



Application Note/Nota de Aplicación

Metodología analítica para el control de calidad en ambientadores higiénicos basados en la cuantificación de sus componentes mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS).

Luis Bartolomé*

*Servicio Central de Análisis de Bizkaia (SCAB). Servicios Generales de Investigación (SGIker), UPV/EHU.

ABSTRACT

Increasingly, the quality control on production processes is becoming imperative in industry. This control includes the analysis of raw materials and their suppliers. In the hygiene products industry, this control is vital to ensure the quality of the final product, avoiding deficient performances. Pure components (organic substances) used in the manufacturing of WC cleaning systems can be purchased from different suppliers. These components should be mixed/combined in defined proportions/ranges in order to guarantee the elimination of pathogens and removal remaining dirt, and to avoid unpleasant odors. In this study a methodology for the quantitative determination of some organic compounds such as D-limonene, hexyl cinnamic aldehyde, linalool, citronellol, geraniol and eugenol has been developed. The developed method was then applied to, three samples from commercial products suspected of fraud. In one sample, one of the compounds listed in the safety data sheet was below detection limit (hexyl cinnamic) and in another sample, the proportion found for another compound listed (geraniol) was outside the range assured by the supplier.

RESUMEN

En el ámbito industrial es cada vez más necesario el control de calidad sobre los procesos de producción. Este control incluye el análisis sobre las materias primas y sus proveedores. En la industria de servicios higiénicos, este control es importante para comprobar la calidad de los productos manufacturados evitando funcionamientos deficientes. Son distintos suministradores los que proporcionan los componentes puros (sustancias orgánicas) de estos bacteriostáticos higiénicos. Los componentes de estos ambientadores (fórmulas higiénicas) tienen que estar en unas proporciones definidas garantizando la eliminación de gérmenes patógenos, eliminando restos de suciedad y evitando olores desagradables. En este estudio se ha puesto a punto una metodología de análisis para la determinación cuantitativa de algunos compuestos orgánicos que garantizan estas características como son: D-Limoneno, aldehído hexil cinámico, linalol, citronelol, geraniol y eugenol. El método desarrollado se aplicó a tres muestras de productos comerciales sospechosas de fraude, observando que en una de ellas no existía uno de los compuestos enumerados en la composición del producto (α -aldehído hexil cinámico) y en otra la proporción encontrada de otro compuesto (Geraniol) estaba fuera del rango asegurado por el suministrador.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de transformación que ha experimentado el mundo de la industria en los últimos años, ha traído como resultado fundamental, la reordenación interna de las empresas y ha potenciado su actuación estratégica influyendo en la búsqueda de técnicas capaces de transmitir la información necesaria para tomar nuevas decisiones. La competitividad entre el mundo empresarial hace que se tengan que utilizar las técnicas de gestión más adecuadas para ajustar los procedimientos permitiendo tomar las decisiones

necesarias para alcanzar una mayor competitividad.

La calidad, entendida como la aptitud de un producto o servicio para satisfacer las necesidades de los usuarios [1], constituye uno de los pilares básicos de la administración hoy en día, erigiéndose como uno de los mecanismos estratégicos más importantes para las empresas, por lo que el control total de la calidad en el seno de la organización es fundamental. El caso de la industria de productos higiénicos no es una excepción. El control de calidad se puede enfocar a muy distintos puntos, siendo uno de los más importantes el control de las materias primas con las que se manufacturan los

productos. En el caso de los ambientadores industriales la fórmula higiénica con la que están conformados es de máxima importancia para su buen uso posterior. Estas fórmulas higiénicas producen espumas, que al diluirse en el agua de los inodoros eliminan los gérmenes y reducen las manchas y el sarro de la superficie, asegurando la higiene y limpieza además de ambientar con fragancias agradables. Asimismo, previenen los residuos calcáreos y las aguas duras que forman depósitos y causan la obstrucción de los desagües.

Entre los compuestos más importantes que componen estas fórmulas podemos encontrar compuestos como el D-limoneno, aldehído hexil cinámico, linalol, citronelol, geraniol y/o eugenol.

La mayor parte de ellos son derivados terpénicos (D-limoneno, linalol, citronelol, geraniol) cuyas propiedades más importantes son la de actuar como perfumes [2] aunque también destacan por sus propiedades como inhibidores de microorganismos de digestión anaerobia o insecticidas [2-4]. El eugenol es un alquilbenceno que también tiene propiedades antisépticas [5]. Su combinación en rangos adecuados también previene y reduce activamente la formación de residuos úricos, causantes de olores desagradables.

Por todo esto, el objetivo de esta nota técnica fue conseguir una metodología GC/MS que sirviera para controlar los rangos de concentración de varios compuestos clave en diversas fórmulas proporcionadas por distintos suministradores para su uso posterior en ambientadores higiénicos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestreo

Se recibieron tres muestras de fórmulas líquidas para usar en ambientadores higiénicos. Asociada a cada una de las muestras se recibió una hoja de producto describiendo el rango de concentración de cada uno de sus componentes, así como las medidas de protección para su manejo, información sobre su manipulación y/o propiedades físicas y químicas del producto (Figura 1).



Figura 1. Ficha de datos de seguridad de una de las fórmulas líquidas analizadas.

45

2.2. Procedimiento experimental

En la Tabla 1 se pueden observar los parámetros cromatográficos seleccionados para el análisis de las muestras.

50

Tabla 1. Parámetros cromatográficos de los análisis realizados

Cromatógrafo de gases (GC)
Inyección: Líquida (etanol)
Modo de inyección: split (1:10)
Temperatura de inyección: 270° C
Temperatura de línea de transferencia: 250° C
Columna cromatográfica: HP 5 (30 mx25 mmx0.25 µm)
Gas portador: Helio 1.3 mL min ⁻¹
Rampa de temperaturas:
T inicial: 50° C
de 40° C a 240° C a 10° C min ⁻¹
T final: 240° C. durante 10 min
Detector de masas (MS)
Modo SCAN (40-550 m/z)

Para poner a punto la metodología de análisis de estos compuestos se determinaron algunos parámetros de validación metodológica: linealidad, límites de detección y cuantificación (LOD, LOQ), precisión y exactitud.

55

2.2.1. Linealidad

Se comprobó la linealidad de cada uno de los compuestos. En todos los casos fueron utilizadas rectas de tres niveles (n=3) con un rango de concentración entre 1 y 20 µg mL⁻¹.

60

2.2.2. Límite de detección y cuantificación (LOD, LOQ)

Aunque se realizaron diferentes blancos durante la puesta a punto de la metodología, se utilizó los datos de las curvas de regresión para obtener el LOD y el LOQ (más restrictivo que en el caso de los blancos). Para el primer caso (LOD) se tomó la magnitud de la ordenada en el origen (S) más tres veces la desviación de la ordenada (S_b) y 10 veces S_b en el caso del LOQ.

65

70

2.2.3. Precisión y Exactitud

La precisión de las medidas se obtuvo midiendo tres

réplicas de cada una de las muestras. Para el caso de la exactitud, ante la falta de un material de referencia, se realizó de forma sintética una disolución en etanol (¿?) con una mezcla de estos componentes en concentraciones conocidas dentro de los rangos habituales de este tipo de formulaciones y se midió la muestra tres veces. Los valores de aceptación en precisión y exactitud se establecieron en un 10%.

2.2.4. Análisis de muestras reales

Se tomó la muestra de los recipientes plásticos en los que habitualmente son comercializadas por el suministrador y fueron conservadas hasta su análisis en botes de cristal cerrados. Debido a los diferentes rangos en los que se encontraban los compuestos a analizar, las muestras se diluyeron entre 20 y 500 veces con etanol. Para cada una de las medidas se realizaron tres replicas (n=3).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

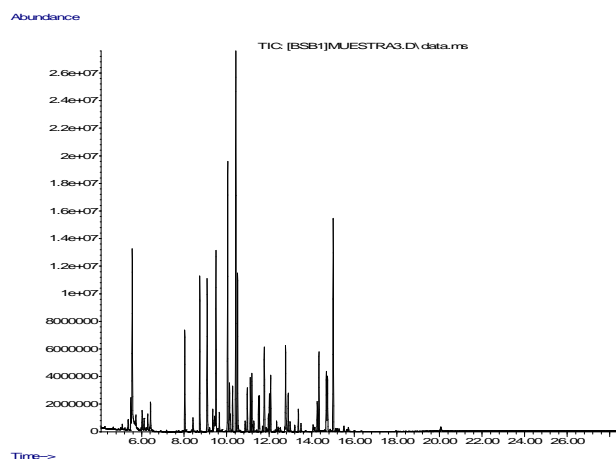
3.1. Puesta a punto de la metodología de análisis

En la Tabla 2 se resumen los resultados obtenidos para los parámetros de validación de cada uno de los compuestos analizados mediante esta metodología. Tanto la precisión como la exactitud están expresadas en tanto por ciento. En el caso de estos dos parámetros han cumplido las expectativas del usuario y de los rangos de concentración de las fórmulas higiénicas analizadas. Los LOD y LOQ se expresan en porcentaje en peso de cada compuesto (%).

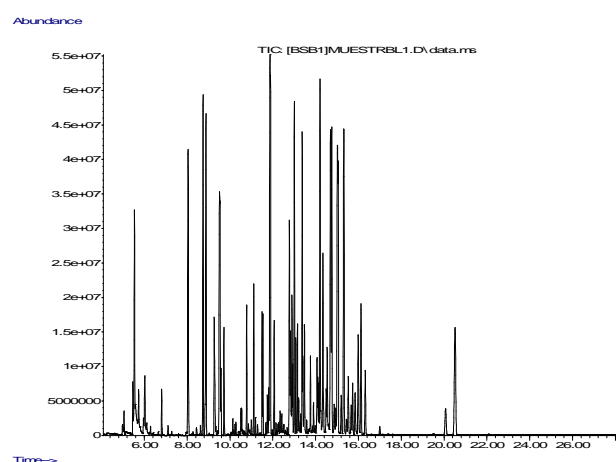
Tabla 2. Resumen de los parámetros estudiados para el análisis de D-Limoneno, aldehído hexil cinámico, linalol, citronelol, geraniol y eugenol. Los límites de detección y cuantificación están expresados en porcentaje en peso (%).

COMPUESTO	R ²	LOD (%)	LOQ (%)	Precisión (%)	Exactitud (%)
D-Limoneno	0.992	0.008	0.03	2	5
Citronelol	0.998	0.006	0.02	3	3
Geraniol	0.999	0.005	0.02	1	5
Eugenol	0.998	0.06	0.02	5	4
Aldehído a-hexil cinámico	0.996	0.003	0.01	4	5
Linalol	0.990	0.01	0.03	9	2

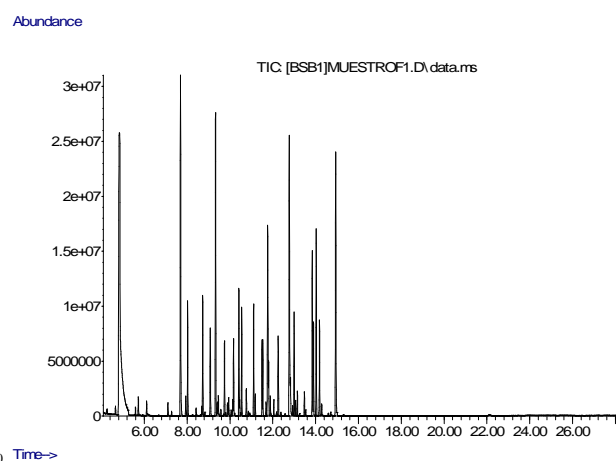
3.2. Resultados de muestras reales



(a)



(b)



(c)

Figura 2. Cromatogramas en modo SCAN para la muestra 1 (a), la muestra 2 (b) y la muestra 3 (c).

En las Figura 2 se muestran los cromatogramas obtenidos para cada una de las muestras reales analizadas. Como se puede observar, cada una de las fórmulas estudiadas tiene un perfil de componentes diferente. Ha sido posible en todos los casos identificar mediante la comparación de espectros de masa con la librería del software (NIS11) muchos de los compuestos de las fórmulas estudiadas.

En las siguientes tablas (3-5), se resumen los resultados de concentración encontrados para cada una de las muestras reales estudiadas.

Tabla 3. Composición (% en peso) de algunos componentes de la muestra 1.

COMPUESTO	Concentración (%)	Intervalo fijado por el fabricante
Linalol	0.2	[0.04-0.28] ✓

Tabla 4. Composición (% en peso) de algunos componentes de la muestra 2.

COMPUESTO	Concentración (%)	Intervalo fijado por el fabricante
D-Limoneno	0.14	[0.03-0.14] ✓
Aldehído α -hexil cinámico	n.d (<0.003)	[0.01-0.06] ✗

Tabla 5. Composición (% en peso) de algunos componentes de la muestra 3.

COMPUESTO	Concentración (%)	Intervalo fijado por el fabricante
Linalol	0.53	[0.38-1.50] ✓
Citronelol	0.38	[0.19-0.94] ✓
Geraniol	0.05	[0.08-0.30] ✗
Eugenol	0.02	[0.02-0.11] ✓
Aldehído α -hexil cinámico	1.38	[0.75-2.63] ✓

Como se puede observar en estas tablas, existen dos casos encontrados en los que la concentración de alguno de los componentes esta fuera del rango de concentración asignado por el fabricante y suministrador de las fórmulas higiénicas. En uno de los casos (muestra 2), la concentración del compuesto α -aldehído hexil cinámico estaba por debajo del límite de detección (<0.003%) y en el otro la concentración detectada estaba por debajo del rango asignado.

CONCLUSIONES

Se ha descrito una metodología de análisis directa, sencilla y versátil para la cuantificación de 6 compuestos orgánicos presentes en muchas formulaciones higiénicas. A su vez, se ha aplicado esta metodología en el análisis de tres muestras reales correspondientes a un suministrador. Se ha podido verificar que varios de los compuestos estaban fuera de los rangos indicados por el proveedor.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.M. Douchy, (1988) Hacia el "cero defectos" en la empresa, Tecnologías de Gerencia.
- [2] A. Lapczynski, S.P. Bhatia, C.S. Letizia, A.M. Api (2008) Fragrance material review on dl-citronellol. Food and Chemical Toxicology 46, 103-109
- [3] B. Ruiz and X. Flotats, (2016) Effect of limonene on batch anaerobic digestion of citrus peel waste. Biochemical Engineering Journal 109, 9-18.
- [4] W. Chen, A.M. Viljoen (2010) Geraniol- A review of a commercially important fragrance material. South African Journal of Botany 76, 643-651.
- [5] Y. Manrique, S. Suriyarak, M. Gibis, H. Schmidt, J.Weiss, (2016) Survival of spoilage bacteria subjected to sequential eugenol and temperature treatments. International Journal of Food Microbiology 218, 6-16.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la revisión por pares realizada por las investigadoras Dra. Blanco y Dra. Ayarza. También se agradece el apoyo tecnológico de los SGIker de la UPV/EHU y la financiación europea (FEDER y FSE).