

Análisis de halógenos y azufre mediante Cromatografía Iónica de Combustión

Lin Norio, Takanori Nagahata

1. Introducción

El contenido de halógeno y azufre en diversos materiales se determina mediante soluciones acuosas de compuestos halogenados como iones haluro y de compuestos azufrados como iones sulfato, utilizando métodos de fusión alcalina o combustión como pretratamiento, y mediante espectrofotometría de absorción, métodos de electrodos iónicos, métodos de valoración o cromatografía iónica. Se utiliza ampliamente la combinación del método de combustión, que es aplicable a la descomposición de diversas muestras, y la cromatografía iónica, que permite la determinación simultánea de diversos iones haluro e iones sulfato con gran sensibilidad y precisión.

Por ejemplo, en el método *American Society for Testing and Materials* 1) de análisis del cloro descrito en la norma JIS Z 7302-6, una muestra se descompone por combustión, el cloruro de hidrógeno producido se recoge en un líquido de absorción y el líquido de absorción resultante se mide mediante cromatografía iónica. El analizador prepara un horno de combustión tipo tubo o un aparato de combustión tipo bomba y un cromatógrafo iónico para realizar las mediciones, pero este método es un método de análisis que utiliza la descomposición por combustión y la cromatografía iónica y nunca se ha denominado cromatografía iónica por combustión.

En 2002, lanzamos el AQF-100, un sistema de pretratamiento para cromatografía iónica que realiza la inyección de cromatografía iónica de absorción por combustión de forma totalmente automática. En 2008, la *American Society for Testing and Materials* concedió un premio al AQF-100.

En 2008 la *American Society for Testing and Materials* publicó la norma ASTM D7359, que se basa en este sistema 2). En esta norma, se describe el flujo de medición de la cromatografía de absorción de iones por combustión. El método de medición automática por cromatografía iónica de absorción y combustión se denomina «Cromatografía iónica de absorción y combustión» (ASTM D73592).

Desde entonces, el método de análisis que utiliza un sistema integrado de equipo de absorción por combustión y cromatografía iónica ha pasado a denominarse cromatografía iónica por combustión. En la actualidad Hoy en día, cualquiera puede utilizar la C-IC para determinar flúor, cloro, bromo, yodo y cloro en diversas muestras. En la actualidad, cualquiera puede utilizar la C-IC para medir con facilidad y precisión el flúor, el cloro, el bromo, el yodo y el azufre en una amplia gama de muestras.

El AQF-IC se utiliza en una amplia gama de campos, no sólo en el análisis de materiales, sino también en el control de contaminantes medioambientales.

Aquí se presenta la tecnología de medición C-IC utilizando como ejemplo el dispositivo automático de combustión de muestras AQF-5000H (Fig. 1).

2. Tecnología de absorción por combustión

2.1 Configuración del equipo

La configuración esquemática del AQF-5000H se muestra en la Fig. 2. El dispositivo consta de una sección de combustión y una sección de absorción, y puede conectarse a cromatógrafos iónicos disponibles en el mercado para realizar mediciones C-IC.

Para el calentamiento se utiliza un horno de tubo horizontal, en el que se introduce el bote de muestra. La descomposición por combustión de la muestra se lleva a cabo introduciendo el bote de muestras en el horno. Los gases de combustión se recogen en la sección de absorción y se inyectan en el cromatógrafo iónico.

Una vez finalizada la inyección en el cromatógrafo iónico, se limpia el tubo de absorción, se prepara un nuevo líquido de absorción y se quema la siguiente muestra. El automuestreador permite quemar la siguiente muestra durante la medición del cromatógrafo iónico mediante una función de programación, lo que hace que las mediciones sean más eficientes.

2.2 Tecnología de descomposición por combustión

El AQF-5000H realiza la descomposición por combustión en un sistema de doble tubo utilizando un doble tubo de cuarzo. Al inicio de la combustión, el gas argón fluye a través del tubo interior y el gas oxígeno a través del tubo exterior. El bote de muestras se desplaza por el tubo interior, lo que permite una pirólisis estable incluso de muestras inflamables. A continuación, el bote de muestras se desplaza hasta la parte más interna del tubo interior.



Fig. 1 Aspecto de la unidad automática de combustión de muestras AQF-5000H

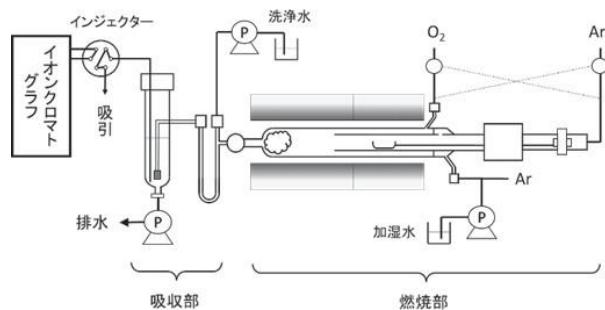


Fig. 2 Ejemplo de configuración del cromatógrafo de combustión iónica

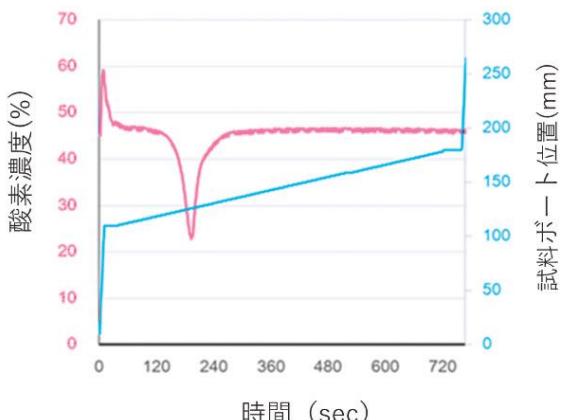


Fig. 3 Ejemplo de medición del monitor de concentración de oxígeno

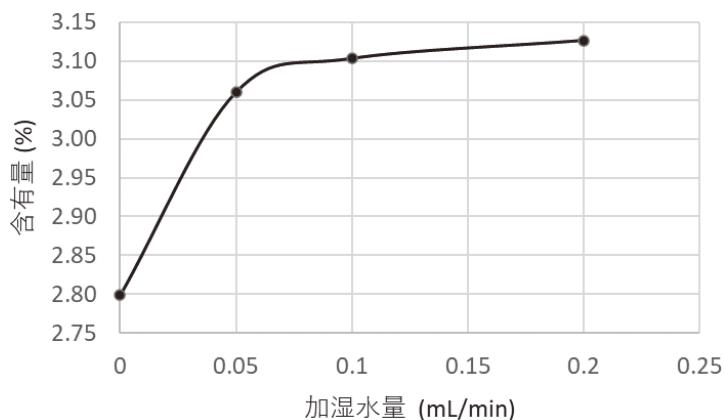


Fig. 4 Efecto de la humidificación durante la medición del flúor en la escoria de aluminio

El gas en los tubos interior y exterior se conmuta cuando la muestra alcanza la temperatura de 1,5 °C, y a continuación se mide la muestra. Los residuos carbonizados y las sustancias no evaporables del bote se queman completamente en el gas oxígeno.

La temperatura de descomposición difiere en función de la muestra. Es importante controlar la posición del recipiente de muestras introducido en el horno, ya que la temperatura de descomposición varía en función de la muestra.

Los cambios en la concentración de oxígeno se miden mediante un sensor de oxígeno para establecer la relación entre la posición del bote de muestras y la descomposición y combustión. Esto permite determinar fácilmente las condiciones de movimiento del bote de muestras que permiten una combustión rápida sin combustión incompleta (Fig. 3).

En el análisis de flúor, no se puede obtener una recuperación suficiente simplemente calentando la muestra. El método de hidrólisis térmica, en el que la muestra se descompone en presencia de vapor de agua, es necesario porque no se puede obtener una recuperación suficiente simplemente calentando la muestra. El método de hidrólisis, en el que la descomposición se lleva a cabo en presencia de vapor de agua, es necesario. El efecto de la humidificación se muestra en la Fig. 4.

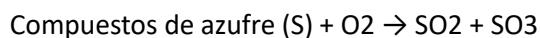
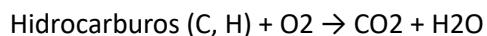
El AQF-5000H dispone de un generador de vapor integrado con el tubo de reacción, y el vapor generado mediante el suministro de agua puede introducirse de forma estable en el tubo interior. El AQF-5000H tiene una estructura que evita la combustión incompleta debido a turbulencias en el flujo de gas.

2.3 Tecnología de absorción

El carbono, el hidrógeno y el oxígeno que constituyen la materia orgánica se convierten en dióxido de carbono y agua, respectivamente, mediante descomposición por combustión. El contenido de halógeno se convierte en haluro de hidrógeno y el contenido de azufre en óxido de azufre, que pueden medirse simultáneamente por cromatografía iónica como iones haluro y sulfato respectivamente. Parte del contenido halógeno se convierte en gas halógeno y parte del contenido de azufre se convierte en iones de ácido sulfuroso, por lo que pueden añadirse peróxido de hidrógeno e hidracina a la solución absorbente. Todos ellos se miden como iones haluro y sulfito.

Por otro lado, el contenido de nitrógeno se convierte en óxidos de nitrógeno. La mayor parte del óxido de nitrógeno se convierte en óxido nítrico, pero debido a su baja solubilidad, apenas se disuelve en la solución absorbente. Los iones nitrito y nitrato que aparecen en los cromatogramas también son poco solubles. La mayoría de los componentes metálicos permanecen en el bote de muestra como metal oxidado y, por tanto, tienen poco efecto en la medición. Algunos elementos pueden volatilizarse en la solución absorbente y aparecer en el cromatograma.

Sin embargo, algunos elementos pueden volatilizarse a la solución absorbente y aparecer en el cromatograma.



El tubo absorbedor recoge, además del líquido absorbente, agua producida durante la combustión, condensado del vapor introducido para la hidrólisis térmica y agua para la limpieza de las tuberías de distribución. La cantidad de absorbente cambia a medida que el agua producida durante la combustión, el condensado del vapor introducido para la hidrólisis térmica y el agua utilizada para la limpieza de las tuberías se acumulan en el tubo absorbente.

El AQF-5000H está equipado con un sensor de nivel de líquido en el tubo absorbedor, que permite realizar análisis precisos ajustando el volumen final a un nivel constante. Se pueden seleccionar tres volúmenes de líquido.

2.4 Tecnología de automatización

En los instrumentos convencionales, los procesos de medición de absorción por combustión y cromatografía iónica están automatizados, pero el AQF-5000H añade funciones para la preparación automática de soluciones de curva de calibración y la dilución automática de soluciones absorbentes. La función de preparación automática de soluciones de curva de calibración prepara automáticamente múltiples soluciones a partir de una única solución de curva de calibración para cromatografía iónica utilizando una bomba de jeringa y la función de volumen constante del tubo de absorción. Esta función no sólo ahorra tiempo en la preparación de soluciones de curva de calibración, sino también en la determinación del volumen de líquido para el sensor de nivel, ya que la solución de curva de calibración y la muestra desconocida se mantienen a un volumen constante mediante el mismo sensor de nivel. La dilución automática de la solución absorbente es una función que permite diluir de nuevo la solución absorbente tras las mediciones de cromatografía iónica para su medición. Esta función permite medir automáticamente componentes de baja y alta concentración en una única absorción por combustión.

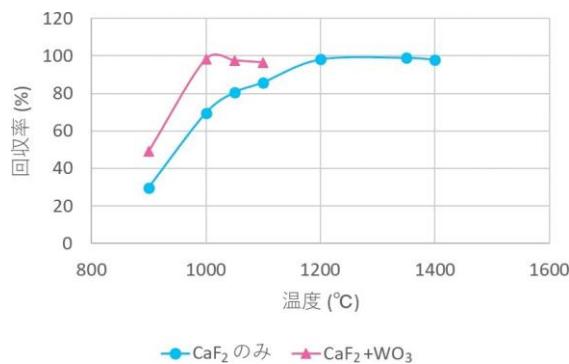


Fig. 5 Comportamiento de descomposición del fluoruro de calcio

La adición de trióxido de wolframio también es eficaz para prevenir la corrosión del tubo de cuarzo porque enmascara los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos. Sin embargo, es ineficaz para las muestras que contienen grandes cantidades de flúor, lo que provoca la corrosión del tubo de cuarzo. En tales casos, pueden utilizarse tubos de reacción con tubos interiores de cerámica.

En el análisis de trazas de halógenos y azufre, la contaminación procedente de los gases utilizados, las tuberías y los componentes del instrumento puede afectar al valor en blanco, por lo que el AQF-5000H está equipado con un purificador de gas para evitar que la contaminación procedente de los gases entre en el instrumento. Además, también debe prestarse atención a la contaminación procedente de la atmósfera del laboratorio, ya que el uso de disolventes clorados o aerosoles de CFC cerca de la muestra de medición puede provocar variaciones en los valores medidos.

3. Ejemplos de aplicación

3.1 Control de calidad

Los halógenos presentes en el petróleo y el carbón utilizados como combustible son contaminantes medioambientales, por lo que se miden el flúor y el cloro 3). En la Tabla 1 se muestra un ejemplo de análisis de carbón utilizando la función de dilución automática de la solución absorbente.

En el análisis del carbón, hay una diferencia en la concentración de halógeno y azufre contenidos, y en el pasado, era necesario medir dos veces en condiciones diferentes. Sin embargo, la función de dilución automática de la

solución absorbente del AQF-5000H permite medir componentes de baja y alta concentración en una única absorción por combustión.

En relación con la normativa sobre residuos, se ha llevado a cabo la medición de materiales inorgánicos como escoria de acero y escoria de aluminio⁴⁾. Cuando la fluorita se utiliza en el proceso de refinado del aluminio o del acero, los subproductos contienen flúor, por lo que debe comprobarse el contenido de flúor cuando se reutilicen los subproductos.

3.2 Identificación de las sustancias reguladas

5) Dado que la Directiva RoHS regula la importación y exportación de productos que contienen retardantes de llama bromados, es necesario comprobar el contenido de sustancias reguladas C – IC se utiliza como análisis de detección, ya que puede medir la cantidad total de bromo contenida en un material. El Convenio sobre COP regula los PFOS y PFOA y está a punto de regular los PFAS. El C – IC está atrayendo la atención como análisis de cribado tanto para el flúor como para el bromo.⁶⁾ Además, se están promoviendo los materiales sin halógenos en las industrias electrónica y del automóvil en relación con el problema de los gases tóxicos que se generan durante la incineración de diversos materiales, y se están estableciendo métodos analíticos y realizando mediciones.

3.3 Medición de contaminantes ambientales

Se ha confirmado la toxicidad de los compuestos organofluorados, se han desarrollado métodos analíticos y se han investigado los contaminantes.⁷⁾ Miyake et al. estudiaron métodos para medir compuestos organofluorados en muestras biológicas y ambientales, y demostraron que es importante investigar el equilibrio de masas entre el contenido total de flúor mediante C – IC y la cantidad de diversos compuestos organofluorados mediante LC- MS/MS.

4. Determinación de compuestos organofluorados adsorbibles.

4.1 ¿Qué es la medición adsorptiva de compuestos organofluorados?

Los PFAS se miden por LC-MS/MS, pero el número de compuestos que hay que medir es muy grande y resulta muy difícil cuantificar los componentes individuales. Por este motivo, la medición de compuestos de flúor adsorbibles unidos orgánicamente (AOF) está atrayendo la atención como método rápido para determinar el contenido de PFAS en el agua ambiental y potable.

En el agua ambiental coexisten compuestos de flúor inorgánicos y orgánicos, como se muestra en la Fig. 6, por lo que es necesario separarlos y medirlos. En la medición AOF, se hace pasar una muestra a través de una columna llena de carbón activado para adsorber compuestos de flúor inorgánicos y orgánicos, y solo se eliminan los compuestos de flúor inorgánicos con una solución de lavado antes de la medición por C – IC (Fig. 7). Este método permite la detección en poco tiempo, aunque contenga compuestos organofluorados inesperados. Por lo tanto, puede utilizarse como análisis de cribado.

Tabla 1 Ejemplos de mediciones de muestras de carbón

No.	densidad grado (ángulo, temperatura, escala, etc.)		
	F ($\mu\text{g/g}$)	Cl ($\mu\text{g/g}$)	S (%)
1	67.9	1138	1.43
2	69.9	1133	1.42
3	67.0	1086	1.40
Ave.	68.3	1138	1.42
RSD (%)	2.1	2.6	0.9

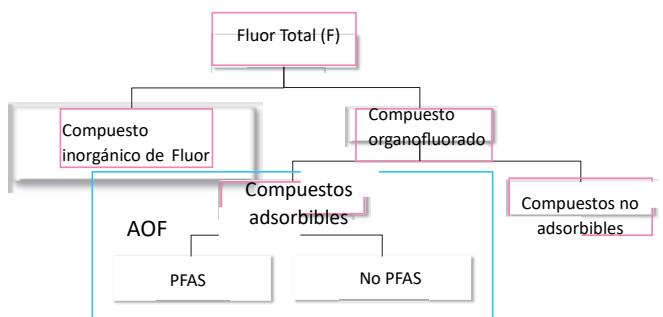


Figura 6 Clasificación de los compuestos fluorados

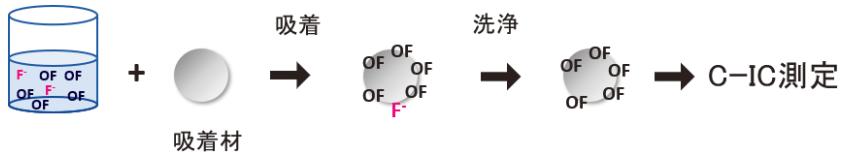


Fig. 7 Diagrama conceptual del método de adsorción y separación de compuestos organofluorados

4.2 Operaciones de adsorción

9) En la norma DIN-38409-59, la adsorción se lleva a cabo en dos columnas de carbón activado con un flujo de muestra de 100 mL a una velocidad de 3 mL/min. Como el comportamiento de adsorción de los compuestos organofluorados individuales en el carbón activado no está claro, es importante determinar las condiciones de adsorción y recoger datos en las mismas condiciones.

El adsorbedor TXA-04 (Fig. 8) está equipado con una bomba de jeringa para bombejar la muestra y la solución de limpieza, permitiendo que la solución pase a través de la columna a un caudal normalizado para su limpieza.

4.3 Mediciones AOF en muestras reales

En la figura 9 y la tabla 2 se muestran ejemplos de mediciones de agua de río. Se realizó la misma operación con agua ultrapura y, en comparación con los resultados de las mediciones del agua de río, se detectaron varios picos además de flúor y cloro, incluso cuando sólo se midió agua ultrapura, que se supone que son impurezas derivadas del carbón activado. En el agua de río, se detectaron más AOF que en el agua ultrapura y, al mismo tiempo, también se detectó una gran cantidad de compuestos de cloro adsorbibles y una cantidad mínima de compuestos de bromo adsorbibles, lo que sugiere la presencia de compuestos halógenos orgánicos. Además, también se detectó la presencia de compuestos fluorados en el agua ultrapura y en el agua de río.



Fig. 8 Aspecto y esquema conceptual de la unidad de adsorción TXA-04

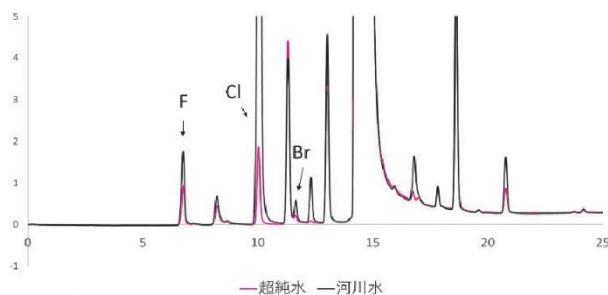


Fig. 9 Ejemplo de compuestos organohalogenados adsorbibles

Tabla 2 Resultados de la adsorción de compuestos organofluorados

precio de prueba	AOF ($\mu\text{g/L}$)				
	Agua ultrapura		Aguas fluviales		
	sin aditivos	50 $\mu\text{g/L-F}$ 添加 ¹	sin aditivos	50 $\mu\text{g/L-F}$ 添加 ¹	
columna superior	0.7	49	1.4	50	
columna inferior	0.5	1.0	1.0	1.7	
Tasa de recuperación (%)	-	98	-	99	
	1				

**Fig. 10 Aspecto del analizador adsorbente de compuestos orgánicos halogenados AOX-400 (modo C-IC).**

Cuando se realizaron experimentos de recuperación con la adición de ácido benzoico, se confirmó que casi no había efluentes en la columna de la segunda etapa y que sólo se producía una buena adsorción en la columna de la primera etapa. Es importante comprobar si los compuestos de flúor fluyen o no hacia la columna de la segunda etapa, ya que la capacidad de adsorción del carbón activado puede disminuir considerablemente en función de los componentes coexistentes de la muestra, y los compuestos de flúor pueden fluir hacia la columna de la segunda etapa.

4.4 Medición de las columnas de carbón activado

Cuando se utiliza el AQF-5000H, el carbón activado adsorbido debe retirarse de la columna y colocarse en un bote de muestras. Retirar sólo el carbón activado de la columna adsorbida lleva mucho tiempo y requiere prestar atención a la contaminación durante el funcionamiento. El analizador de organohalógenos adsorbentes AOX-400 modo C-IC es un sistema C-IC para la medición automática de columnas de carbón activo adsorbidas. El AOX-400 realiza la combustión en un tubo de combustión vertical, y el carbón activado se empuja fuera de la columna y se deja caer en el tubo de combustión para la medición de la combustión simplemente colocando la columna en el dispositivo, lo que permite la medición continua de un gran número de muestras.

5. Conclusiones

Introducción a la cromatografía iónica de combustión y sus aplicaciones.

El análisis de halógenos y azufre seguirá siendo necesario en diversos campos, y la medición de compuestos organohalogenados como contaminantes medioambientales, en particular, será cada vez más importante. En estos campos se requiere la medición de concentraciones más bajas, y seguiremos desarrollando tecnologías y productos para satisfacer estas necesidades.

Bibliografía

- 1) JIS Z 7302-6, 廃棄物固化化燃料- 第6部：全塩素分試験 (1999) .
- 2) ASTM D7359, Standard Test Method for Total Fluorine, Chlorine and Sulfur in Aromatic Hydrocarbons and Their Mixtures by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion followed by Ion Chromatography Detection (Combustion Ion Chromatography-CIC) (2008) .
- 3) ASTM D8247-19, Standard Test Method for Determination of Total Fluorine and Total Chlorine in Coal by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion Followed by Ion Chromatography Detection (2019) .
- 4) JIS G 2404, 鉄鋼用アルミニウムドロス分析方法 (2022) .
- 5) IEC62321-3-2, 電気・電子機器中における特定物質の定量- 第3—2部：スクリーニング-燃焼-イオンクロマトグラフィーによるポリマー及び電気機器内のふつ素、塩素および臭素 (2020) .
- 6) JEITA ET-7304A, ハロゲンフリーはんだ材料の定義 (2010) .
- 7) Y. Miyake, N. Yamashita, P. Rostkowski, M.K. So, S. Taniyasu, P.K.S. Lam, K. Kannan : *J. Chromatogr. A*, 1147, 98 (2007) .
- 8) Y. Miyake, N. Yamashita, M.K. So, P. Rostkowski, S. Taniyasu, P.K.S. Lam, K. Kannan : *J. Chromatogr. A*, 1154, 214 (2007) .
- 9) DIN-38409-59, German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Parameters characterizing effects and substances (group H) - Part 59: Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) using combustion and subsequent ion chromatographic measurement (H 59) .



Norio HAYASHI

Departamento Técnico, Nitto Seiko Analitec Ltd. (Edificio Sanki Yamato, 7-10-1 Chuorinma, Yamato-shi, Kanagawa 242-0007, Japón) Departamento de Química Industrial, Escuela Nacional de Tecnología de Toyama. Desarrollo de técnicas analíticas para halógenos, nitrógeno y azufre. Desarrollo de analizadores por flujo de gas y líquido. Correo electrónico : hayashi.norio.cs@n-analytech.co.jp



NAZAHATA Takanori

Development Group, Technology Department, Nitto Seiko Analitec Corporation, 7-10-1 Sanki Yamato Building, Chuorinma, Yamato, Kanagawa 242-0007, Japón. Graduate School of Science and Technology, Universidad de Kumamoto, Kumamoto, Japón. Intereses de investigación actuales: Desarrollo de técnicas analíticas para halógenos, nitrógeno y azufre.

URL del sitio web de la empresa:

<https://www.n-analytech.co.jp/>

URL de la página del producto relacionado:

https://www.n-analytech.co.jp/instrument/sample_combustion/