

Determinación de azufre y halógenos por cromatografía de iones con combustión

C. Emmenegger, A. Wille and A. Steinbach.

Metrohm International Headquarters, Oberdorfstrasse 68, CH 9101 Herisau/Suiza.

Resumen

El sistema, totalmente automatizado, de cromatografía iónica con combustión (CIC) presentado aquí, combina un sistema de combustión muy eficiente con la potencia separadora de la cromatografía iónica (IC). La CIC permite el análisis simultáneo y especiado de trazas de compuestos de halógenos (F, Cl, Br, e I) y azufre (como sulfato) desde el rango de sub-ppm hasta el nivel de por cientos en cualquier matriz no acuosa.

Las recuperaciones de cloro y azufre en el patrón certificado de polímero ERM EC681k y en una muestra de cloruro de S-benziltiouronio han sido entre 96%...103% y 97%...101%, respectivamente. Mientras que las concentraciones de azufre en muestras de diésel y gasolina sin plomo 95 eran cerca de 10 mg/kg, la muestra de biodiésel arrojó una concentración de azufre más baja de 3,8 mg/kg. Las concentraciones de cloro en todas las muestras de carburantes eran de entre 4 y 8 mg/kg. Debido a que es posible coleccionar múltiples combustiones en una misma solución de absorción –demostrado por medio de datos de cloruro y sulfato ($R^2 > 0,998$)– la CIC alcanza límites en el rango de sub ppm.

Introducción

Como una respuesta a la reducción de la vida útil y la producción exorbitantemente expansiva de equipos electrónicos y eléctricos, la "Restricción de Ciertas Sustancias Peligrosas en Aparatos Eléctricos y Electrónicos", RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment) limita el contenido de algunas sustancias peligrosas

(como bifenilos polibromados) en estos tipos de equipos. Por el momento la industria electrónica, impulsada por varias regulaciones internacionales, aspira, con ambición y avidez, a obtener productos sin halógenos. También porque con las regulaciones internacionales venideras, ganará importancia la monitorización de compuestos parcialmente corrosivos, tóxicos y organohalogenados en matrices complejas como hulla, petróleo crudo, nafta, gas licuado etc.

Las técnicas más predominantes para determinar halógenos en estos materiales incluyen la determinación de compuestos halogenados absorbibles y halógenos orgánicos totales (AOX/TOX), la espectrometría de masas - plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), los electrodos ion-selectivos (ISE) y la cromatografía iónica (IC). Sin embargo, todos los resultados son parámetros "suma", es decir una suma y sin especiación del analito, o, de lo contrario, se requieren procedimientos lentos para preparar una solución de las muestras.

Estas desventajas pueden ser sobrevenidas al utilizar la IC por combustión, la CIC. En este trabajo se destaca la aplicabilidad de la CIC automatizada para determinar trazas de compuestos de halógenos y azufre en matrices de muestras muy diferentes.

Parte experimental

Instrumentación: el cambiador de muestras introduce la muestra automáticamente a la unidad de combustión. La solución de absorción asimila los productos de la combustión, los cuales son transferidos a un bucle del IC. Los parámetros operacionales de la combustión y de la separación cromatográfica subsiguiente se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros operacionales para determinar cloruro, bromuro y azufre por CIC

Columna:	Metrosep A Supp 5 - 150/4.0
Temp. de columna:	30 °C
Eluyente:	3,2 mmol/L carbonato de sodio 1,0 mmol/L bicarbonato de sodio
Flujo:	0,7 mL/minuto
Bucle:	100 µL
Solvente de absorción (AS):	30 mg/L peróxido de hidrógeno 1 mg/L fosfato ^a
volumen AS	ERM-EC681kb: 7 mL S-BTCc: 5 mL Fuels: 3 mL
Flujo	Ar/O2: 200 mL/minuto O2: 450 mL/minuto Ar WS-100d: 150 mL/minuto
Temp.	inlet: 900 °C outlet: 1.000 °C

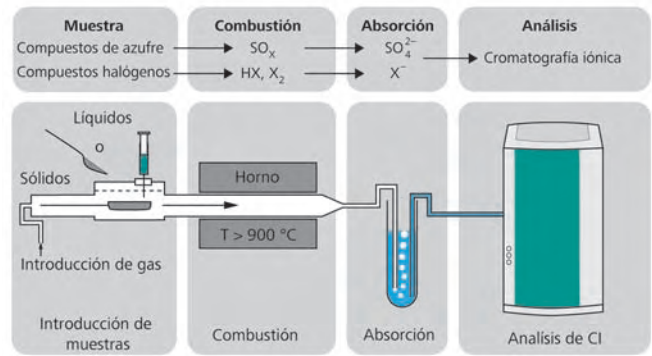
^apatrón interno, ^bpatrón de referencia certificado, ^ccloruro de S-benciltiuronio, ^dagua suministrada por Mitsubishi

Soluciones estándares, gases y eluyentes: todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron del grado de pureza más alto (puriss. p.a.). El oxígeno y el argón fueron adquiridos de la Pangas (Dagmerselle, Suiza) y tienen una pureza mejor que 99,999% y 99,996% (v/v), respectivamente. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada con una resistencia específica de más de 18 MΩ·cm. El material de referencia certificado, el polímero ERM-EC681k, ha sido adquirido al Instituto Europeo de Materiales de Referencia (ERM) en Geel, Bélgica. El cloruro de S-benciltiuronio proviene de Merck Schuchardt OHG (Hohenbrunn, Alemania). Las muestras de carburantes fueron adquiridas en varias gasolineras en Suiza.

Principio: según la Figura 1, la oxidación de la muestra se realiza en el sistema de combustión. Las muestras combustibles se oxidan con O₂ a temperaturas de más de 900 °C. El azufre es oxidado a dióxido de azufre y los halógenos se convierten en hidrácidos halogenados o halógenos gaseosos. Los compuestos formados se transportan hacia la solución absorbente y oxidante, donde el dióxido de azufre es oxidado para formar sulfato y los halógenos forman iones haluros. La solución de absorción posteriormente rellena el bucle de muestra del Metrohm 881 Compact IC pro. Todo tipo de muestra combustible puede ser analizada.

Mientras se graba un cromatograma, la pirólisis de la siguiente muestra ya está en proceso. El software MagIC Net™ controla fiablemente el análisis y calcula automáticamente el contenido de azufre de cada muestra. Se pueden analizar tanto muestras en estado sólido como líquido eficientemente dentro de un tiempo corto utilizando el cambiador de muestras.

Figura 1. Ilustración esquemática del sistema CIC con las unidades de introducción de muestras, de combustión, absorción de gases y el sistema IC Metrohm.



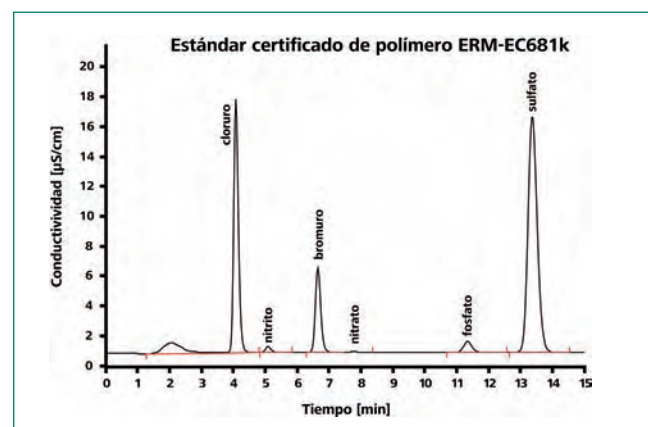
Determinación de haluros y azufre

a) En el estándar certificado de polímero: el material de referencia certificado de polímero es un polietileno de baja densidad enriquecido con cantidades conocidas de cloruro, bromuro y azufre (véase Tabla 2). Ha sido utilizado para comprobar el rendimiento de la unidad CIC.

Tabla 2. Concentraciones certificadas y experimentales de cloruro, bromuro y azufre en el estándar de polímero certificado ERM-EC681k.

	Estándar ERM-EC681k Contenido certificado [mg/kg]	Experimental		
		Contenido [mg/kg]	RSD [%]	Recuperación [%]
Cloruro	800,0 ± 50	800,3	0,6	100,0
Bromuro	770,0 ± 40	742,1	0,9	96,4
Azufre	630,0 ± 40	648,4	0,8	102,9

Figura 2. Cromatograma de iones que muestra la separación de los aniones analizados utilizando la detección por conductividad después de la pirólisis del estándar certificado de polímero ERM-EC681k.



Los resultados de cloruro, bromuro y azufre obtenidos por la CIC están dentro del rango de las concentraciones certificadas del patrón ERM-EC681k. Las tasas de recuperación, entre 96% y 103%, demuestran una destrucción completa de la matriz durante la combustión y la captura cuantitativa de halógenos y azufre gaseosos por la solución de absorción.

b) En cloruro de S-benciltiuronio: se oxidó una cantidad conocida de cloruro de S-benciltiuronio automáticamente para determinar su contenido de cloruro y azufre. Las tasas de recuperación fueron entre 97% y 101%, y demuestran la aplicabilidad del procedimiento de pirólisis.

Figura 3. Cromatograma de iones obtenido después de la pirólisis de cloruro de S-benciltiuronio.

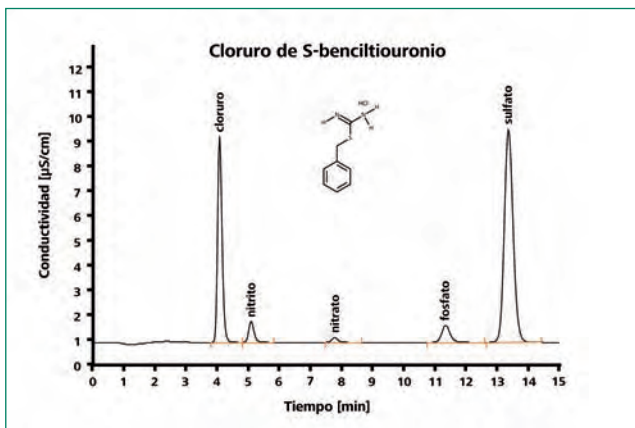


Tabla 3. Contenidos teóricos y determinados experimentalmente de cloruro y azufre en cloruro de S-benciltiuronio.

	Cloruro (= 17,5%) ^a			Azufre (= 15,8%) ^a		
	Contenido ^b [mg/kg]	RSD [%]	Recuperación [%]	Contenido ^b [mg/kg]	RSD [%]	Recuperación [%]
Muestra 1	17,1	2,3	97,7	15,3	2,5	97,0
Muestra 2	17,4	0,7	99,5	15,7	0,6	99,1
Muestra 3	17,7	0,6	100,9	15,9	0,6	100,5

^a contenido teórico de cloruro y azufre en cloruro de S-benciltiuronio

^b media de cinco determinaciones

c) En varias muestras de carburantes: el azufre, en carburantes fósiles, forma parte de compuestos inorgánicos y orgánicos. Mientras que los primeros principalmente afectan el rendimiento del motor en términos de sales de precipitación, los compuestos organosulfurados emiten durante la combustión el pernicioso dióxido de azufre, con impactos ambientales severamente adversos. Considerando estas desventajas, el contenido de azufre, ya sea en su forma de ligaciones químicas inorgánicas u orgánicas, debe ser controlado. Mientras que los iones de azufre en su forma inorgánica y solubles en agua, pueden ser determinados selectivamente por IC, aco-

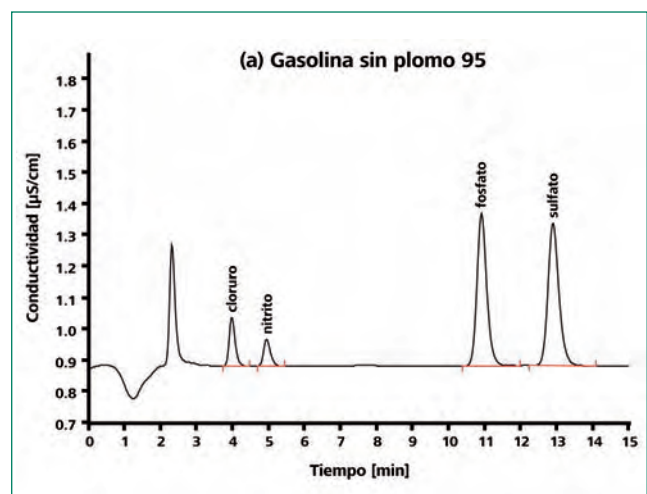
plado a una línea de diálisis o extracción previa, el contenido total del azufre puede ser determinado por CIC.

Tabla 4. Contenidos teóricos y determinados experimentalmente de cloruro y azufre en cloruro de S-benciltiuronio.

	Gasolina sin plomo 95		Diesel	
	Cloruro	Azufre	Cloruro	Azufre
Contenido [mg/kg]	7,9	10,8	4,5	9,1
RSD [%]	2,3	1,0	1,3	1,1
	Migrol Diesel Greenlife Plus [®]		Biodiésel de semilla de colza	
	Cloruro	Azufre	Cloruro	Azufre
Contenido [mg/kg]	5,0	10,4	4,9	3,8
RSD [%]	1,2	1,1	3,1	1,5

La concentración de cloruro en todos los combustibles investigados abarcó el rango entre 4 y 8 mg/L (Figura 4 y Tabla 4). Mientras que las concentraciones de azufre en la gasolina sin plomo y en las dos muestras de diésel eran de aproximadamente 10 mg/kg, el contenido de azufre en la muestra de biodiésel fue significativamente más baja (3,8 mg/kg). Si se coleccionan múltiples combustiones en la misma solución de absorción, como se muestra en la Figura 5, se nota una correlación lineal entre la concentración del analito oxidado en la solución de absorción y el número de combustiones realizadas. Al coleccionar múltiples oxidaciones en una misma solución de absorción, la CIC alcanza límites de detección del rango de sub-ppm.

Figura 4. Cromatogramas de iones de los productos de combustión a) gasolina 95 sin plomo, b) diésel, c) Migrol Diesel Greenlife Plus[®], y d) biodiésel de colza.



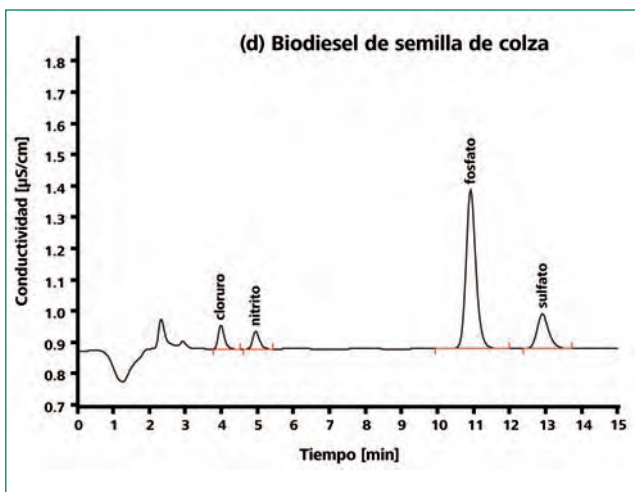
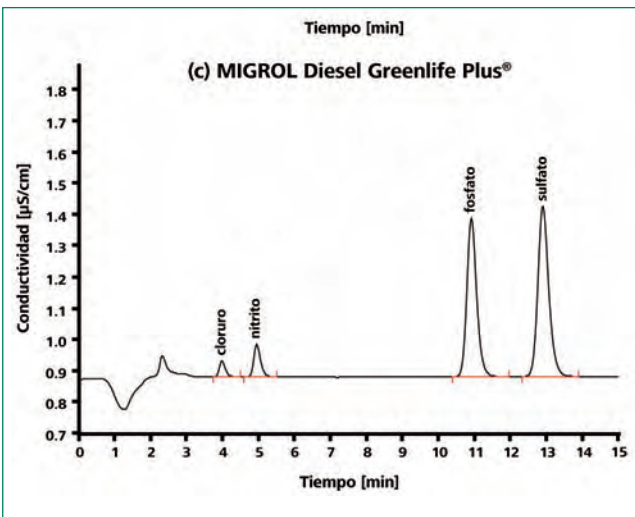
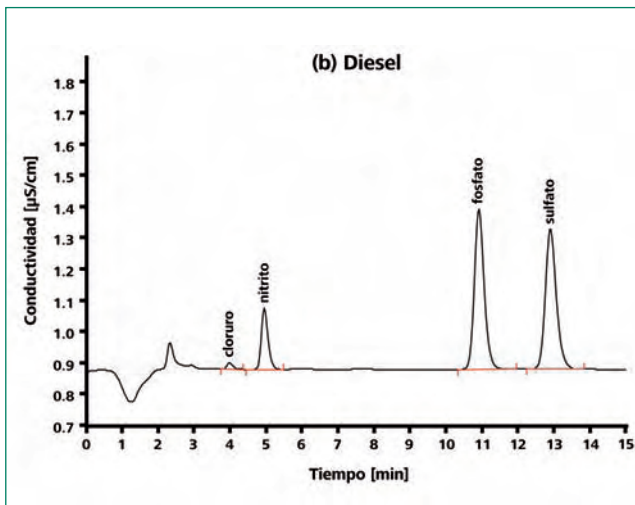
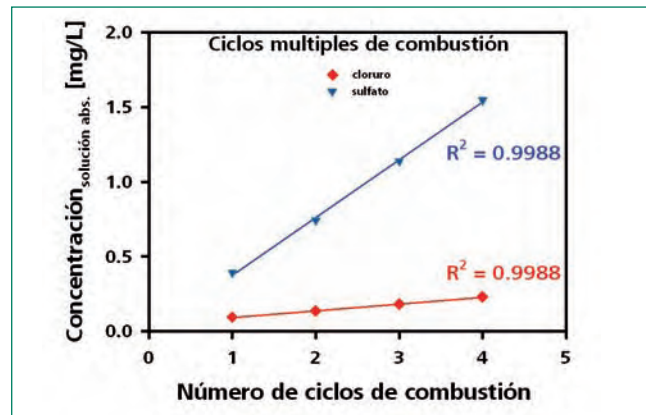


Figura 5. Concentraciones de cloruro y sulfato en gasolina 95 quemada frente al número de ciclos de combustión. Las especies cloro y azufre de la gasolina sin plomo, de múltiples ciclos de combustión, fueron absorbidas en una misma solución de absorción.



Conclusiones

El sistema CIC automatizado permite una combustión simple y directa y está diseñado para atrapar cuantitativamente productos gaseosos de la combustión en una solución de absorción oxidativa, para el análisis por cromatografía iónica posterior. El método aventaja por su posibilidad de determinar simultáneamente, con alta precisión y exactitud, azufre y cada halógeno individualmente (flúor, cloro, bromo y yodo). Se puede obtener un enriquecimiento de la muestra atrapando el analito proveniente de múltiples ciclos de combustión en un mismo solvente de absorción. La CIC es capaz de determinar azufre y los haluros totales, según su especie, hasta niveles tan bajos como 0,5 ppm.

Los campos de aplicación incluyen petróleo, hulla, plástico, industrias de semiconductores y generación de energía, las cuales están obligadas de monitorizar compuestos tóxicos.

Referencias

- (1) ASTM D 7359-08, *Standard test method for total fluorine, chlorine and sulphur in aromatic hydrocarbons and their mixtures by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatography detection (combustion ion chromatography-CIC)*.
- (2) E.M.M. Flores, M.F. Mesko, D.P. Moraes, J.S.F. Pereira, P.A. Mello, J.S. Barin y G. Knapp, Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique, *Analytical Chemistry* 80, 1865-1870 (2008).
- (3) G. Bogenschütz y T. Kolb, Ion chromatographic determinations of anions, cations and organic acids in biofuels, descargable de <http://www.metrohm.com/com/Applications> (search for 8.000.6011EN).

www.metrohm.com