

## Determinación de halógenos y azufre en matrices complejas

La CIC (Combustion Ion Chromatography) es una combinación automatizada de la cromatografía iónica con digestión por combustión. En un solo paso analítico la CIC permite la detección paralela de halógenos y azufre en matrices complejas. El método no requiere un desarrollo específico para la combustión, ni un patrón interno para la cuantificación. Esto se hace posible mediante el encaje perfecto de una combustión optimizada, un manejo de líquidos altamente elaborado y una cromatografía iónica (IC) inteligente.

### Método conocido y perfeccionado

Para la determinación de flúor, cloro, bromo, yodo y azufre en materiales combustibles existen, según la matriz y el estado de agregación de la muestra, numerosos procedimientos. La mayoría de ellos se basan en pasos analíticos separados. Primero se realiza la digestión de la muestra mediante una combustión a altas temperaturas, y luego se determinan los halógenos y azufre en un analizador.

El sistema Combustion IC aquí presentado combina la digestión de la muestra y su análisis en un sistema en línea automatizado. Además del análisis de halógenos y azufre en muestras presentadas en este artículo y provenientes de las industrias de plásticos, energía, petróleo y combustibles, la CIC es apta también para muestras de las áreas farmacéutica, medio ambiente, bebidas y alimentos. La única condición es, que las muestras deberán ser aptas para la combustión. Siendo sin importancia, si son líquidos o sólidos, el alimentador de muestras de múltiples matrices fácilmente domina ambos estados de agregación. Con un módulo especial se pueden analizar también gases. De la misma forma es irrelevante conocer de antemano la concentración aproximada

de los halógenos o azufre. El sistema puede determinar fiablemente las concentraciones de halógenos y azufre desde los niveles de ppm hasta en el rango de por ciento masa.

### El método

El sistema Combustion IC consiste de un módulo de combustión y absorción y de un cromatógrafo de iones. El primer módulo contiene la unidad de combustión y un automuestreador ABD (Automatic Boat Drive), el cual transporta la navicilla con las muestras sólidas o líquidas automáticamente al reactor de combustión. El control de la unidad de combustión se realiza automáticamente: La luz generada durante la combustión en el horno de pirólisis se transmite mediante un conductor de luz a un sensor óptico el cual mide la intensidad de la luz. Esta magnitud se utiliza para controlar el avance de la navicilla en el reactor de combustión, y de esta forma se optimiza el proceso de combustión. La duración de la combustión se ajusta automáticamente de tal forma, que la muestra se oxida completamente, es decir sin que se pueda formar hollín, y al mismo tiempo que la muestra no bloquee la unidad de combustión innecesariamente. Gracias a este control es prescindible desarrollar un método específico. Según el tipo y cantidad de la muestra, el sistema Combustion IC adapta los parámetros de combustión automáticamente.

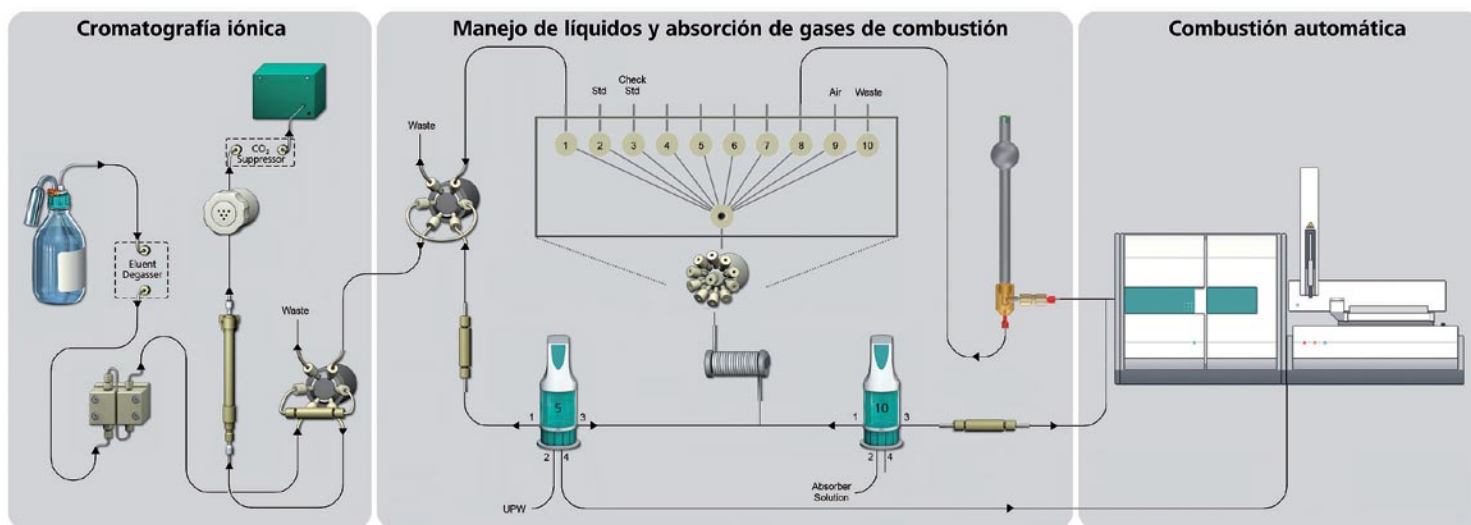
La combustión se realiza en presencia de vapor de agua. Esto garantiza que los compuestos gaseosos resultantes, que contienen los halógenos y el azufre ( $HX$ ,  $X_2$ ,  $SO_x$ ), serán absorbidos completamente por la solución de absorción. Un sistema de manejo de líquidos, bien concebido, controla completamente la alimentación del agua a la unidad de absorción. De esta forma se impide una

posible sub o sobre dosificación, y con ello se evita una dilución excesiva o una transferencia incompleta de los gases de combustión a la solución. El peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$ , con 90 mg/L en la solución de absorción, garantiza que el azufre de la muestra se encuentre completamente en la forma de sulfato. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno añadido interfiere en la cromatografía, por lo cual es eliminado mediante una combinación de un enriquecimiento en línea y una eliminación de matriz, dentro del sistema de manejo de líquidos. Seguido a una separación y una supresión química, se realiza la detección por conductividad. Paralelamente se quema la próxima muestra al horno.

Aparte de las tareas de absorber los gases provenientes de la combustión, y de eliminar el peróxido de hidrógeno de la solución antes de la cromatografía, el sistema de manejo de líquidos es responsable a la vez para la calibración automática mediante la técnica MiPT (Metrohm intelligent Partial Loop Technique) con un solo patrón de múltiples iones. El software MagIC Net evalúa todos los datos y genera un reporte, el cual cumple con todos los requisitos exigidos por la FDA y GLP.

### Las ventajas de la eliminación de matriz

La determinación de halógenos y azufre es posible con o sin la eliminación de matriz. Los componentes catiónicos o neutrales que pudieren interferir, no son retenidos en la columna de enriquecimiento aniónico, y son eluidos dentro del tiempo muerto. Un exceso de peróxido de hidrógeno genera señales interferentes, las cuales se superponen al pico de fluoruro. Con la eliminación de matriz desaparecen estas interferencias y el pico del fluoruro es visible y cuantificable, ver la figura 2.



**Figura 1:** Esquema del sistema Combustion IC con los módulos de combustión, manejo de líquidos, absorción de gases de combustión y cromatografía iónica (de derecha a izquierda). El sistema Combustion IC surgió de una colaboración entre Analytik Jena y Metrohm.

### La CIC en las normas internacionales

Con la CIC se puede analizar rápida y elegantemente el contenido de halógenos y azufre en todas las matrices combustibles, independientemente si las muestras son sólidas, líquidas o gaseosas. Y no solo por eso muchas normas internacionales recomiendan la CIC, ver la tabla 1.

### Aplicaciones

A continuación se describen algunos campos de aplicación, que demuestran la precisión y exactitud del método. Se han analizado una muestra de material plástico, un carburante, un combustible sólido y unos guantes de látex y de vinilo.

#### a) Muestras de productos plásticos

Durante la combustión de materiales orgánicos con contenidos de halógenos y azufre se forman gases tóxicos, que pueden causar daños a materiales y personas. En estos casos es recomendable realizar un análisis rápido y fiable.

Para controlar la precisión y exactitud del sistema Combustion IC, se analiza un patrón certificado de polímero, el ERM®-EC680k (del Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Bélgica). Se trata de un granulado de polietileno de baja densidad, el cual contiene concentraciones

conocidas de cloro, bromo y azufre. El patrón certificado se analiza por su contenido de halógenos y azufre con el Combustion IC, ver figura 3. Las recuperaciones se determinaron entre 99 % y 102,4 %, ver tabla 2, lo que demuestra, que el material plástico ha sido oxidado cuantitativamente, y que los gases de combustión han sido retenidos completamente por la solución de absorción.

#### b) Combustibles líquidos

Los carburantes con contenidos de azufre forman óxidos del azufre durante el proceso de combustión, los cuales son una carga adicional para el medio ambiente. Además, altos contenidos de azufre desactivan los catalizadores en los motores de combustión, limitan la estabilidad de almacenamiento y alteran la propiedad de ignición del carburante. También se deberá monitorear el contenido de halógenos, ya que principalmente el cloruro agiliza los procesos de corrosión en las refinerías y en el motor.

Los requerimientos de calidad de una gasolina para motores tipo Otto son establecidos en las normas DIN EN 228 y DIN 51626-1. La concentración de azufre no deberá sobrepasar el valor umbral de 10 mg/kg. En las muestras analizadas el contenido de azufre era de 9,88 mg/kg, es decir justo por debajo de este valor límite, ver la tabla 3.

#### c) Combustibles sólidos

El análisis de halógenos y azufre es posible también en combustibles sólidos como pellets de madera y en carbón mineral, como el lignito o la hulla. En el caso de la muestra de carbón mineral se pudieran comprobar resultados similarmente precisos como en el caso de los carburantes líquidos. Las relaciones de recuperación obtenidas con las muestras de carbón mineral eran para azufre 96,8 % y para cloro 103,4 % (figura 4, tabla 4). La precondition para obtener resultados reproducibles es, que las muestras sean representativas, es decir homogéneas. En el caso de muestras sólidas es mayormente una excepción, por lo cual las heterogeneidades inherentes deberán ser consideradas en el momento de seleccionar una muestra.

#### d) Guantes para ambientes de áreas limpias o salas blancas

Los guantes se utilizan en ambientes como las salas blancas para retener contaminaciones como las iónicas provenientes de las transpiraciones de las manos, entre otras. En el caso de circuitos de vapor-agua para la generación de energía, como también en el circuito primario de reactores de agua a presión para plantas de generación de energía, se podrán utilizar solamente materiales libres de halógenos y azufre, para impedir que

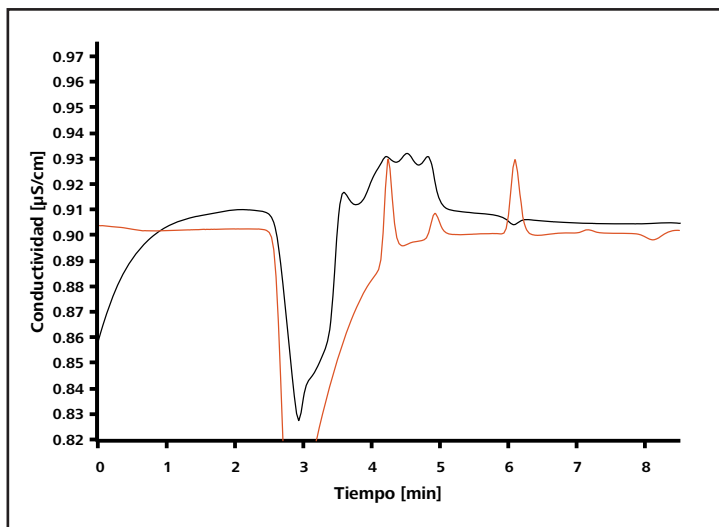


Figura 2: Influencia de 90 mg/L de peróxido de hidrógeno sobre la línea base de la solución de absorción, una vez con (rojo) y otra sin (negro) eliminación de matriz.

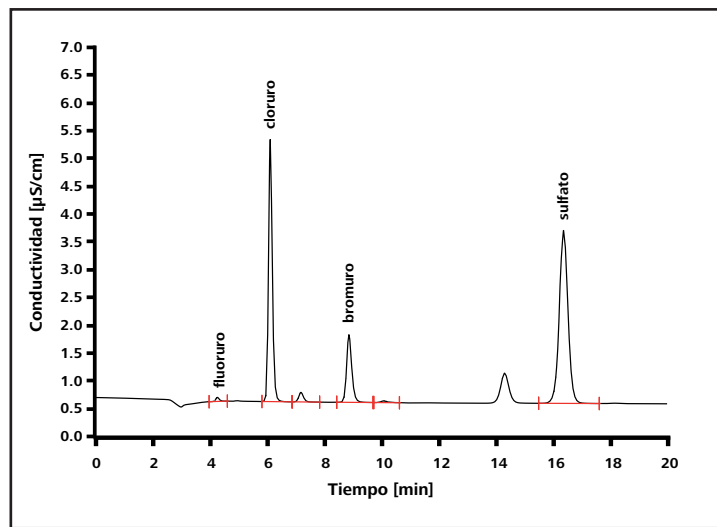


Figura 3: Cromatograma de iones con detector de conductividad obtenido después de la combustión del material de referencia certificado de polímero. Columna: Metrosep A Supp 5 - 150/4,0; eluyente: 3,2 mmol/L carbonato de sodio, 1 mmol/L bicarbonato de sodio, 0,7 mL/min, temperatura de la columna: 30 °C.

Tabla 1: La CIC en las normas internacionales.

<b>ASTM D 7359-08</b>	Standard Test Method for Total Fluorine, Chlorine and Sulfur in Aromatic Hydro carbons and Their Mixtures by oxidative Pyrohydrolytic Combustion followed by Ion Chromatography Detection (Combustion Ion Chromatography-CIC)
<b>UOP 991-11</b>	Chloride, Fluoride, and Bromide in Liquid Organics by Combustion Ion Chromatography (CIC)
<b>ASTM D 5987-96</b>	Standard Test Method for Total Fluorine in Coal and Coke by Pyrohydrolytic Extraction
<b>DIN EN 62321-3-2</b>	Screening of total bromine in electric and electronic products by Combustion Ion Chromatography
<b>DIN 51727</b>	Testing of solid fuels – Determination of chlorine content

Tabla 2: Concentraciones certificadas y experimentales de cloro, bromo y azufre en el estándar de polímero certificado ERM®-EC680k.

	ERM®-EC680k <sup>a</sup>		Combustion IC <sup>b</sup>	
	Contenido certificado [mg/kg]	Contenido [mg/kg]	RSD [%]	Recuperación [%]
Cloro	102,2 ± 3,0	104,7	1,3	102,4
Bromo	96,0 ± 4,0	97,1	1,8	101,2
Azufre	76,0 ± 4,0	75,2	3,6	99,0

<sup>a</sup>Certificado de polietileno, <sup>b</sup>Media de tres determinaciones

**Tabla 3:** Concentraciones de flúor, cloro y azufre en una muestra de gasolina.

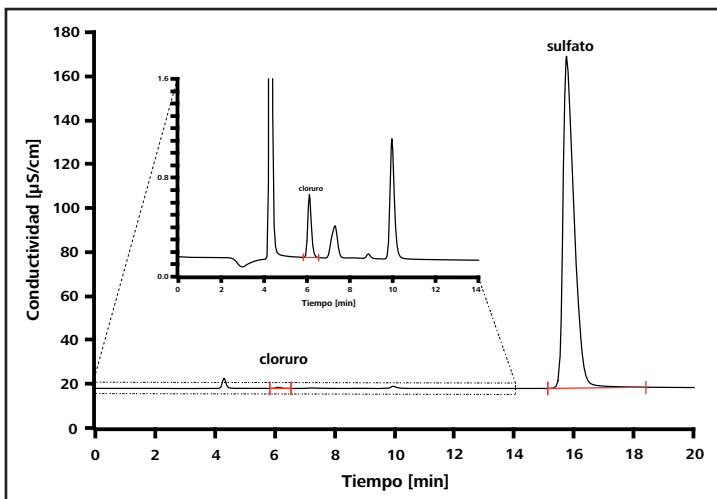
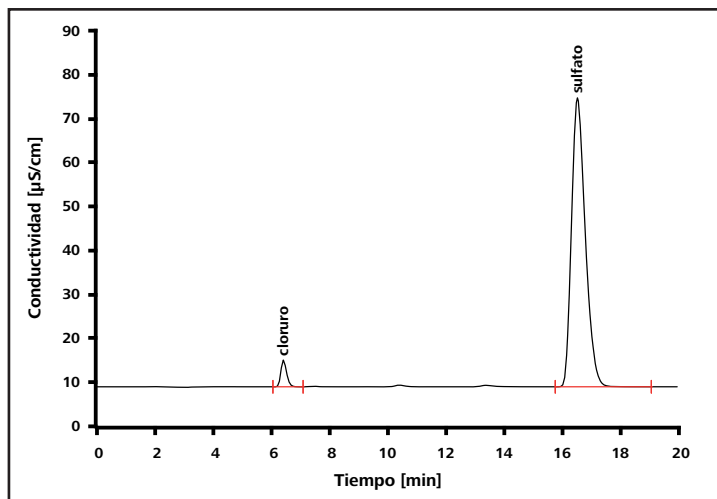
	Contenido <sup>a</sup> [mg/kg]	RSD [%]
Flúor	0,78	0,46
Cloro	0,75	0,34
Azufre	9,88	0,42

<sup>a</sup> Media de tres determinaciones**Tabla 4:** Determinación de cloro y azufre en combustibles sólidos.

	Contenido <sup>a</sup> [mg/kg]	RSD [%]
Cloro	17	5,5
Azufre	1439	1,5

<sup>a</sup> Media de tres determinaciones**Tabla 5:** Contenido de halógenos y azufre en guantes de látex y vinilo.

		Guantes	
		Latex	Vinilo
Cloro	Contenido <sup>a</sup> [ppm]	638,8	35,9
	RSD [%]	4,4	3,3
Azufre	Contenido <sup>a</sup> [ppm]	7263,6	363,2
	RSD [%]	4,7	2,4

<sup>a</sup> Media de tres determinaciones**Figura 4:** Determinación de halógenos y azufre en una muestra de carbón mineral. Columna: Metrosep A Supp 5 - 150/4,0; eluyente: 3,2 mmol/L carbonato de sodio, 1 mmol/L bicarbonato de sodio, 0,7 mL/min, temperatura de la columna: 30 °C.**Figura 5:** Determinación de cloruro y sulfato en guantes de látex. Columna: Metrosep A Supp 5 - 150/4,0; eluyente: 3,2 mmol/L carbonato de sodio, 1 mmol/L bicarbonato de sodio, 0,7 mL/min, temperatura de la columna: 30 °C.

ingresen los haluros o sulfatos corrosivos. De ahí es un parámetro importante el contenido de halógenos y azufre para seleccionar materiales apropiados para las salas blancas. En este caso ejemplar ilustrado, los guantes de vinilo serán la mejor opción, ver la figura 5 y la tabla 5.

## Conclusiones

El sistema Combustion IC aquí presentado permite la determinación automática de los halógenos individuales y del azufre en una multiplicidad de matrices orgánicas – independiente de su estado físico, sean líquidos, sólidos o gaseosos. Los productos resultantes de la digestión de las muestras

por combustión, que contienen halógenos y azufre, se retienen en una solución de absorción oxidante, y son determinados mediante la cromatografía iónica como haluros y sulfato.

Un sensor controla la calidad de la digestión por combustión mediante la intensidad luminosa, y asegura de esa manera, que las muestras se oxiden completamente. Aun muestras muy complejas no requieren el desarrollo de un método específico. Según el tipo y cantidad de la muestra se seleccionan los parámetros óptimos para la digestión por combustión.

Otra gran ventaja del sistema Combustion IC es la combinación de un manejo de líquidos preciso y una cromatografía inteligente: Garantiza la transferencia cuantitativa de los gases de combus-

tión, evalúa la necesidad de una eliminación de la matriz, y realiza la calibración en línea.

## Autores

Daniel Hemmler<sup>1</sup>, S. Kaufmann<sup>2</sup>, Christian Emmenegger<sup>3</sup>, Dirk Schmitz<sup>3</sup> y Alfred Steinbach<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Hochschule Aalen, Aalen, Alemania

<sup>2</sup>Analytik Jena AG, Jena, Alemania

<sup>3</sup>Metrohm International Headquarters, Herisau, Suiza

## Metrohm, Suiza

Anote el 313-303