



Application Note AN-CIC-035

Halógenos y azufre en muestras sólidas según EN 17813

Análisis rápido con cromatografía iónica de combustión (CIC)

Los haluros orgánicos constituyen uno de los grupos más grandes de contaminantes ambientales [1] y debe ser monitoreado, especialmente durante la eliminación de desechos (por ejemplo, legislación de la UE 2000/76/CE y 99/31/CE). La preparación de muestras es crucial para el análisis posterior de halógenos. Este paso es susceptible a errores sistemáticos, contaminación y pérdida de analitos debido a la volatilización o adsorción.² La combustión pirohidrolítica es un método adecuado para descomponer material tanto orgánico como inorgánico.^{2,3} Los halógenos se separan eficientemente de la matriz, lo que reduce los efectos de la matriz y los límites de detección [2,4,5]. La

cromatografía iónica de combustión (CIC) combina los pasos de descomposición pirohidrolítica, adsorción de halógenos y azufre en solución, y su posterior análisis mediante cromatografía iónica.^{6,7} Este método es el preferido y validado para la determinación directa simultánea de flúor, cloro, bromo y azufre en sólidos según EN 17813:2023. Esta nota de aplicación se centra en el análisis de sólidos (p. ej., lodos, suelo, madera) y polímeros con CIC utilizando un tubo cerámico robusto que extiende la vida útil de los consumibles para muestras que contienen altas cantidades de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos.

EXPERIMENTO

Esta nota de aplicación describe el enfoque experimental para determinar halógenos y azufre mediante combustión pirohidrolítica oxidativa seguida de cromatografía iónica según EN

17813:2023. El conjunto de datos de validación completo de la norma ISO se publica en la página web de VITO NV, Bélgica [8].

MUESTRAS

Se analizaron con CIC cinco tipos diferentes de muestras (es decir, combustible sólido recuperado (SRF), madera, lodo, suelo y un polímero) para

determinar su contenido de flúor, cloro, bromo y azufre. Se realizaron cuatro réplicas independientes para el estudio de validación.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Los sólidos se secaron previamente a 105 °C y se molieron hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 250 µm. El material molido se secó por segunda vez durante dos horas a 105 °C antes de pesarse en los recipientes de combustión. Dependiendo del tipo, se pesaron entre 25 mg y 50

mg de cada muestra en vasos de cerámica apropiados (SRF: 50 mg, madera: 50 mg, lodo: 30 mg, suelo: 30 mg y polímero: 25 mg). El procedimiento general de preparación de muestras se parece al de EN 17813:2023.

ANÁLISIS CIC

El horno TEI utilizado en este estudio tiene dos zonas de temperatura (T1, T2), lo que ofrece más flexibilidad con respecto al gradiente de temperatura al que está expuesta la muestra. Esto permite el uso de un método analítico para varias matrices como polímeros, lodos y suelos. La temperatura final donde se produjo la combustión en presencia de argón y oxígeno fue de 1050 °C.

Para la combustión pirohidrolítica, una corriente de agua es esencial ya que convierte los halógenos en su

forma hidrógeno (**Figura 1**). Los halógenos (flúor, cloro, bromo) y el azufre se volatilizan en la etapa de combustión, se transportan a la solución absorbente (peróxido de hidrógeno) con una corriente de gas argón/oxígeno y se transfieren a la fase líquida (**Figura 1**). Dosinos garantiza una manipulación precisa y automatizada de líquidos, por ejemplo, la transferencia de la muestra acuosa al IC para su análisis o el suministro de agua esencial para la combustión pirohidrolítica.

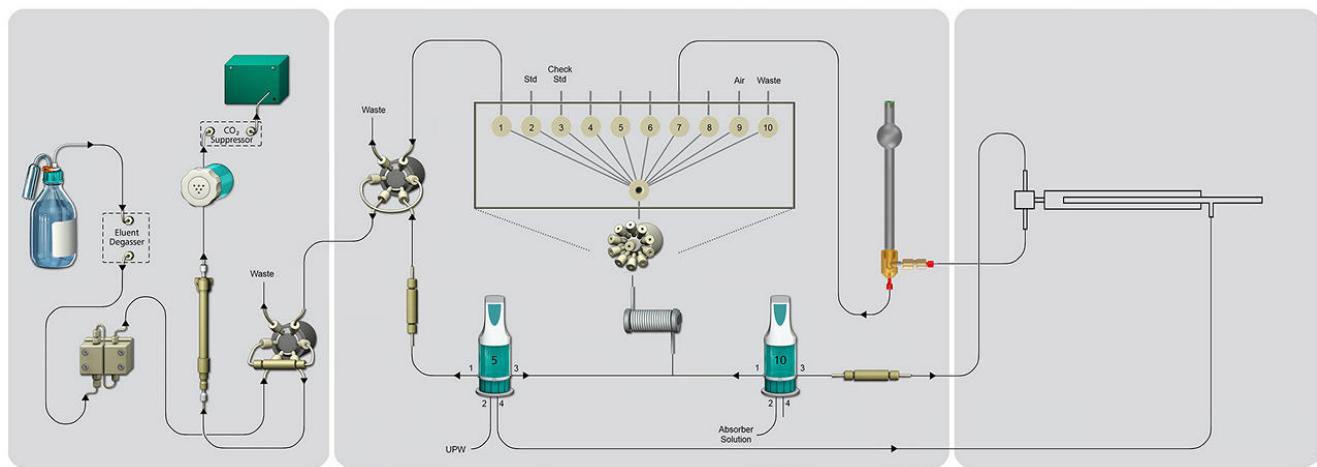


Figure 1. Esquema del sistema CIC. La muestra se introduce en el horno (derecha), donde se expone a calor, agua, argón y oxígeno para la combustión pirohidrolítica. La solución absorbente se añade directamente a los gases de combustión a la salida del horno. Todo el manejo de líquidos de la muestra, el agua ultrapura y la solución absorbente se realiza con Dosinos. Esto también permite un seguimiento del volumen muy preciso. Se transfiere una alícuota de la muestra (5–200 µL) a una columna de preconcentración para la eliminación de la matriz utilizando agua ultrapura. La corriente de eluyente libera los iones del analito adsorbidos para su separación en la columna de separación A Supp 19 - 150/4.0, seguido de supresión secuencial y detección de conductividad. El proceso CIC completo está totalmente automatizado y controlado por el software cromatográfico MagIC Net.

La configuración cerámica del instrumento TEI CIC permite condiciones de combustión estables y extiende la vida útil de los consumibles que son más resistentes contra altas concentraciones de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos (en comparación con los consumibles de cuarzo, por ejemplo, tubos de combustión, botes y copas).

La separación cromatográfica iónica de los aniones estudiados se logró en la columna de alta capacidad Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 en combinación con la columna A Supp 19 Guard/4.0. Se utilizó un eluyente estándar de carbonato/bicarbonato, preparado automáticamente a partir de un concentrado de elaboración propia con el módulo de producción de eluentes 941.

Calibración automática del sistema con la técnica inteligente de inyección de bucle parcial de Metrohm

(MiPT) se realizó utilizando estándares inorgánicos para fluoruro, cloruro, bromuro y sulfato (soluciones estándar de 1 g/L, TraceCert® de Sigma-Aldrich). Dependiendo de la concentración de la muestra, se recomienda una calibración alta-baja. Se realizaron dos rangos de calibración (calibración baja, 0,0125–0,500 mg/L, necesaria para cuantificar el fluoruro y bromuro en la muestra de madera, y calibración alta, 0,125–5,000 mg/L para el resto de las muestras). MagIC Net asigna automáticamente la calibración correcta dependiendo de la concentración del analito y calcula la concentración en mg/L. Con resultados especiales definidos por el usuario, las concentraciones finales en las muestras se calcularon automáticamente (en mg/kg, **Ecuación 1**) y resumido en un informe.

Los controles de rendimiento se realizaron con

estándares de control de calidad inorgánicos en el lado IC (inyección directa), así como con un material CRM sólido (ERM-EC681m, Polietileno (elementos, alto nivel)) que está, entre otros elementos, certificado para cloro, bromo. y contenido de azufre. Además, se ejecutaron espacios en blanco para calificar el sistema y verificar incluso una influencia

mínima del remanente y los valores de fondo altos. Debido al amplio rango de concentración de las muestras, se realizaron análisis con diferentes volúmenes de inyección utilizando MiPT para garantizar que todas las concentraciones de analitos medidas estuvieran dentro de la calibración.

RESULTADOS

Se determinaron fluoruros, cloruros, bromuros y sulfatos en menos de 20 minutos (**Figura 2**). Concentraciones de muestra (**tabla 1**) se calcularon según **Ecuación 1**. La fórmula fue predefinida en el software MagIC Net, permitiendo resumir los resultados finales en mg/kg en el informe final.

Las concentraciones de flúor oscilaron entre 14 mg/kg (madera) y 559 mg/kg (suelo), las concentraciones de cloro oscilaron entre 351 mg/kg (polímero) y 7676 mg/kg (SRF), y las de bromo oscilaron entre 9 mg/kg (madera) a 1304 mg/kg (polímero), y azufre se encontró desde 189 mg/kg (suelo) hasta 8672 mg/kg (lodos). Las desviaciones estándar relativas (RSD) inferiores al 11 % revelan una buena reproducibilidad de los materiales sólidos.

$$c_{\text{sample}} = \frac{c_{\text{Abs}} * V_{\text{total}}}{m_{\text{sample}} * \rho_{\text{sample}}} * 1000$$

Equation 1.

c_{sample}	analyte concentration in the sample, mg/L
c_{Abs}	analyte concentration in the absorber solution, mg/L
V_{total}	Total end volume in the absorber tube, mL
m_{sample}	sample amount that was weighed in (solids), mg
1000	factor for a result, mg/kg

tabla 1. Resultados del contenido de flúor, cloro, bromo y azufre determinados en combustible sólido recuperado (SRF), madera, lodos, suelo y un polímero mediante combustión pirohidrolítica utilizando CIC.

Muestra	Flúor		Cloro		Bromo		Azufre	
	promedio conc. [mg/kg]	RSD [%]						
SRF	79,3	5,7	7676	11,0	455	26	714	3,0
Madera	13,5	8,5	522	9,2	8,60	10	406	5,4
Polímero	No detectado	—	351	2,6	1304	2,4	616	2,2
Suelo	559	2,4	772	2,9	340	4,3	189	3,1
Lodo	256	4,9	3213	3,3	40,4	2,4	8672	2,2

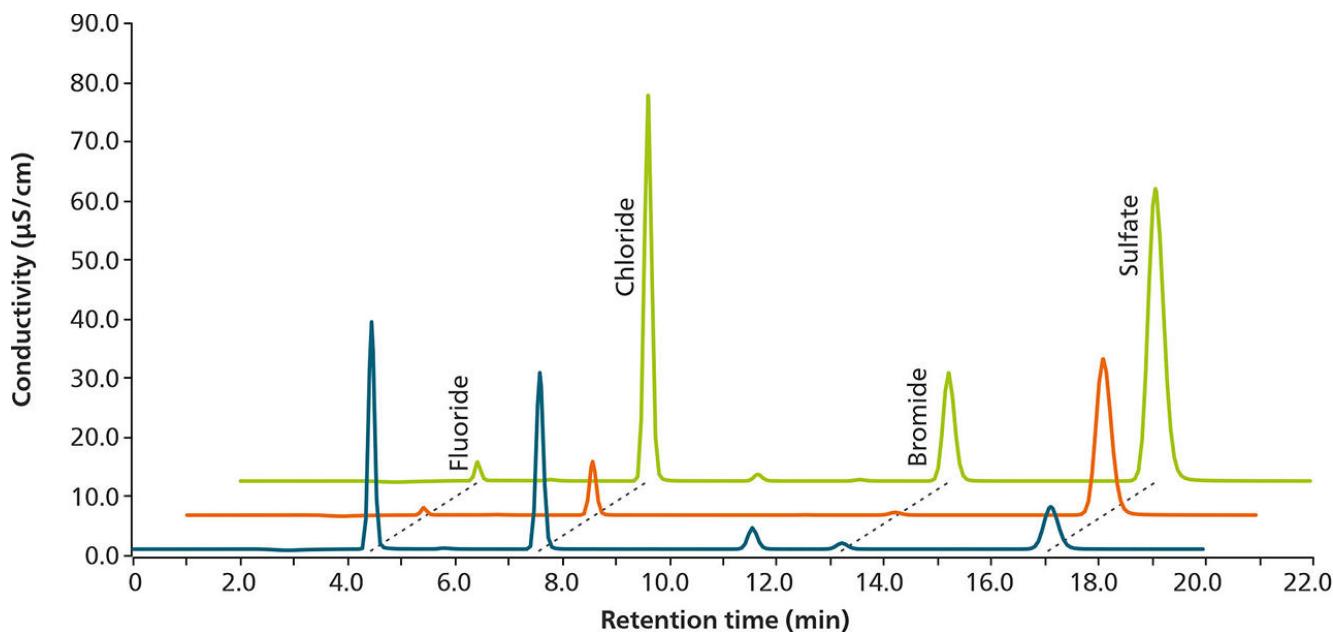


Figure 2. Superposición de chromatograma de una muestra de suelo (azul), una muestra de lodo (naranja) y una muestra de madera (verde). La separación de fluoruro, cloruro, bromuro y sulfato se logró en una columna Metrosep A Supp 19 - 150/4,0 usando el eluyente estándar carbonato/bicarbonato. Utilizando un caudal de 0,7 ml/min, todos los picos de analito se eluyeron en 20 minutos y se detectaron utilizando conductividad suprimida secuencial.

CONCLUSIÓN

La cromatografía iónica de combustión es una técnica analítica sencilla para determinar halógenos y azufre en matrices sólidas y ambientales. La configuración cerámica es especialmente adecuada para el análisis CIC de matrices de muestras con altas cantidades de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos. Con la configuración cerámica, la solidez del análisis y la vida útil de los consumibles mejoran drásticamente. La facilidad de uso se ve reforzada por la posibilidad de inyectar diferentes volúmenes de muestra,

dependiendo de la concentración del analito en las muestras, para garantizar que se ajusten al rango de calibración.

En general, los usuarios de este procedimiento validado se benefician de un manejo sencillo y estandarizado, la determinación precisa de los analitos, la producción automática de eluyentes, la calibración y el cálculo de resultados, un bajo mantenimiento y una configuración de un solo fabricante.

REFERENCIAS

1. Häggblom, M. METRO.; Bossert, I. D. Compuestos orgánicos halogenados: una perspectiva global. En *Deshalogenación: procesos microbianos y aplicaciones ambientales*; Häggblom, M. M., Bossert, I. D., Eds.; Springer EE. UU.: Boston, MA, 2003; págs. 3–29. https://doi.org/10.1007/0-306-48011-5_1.
2. Oliveira, D. K.; Cauduro, V. H.; Flores, E. I. METRO.; et al. Pirohidrólisis como método de preparación de muestras para la posterior determinación de halógenos: una revisión. *Analytica Química Acta* **2024**, 1288, 342054. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.342054>.
3. Picoloto, R. S.; Cruz, S. METRO.; Mello, P. A.; et al. Combinación de pirohidrólisis e ICP-MS para la determinación de bromo y yodo en partículas en suspensión en el aire. *Revista microquímica* **2014**, 116, 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.05.002>.
4. Pereira, L. S. F.; Pedrotti, M. F.; Vecchia, P. D.; et al. Un sistema de preparación de muestras simple y automatizado para la determinación posterior de halógenos: combustión seguida de pirohidrólisis. *Analytica Química Acta* **2018**, 1010, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.01.034>.
5. Los contenidos de F, Cl, Br e I de los vasos de referencia BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, GSD-1G, GSE-1G, NIST SRM 610 y NIST SRM 612 - Marks - 2017 - Geostandards and Geoanalytical Research - Wiley Biblioteca en línea. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ggr.12128> (consultado el 19 de marzo de 2024).
6. Reber, I. *Historia de Metrohm IC – Parte 6*. <https://www.metrohm.com/en/discover/blog/20-21/history-of-metrohm-ic---part-6.html> (consultado el 19 de marzo de 2024).
7. Frenzel, W. Técnicas de preparación de muestras para cromatografía iónica: descripción general. En *Técnicas de preparación de muestras para cromatografía iónica*; Monografía [8.108.5070](#); Metrohm AG: Herisau, CH.
8. Vanhoof, C. *Validación de matrices sólidas ambientales PrEN 17813: determinación de halógenos y azufre mediante combustión pirohidrolítica oxidativa seguida de cromatografía iónica*; Informe de validación 2023/SCT/ 2936; VITO: Mol, Bélgica, 2023; pág.32.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Metrosep A Supp 19 - 150/4,0

Excelentes propiedades de separación y alta capacidad: estas son las cualidades que distinguen claramente a la familia de productos Metrosep A Supp 19 de las demás integrantes de la cartera de columnas. Destaca por tener las mejores simetrías de picos y su gran selectividad, así como por su elevada estabilidad térmica, mecánica y química, lo que le confiere extrema robustez y resistencia ante presiones y flujos más altos.

La versión de 150 mm es considerada la columna estándar para la cromatografía aniónica, pues resuelve con seguridad la gran mayoría de aplicaciones y puede utilizarse con mucha versatilidad. En virtud de su gran capacidad, la columna de separación Metrosep A Supp 19 - 150/4,0 resulta particularmente adecuada, incluso para aplicaciones complejas con exigentes matrices. Por sus excelentes propiedades de separación, el campo de utilización de la Metrosep A Supp 19 - 150/4,0 es muy versátil y abarca, entre otras, las siguientes aplicaciones:

- Determinación de aniones estándar (fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, fosfato y sulfato) en las más diversas muestras de agua;
- Determinación de aniones estándar y ácidos orgánicos en complejas matrices de muestras como, por ejemplo, muestras tomadas del medioambiente o muestras de alimentos;
- Determinación de aniones estándar y ácidos orgánicos en el agua de alimentación de calderas para garantizar la seguridad de las operaciones en centrales eléctricas;
- Determinación de aniones estándar en muestras farmacéuticas.



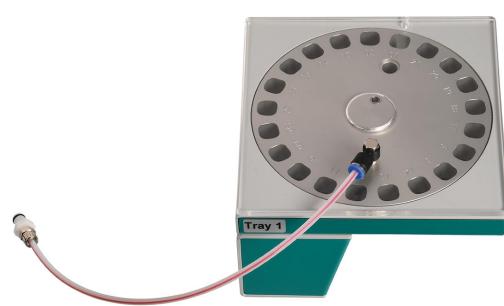
Metrosep A PCC 2 HC/4.0

Para la preconcentración de aniones y eliminación de la matriz. El aumento del lecho denso aumenta la capacidad de las dos columnas de preconcentración elaboradas completamente en PEEK. La alta capacidad se necesita sobre todo si los efectos de matriz pueden causar una sobrecarga de la columna de preconcentración o si se analizan muestras con una alta fuerza iónica.



Metrohm Combustion IC manual (cerámica)

El paquete Metrohm Combustion IC manual (cerámica) permite el análisis de halógenos y azufre en muestras combustibles de todo tipo por medio de la digestión de la combustión inline con posterior determinación por cromatografía iónica (Combustion IC). Incluye todos los componentes necesarios, como el Combustion Oven (TEI) de Trace Elemental Instruments (2.0136.0600), el tubo de combustión de cerámica (6.07311.110), el 920 Absorber Module, el 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg y el software MagIC Net. Si es necesario, el paquete Metrohm Combustion IC puede complementarse con uno de los siguientes Autosampler: Solid Autosampler CIC (TEI), Liquid Autosampler CIC (TEI) o GLS Sampler CIC (TEI).



Solid Autosampler CIC (TEI)

El Solid Autosampler CIC (TEI) se utiliza para el análisis automatizado de muestras sólidas mediante Combustion IC. Puede utilizarse en combinación con los Boat Introduction Modules (6.07311.010 o 6.07311.020). Se incluye una gradilla de muestras para materia sólida n.º 1 (6.07312.010) y una tapa para la gradilla de muestras.



941 Eluent Production Module

El 941 Eluent Production Module permite la producción automática de un eluyente. Además permite el funcionamiento continuo sin intervención manual y garantiza tiempos estables de retención. Puede combinarse con todos los aparatos CI de Metrohm y es controlado por el MagIC Net.