

Nittoseiko Analytech

Determinación del contenido de Humedad en Nylon

Método Karl Fischer - Culombimetría y vaporizador

El presente estudio es relativo al estudio de resultados de un método rápido de determinación de humedad en muestras sólidas. La matriz seleccionada es Nylon que se utilizará como muestra y el método es la vaporización selectiva de humedad y detección culombimétrica mediante el Analizador de Humedad Karl Fischer Modelo CA-200/VA-200 Nittoseiko Analytech.

Los resultados analíticos son comparados con el método convencional ASTM de congelación y recogida de humedad y con el método de disolución en un disolvente calentado.



Muestras para análisis

- Durethan
Muestra nº 1 contenido de humedad inferior 0.08 %.
- Durethan
Muestra nº 2 contenido de humedad 0.5 %.

Nittoseiko Analytech



Vaporizador VA-300

AQUAMICRON
REACTIVOS KARL FISCHER



Reactivos y analizador

Método de evaporación - Valoración

Analizador de humedad Mitsubishi Modelo CA-310.*
Vaporizador de humedad Mitsubishi Modelo VA-300.*

Reactivos Karl Fischer coulombimétricos:

- Aquamicron AX: Disolución generadora*.
- Aquamicron CXU: Disolución catódica.*

* Todos los productos son fabricados y suministrados por Mitsubishi Chemical Corporation.

ASTM D-789-75

Los instrumentos utilizados son similares a los utilizados en el método ASTM:

- Metanol anhidro (contenido inferior a 0.2 mg H₂O /ml).
- Bomba de vacío DPF-22 (Yamato Kagaku Co).
- Equipo de valoración Karl Fischer volumétrico (Mitsubishi modelo KF-310).
- Reactivos Karl Fischer Volumétricos SS Mitsubishi Chemical Corporation. (factor 3 mg H₂O /mL).

Método de disolución

- Metanol grado reactivo para análisis (contenido inferior a 0.2 mg H₂O /ml).
- Fenol grado reactivo.
- Equipo de valoración Karl Fischer volumétrico (Mitsubishi modelo KF-310).
- Reactivos Karl Fischer Volumétricos SS Mitsubishi Chemical Corporation. (factor 3 mg H₂O /mL).



Nittoseiko Analytech

Toma de muestra

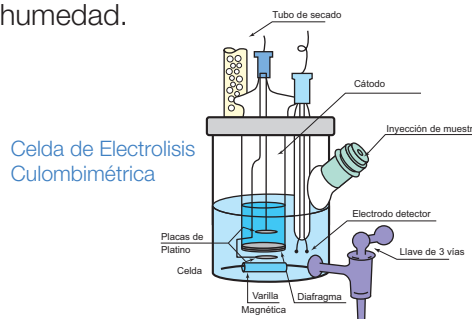
Las muestras son higroscópicas y sus valores de humedad crecen progresivamente al tomarlos en el ambiente de trabajo, la muestra una vez introducida en el colector de muestras se traslada hasta el analizador en una caja seca para protegerla de la humedad atmosférica.

Proceso analítico

Los procedimientos varían con el método analítico y se describen a continuación:

Método de evaporación - Valoración

- a) El vaporizador de humedad y el analizador de humedad coulombimétrico están combinados colocándose 10 mL de Aquamicon CXU en la celda catódica y 200 mls de Aquamicon AX en el interior de la celda de valoración.
- b) El horno del vaporizador está calentado a una temperatura de 100 – 300 °C a través del cual existe un flujo de nitrógeno 0.3 l/min hasta que todo el sistema es anhidro. Esta condición dispone de un control automático de línea de base en el analizador de humedad.



- c) La muestra es pesada en el recipiente de toma de muestra, transfiriéndose a un recipiente de cuarzo que se introduce de forma programada en el interior del mismo. (en previsión de la fusión de la muestra en contacto con el cuarzo este se recubre de una capa de aluminio que puede ser retirada conjuntamente con la muestra).
- d) El recipiente de cuarzo se coloca en el horno de nuevo con su sistema de introducción automático. La humedad de las muestras se evapora por calentamiento y es arrastrada por una corriente de nitrógeno seco llegando a la celda de valoración y resulta absorbida por el reactivo en la celda de valoración resultando valorada la humedad.
- e) Una vez finalizada la valoración coulombimétrica, la masa de humedad se expresa en concentración quedando almacenada en memoria y por impresora pdf mediante memoria USB.

La fórmula de cálculo es la siguiente:

$$\% \text{ Humedad} = (\text{g de agua detectados} - \text{valor del blanco}) / (\text{Peso de muestra gr} * 10000)$$

NOTA: El valor blanco es la suma de la humedad inducida por la atmósfera en el proceso de introducción de muestra y la humedad que aporta la corriente de nitrógeno de arrastre en si misma.

Dependiendo de la calidad del nitrógeno esta puede variar pero suele ser 10 microgramos/10 minutos.

- f) Una vez finalizada la medida esta puede repetirse repitiendo los procesos 3 – 5.

Nittoseiko Analytech

ASTM D 789-75

En relación a este método ASTM la muestra se calienta directamente en un tubo test y la humedad de la muestra se extrae a presión reducida inferior a 4 mm de Hg recogiéndola en una trampa refrigerada inferior a 70 °C bajo cero y disuelta en metanol.

La disolución de metanol se valora con reactivo Karl-Fischer para determinar su contenido de agua, la temperatura de proceso y el tiempo de análisis dependen del tipo de muestra.

Con respecto al Nylon – 6 el tiempo necesario son 45 minutos con una temperatura de 180 °C.

Método de disolución

Este método precisa la disolución de la muestra en un disolvente por calentamiento antes del análisis. Los disolventes utilizados son: metanol – fenol 1/1, m-cresol etc...

La disolución obtenida se valora con reactivo Karl-Fischer para determinar su contenido en agua.

Resultados analíticos

Método de evaporación - Valoración

Este método precisa la disolución de la muestra en un disolvente por calentamiento antes del análisis. Los disolventes utilizados son: metanol – fenol 1/1, m-cresol etc...

La disolución obtenida se valora con reactivo Karl-Fischer para determinar su contenido en agua.

Muestra nº 1

Es preciso optimizar la temperatura de trabajo, como puede observarse en la tabla de resultados. 150 °C no es una temperatura suficiente y adicionalmente convierte el proceso en demasiado largo.

Los valores satisfactorios se sitúan en el rango de 180 – 250 °C e incluso a 250 °C si bien la muestra comienza a descomponer genera escasos niveles de componentes interferentes y resulta asumible si bien el tiempo necesario para el proceso se alarga.

| Temperatura °C. | Cantidad muestra gr. | Humedad % | Tiempo necesario |
|-----------------|----------------------|-----------|------------------|
| 150 | 2.8351 | 0.083 | 42 |
| 180 | 3.1619 | 0.090 | 33 |
| 200 | 3.1035 | 0.091 | 24 |
| 230 | 3.0612 | 0.089 | 30 |
| 250 | 3.0436 | 0.093 | 44 |

Tabla 1. Efecto de la temperatura

Nittoseiko Analytech

De los datos obtenidos se observa que la temperatura óptima del proceso son 200 °C, una vez hecho esto es preciso considerar la influencia de la cantidad de muestra sobre el resultado [Tabla 2](#).

La visualización de los resultados obtenidos indica que no existe influencia en el resultado como consecuencia de la cantidad de muestra, resultando aconsejable tomar entre 1 y 3 gr de muestra, dado que mayores cantidades suponen un aumento en el tiempo de análisis.

| Cantidad muestra gr | Temperatura trabajo | Humedad %. | Tiempo análisis min. |
|---------------------|---------------------|------------|----------------------|
| 0.9694 | 200 | 0.105 | 18 |
| 1.8649 | 200 | 0.099 | 21 |
| 2.5381 | 200 | 0.102 | 26 |
| 4.0280 | 200 | 0.100 | 31 |
| 6.2703 | 200 | 0.099 | 47 |

Tabla 2. Efecto de la cantidad de muestra

Los resultados indican que la temperatura óptima de trabajo resulte 200 °C y la cantidad de muestra se sitúe en 1-3 gr.

Muestra nº 2

Repetimos el proceso anterior para una nueva muestra obteniendo los resultados de la tabla 3 como influencia de la temperatura de trabajo. Dado que esta muestra tiene un punto de reblandecimiento de 150 °C y funde a 180 °C precisa recubrir el recipiente de muestra con una capa de aluminio antes del análisis para facilitar la retirada de la misma tras el análisis.

Al aumentar la temperatura, aumenta la evaporación de la sustancia de mayor punto de evaporación condensando en el tubo de succión y las sustancias interferentes generadas por descomposición térmica, pueden influenciar el resultado y el período analítico es largo.

Los resultados analíticos obtenidos a 150 y 180 °C son coherentes.

| Temperatura °C. | Cantidad muestra gr. | Humedad %. | Tiempo análisis |
|-----------------|----------------------|------------|-----------------|
| 130 | 1.0215 | 0.440 | 73 |
| 150 | 0.9465 | 0.503 | 49 |
| 180 | 1.0876 | 0.504 | 62 |
| 200 | 1.1714 | 0.553 | 63 |

Tabla 3. Efecto de la temperatura

Los resultados de la [tabla 3](#) indican que el proceso de análisis más corto es a 150 °C donde la muestra reblandece y los valores obtenidos a esta temperatura presentan una buena coincidencia con los valores del método ASTM y el método de disolución.

Nittoseiko Analytech

La [tabla 4](#) muestra los resultados obtenidos al estudiar el efecto de la cantidad de muestra sobre el resultado.

| Cantidad muestra gr | Temperatura °C | Humedad %. | Tiempo análisis min. |
|---------------------|----------------|------------|----------------------|
| 0.2417 | 150 | 0.418 | 21 |
| 0.3012 | 150 | 0.442 | 28 |
| 0.5138 | 150 | 0.490 | 41 |
| 0.6846 | 150 | 0.492 | 45 |
| 1.0002 | 150 | 0.503 | 54 |
| 1.0224 | 150 | 0.490 | 57 |

Tabla 4. Efecto de la cantidad de muestra

No existe explicación pero los valores obtenidos para cantidades de muestra inferiores a 0.3 gr son bajos, resultando coherentes para cantidades de muestra 0.5 – 1 gr donde los tiempos de análisis oscilan entre 40 y 50 minutos. Los parámetros recomendados son 150 °C y cantidades de muestra entre 0.5 – 1 gr.

Comparación de los diversos métodos analíticos

El método de valoración y detección coulombimétrica es aplicable para muestras como Nylon y plásticos. La [tabla 5](#) muestra los resultados comparativos de evaporación, ASTM y disolución.

| Muestra | Método analítico | Parámetros | Humedad % | Tiempo | Repeticiones |
|---------|-------------------------------|---|-----------|--------|--------------|
| 1 | Evaporación/ Culombimetría | 200 °C 1-3 gr muestra | 0.102 | 20–25 | 2 |
| 1 | ASTM D-789 | 260 °C, 30 min enfriar -70 °C 4mm Hg. | 0.103 | 60 | 1 |
| 1 | Método disolución | Metanol/fenol (1/1) 50 ml 50 °C | 0.100 | 50 | 2 |
| 2 | Evaporación/ Culombimetría | 150 °C 0.5 – 1 gr | 0.503 | 40–60 | 2 |
| 2 | ASTM D-789 | 180 °C 45 min enfriar -70 °C 4mm Hg | 0.513 | 60–70 | 1 |
| 2 | Método disolución | Metanol/fenol (1/1) 50 ml 50 °C | 0.509 | 50 | 2 |

Tabla 5.

Nittoseiko Analytech

La [tabla 5](#) indica que los resultados analíticos son sustancialmente idénticos pero aparecen ciertas diferencias.

Método evaporación – Culombimetría

La muestra número 1 resulta analizada a 200 °C en la mitad de tiempo que los otros métodos analíticos, mientras la muestra número 2 presenta un punto de reblandecimiento inferior y precisa un tiempo de análisis más largo, sin embargo el analizador automático solo precisa la reposición del recipiente con una nueva muestra sin mayor intervención del operador ni más variables.

Método ASTM

La muestra número 1 precisa ser calentada a 260 °C durante 30 minutos y la número 2 180 °C durante 45 minutos. La humedad se separa de la muestra y se recoge en una trampa fría a – 70 °C donde el agua es lavada con metanol. El recipiente de lavado con el agua se mantiene 15 minutos y es valorado con reactivo Karl- Fischer.

El proceso analítico completo conlleva procesos donde es muy posible la introducción de humedad atmosférica que puede inducir errores. Precisa por tanto un blanco resultando difícil efectuarlo de una forma sucesiva y continuada.

Método de disolución

Para cada muestra es necesario elegir el disolvente más apropiado, de forma general las muestras son muy poco solubles, resultando preciso mucho tiempo y con cantidades de muestra muy limitadas.

La determinación de cantidades de agua muy pequeñas resulta muy difícil y las determinaciones sucesivas son complicadas.

Nittoseiko Analytech

Resumen

- Las cantidades de muestra adecuadas para la muestra 1 son 1 – 3 gr y 200 °C como temperatura de trabajo. En el caso de la muestra 2 se precisa entre 0.5 y 1 gr y 150 °C como temperatura de trabajo.
- El método de Culombimetría – Vaporizador presenta la mejor coincidencia con los valores obtenidos simultáneamente con los métodos ASTM y DISOLUCION.
- El método ASTM y el método de disolución presentan problemas de proceso que requieren pretratamiento o postratamiento. Los métodos están limitados por la cantidad de muestra y el efecto de la humedad atmosférica impide determinar pequeños niveles de humedad.
- El método de culombimetría – Vaporizador permite la determinación automática y dispone de muchas ventajas frente a otros métodos, resultando el mejor para la determinación de humedad en plásticos.

Bibliografía

- 1- KLINE: "Analytical Chemistry of Polymer"Part 1, page 284 (1959).
- 2- Gene E. Kellum: Analytical Chem. 42 (12) 1428 (1970).
- 3- J. Mitchel: Analytica Chimica Acta 81, 231 (1976).