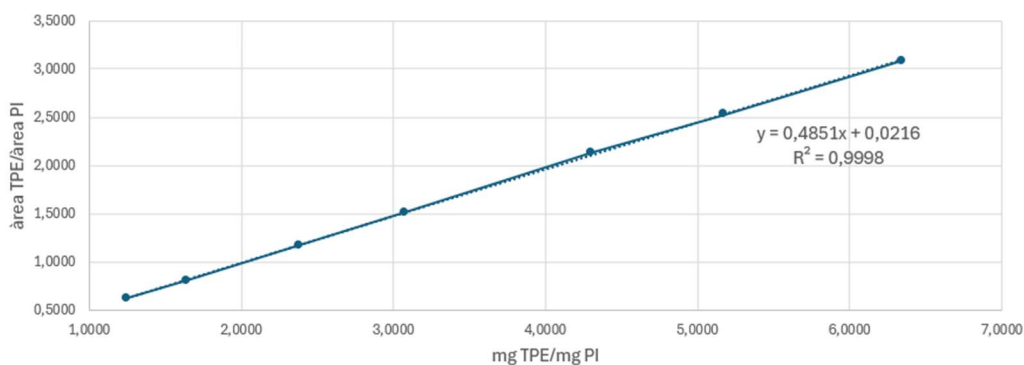
La figura següent mostra el gràfic obtingut dels residuals:



**Figura 10.** Representació dels residuals respecte els valors estimats.

Els resultats dels residuals també són favorables, obtenint-se valors < 20% i un gràfic que mostra una distribució aleatòria dels residuals al voltant de zero, la qual cosa confirma la linealitat.

Finalment, la Figura 11 mostra un exemple d'una recta de calibratge, concretament la recta de concentracions altes del TPE.



**Figura 11.** Recta de calibratge del TPE (concentracions altes).

Amb tots els resultats obtinguts de l'anàlisi de la linealitat, es pot afirmar que el mètode és lineal per als tres anàlisis en els intervals de concentració establerts. Aquests resultats són concordants amb els reportats a la bibliografia, on s'han obtingut coeficients de correlació superiors a 0,99 en estudis que també fan ús de tècniques cromatogràfiques per analitzar poliols en mostres industrials, reforçant així la validesa del model i la seva aplicabilitat analítica<sup>10,13</sup>.

#### 5.1.4. Precisió

La Taula 6 mostra els resultats obtinguts per cada compost per a cada nivell de concentració tant en termes de repetibilitat com de precisió intermèdia.

**Taula 6.** Resultats de repetibilitat i precisió intermèdia per als diferents intervals de concentració.

<b>COMPOST</b>	<b>CONCENTRACIÓ (%)</b>	<b>% RSD Repetibilitat</b>	<b>% RSD Precisió intermèdia</b>
<b>PE</b>	0,22	3	9
	2,55	3	3
<b>DPE</b>	0,81	6	7
	2,78	3	3
	6,22	3	7
	13,4	1	3
<b>TPE</b>	0,16	8	12
	0,55	2	3
	6,19	2	3
	11,71	1	1

Amb els resultats obtinguts, podem concloure que el mètode compleix amb el criteri establert a Ercros per a la precisió ( $RSD < 20\%$ ). Si ho comparem amb els mètodes trobats a la bibliografia, podem veure que aquests també presenten resultats de %RSD inferiors al 20%<sup>13,15</sup>.

Es pot observar que en les concentracions més baixes, especialment per al PE (0,22%) i per al TPE (0,16%), la desviació estàndard tendeix a augmentar, fet que es pot atribuir a que el soroll instrumental influeix més sobre el senyal mesurat pel detector quan ens trobem a baixes concentracions.

### 5.1.5. Veracitat

La Taula 7 mostra els resultats obtinguts per al biaix, el qual no ha de superar el 20%, criteri establert per l'empresa.

**Taula 7.** Resultats de biaix per als diferents intervals de concentració.

COMPOST	CONCENTRACIÓ (%)	% Biaix
PE	0,22	12
	2,55	4
DPE	0,81	16
	2,78	2
	6,22	5
	13,4	17
TPE	0,16	13
	0,55	4
	6,19	7
	11,71	1

Amb els resultats obtinguts podem afirmar que el mètode compleix el criteri d'acceptació per a la veracitat establert a Ercros, ja que tots els valors es troben per sota del llindar de <20%, fet que permet afirmar que el mètode presenta una veracitat adequada. No obstant això, es pot observar que hi ha una tendència a un biaix més elevat en concentracions baixes, com es pot veure clarament en el cas del DPE (16% de biaix per la mostra de 0,81% de concentració). Això és habitual en tècniques cromatogràfiques i es pot atribuir a que a baixes concentracions, el soroll instrumental o desviacions en l'estabilitat del senyal influeixen més que a concentracions altes<sup>20</sup>.

Els valors obtinguts també són comparables als descrits en la bibliografia, concretament en l'estudi de K. Callmer (determinació de poliols en solucions industrials mitjançant HPLC), el qual també ha establert un criteri d'acceptació del 20% i ha obtingut resultats de biaix inferiors a aquest llindar<sup>10</sup>.

En resum, es pot afirmar que el mètode és veraç per a la determinació de PE, DPE i TPE, i per tant, adequat per a l'ús previst en el context analític d'aquesta validació.

### 5.1.6. Incertesa

Després de calcular les tres components de la incertesa, s'ha vist que les incerteses associades a les pesades, les quals són de l'ordre de  $10^{-4}$  són negligibles en front a la incertesa de la recta, que és de l'ordre de  $10^{-1}$ . Per aquest motiu, s'ha decidit no tenir-les en compte.

La Taula 8 mostra la incertesa del resultat de cada anàlit per cada interval de concentració, i els respectius % d'incertesa:

**Taula 8.** Incertesa del resultat i % d'incertesa per cada anàlit als diferents intervals de concentració.

<b>COMPOST</b>	<b>CONCENTRACIÓ (%)</b>	<b>INCERTESA DEL RESULTAT</b>	<b>% INCERTESA</b>
<b>PE</b>	0,22	± 0,07	15
	2,55	± 0,06	1
<b>DPE</b>	0,81	± 0,04	2
	2,78	± 0,03	0,5
	6,22	± 0,08	0,8
	13,4	± 0,15	0,7
<b>TPE</b>	0,16	± 0,02	6
	0,55	± 0,02	1
	6,19	± 0,02	0,2
	11,71	± 0,08	0,3

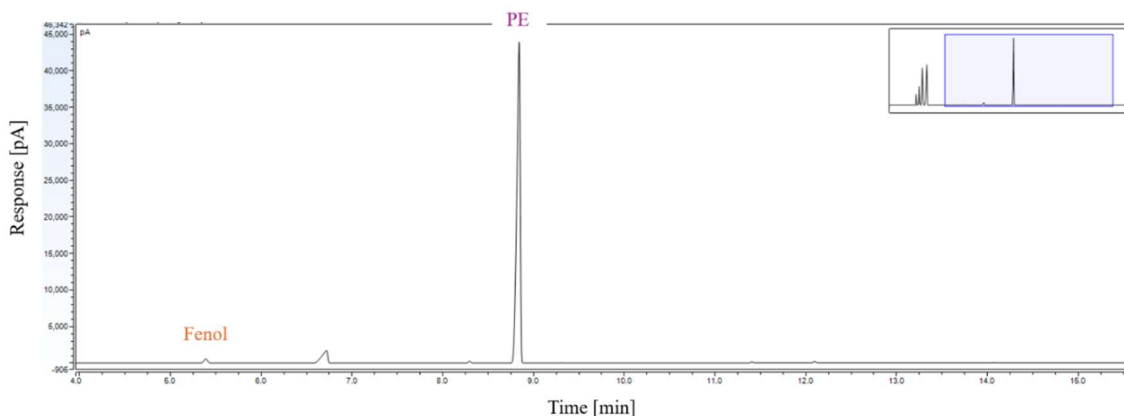
A partir dels resultats obtinguts, es pot veure que a les concentracions baixes hi ha una major incertesa, això es pot associar a la relació soroll/senyal, ja que a concentracions baixes, el senyal que mesura l'equip és més petit i pot ser comparable amb el soroll de

fos; o a que les rectes de calibratge tenen més variabilitat a les concentracions més baixes, perquè els punts baixos poden desviar-se més fàcilment de la regressió per petits errors. No obstant això, tots els intervals de concentració donen un valor d'incertesa per sota del criteri establert (<20%), per la qual cosa podem concloure que el mètode és vàlid en quant a incertesa per als tres anàlits en tots els intervals de concentració.

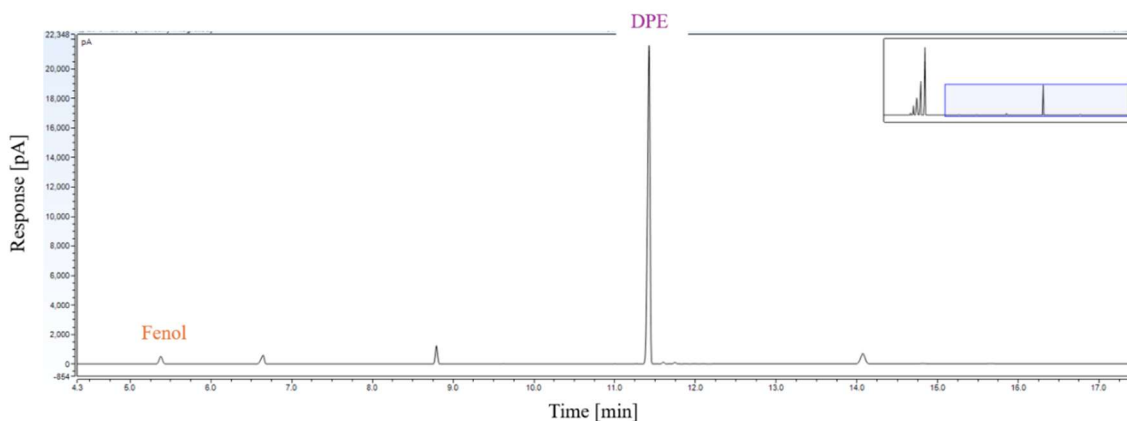
## 5.2. Aplicació a mostres reals

El mètode validat s'ha aplicat per a la determinació de PE, DPE i TPE en mostres reals procedents de planta. Concretament, s'han analitzat 6 mostres, 3 de PE i 3 de DPE, les quals han estat identificades amb la codificació del registre de l'empresa.

A continuació, les figures següents mostren dos exemples de cromatogrames obtinguts de les anàlisis de mostres reals de la fàbrica. El primer correspon a una mostra de PE i el segon a una mostra de DPE.



**Figura 12.** Cromatograma d'una mostra real de PE.



**Figura 13.** Cromatograma d'una mostra real de DPE.

Amb els cromatogrames obtinguts, es pot veure clarament quin és l'anàlit majoritari i es pot avaluar visualment que els pics presenten una bona separació. A partir d'aquests cromatogrames, s'ha fet l'anàlisi quantitativa de les mostres i en la taula següent es mostren els resultats obtinguts:

**Taula 9.** Resultats del % de PE, DPE i TPE en aplicar el mètode a mostres reals de la fàbrica.

<b>MOSTRA</b>	<b>PE (%)</b>	<b>DPE (%)</b>	<b>TPE (%)</b>
<b>61618 (DPE)</b>	3,16	88,10	8,27
<b>61619 (DPE)</b>	2,99	88,24	8,29
<b>61620 (DPE)</b>	3,06	88,33	8,19
<b>61066 (PE)</b>	99,47	0,27	0,26
<b>61135 (PE)</b>	99,53	0,22	0,26
<b>61656 (PE)</b>	99,34	0,15	0,18

Tal com es pot observar en la Taula 9, hi ha una clara diferència en la composició de les mostres de PE i DPE. Les mostres de PE presenten una puresa elevada, amb valors de PE superiors al 99% i amb una presència mínima de DPE i TPE. Aquesta elevada puresa és coherent amb les condicions de síntesi del procés industrial, el qual està dissenyat per produir PE.

Les mostres de DPE mostren una puresa entorn al 88%, però amb una proporció significativa de TPE (al voltant del 8%) i una fracció no menyspreable de PE (al voltant del 3%).

Aquestes dades posen de manifest la utilitat del mètode analític desenvolupat per caracteritzar qualitativament i quantitativament els poliols presents en les mostres reals provinents de planta, permetent una avaluació ràpida de la seva puresa.

## 6. CONCLUSIONS

- S'han avaluat els paràmetres de selectivitat, límits de detecció i quantificació, linealitat, precisió, veracitat i incertesa, i tots es troben dins els límits d'acceptació establerts per l'empresa. Aquests resultats demostren que el mètode és adequat per a la determinació de PE i els seus derivats en mostres sòlides industrials.
- S'ha aplicat el mètode a mostres reals provinents de planta, i s'ha pogut comprovar l'elevada puresa dels productes que es fabriquen, així com quantificar el percentatge d'impureses que contenen.
- Per tot això, el mètode desenvolupat per a la determinació de PE, DPE i TPE en mostres sòlides industrials mitjançant GC-FID es considera validat i apropiat per a la seva aplicació rutinària al laboratori de R+D d'Ercros Tortosa.
- The parameters of selectivity, limits of detection and quantification, linearity, precision, trueness, and uncertainty have been evaluated, all of which fall within the acceptance criteria established by the company. These results demonstrate that the method is suitable for the determination of PE and its derivatives in solid industrial samples.
- The method has been applied to real samples from the production plant, allowing verification of the high purity of the manufactured products, as well as quantification of the percentage of impurities present.
- Based on these findings, the developed method for the determination of PE, DPE, and TPE in solid industrial samples by GC-FID is considered validated and appropriate for routine application in the R&D laboratory at Ercros Tortosa.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Ercros. Pentaeritritol. <https://www.ercros.es/es/productos/cartera-de-productos/pentaeritritol> (acces 01-04-2025).
- (2) Ercros. Dipentaeritritol. <https://www.ercros.es/es/productos/cartera-de-productos/dipentaeritritol> (acces 01-04-2025).
- (3) Ercros. Conoce Ercros. <https://www.ercros.es/es/la-empresa/conoce-ercros> (acces 01-04-2025).
- (4) Ercros. División de química intermedia. <https://www.ercros.es/es/productos/division-de-quimica-intermedia> (acces 01-04-2025).
- (5) Ercros. Tortosa. <https://www.ercros.es/es/la-empresa/centros-de-produccion/tortosa> (acces 01-04-2025).
- (6) Bengtsson, H.A. Procedimiento para producir monopentaeritritol de alta pureza. 2376909, Mar 20, 2012.
- (7) SUPELCO Analytical. *Key Silylation Reagents*. US. (acces 03-06-2025)
- (8) Wiersma, D. S.; Hoyle, R. E.; Rempis, H. Separation and Determination of Mono-, Di-, and Tripentaerythritol by Programmed Temperature Gas Chromatography. Canadian Chemical Co. **1962**, *34*, 1533-1535.
- (9) Smith, B.; Tullberg, L. Gas chromatographic Analysis of Mono, Di and Tripentaerythritol in the Form of Their Trimethylsilyl Ethers. *Acta Chem Scand*. **1964**, *19*, 605–611.
- (10) K. Callmer. Separation and Quantitative Determination of Trimethyl-Olpropane and Pentaerythritols in Industrial Synthesis Solutions by High-Performance Liquid Chromatography. *J Chromatogr*. **1975**. *115*, 397-410.
- (11) Madaj, J.; Wisniewski, A.; Skorupowa, E.; Sokolowski, J. Capillary Gas Chromatographic Separations of a Multi-Component Mixture of Polyalcohol Compounds. *J Chromatogr*. **1993**, *665*, 267–273.
- (12) Tapsak, M. A.; Hong Wang, G.; Azizian, K.; Weber, W. P.; Loker, K. B. Quantitative Determination of Completely Acetylated Pentaerythritol and

- Pentaerythritol Oligomers by High-Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1685-1687.
- (13) Li, H.; Li, Y.; Den, J.; Hu, Q. Quantitative Determination of Mono-and Dipentaerythritol in Synthesis Solutions by High-Performance Liquid Chromatography. *J Chromatogr.* **1997**, *773*, 361-364.
- (14) La Nasa, J.; Degano, I.; Modugno, F.; Colombini, M. P. Industrial Alkyd Resins: Characterization of Pentaerythritol and Phthalic Acid Esters Using Integrated Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* **2015**, *29* (3), 225–237.
- (15) Dvorakova, D.; Tsagkaris, A. S.; Pulkrabova, J. Novel Strategies for the Determination of Plastic Additives Derived from Agricultural Plastics in Soil Using Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (UHPLC-MS/MS). *Science of the Total Environment.* **2024**, *946*, 174492.
- (16) Cantwell, H. *Eurachem Guide The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics Third Edition Acknowledgements.* [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).
- (17) A, Requena. Nuevas tecnologías y contaminación de atmosferas. <https://www.um.es/LEQ/Atmosferas/Ch-VI-1/F61s2p2.htm#:~:text=El%20factor%20de%20selectividad%2C%20denominado,es%20siempre%20mayor%20que%20uno>. (acces 17-06-2025).
- (18) Castaños, E. Parámetros cromatográficos. <https://cienciadelux.wordpress.com/2015/08/04/parametros-cromatograficos/> (acces 17-06-2025).
- (19) ISO 5725-1:2023. *Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results*, 2023.
- (20) Dolan, J. W. The Role of the Signal-to-Noise Ratio in Precision and Accuracy. *LCGC Europe.* **2006**, 12–16.

## 8. ANNEXOS

### 8.1. Exemples de cromatogrames

A continuació, es mostren exemples de cromatogrames obtinguts de l'anàlisi dels patrons de PE, DPE i TPE.

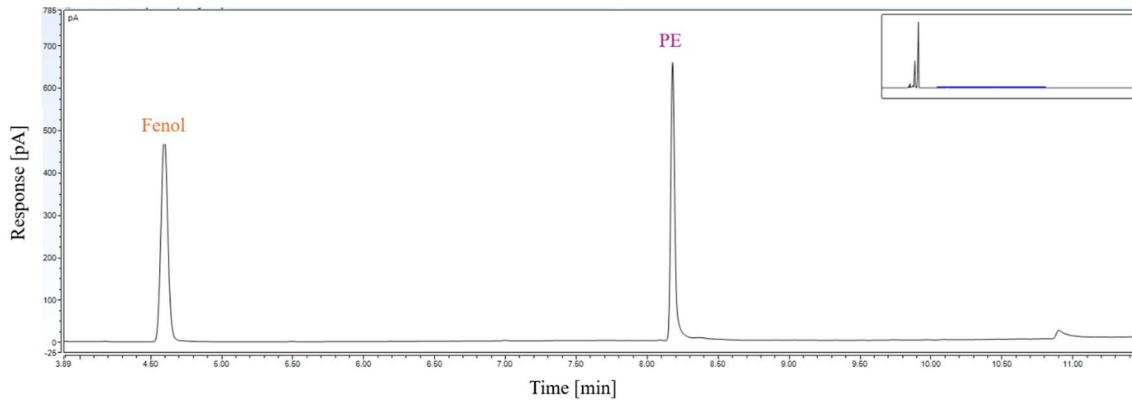


Figura 14. Cromatograma del patró de PE.

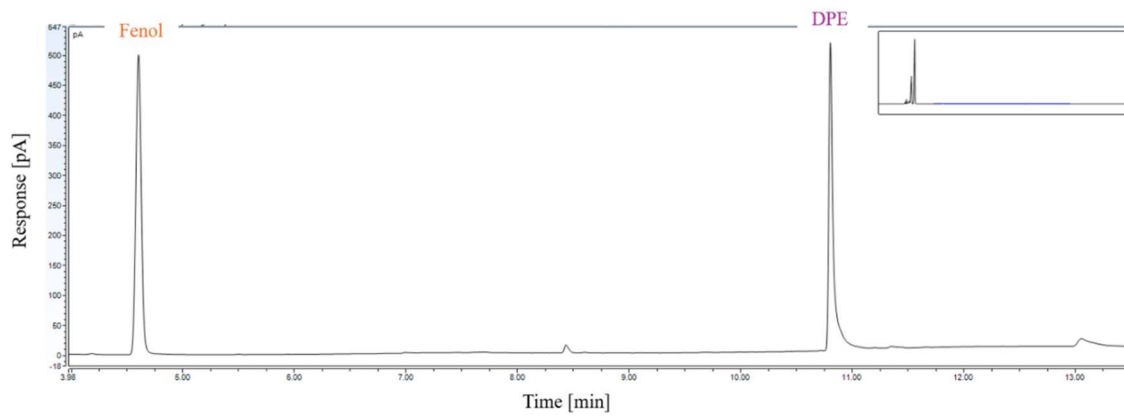


Figura 15. Cromatograma del patró de DPE.

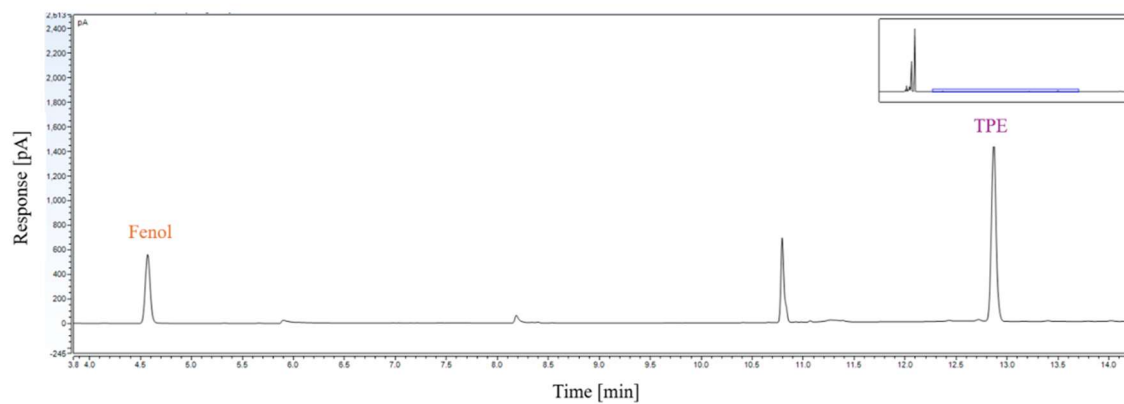


Figura 16. Cromatograma del patró de TPE.