



UPPSALA  
UNIVERSITET

UPTEC K 17020

Examensarbete 30 hp Juni  
2017

Metodutveckling och analys av skumdämpare, ett  
additiv i vattenburna färgsystem, med  
vätskekromatografi och masspektrometri

Simon Andersson



UPPSALA  
UNIVERSITET

Teknisk- naturvetenskaplig fakultet  
UTH-enheten

Besöksadress:  
Ångströmlaboratoriet  
Lägerhyddsvägen 1  
Hus 4, Plan 0

Postadress:  
Box 536  
751 21 Uppsala

Telefon:  
018 – 471 30 03

Telefax:  
018 – 471 30 00

Hemsida:  
<http://www.teknat.uu.se/student>

## Abstract

### **Method development and analysis of defoamers, an additive in waterborne paints, with high performance liquid chromatography and mass spectrometry**

*Simon Andersson*

Paints mostly consist of three major components which are binder, pigment/filler and solvent. Many other components are added in smaller amount and these are called additives. One of these additives is defoamers which are added to the paint to decrease foam which can cause defects in the dried paint for example as pores. This study was about investigating if the defoamers can be identified and quantified with high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry. This includes sample preparation, chromatographic separation and detector settings. Calibration curves were constructed for paints containing different concentrations of defoamer and for a paint with 0% defoamer where different concentration of defoamer were added. Standard addition was done for a paint. Matrix effects were investigated by comparing signal from defoamer in MeOH compared in paint. This study showed that the sample preparation of paints should involve dilution in MeOH or water followed by adding of formic acid and centrifugation and filtration to avoid problems in the instrument. It is possible to identify if a defoamer is present in paint. Quantification has not been achieved, due to possible matrix effects and different response when defoamer is added to the paint before analysis compared to when the defoamer is added in the manufacturing process.

Handledare: Anna Hugó  
Ämnesgranskare: Per Sjöberg  
Examinator: Peter Broqvist  
ISSN: 1650-8297, UPTEC K17 020

## Populärvetenskaplig sammanfattning

Färg kan bestå av många olika komponenter som bidrar med olika egenskaper för att få färgen att fungera så idealt som möjligt för en viss applikation. Ett additiv som används i färg är skumdämpare. Dessa tillsätts för att minska skum vilket kan uppkomma vid flera steg vid tillverkning och applicering av färg. Skum är en oönskad effekt eftersom att det kan ge ytdefekter vid applicering. Dessa defekter kan till exempel vara blåsor eller porer som bildats i den färdiga färgfilmen. När dessa defekter uppkommer skulle det vara bra att kunna undersöka färgen och säga om rätt mängd skumdämpare har tillsatts. Syftet med den här studien var att undersöka om högupplösande vätskekromatografi kopplat till masspektrometri kan användas för att identifiera och kvantifiera mängden tillsatt skumdämpare i färg. I detta ingår provberedning, kromatografisk separation och detektionsinställningar. Arbetet har begränsats till tre olika skumdämpare och till vattenburna färger.

Vid vätskekromatografi drivs provet på av en mobil fas (lösningsmedel) genom en kolonn (stationär fas). I kolonnen sker separation av de olika komponenterna i provet på grund av att de binder olika mycket till ytan på stationärfasen och därmed spenderar komponenterna olika mycket tid i den stationära fasen och den mobila fasen. När de sedan kommer till masspektrometern joniseras dem (de blir laddade) och de olika jonerna kan särskiljas genom att de har olika massa-laddningsförhållande.

Instrumentet genererar ett kromatogram där signal fås när de olika komponenterna anländer till detektorn, vilket ger distinkta toppar vid olika tider för de olika komponenterna.

De olika testerna som gjorts är att lösa skumdämparna i vatten eller metanol och köra proverna i instrumentet för att se vilka toppar som finns i skumdämparna. Färgprover har körts för att se om topparna från skumdämparna har kunnat observeras i färgprover. Signal från skumdämpare löst i metanol har jämförts med signal från skumdämparen i färg. Signalen för färgprover innehållande olika mängd skumdämpare och för färgprov som innehöll 0% skumdämpare där olika mängder skumdämpare tillsatts har undersökts. Olika mängd skumdämpare har tillsatts till ett färgprov som innehöll 0,4% skumdämpare och hur signalen påverkats har undersökts.

Vid provberedning av färger ska de spädas i vatten eller metanol, tillsats av myrsyra ska göras och sedan ska provet centrifugeras och filtreras för att undvika problem med instrumentet. För två av de tre undersökta skumdämparna kunde toppar från dem observeras i färgprover. Tillsats av skumdämpare till färgprov gav högre signal än när samma mängd redan fanns i färgen (tillsattes vid tillverkningen). Högre signal observerades även när skumdämparen befann sig i färgprov jämfört med när den var i metanol.

## Förkortningar

HPLC - Högupplösande vätskekromatografi (high performance liquid chromatograph)

MS – Masspektrometri

m/z – massa-laddningsförhållande

TIC – Total ion chromatogram

EIC – Extracted ion chromatogram

SIM – Selected ion monitoring

S/N – Signal mot bakgrund

APCI – Kemisk jonisering vid atmosfärstryck

MeOH – Metanol

AcN – Acetonitril

TA902W – Tego Airex 902W

C18 – Oktadecyl stationär fas

THF – Tetrahydrofuran

# Innehåll

1. Bakgrund .....	6
2. Teori .....	6
Skum.....	6
Skumdämpare .....	7
Vätskekromatografi.....	7
Masspektrometri.....	8
Matriseffekter .....	9
Kvantifiering .....	9
3. Material och metoder .....	9
Lösningsförsök.....	10
Provpreparering .....	10
Myrsyra .....	10
Skumdämparna .....	10
Scan/SIM .....	10
Kalibreringskurvor .....	10
Repeterbarhet .....	11
Standardaddition.....	11
Matriseffekt och provprepareringsförluster .....	11
Byk025 och TA902W i färgprover.....	11
4. Resultat och diskussion .....	11
Lösningsförsök.....	11
Provpreparering .....	12
Skumdämparna .....	12
Tillsats av syra .....	14
Scan/SIM .....	14
Matriseffekt och provprepareringsförluster .....	15
Repeterbarhet .....	16
Kalibreringskurvor .....	16
Standardaddition.....	18
Byk025 och TA902W i färgprover.....	18
5. Slutsats .....	19
Källor .....	21

## 1. Bakgrund

Sherwin-Williams (SW) är ett företag som tillverkar olika typer av färg och lack. Företaget grundades år 1866 av Henry Sherwin och Edward Williams i USA. Företaget har idag 58000 anställda och har fabriker i många olika länder. I Sverige finns två fabriker vilka ligger i Märsta och i Bellö. I Märsta finns förutom produktion, flera produktutvecklingsavdelningar och även ett analyslaboratorium. Analyslaboratoriet jobbar med att utreda kemiska avvikelser som t.ex. att ta reda på om någon komponent har tillsatts i för stor eller liten mängd vid produktion när klagomål från kunder kommer in om att någon egenskap i färgen inte stämmer överens med vad det ska vara. Exjobbet har utförts i analyslaboratoriets lokaler i Märsta.

Färg består till största del av tre huvudkomponenter vilka är bindemedel, pigment/fyllmedel och lösningsmedel och många andra komponenter som tillsätts i mindre mängder (additiv). Inom svenska SW-koncernen tillverkas tre typer av färger; lösningsmedelsburen färg, UV härdande färg och vattenburen färg. Vattenburna färger kan vara uppbyggda av dispergerad, emulgerad, eller i vatten lösta bindemedel. Dessa färger är fria från lösningsmedel eller innehåller endast små mängder. Det finns även en mängd olika additiv som kan tillsättas för att påverka egenskaperna hos färgen. Ett av additiven som används är skumdämpare som tillsätts för att minska skum vilket kan ge problem som blåsor och porer vid applicering. Hos Sherwin-Williams registreras alla kundklagomål och det finns en tendens att produkter innehållande vissa skumdämpare har fler klagomål än andra. En önskan är att kunna identifiera och kvantifiera mängden tillsatt skumdämpare i färgen vilket det inte finns någon metod för i nuläget. Det här ska undersökas om det kan uppnås med ett high performance liquid chromatograph-instrument (HPLC) kopplat till en masspektrometri detektor (MS) som analyslaboratoriet hos Sherwin-Williams i Märsta införskaffat.

Syftet med det här examensarbetet var att utveckla en analysmetod där HPLC-MS används för att identifiera skumdämpare i färg. I detta ingår provberedning, kromatografisk separation och detektionsinställningar. Metoden skulle även undersökas om den kan användas för kvantifiering.

Arbetet har begränsats till tre olika skumdämpare i vattenburna färger.

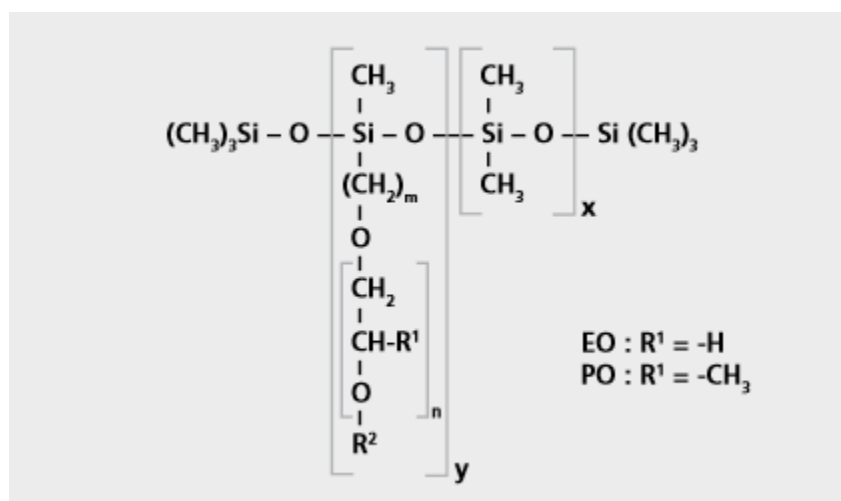
## 2. Teori

**Skum:** Skum är en dispersion av gasbubblor i en vätska, vilket kan uppkomma från ett flertal steg vid tillverkning och applicering av färg. Det kan till exempel uppkomma vid blandning och omrörning, vid vätning av fyllmedel och pigment och vid applicering som sprutning. Efter att en gasbubbla bildats stiger den mot ytan där vätskefilmen som omger den börjar rinna av och när filmen blir tillräckligt tunn spricker bubblan. Gasbubblor ger en ökad ytarea för vätskan vilket höjer energitillståndet. Det här gör att skum kräver en stabiliserande effekt för att kunna förekomma. Den här stabiliserande effekten kommer från surfaktanter, som med sina hydrofoba och hydrofila delar orienterar sig vid gränssytan mellan gasbubblan och vätskan. På så sätt minskas ytspänningen och därmed skapas möjlighet för skum att kvarstå. Surfaktanter finns i många av additiven som används vid färgtillverkning, bland annat i dispergeringsmedel, där de underlättar vätningen vid dispergeringen genom att den hydrofila delen går in i vattenskiktet runt pigmenten och den hydrofoba delen är vänd utåt. Surfaktanterna fungerar på

detta sätt som en brygga mellan pigmentyta och bindemedel. Eftersom att surfaktanter är vanliga i många additiv är skum något som kan uppstå i de flesta färgformuleringar. Skum är en oönskad effekt eftersom att det kan ge ytdefekter vid applicering. Dessa ytdefekter kan till exempel vara blåsor eller porer som bildats i färgfilmen. [1-4]

**Skumdämpare:** Skumdämpare är ett additiv som används för att minska skum och dess påverkan. De är aktiva vid ytan där de ska gå in i vätskelagret runt bubblorna och på grund av deras ytaktiva egenskaper sprida ut sig på vätska/gas gränsytan och därmed trycka undan surfaktanterna. Detta minskar lokalt den stabiliserande effekten från surfaktanter och bubblan kan brista. En viktig egenskap hos skumdämparna är balansen mellan inkompatibilitet och kompatibilitet i färgen. De ska vara tillräckligt inkompatibla att små droppar bildas som tar sig till ytan och skummet istället för att befinna sig i bulken. Men inte för inkompatibla för att det kan leda till defekter som kratrar.

Vanligt förekommande skumdämpare är polyetermodifierade polysiloxaner. De har en opolär huvudkedja bestående av kisel, syre och metylgrupper. Och en eller flera sidogrupper av polyeterkedjor. Strukturen kan ses i figur 1. Kompatibiliteten hos skumdämparen påverkas av längden på siloxankedjan och proportionen mellan dimetylgrupper och polyeterkedjor. Polyeterkedjan kan bestå av etylenoxid och/eller propylenoxid enheter. Beroende på hur den ser ut påverkas polariteten. Polyetylenoxid är mer polär och polypropylen är mer opolär. [1-4]

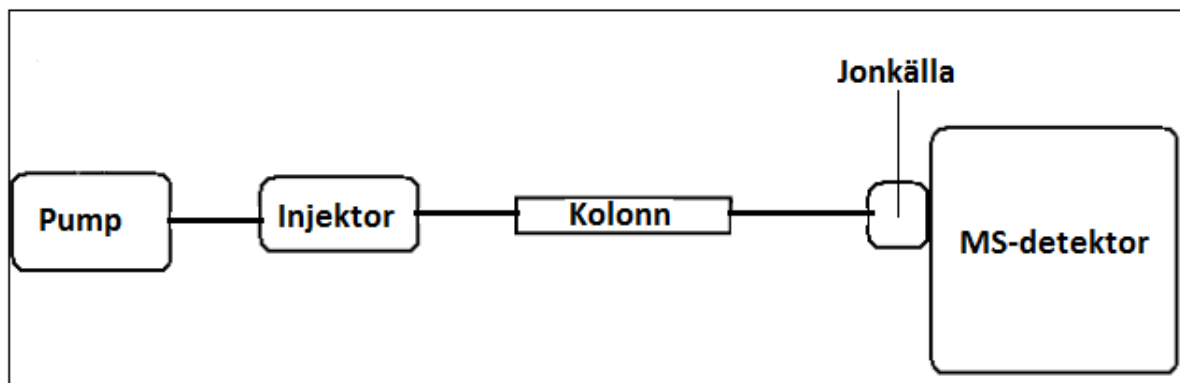


Figur 1: Möjlig struktur på hur skumdämpare ser ut.

**Vätskekromatografi:** Vid HPLC används ett högt tryck för att driva lösningsmedel (mobil fas) genom en kolonn (stationär fas). Innan kolonnen finns provinjektorn där provet injiceras och drivs sen på av mobilfasen genom kolonnen. I kolonnen sker separation av de olika komponenterna i provet beroende på hur mycket tid de spenderar i att vara adsorberade på stationärfasen jämfört med att befinna sig i den mobila fasen. En schematisk bild på hur instrumentet ser ut kan ses i figur 2. Desto mer en komponent adsorberas i kolonnen desto längre tid tar det för den att passera kolonnen och den har därmed en hög retentionstid. [5]

Kromatografiska metoder kan delas in i olika grupper beroende på vilken typ av kolonn som används och därmed vilken typ av interaktion som utnyttjas. En vanlig typ kallas reversed-phase kromatografi.

Det är när den stationära fasen är opolär eller svagt polär och den mobila fasens elueringsstyrka ökar när den blir mindre polär. En vanlig stationärfas är octadecyl, som har partiklar av silika med kovalent bundna C18 kedjor (kolväte) på ytan. Den starkaste bindningskraften som påverkar retentionen här är opolära (Van der Waals) krafter. Detta gör att opolära komponenter elueras senare från kolonnen än polära komponenter. [5]



Figur 2: Schematisk bild över hur HPLC-MS instrumentet ser ut.

**Masspektrometri:** En detektor som kan användas med HPLC är MS för att få både kvalitativ och kvantitativ information. En typ av massdetektor är kvadrupolen som består av fyra stavar som sitter parallellt till varandra och är laddade. Två stavar är positivt laddade och två är negativt laddade (motstående stavar har samma laddning). En MS joniserar först molekylerna, sedan accelereras jonerna av ett elektriskt fält genom utrymmet mellan stavarna. Positiva joner kommer där att dras mot en negativ stav, om staven ändrar tecken på laddningen innan jonen hinner laddas ur mot den kommer den att ändra riktning. Tecknen på stavarna ändras hela tiden vilket gör att bara vissa joner kommer att färdas i en stabil bana och kunna ta sig till detektorn efter stavarna, där de detekteras genom att de sätter igång en kaskad av elektroner som ger en ström. Genom att variera storleken hos spänningen på stavarna påverkar man vilka joner som tar sig till detektorn. Vilka dessa är avgörs av deras massa-laddningsförhållande ( $m/z$ ). [6]

Två olika moder som kan användas i masspektrometern är scan och SIM (selected ion monitoring). Vid scan undersöks alla joner i ett visst  $m/z$ -intervall och signalen från alla joner med olika massor adderas ihop och ett total ion chromatogram (TIC) erhålls. Det här används för att undersöka och identifiera vilka komponenter som kan finnas i provet. Från detta kan även ett extracted ion chromatogram (EIC) fås genom att välja ut ett  $m/z$  värde. I SIM ställs masspektrometern in att bara mäta några få värden på  $m/z$ , vilket förbättrar detektionsgränsen. Detta eftersom att en mycket högre signal-mot-bakgrund (S/N) kan fås. [5]

En vanlig jonkälla som används är kemisk jonisering vid atmosfärstryck (APCI). I APCI kommer eluenten in från vätskekromatografen genom en kapillär omgiven av kvävgas. Denna mynnar i ett uppvärmt förångningsrör där värmen och gasen gör att det bildas en aerosol av eluenten. Aerosolen passerar sedan en laddad nål vilket ger elektriska urladdningar och molekyler i aerosolen joniseras. Nya joner bildas sedan genom gas-fas reaktioner mellan molekyler och joner. [5,7]



**Matriseffekter:** Matriseffekter är när andra komponenter än analyten påverkar MS signalen från analyten. Det här sker när de sameluerar med analyten och därmed inträder i jonkällan samtidigt. Matriseffekter kan ge både förstärkning och dämpning av signalen vilket gör att resultatet kan bli både större och mindre än vad det verkliga värdet borde vara. Mekanismen bakom matriseffekter är ännu inte helt utforskad. Men MS detektorn detekterar laddade joner i gasfas vilket gör att störningar som påverkar laddningen eller desolvation av analyten skapar matriseffekter. [8]

**Kvantifiering:** Olika analyter ger olika detektorrespons. För att kunna kvantifiera och bestämma hur mycket av ett ämne som finns i ett okänt prov krävs information om vilken signal en viss mängd av det ämnet ger. Det här kan uppnås genom att titta på responsen från olika koncentrationer av det rena ämnet vilket ger en kalibreringskurva. Det kan också uppnås genom att tillsätta kända mängder av ämnet till det okända provet och se hur signalen ändras, detta kallas standardaddition. En annan metod som används är intern standard, vilket är när en känd mängd av en annan molekyl tillsätts och responsen från den jämförs med responsen från analyten i det okända provet. [5]

### 3. Material och metoder

**Kemikalier:** Skumdämparna som användes var Byk022, Byk025 (från BYK additives and instruments) och Tego Airex 902W (TA902W) (från Evonik). Andra kemikalier som använts var acetonitril, isopropanol, metanol, tetrahydrofuran, vatten (för HPLC) och myrsyra 50%.

Produktdatablad för de olika skumdämparna säger att Byk022 är "blandning av skumförstörande polysiloxaner och hydrofoba partiklar i polyglykol", Byk025 innehåller 81% dipropylenglykolmetyleter, 16% siloxaner, 3% fatalkoholetoxylat, och TA902W innehåller 20% siloxaner, 2,5% polyoxyetylenstearyleter och 76% vatten. [9] Färgprovet innehållande Byk022 som använts vid de flesta testerna är en vattenburen akrylatfärg innehållande mindre mängder butylglykol som lösningsmedel.

**Instrument:** HPLC-instrumentet som använts var en Agilent 1260 Infinity kopplat till massdetektorn Agilent 6120 quadrupole. Masspektrometern var inställd på APCI i positiv mod med gasflöde 12L/min, nebulisatortryck 50psig, gastemperatur 350°C, förångningstemperatur 400°C, kapillärspänning 3000V och corona ström 4,0µA. Kolonnen som användes var Kinetex C18, 150mm x 4,6mm med partikelstorlek 5µm (från Phenomenex). En förkolonn C18 2mm x 4,6mm (från Phenomenex) och filter 2,0µm var inkopplade innan kolonnen. Injektion gjordes manuellt med spruta i en injektionsloop 20µL, flödet som använts var 1ml/min. Programmet som använts för att utvärdera resultaten var Agilent MassHunter B.07.00.

**Val av kolonn:** De två kolonner som fanns tillgängliga i laboratoriet var Kinetex C18 och Kinetex phenyl-hexyl. Av dessa ger C18 kolonnen separation genom hydrofobisk interaktion och för phenyl-hexyl kolonnen påverkas separationen även av  $\pi$ - $\pi$ -interaktion. Enligt litteraturen kan C18-kolonner användas för att studera siloxaner. Jing Chen och Christopher A. Mullin [10] använde sig av en XR-ODS kolonn (100mm x 2,0mm, 2,2µm partiklar) för att analysera trisiloxan surfaktanter i pollen, honung och bivax. S.A. Ponomarenko med flera analyserade poly(metylfenyl)siloxaner med en Mediterranea C18 kolonn (100mm x 4,6mm). [11]

**Lösningsförsök:** Inledningsvis testades vilka lösningsmedel de olika skumdämparna kunde lösas i. Lösningsmedel som testades var metanol (MeOH), acetonitril (AcN), isopropanol, tetrahydrofuran (THF) och vatten. De olika lösningsmedlen testades också i en 50/50 blandning tillsammans med vatten och MeOH och AcN testades i 70%lösningsmedel/30%vatten blandningar. Vilket gjordes genom att tillsätta skumdämparen till ett falconrör och sedan blanda i lösningsmedlet och därefter visuellt inspektera provet. Ingen exakt mängd vägdes upp, utan 0,3-0,6ml av skumdämparen tillsattes i ett falconrör och cirka 10ml av lösningsmedlet adderades.

**Provpreparering:** Cirka 0,5g av färgen togs upp med en pipett och fördes till ett 15ml falconrör där cirka 5g vatten eller MeOH tillsattes med en pipett. Vikten på färgen och det tillsatta lösningsmedlet noterades. Falconröret placerades sedan på en vortex-blandare tills färgen löst upp sig (en-två minuter). Två droppar 5% myrsyra adderades sedan (vilket gav ett pH runt 3 i provet, mättes för några prov med en pH-meter) och provet blandades lite innan det centrifugerades (3min, 3000rpm). Supernatanten togs sedan upp med en spruta, på sprutan fästes ett 0,2µm filter och filtrering ner i ett rent falconrör gjordes. Efter det var provet redo för injektion. Injektion har gjorts cirka 5min efter tillsats av myrsyran för samtliga prov, om inget annat är noterat.

**Myrsyra:** Hur koncentrationen myrsyra påverkade kromatogrammet testades genom att väga upp cirka 0,15g Byk022 i ett falconrör och tillsätta vatten upp till 10g. Det här blandades på en vortex-blandare och sedan droppades 5 droppar av myrsyran i. Efter det blandades provet innan centrifugering och filtrering gjordes. Körning på proverna gjordes med en gradient från 5-95%AcN på 30min. Detta gjordes för de tre koncentrationerna 1%, 2,5% och 5% myrsyra (utspädda från 50% myrsyra med vatten). Provet innehållande 5% myrsyra analyserades även efter 5timmar och 5dagar.

**Skumdämparna:** För att få en uppfattning om vilka toppar de olika skumdämparna innehöll, testades de genom att köras med gradienter där % organisk modifierare varierade över olika tider. De olika skumdämparna blandades ut i vatten och centrifugerades och filtrerades innan de kördes. De olika körningarna var 5-95% AcN på 30min och 5-95%MeOH på 60min.

**Scan/SIM:** Färgprov innehållande Byk022 blandades ut i vatten och efter det centrifugerades och filtrerades provet. Detta kördes med en gradient från 5-95% AcN på 30min. Detta har gjorts då MS har varit inställd på både scan och SIM. Vid SIM var MS inställd på att detektera 17 olika joner som fanns i skumdämparen (med m/z-värden 193, 195, 233, 251, 309, 367, 425, 459, 483, 503, 541, 547, 591, 599, 635, 679 och 723).

**Kalibreringskurvor:** En färg med fyra olika koncentrationer (0%, 0,4%, 1,2% och 2,0%) av Byk022 har lösts upp i MeOH och analyserats isokratiskt med 60%AcN/40%vatten på 10min. För färgprovet innehållande 0%Byk022 har olika mängder av Byk022 tillsats för att få de koncentrationerna som Byk022 hade i de andra färgproverna (0,4%, 1,2% och 2,0%). Det här gjordes genom att späda ut Byk022 med MeOH och sedan ta upp olika mängder av denna lösning och tillsätta till färgen i falconröret innan provprepareringen. Samma färg innehållande 0,82%Byk022 har sedan analyserats på samma sätt och jämförts med de båda kalibreringskurvorna.

Ett färgprov innehållande 0%Byk022 har tagits upp i tre olika falconrör och ungefär samma mängd av Byk022 har tillsats till dem och sedan har de fyllts upp till 10g med MeOH. Proven har blandats på en vortex någon minut och ställts i dragskåp i 30min, 6timmar och 2dagar+2timmar. Vid respektive tid har

syran tillsats och provpreparering har gjorts och analys genomförts med gradient från 5-95%AcN i 30min.

**Repeterbarhet:** Ett färgprov med 0,4%Byk022 blandades ut med vatten och genomgick provprepareringen. Samma sak gjordes tre gånger och analys av de tre proverna gjordes med en gradient från 5-95%AcN på 30min.

**Standardaddition:** Ett färgprov innehållande 0,4% Byk022 har placerats i fyra olika falconrör, i tre av dem har olika mängder Byk022 tillsats. Vilket gjordes genom att först lösa upp Byk022 i MeOH och sedan ta upp olika mängder och tillsätta till de olika rören innan provprepareringen, sedan har MeOH tillsats till samma slutliga mängd i de olika falconrören. Koncentrationen av den tillsatta Byk022 i de olika falconrören var 0mg/g, 0,2mg/g, 0,5mg/g och 1mg/g. Detta har sedan analyserats med en gradient från 5-95%AcN på 30min.

**Matriseffekt och provprepareringsförluster:** Matriseffekter undersöktes genom att tillsätta olika mängder av Byk022 till en blank matris (färgprov som inte innehöll någon Byk022). Denna tillsats gjordes i falconröret (innan provprepareringen) och lösningsmedlet som användes var MeOH. Detta gjordes fyra gånger och tillsatserna gav de olika koncentrationerna (0,5mg/g, 1,5mg/g, 2,5mg/g och 5,0mg/g) av Byk022 i provet. Detta gjordes även utan någon färg närvarande och liknande koncentrationer av Byk022 i MeOH genomgick samma provpreparering. Provprenpareringsförlusterna undersöktes genom att tillsätta de olika koncentrationerna av Byk022 till matris som redan genomgått provprepareringen. Dessa prover kördes med en gradient från 5-95%AcN på 30minuter.

**Byk025 och TA902W i färgprover:** Ett färgprov innehållande TA902W har provpreparerats och körts med en gradient från 25%AcN (min0)-60%AcN (min20)-95%AcN (min25)-95%AcN (min35) med MS inställd på SIM för jonerna 233, 291, 349 och 407. Samma körning har gjorts för TA902W löst i vatten som genomgått provprepareringen.

Färgprov innehållande Byk025 har provpreparerats och analyserats med 5-95%AcN på 30min. Detta gjordes två gånger och olika joner tittades på vid de olika körningarna, vid en körning användes jonerna 115 och 149 och vid den andra användes 293 och 351.

## 4. Resultat och diskussion

**Lösningsförsök:** De olika lösningsmedlen som de olika skumdämparna testades i och om de var lösliga eller ej visas i tabell 1. Om ingen fällning eller liknande kunde observeras betraktades skumdämparen som löslig, vilket i tabellen indikerats av ett "Ja". Byk022 innehåller fasta partiklar och därmed kunde alltid någonting observeras i botten på falconröret, men när endast de fasta partiklarna och ingen fällning kunde observeras ansågs den som löslig. Här ses att Byk022 och Byk025 inte är lösliga i vatten men lösliga i de mer organiska lösningsmedlen. Tvärtom gäller för TA902W som var löslig i vatten men inte i de andra lösningsmedlen. Lösligheten är beroende på hur mycket av skumdämparen som tagits, och då ingen exakt mätning av mängden har gjorts vid försöken kan resultaten betraktas som en indikation på skumdämparnas löslighet.

**Tabell 1: Sammanställning över hur de tre skumdämparna löste sig i olika lösningsmedel. Där "Ja" indikerar löslig och "Nej" att fällning eller liknande har observerats.**

	Vatten	AcN	50%AcN/50% vatten	70%AcN/30% vatten	MeOH	50%MeOH/50% vatten	70%MeOH/30%vatten	Isopropanol	50%isopropanol/50% vatten	THF	50%THF/50% vatten
Byk022	Nej	Ja	Nej	Ja	Ja	Nej	Ja	Ja	Nej	Ja	Nej
Byk025	Nej	Ja	Nej	Ja	Ja	Nej	Nej	Ja	Ja	Ja	Ja
TA 902W	Ja	Nej	Nej	Nej	Nej	Ja	Ja	Nej	Ja	Nej	Ja

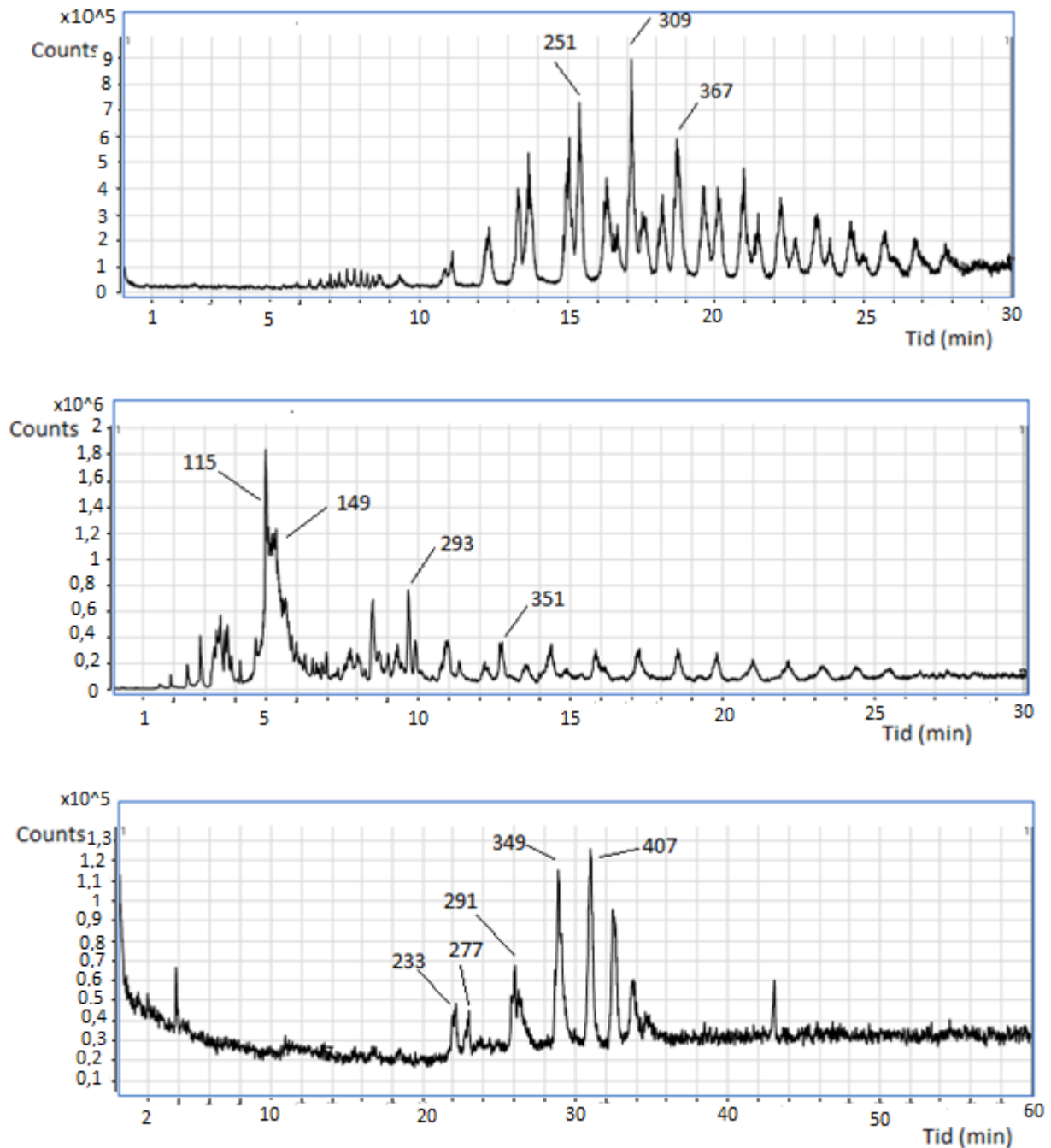
**Provpreparering:** I början gjordes provprepareringen endast genom att centrifugera och filtrera proverna för att avlägsna fasta partiklar som finns närvarande i färgen i form av fyllmedel och pigment som kan fastna i HPLC-systemet. Men efter inledande försök visade det sig att det ändå blev problem med att trycket blev för högt. Ett maxtak är satt på 600Bar i HPLC-instrumentet och vid ett högre tryck stängs pumparna av för att förhindra att skador ska uppstå. Anledningen att det blev för högt tryck kan bero på att när gradient körts upp till 95%AcN har det troligtvis gett utfällning av komponenter i färgen vilket har försvårat för den mobila fasen att pumpas genom systemet. Det här gjorde att ytterligare provpreparering behövdes och ett steg introducerades där en syra tillsätts för att få utfällning av bindemedlet i färgen. Valet blev myrsyra eftersom att den är kompatibel med masspektrometern på grund av att den är flyktig, och enligt litteraturen ska den inte ge någon större reduktion av signalen. [12]

**Skumdämparna:** Kromatogrammen i figur 3 visar hur signalen för de olika skumdämparna ser ut. Byk022 och Byk025 är körda med en gradient från 5-95%AcN på 30minuter och TA902W är körd med en gradient från 5-95%MeOH på 60minuter. Här kan toppar från skumdämparna observeras. Topparna har god retention och tillräckligt god separation men absorberar inte för kraftigt i kolonnen, vilket gör att C18 kolonnen kan användas som stationär fas vid undersökning av dessa skumdämpare. Retentionstiden för alla toppar var mycket kortare när AcN användes som organisk modifierare jämfört med MeOH. Exempel på detta är toppen med m/z värde 351 för Byk025 som hade retentionstid 12,7min då AcN användes och retentionstid 25,2min då MeOH användes. Ett annat exempel är toppen med m/z värde 291 som hade retentionstid på 13,2min då AcN användes och fick en retentionstid på 26min då MeOH användes. AcN och MeOH gav även lite olika separation mellan topparna. Att AcN ger kortare retentionstider beror på att AcN är mindre polär än MeOH och därmed konkurrerar mer med analyterna om att vara adsorberade på stationärfasen. Polaritetsindex för MeOH är 6,6 och för AcN 6,2 där ett högre värde innebär mer polär. [13]

Från dessa kromatogram kunde de specifika jonerna för de olika skumdämparna noteras. För Byk022 hade de största topparna m/z-värden på 251, 309 och 367, Byk025 har väldigt många små toppar och inga riktigt distinkta stora toppar. För TA902W kan några större toppar ses som innehåller flera joner som inte är separerade, några av dessa är 233, 277, 291, 349, 407.

För alla kromatogrammen är det många toppar som eluerar under ett brett lösningsmedelsintervall (under olika % organisk modifierare). Ett riktmärke som kan användas för att bestämma om isokratisk eluering eller gradient ska användas är om  $\Delta t/t_G$  är större eller mindre än 0,25.[5] Där  $\Delta t$  skillnaden i retentionstid mellan första och sista toppen i kromatogrammet och  $t_G$  är tiden under vilken

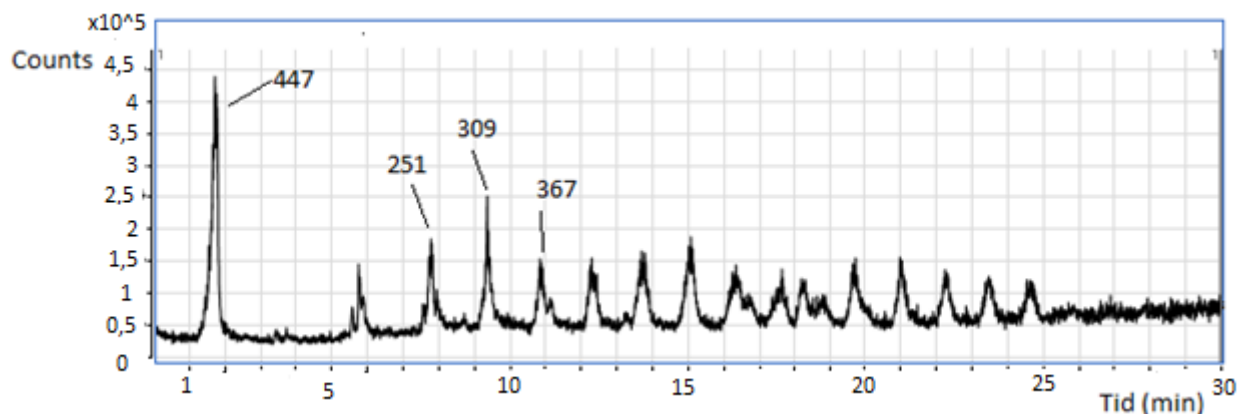
kompositionen i den mobila fasen ändras. Ett värde större än 0,25 föreslår att gradient ska användas och för ett värde under 0,25 kan isokratisk eluering användas. Denna beräkning för kromatogrammet för TA902W ger  $\frac{43-22}{60} = 0,35$ . Samma beräkning för kromatogrammen för Byk022 (om de första små topparna ej tas med, och första toppen sägs eluera vid retentionstid 11min) ger ett värde på 0,57 och för Byk025 ett värde på 0,82. För att alla toppar ska eluera under en acceptabel tidsskala är en gradient det mest praktiska



Figur 3: Kromatogram över de olika skumdämparna. Den översta visar Byk022 som är körd med en gradient från 5-95%AcN över 30min, kromatogrammet i mitten visar Byk025 körd med samma förhållande. Det understa kromatogrammet är för TA902W som är körd med en gradient från 5-95%MeOH på 60min.

**Tillsats av syra:** Tillsats av syra påverkade kromatogrammet för Byk022 vilket kan ses i figur 4. Framförallt gav det att nya toppar som hade samma m/z-värden men eluerade tidigare än de topparna som var närvarande utan syran. Några av dessa var toppar med m/z värden 251, 309 och 367 som hade retentionstider 15,5min, 17,2min, och 18,8min utan syra fick nya retentionstider vid 7,8min, 9,4min och 10,8min när syran fanns närvarande i provet. Vid tester med tillsats av olika koncentrationer av syran visade det sig att förhållandet mellan topparna med samma m/z-värden ändrades. Högre koncentration av syran gjorde att arean för toppen med den kortare retentionstiden ökade och arean för toppen med den längre retentionstiden minskade. Det kunde även konstateras att tiden är en faktor som påverkar detta. Detta visade att då analys gjordes direkt efter tillsats av syran kunde inga toppar vid de kortare retentionstiderna observeras. Efter 5 timmar hade den senare toppen försvunnit helt och endast den tidiga toppen återstod. Tillsats av syran gav även en helt ny topp som eluerade direkt utan någon retention i kolonnen med m/z värde på 447. Arealen för denna toppen var störst för provet som injicerades 5 min efter tillsats av syran och lägst i provet som stått 5 dagar innan injektion.

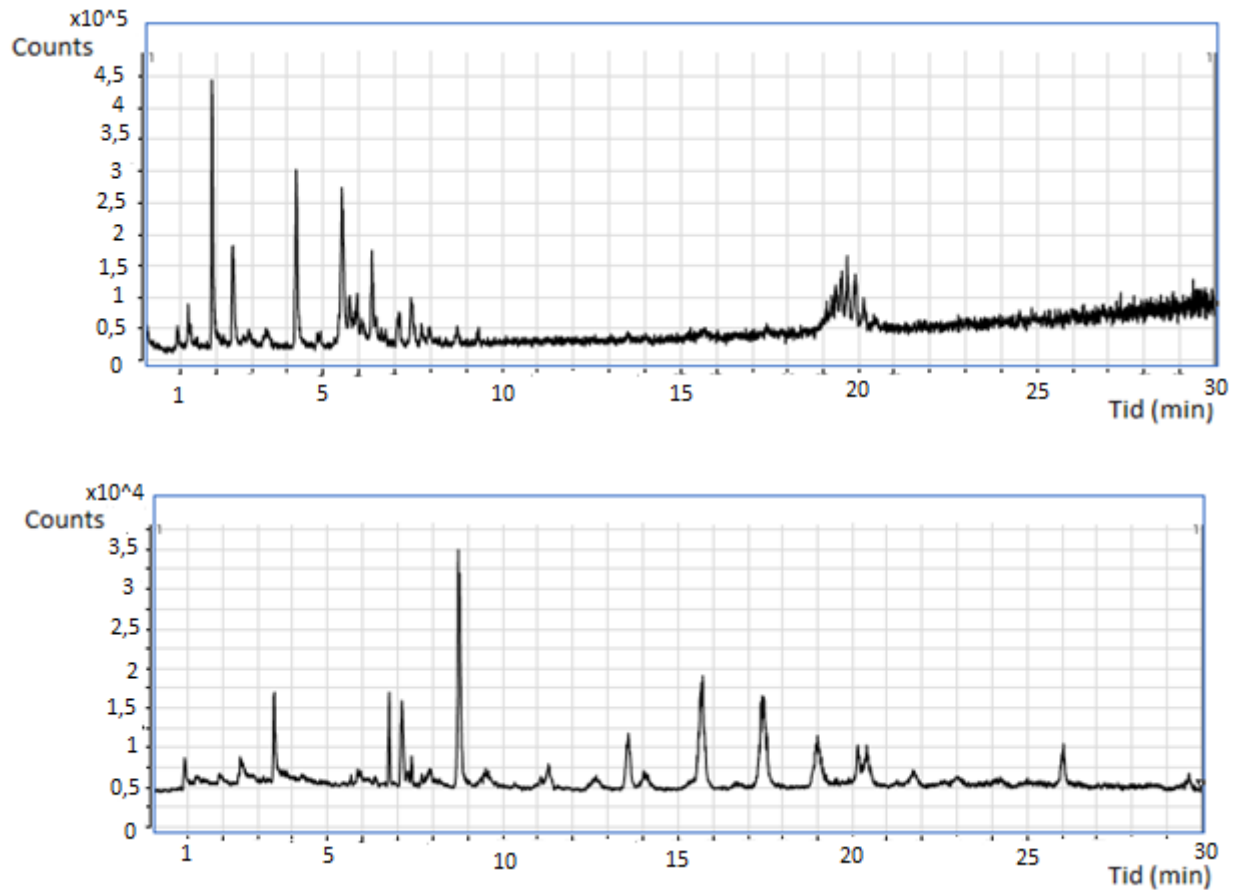
Anledningen till dessa skillnader kan vara att tillsats av syra hydrolyserar eller på annat sätt delar molekylerna i skumdämparen. Utan syran kan topparna ha den längre retentionstiden p.g.a. att det är en större molekyl (mer opolär) som vandrar genom kolonnen och sedan vid joniseringen sker fragmentering av molekylerna och bara en del detekteras. Vid tillsats av syran sker delningen av molekylerna innan den går genom kolonnen och då är den mindre och får dessa kortare retentionstider. Toppen som kommer direkt kan vara den andra delen av molekylerna. Anledningen till att den inte får någon retention kan vara att den blir laddad och därmed inte interagerar med stationärfasen utan bara åker med mobilfasen rakt igenom. Det som talar för att den första toppen inte är den andra delen av molekylerna och inte hör ihop med topparna som får ny retentionstid, är att denna topp inte ökar när provet får stå längre tid efter tillsats av syran. När enbart myrsyra i vatten testades kunde inga toppar observeras vilket säger att den första toppen inte endast kommer från myrsyran.



**Figur 4: Kromatogram för Byk022 löst i vatten och några droppar 5% myrsyra tillsatt. Provet är injicerat 5 timmar efter tillsats av syran och körd med en gradient på 5-95%AcN.**

**Scan/SIM:** När ett färgprov innehållande Byk022 kördes med en gradient från 5-95%AcN med detektorn inställd på scan erhöles det övre kromatogrammet i figur 5. Direkt från detta kan inget sägas om att det förekommer Byk022 i färgen. Med hjälp av EIC på de joner som finns i Byk022 kan det ses att de förekommer i färgen på ungefär samma retentionstider som i Byk022. Topparna blir dock väldigt svaga i

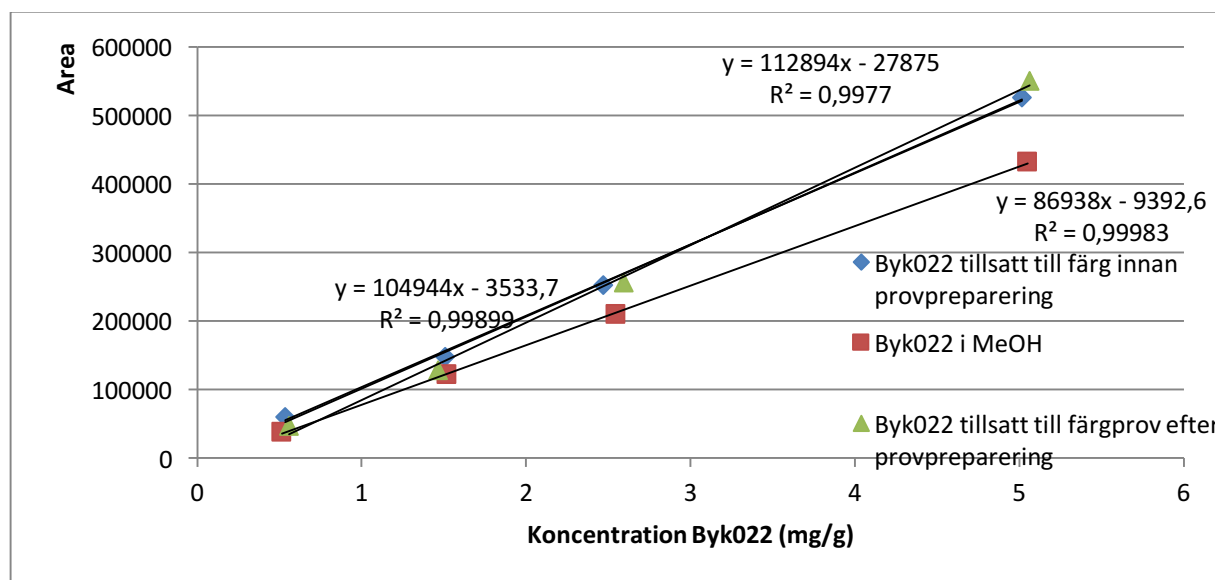
förhållande till bakgrunden. I det undre kromatogrammet har färgprovet körts med samma betingelser fast masspektrometern har varit inställd på SIM. Här ses direkt några av topparna som kommer från Byk022 (runt 15,5 till 20min). Högre S/N är önskvärt speciellt vid kvantifiering, och därmed är SIM att föredra.



**Figur 5: Färgprov innehållande Byk022 körd med en gradient från 5-95%AcN. I det övre kromatogrammet är masspektrometern inställd på scan och i det undre är masspektrometern inställd på SIM.**

**Matriseffekt och provprepareringsförluster:** Figur 6 visar hur responsen (arean) för toppen med  $m/z$ -värde på 251 varierar för olika koncentrationer av Byk022 i MeOH och i färgprover. Matriseffekten undersöktes genom att göra upp en graf med arean från toppen på y-axeln och koncentration Byk022 i mg/g i den injicerade lösningen på x-axeln för Byk022 i matris innan provpreparering. Detta jämfördes med när samma graf konstruerades för Byk022 utspädd till liknande koncentrationer i MeOH som genomgick samma provpreparering. Provprepareringsförluster undersöktes genom att även göra upp samma graf där Byk022 tillsattes efter provprepareringen. De två kurvorna för Byk022 i färgproverna är ganska lika varandra. Det här säger att ingen Byk022 förloras under provprepareringen och därmed är provprepareringsförlusterna i närheten av 0%. Jämförs den röda och den blåa kurvan är lutningen större för den blåa kurvan. Matriseffekten kan beräknas genom att titta på förhållandet (kvoten) mellan lutningarna på kurvorna och multiplicera med 100 för att få det i procent. För dessa grafer ger beräkningen ett värde för matriseffekten på 121%. Det här innebär att förstärkning av signalen sker då Byk022 befinner sig i färgprovet. En förstärkning av signalen på runt 20% p.g.a. matriseffekter är inte

omöjligt. Zhao och Metcalfe undersökte matriseffekten vid användning av APCI vid analys av några molekyler i avloppsvatten. Och de fick matriseffekter som gav överskattning av halten uppemot 78% större. [14] Eftersom att färgerna kan innehålla väldigt olika komponenter kan matriseffekten skilja sig mycket mellan dem, och responsten för samma mängd skumdämpare kan variera från färg till färg. Dessutom kan olika skumdämpare få olika stora matriseffekter i samma färg p.g.a. att topparna från dem eluerar vid olika retentionstider. En annan möjlig orsak till att kurvorna har olika lutning kan vara att lösligheten för Byk022 ökar när färgkomponenterna är med i lösningen jämfört med ren MeOH. Mer Byk022 skulle då förloras vid provprepareringen när den är i ren MeOH än när den är i färgprovet och lägre area skulle fås för Byk022 i MeOH.



**Figur 6: Byk022 tillsatt till olika koncentrationer i färgprov innan provpreparering, tillsatt efter provpreparering och utan färg närvarande. Den röda kurvan motsvarar Byk022 i MeOH, den blåa kurvan är Byk022 tillsatt till färgprovet innan provprepareringssteget och den gröna kurvan representerar Byk022 tillsatt till färgprovet efter provprepareringssteget.**

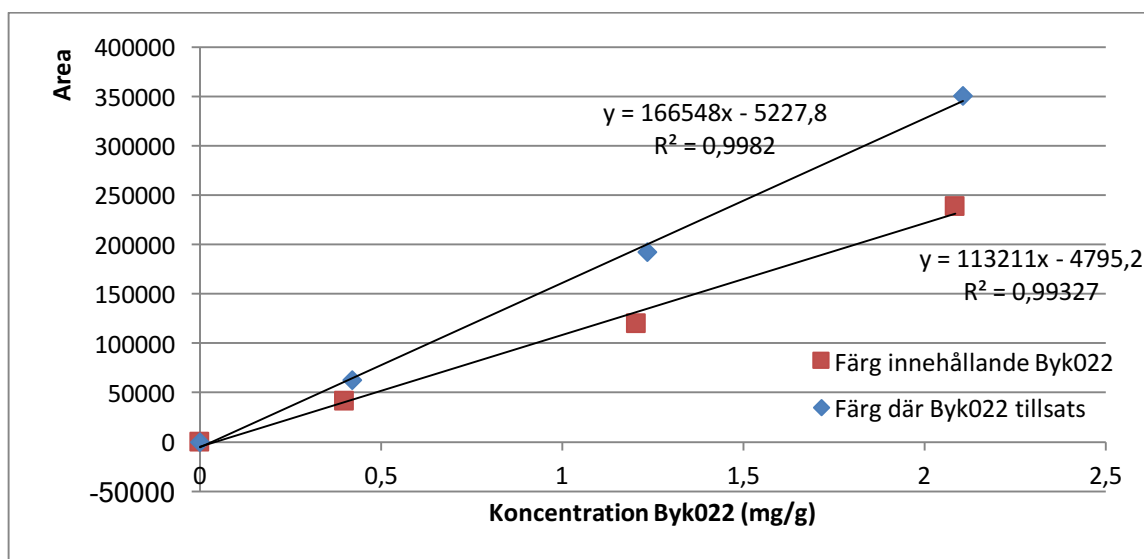
Repetierbarhet: Arealen för topp 251 för de tre färgproverna med 0,4% Byk022 som provpreparerades på samma sätt och analyserades på samma sätt var 22357, 21569 och 22683. Samma körning ger därmed väldigt lika resultat. Beräkning av standardavvikelse ger 573 och medeltal är 22203, detta ger en relativ standardavvikelse på 2,58%.

**Kalibreringskurvor:** Samma typ av färg med olika koncentrationer av Byk022 har analyserats och en kalibreringskurva har konstruerats. Detsamma har gjorts för ett färgprov (innehållande 0% Byk022) där olika koncentrationer av Byk022 har tillsatts innan provprepareringssteget. Resultatet av dessa kurvor finns i figur 7. Arealen för färgprovet innehållande 0,82% Byk022 var 83597. Ekvationen för den räta linjen för de båda kalibreringskurvorna i figur 7 används för att räkna ut koncentrationen. Provet som injicerades beräknades innehålla 0,53mg/g och 0,78mg/g med de olika kalibreringskurvorna. Innan spädning beräknades färgen därmed innehålla 5,3mg/g (0,53%) med kalibreringskurvan där Byk022 tillsatts och 7,8mg/g (0,78%) med kalibreringskurvan där Byk022 fanns i olika koncentrationer i färgprovet. Ett erhållit värde på 0,78% då färgen innehåller 0,82% anses som ett bra värde då det är väldigt lika. Däremot kan inte kalibreringskurvan där Byk022 adderats till färgprovet innehållande



0%Byk022 användas för att ta reda på vad ett okänt färgprov innehåller då 0,53% anses vara alldeles för långt ifrån 0,82%.

En högre signal från färgproverna där Byk022 har tillsatts jämfört med färgproverna som redan innehåller Byk022 kan observeras. Det här kan betyda att en del av Byk022 har försvunnit från färgproverna. I tabell 2 visas arean för toppen med m/z på 251 för prover där analys gjorts vid olika tider. Här kan ses att ingen större skillnad i respons fås då analys görs vid olika tider efter tillsats av Byk022. Alltså beror inte den lägre signalen i figur 7 för färgproverna som innehöll Byk022 på att tillsatsen har gjorts mycket tidigare än de proven där tillsatsen av Byk022 gjordes i labbet precis innan analys. Någoting annat har gjort att signalen är lägre. En teori är att vid tillverkning av färgen används en dissolver vilket gör att den blandas mer och längre än vad som gjordes på labbet (endast någon minut på vortex-blandare) efter tillsats av skumdämparen. Tillverkningen skapar luftbubblor i färgen vilket gör att skumdämparen "aktiveras" och på grund av blandningen kan skumdämparen snabbt ta sig till de ställen där bubblor uppstår, bland annat vid ytorna på pigment/fyllmedel. Efteråt kanske en del av skumdämparen stannar kvar vid ytorna på pigment/fyllmedel och vid provprepareringen när dessa tas bort finns möjligheten att även en del skumdämpare tas bort. En annan mindre trolig förklaring är att även runt klingen på dissolvern bildas bubblor och det finns en risk att koncentrationen av skumdämpare är högre här. När klingen tas bort sitter det lite färg kvar på den och koncentrationen av skumdämpare möjligen är högre i denna färg har koncentrationen minskat i den färdiga färgen.

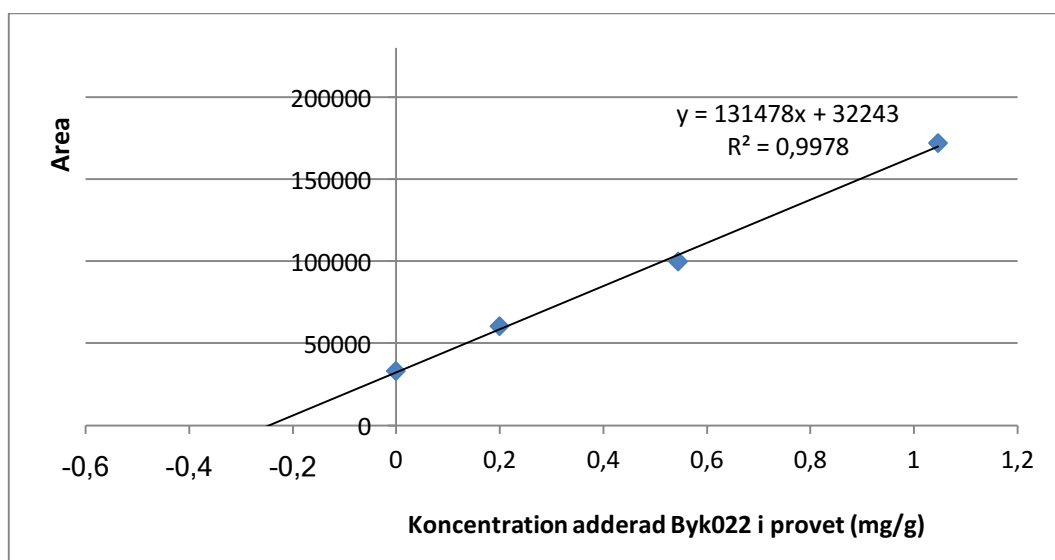


Figur 7: Graf som visar arean som funktion av koncentration Byk022 i färg innehållande olika koncentrationer Byk022 och i färg (utan Byk022) där olika mängder Byk022 har tillsatts. Den blåa kurvan motsvarar färgprover där Byk022 har tillsatts och den röda kurvan motsvarar färgprover innehållande Byk022.

**Tabell 2: Erhållen signal när analys gjorts vid olika tider efter tillsats av Byk022 till färgen.**

Koncentration Byk022 i provet (mg/g)	Tid innan analys (timmar)	Area
1,70	0,5	163399
1,57	6	148741
1,52	50	148672

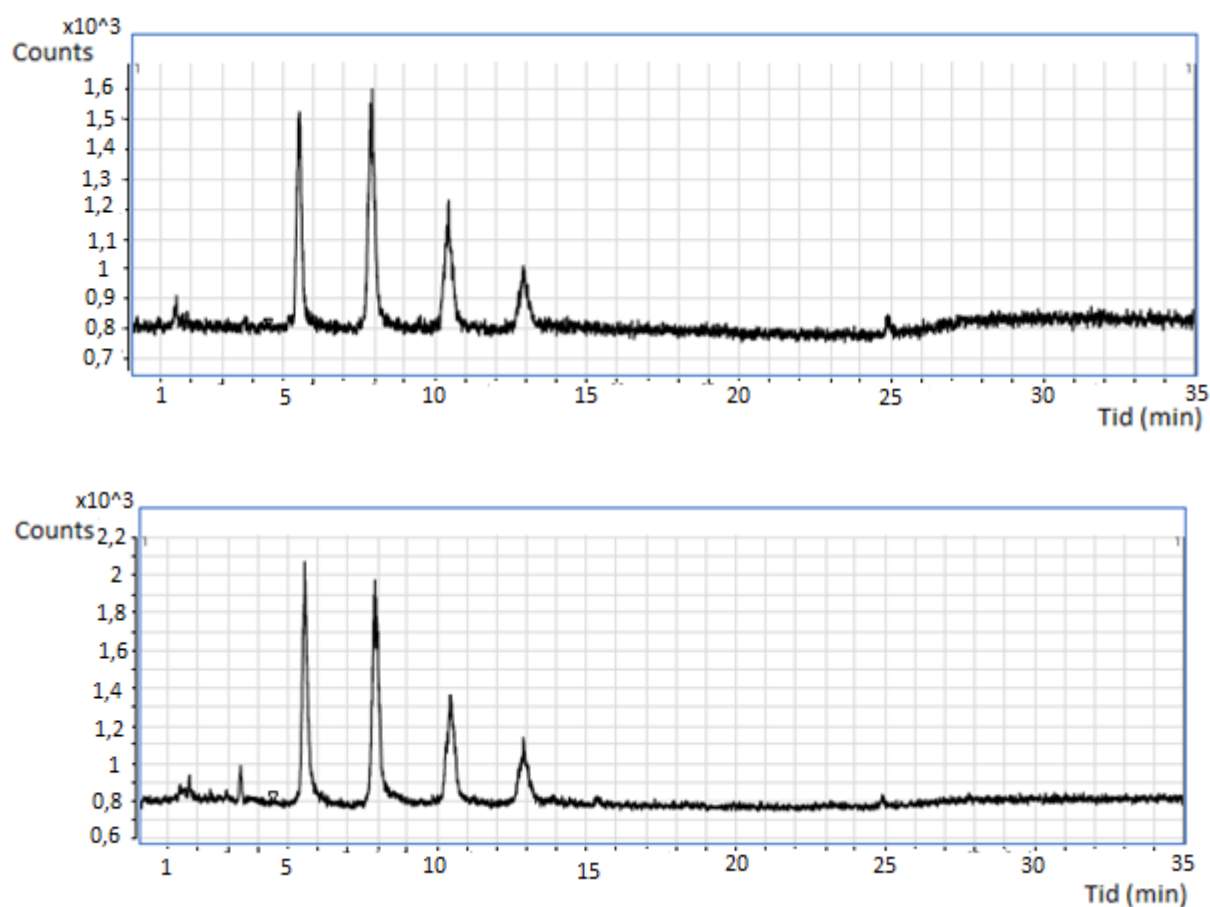
**Standardaddition:** Resultatet för färgproverna innehållande 0,4% (4mg/g) Byk022 där olika mängder Byk022 tillsats kan ses i figur 8 (notera att det är mängden tillsatt Byk022 på x-axeln och inte den totala mängden Byk022 i provet). Extrapolering till x-axeln av den anpassade räta linjen ger ett värde på  $x = -0,245$ . Absolutbeloppet av detta värde talar om att i provet utan tillsatt Byk022 finns 0,245mg/g Byk022. Alltså i färgen finns 2,45mg/g Byk022 (eftersom vid provprepareringen späds färgen 10ggr). Det här värdet är mycket lägre än vad som ska finnas i färgen (cirka 40% lägre). Från figur 7 kan ses att signalen är högre när Byk022 tillsätts än när det redan finns i provet. Enligt samma tankegång som ovan kan alltså denna lägre signal bero på att koncentrationen i färgprovet faktiskt är lägre än vad det ska vara. Detta skulle ge en lägre skärning med y-axeln och därmed denna tolkning om att provet innehåller mindre Byk022 än vad den ska göra. Att det skulle minska med så mycket som 40% vid tillverkningen låter dock som väldigt mycket. Och det är troligtvis även något annat som bidrar till att standardaddition ger en underskattning av mängden Byk022 i färgen. Standardaddition är bra att använda när analyten befinner sig i en komplex matris, eftersom att matrisen inte ändras mycket vid tillsats av analyten. Den tillsatta mängden av analyten kommer därmed att påverkas av samma matriseffekter och responsen ska därmed kunna användas för att bestämma koncentrationen av analyten i provet.



**Figur 8: Graf som visar arean mot koncentration adderad Byk022 i provet. Gjorts för färgprov innehållande 4mg/g Byk022 där olika mängder Byk022 adderats.**

**Byk025 och TA902W i färgprover:** För färgprovet innehållande TA902W kunde toppar från de olika jonerna observeras vid samma retentionstider som när TA902W löstes i vatten, se figur 9. För Byk025 kunde inga toppar observeras i färgen som kunde ses när Byk025 blandades i vatten. Byk025 innehöll

många små toppar och det var svårt att välja vilka joner som skulle användas när den testades i färgen. Några olika joner valdes men ingen av dem gav någon riktig topp i färgen som kunde användas för att säga att färgen innehöll Byk025.



Figur 9: Det övre kromatogrammet är för TA902W löst i vatten och det undre är ett färgprov innehållande TA902W. En gradient från 25-95%AcN har använts och massdetektorn har varit inställd på SIM för jonerna 233, 291, 349 och 407.

## 5. Slutsats

Det finns möjlighet att kunna identifiera om någon speciell skumdämpare är närvarande i en färg med hjälp av HPLC-MS. För att kunna köra färgprover i instrumentet utan att problem ska uppstå ska provprepareringen av färgen innehålla spädning med t.ex. vatten eller MeOH och sedan tillsats av syra följt av centrifugering och filtrering. För att kunna veta vilka joner som kommer från skumdämparen krävs att den analyserats i instrumentet först och joner från topparna noterats. Den låga koncentrationen av skumdämpare i färgerna kräver att MS är inställd på SIM på några av de topparna som kommer från skumdämparna. Skumdämparna innehåller fler än en topp och vid analys av färgprover när flera av dessa toppar från skumdämparna observeras vid samma retentionstider kan det med hög säkerhet sägas att det är skumdämparen som är närvarande i färgen. Kvantifiering av skumdämpare har inte kunnat göras då bland annat signalen från skumdämparen i ren MeOH skiljer sig från signalen i färgprovet vilket kan bero på matriseffekter. Dessutom fås olika signaler för färgprov

innehållande skumdämparen jämfört med när skumdämparen tillsätts till ett färgprov (med 0%skumdämpare) innan analys, vilket gör att bland annat standardaddition inte ger rätt signal. För att därför kunna säga vad en färg med okänd mängd skumdämpare innehåller krävs att samma färg tillverkas innehållande olika mängd skumdämpare och en kalibreringskurva konstrueras för dessa prover. HPLC-MS skulle kunna användas för kvalitetskontroll av skumdämpare i tillverkade färger. Genom att t.ex. ta stickprover av färger och analysera skulle avvikelser kunna upptäckas innan färgerna når ut till kunderna. Fortsatt arbete inom projektet skulle kunna vara att jämföra responsen för skumdämpare i olika färger för att se hur lika de är och därmed se om det är någon specifik komponent i färgen som ger extra stort bidrag till matriseffekter. Undersöka om en kalibreringskurva i en färg kan användas för andra färger. Undersöka varför tillsats av skumdämpare i labbet inte ger samma signal som när skumdämparen redan finns i färgen.

## Källor

- [1] *Defoamers*. TEGO Foamex. <http://www.tego.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/Tego/en/Technical-Background/defoamers-tego-foamex.pdf>. [Hämtad 2017-06-08]
- [2] *Defoamers and Air Release Additives*. BYK Additives and Instruments. <http://www.byk.com/en/additives/product-groups/defoamers-air-release-additives.html>. [Hämtad 2017-06-08]
- [3] *Surface Additives*. BYK Additives and Instruments. <http://www.byk.com/en/additives/product-groups/surface-additives.html>. [Hämtad 2017-06-08]
- [4] *A Practical Guide to Defoamers*. BASF. <https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/load/fid806714/PracticalGuide-Defoamers.pdf>. [Hämtad 2017-06-08]
- [5] Harris, D. C. (2010). *Quantitative chemical analysis*. 8.ed. Kap 1, 21-22, 24.
- [6] Hoffmann, E.d & Stroobant, V. (2007). *Mass spectrometry: principles and applications*. 3.ed. sid. 88-98
- [7] *Mass Spectrometry Fundamental LC-MS Atmospheric Pressure Chemical Ionisation*. CHROMacademy. [https://www.chromacademy.com/lms/sco56/Fundamental\\_LC-MS\\_APCI.pdf](https://www.chromacademy.com/lms/sco56/Fundamental_LC-MS_APCI.pdf). [Hämtad 2017-06-08]
- [8] Kim, H-J. & Kang, J-S. (2016) *Matrix effects: Hurdle for development and validation of bioanalytical LC-MS methods in biological samples analyses*.
- [9] Information från produktdatablad från tillverkare.
- [10] Chen, J. & Mullin, C.A. (2013) "Quantitative determination of trisiloxane surfactants in beehive environments based on liquid chromatography coupled to mass spectrometry". *Environmental science & technology*, vol. 47, no. 16, pp. 9317.
- [11] Ponomarenko, S.A., Kitaeva, N.S., Shiryakima, Y.M. & Apal'kov, A.V. (2014), "Quality control of poly(methylphenyl)siloxanes by liquid chromatography and NMR spectroscopy", *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 87, no. 2, pp. 217-223.
- [12] Dolan, J. *A guide to HPLC and LC-MS Buffer Selection*. [http://www.hplc.eu/Downloads/ACE\\_Guide\\_BufferSelection.pdf](http://www.hplc.eu/Downloads/ACE_Guide_BufferSelection.pdf) [Hämtad 2017-06-08]
- [13] Schirmer, R. E. (1990). *Modern Methods of Pharmaceutical Analysis*. 2.ed. vol. 2. Sid 305.
- [14] Zhao, X. & Metcalfe, C.D. (2008). "Characterizing and compensating for matrix effects using atmospheric pressure chemical ionization liquid chromatography-tandem mass spectrometry: analysis of neutral pharmaceuticals in municipal wastewater", *Analytical chemistry*, vol. 80, no. 6, pp. 2010-2017.