



Nittoseiko Analytech

Cromatografía iónica de combustión (CIC) y DIN 38409-59 en espera de ISO EN UNE y EPA 1621

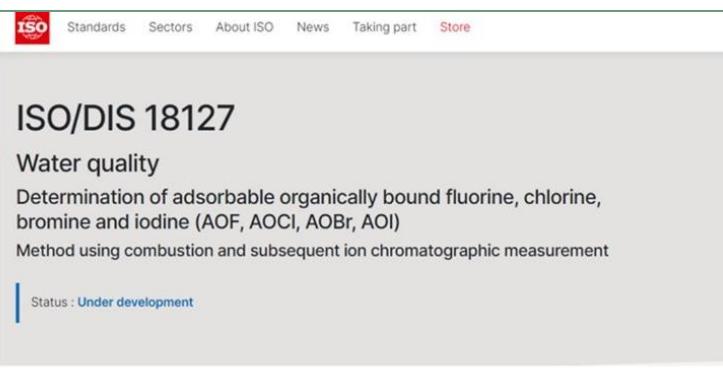


United States Environmental Protection Agency

Office of Water
www.epa.gov January 2024

Method 1621
Determination of Adsorbable Organic Fluorine (AOF) in Aqueous Matrices by Combustion Ion Chromatography (CIC)





ISO/DIS 18127
Water quality
Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI)
Method using combustion and subsequent ion chromatographic measurement
Status: Under development

Nittoseiko Analytech

Las sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS) incluyen compuestos altamente persistentes que plantean graves problemas medioambientales. El análisis total de PFAS realizado por CIC puede proporcionar una imagen precisa del nivel general de contaminación de PFAS antes de que se implementen métodos analíticos más costosos y que requieren más tiempo para el análisis específico de PFAS específicos.

La CIC es una técnica totalmente automatizada y puede ser una herramienta valiosa para las autoridades públicas y cualquier laboratorio en general encargado del monitoreo de PFAS y la identificación de puntos críticos. La combustión IC es un método establecido para determinar halógenos y azufre en matrices que van desde muestras sólidas hasta muestras viscosas, líquidas y gaseosas.

DIN 38409-59 describe el CIC como un método de análisis estandarizado y validado para una determinación rápida, fiable y robusta del parámetro de suma CIC-AOX(Cl), así como de las fracciones individuales AOCl, AOBr, AOI y AOF.

A mediados de la década de 1970, el impacto de los halógenos orgánicos y el azufre se convirtió en un tema de atención intensificada, ya que se demostró que estos compuestos aumentan la destrucción del ozono y tienen un impacto adverso en el medio ambiente. Además, son corrosivos.

La mayoría de los halógenos orgánicos no son solubles en agua, por lo que la descomposición es necesaria como primer paso analítico. El uso de la combustión como método de preparación de

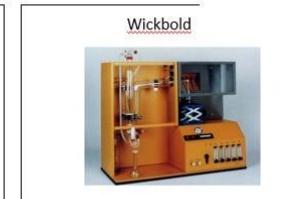
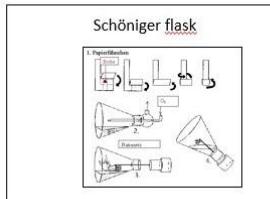




Nittoseiko Analytech

muestras para descomponer dichos compuestos y permitir la posterior determinación de azufre en un sistema cerrado (es decir, «bomba de combustión») bajo atmósfera de oxígeno presurizado comenzó en 1881. En 1955, Schöninger desarrolló el primer manejo conveniente del proceso de combustión, el llamado «frasco de oxígeno».

Métodos de combustión convencionales

Nittoseiko Analytech

- **Requieren una mayor carga de trabajo manual.**

- Pasos de preparación y limpieza que requieren mucho tiempo.
- Riesgo de contaminación o pérdida de material durante el traslado de muestras.
- Necesidad de métodos estándar extremadamente específicos para garantizar la precisión y la repetibilidad.

- **Otros inconvenientes.**

- A menudo incluye productos químicos peligrosos u operaciones peligrosas.
- Los efectos de la matriz pueden influir en las mediciones.
- Dificultad para introducir líquidos volátiles o muestras gaseosas.

El principio básico de los métodos analíticos basados en Schöninger es quemar una determinada cantidad de muestra en una atmósfera rica en oxígeno. Los gases resultantes se burbujean a través de una solución de absorción que luego se transfiere al instrumento analítico para su medición (comúnmente valoración microcolorimétrica, potenciométrica o culombimétrica). Entre muestras, el recipiente debe limpiarse a fondo para evitar la contaminación cruzada y además la presencia de componentes inorgánicos y subproductos que frecuentemente complicaban la determinación final. Además, estos métodos no tenían la posibilidad de ser automatizados. Con el tiempo, el procedimiento que alguna vez fue peligroso se modificó para que fuera mucho más seguro. Aun así, el proceso manual de preparación de muestras con extensos pasos de enjuague en el medio seguía siendo engorroso y lento.

Casi al mismo tiempo, Nittoseiko Analytech estableció la pirohidrólisis con fines analíticos con su **primera generación AQF-100** como «hidrólisis a alta temperatura» para medir halógenos y azufre, especialmente en muestras geológicas, químicas y petroquímicas. Dado que la IC ya se había establecido como una técnica altamente sensible para medir halógenos y azufre, se introdujo una combinación de combustión con IC como una posibilidad para un análisis de elementos múltiples rápido, preciso y sensible. Ya se podrían lograr altas sensibilidades combinando el método de combustión con bomba de oxígeno con IC, pero la pirohidrólisis con hornos de combustión permitió el desarrollo de procedimientos totalmente automatizados. Ver **imagen 1**, **imagen 2** e **imagen 3** las tres



Nittoseiko Analytech

generaciones sucesivas de Combustión asociada a Cromatografía Iónica.



Imagen 1. AQF-100 primera generación asociada a IC Dionex Modelo 1000



Imagen 2. AQF-2100 segunda generación asociada a IC Thermo Dionex Integron.

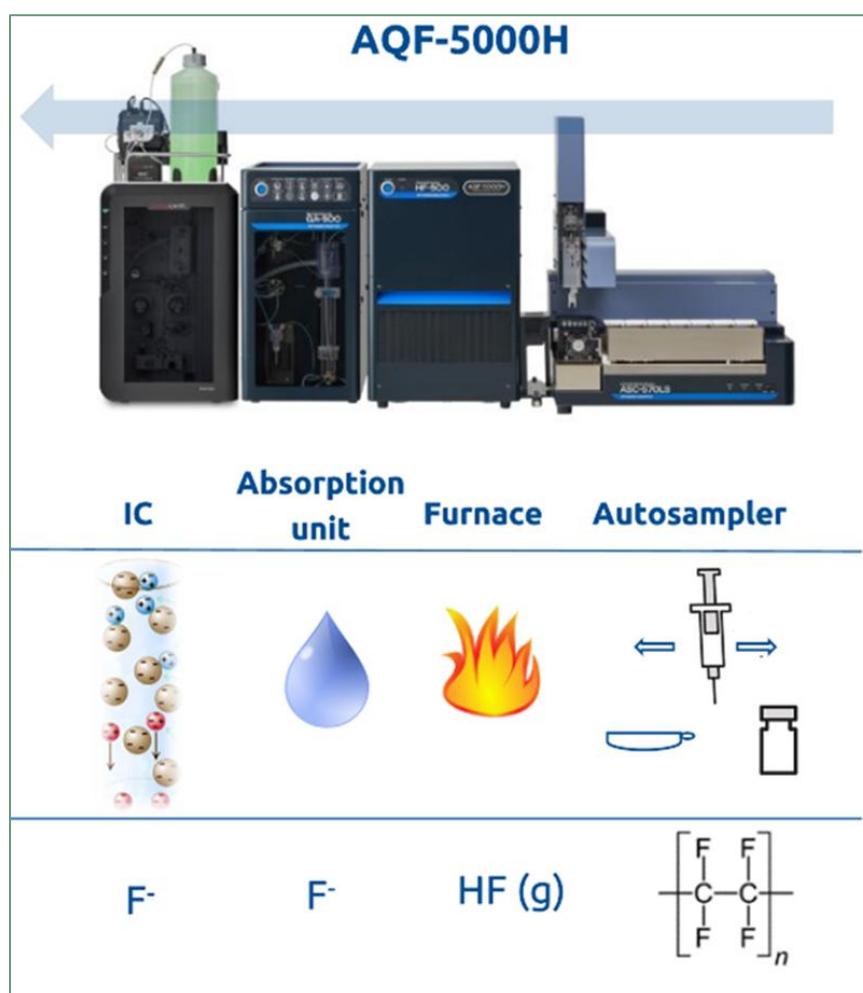


Imagen 3. AQF-5000 tercera generación asociada a IC Thermo Dionex Inuvion.



El proceso de combustión

Se mejoró el proceso de combustión general para los principales campos de aplicación, como AOX (halógenos orgánicos absorbibles), halógenos o determinación de azufre en varias matrices, que culminó en una completa **conexión en línea de hornos de combustión automatizados**. En esta configuración automática (Figura 1), la muestra (líquida, sólida o gaseosa) se introduce en el horno y posteriormente se quema a altas temperaturas en un entorno de agua/oxígeno. Los gases de combustión se alimentan continuamente a través de un recipiente de absorción. Allí, pasan a través de una solución acuosa absorbente donde los halógenos volátiles y el azufre son capturados y oxidados.

Principio analítico CIC:

- La muestra se introduce en un horno y se quema a temperaturas elevadas (900 – 1000°C).
- Los componentes halógenos (F, Cl, Br, I) y azufre se convierten en componentes gaseosos.
- El gas de muestra se absorbe en un absorbente de matriz de agua especial.
- El absorbente se inyecta y cuantifica en Cromatografía Iónica.

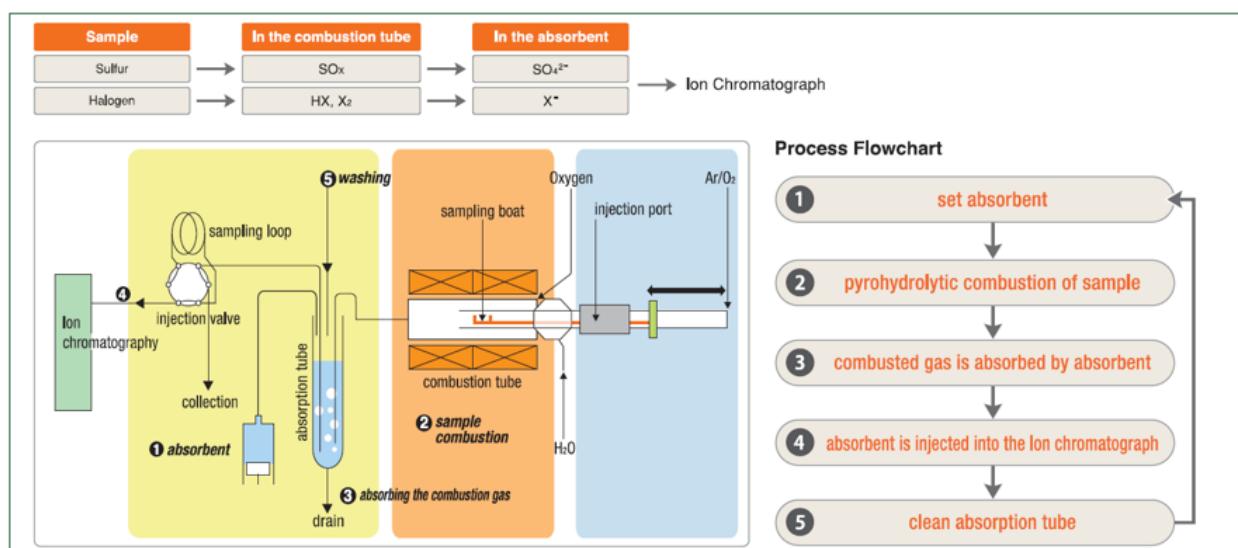


Figura 1. Principio analítico CIC

Análisis CIC simplificado con Nittoseiko Analytech

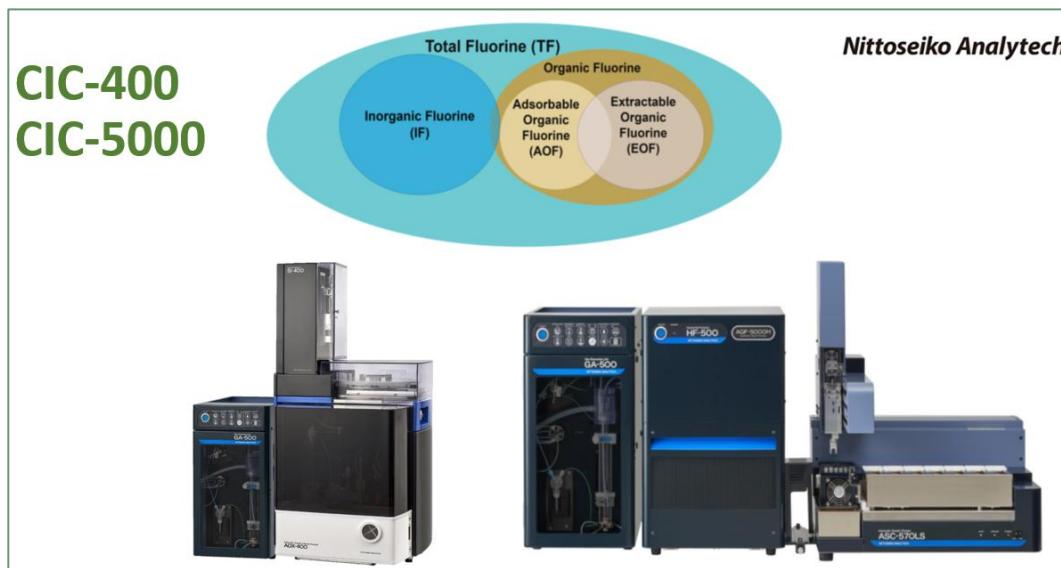
No se requiere estándar interno debido al balance líquido total en el módulo de absorción GA-500, que controla todas las corrientes de líquido (p. ej., suministro de agua para la combustión, solución absorbente y para enjuague). También permiten la eliminación de matriz en línea para la eliminación del peróxido de hidrógeno utilizado como solución absorbente y la inyección de bucle parcial para **análisis más fácil de muestras más difíciles**.

Aprender más acerca de la **preparación de muestras antes de la combustión y la posibilidad de**



Nittoseiko Analytech

analizar mayoritarios y minoritarios con una misma combustión son posibilidades para matrices de muestras difíciles que incorpora el nuevo módulo GA-500 en su equipo de tercera generación AQF-5000.

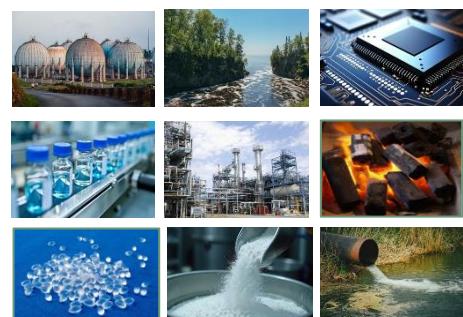


Al trabajar con una gran variedad de muestras, **el desarrollo de métodos especiales ya no es necesario**. La tecnología APOC permite abordar combustiones con métodos que garantizan la combustión controlada y se traduce en movimientos específicos del recipiente de muestra para realizar la combustión en un tiempo mínimo. Independientemente del desarrollo de luz lo que permite extender su validez tanto a productos orgánicos como inorgánicos.

Para **muestras críticas** con un alto contenido de fluoruro o metales alcalinos y alcalinotérreos, se recomienda encarecidamente el tubo cerámico. La cerámica es resistente a este tipo de muestras que provocan la desvitrificación en una configuración de cuarzo.

Ámbitos de aplicación:

- Petroquímico: F, Cl, S en combustibles líquidos, sólidos y gaseosos; catalizadores, lubricantes, ...
- Químico: Químicos básicos, ingredientes, productos...
- Medioambiental: Residuos, aguas residuales, papel...
- Energía: Combustibles, madera, materiales relacionados con la seguridad (centrales nucleares).
- Electrónica: RoHS (Reducción de sustancias peligrosas).
- Farmacéutico: Aguas residuales, productos...





Cumplimiento de estándares internacionales

Están apareciendo nuevas aplicaciones para CIC en todas partes con la creciente necesidad de monitorear halógenos y azufre en varias industrias. Dado que CIC ha madurado hasta convertirse en una técnica de análisis automatizada y confiable para estas sustancias, se ha vuelto más común para cumplir con los requisitos analíticos de varias normas internacionales. Un resumen de las normas recientes se da en **tabla 1**.

Tabla 1. CIC: Cumple con las normas oficiales

Norma	Tratamiento
DIN 38409-59 (borrador 2022)	Determinación de flúor, cloro, bromo y yodo unidos orgánicamente adsorbibles (AOF, AOCl, AOBr, AOI) después de la combustión y medición cromatográfica de iones
Método EPA 1621	Método de cribado para la determinación de flúor orgánico adsorbible (AOF) en matrices acuosas mediante cromatografía iónica de combustión (CIC)
DIN EN 17813:2022 (2022)	Matrices ambientales - Halógenos y azufre por combustión pirohidrolítica oxidativa seguida de detección por cromatografía iónica y métodos de determinación complementarios
ASTM D7359-18 (2018)	Método de prueba estándar para determinar el contenido total de flúor, cloro y azufre en hidrocarburos aromáticos y sus mezclas mediante combustión pirohidrolítica oxidativa seguida de detección por cromatografía iónica (cromatografía iónica de combustión, CIC)
UOP 991-17 (2017)	Trazas de cloruro, fluoruro y bromuro en compuestos orgánicos líquidos mediante cromatografía iónica de combustión (CIC)
ASTM D7994-17 (2017)	Método de prueba estándar para determinar el contenido total de flúor, cloro y azufre en gas licuado de petróleo (GLP) mediante combustión pirohidrolítica oxidativa seguida de detección por cromatografía iónica (cromatografía iónica de combustión-CIC)
ASTM D5987-96 (2017)	Método de prueba estándar para el flúor total en carbón y coque mediante extracción pirohidrolítica y métodos de cromatografía de iones o electrodo selectivo de iones

Resumen

La combustión IC ya se ha establecido como un método de análisis de rutina en muchos laboratorios.

La Unión Europea ha publicado la [Directiva \(EU\) 2024/3019](#), que establece **nuevos requisitos para el control sistemático de PFAS en aguas residuales urbanas**. Esta directiva, aprobada por el Parlamento Europeo en noviembre de 2024, marca un hito importante en la protección del medio ambiente y la salud pública.