



TESIS DOCTORAL

Título	Determinación de halógenos y azufre en residuos orgánicos. Desarrollo de métodos y aplicación a muestras de residuos incinerables.
Realizada por	Lourdes Margarit Roig
en el Centro	IQS School of Engineering
y en el Departamento	Química Analítica y Aplicada
Dirigida por	Dr. Lluís Comellas i Riera

A mis padres

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que han hecho posible que esta Tesis sea hoy una realidad, entre ellos:

Al Dr. Luis Comellas por haber aceptado dirigir esta Tesis Doctoral, por su apoyo y confianza y por sus sabios consejos en la realización y en la redacción de la misma. Mi agradecimiento también por su calidad tanto en el terreno profesional como personal.

A los Doctores Lluís Victori y Jordi Abellà por hacer posible que esta Tesis se haya podido realizar en el Departamento de Química Analítica del Instituto Químico de Sarrià.

A Anna Muñoz y a Laura Martínez, sin ellas, y no es un tópico, este trabajo no habría sido posible. Gracias por su trabajo, por sus ideas, por su apoyo y confianza y, especialmente, por hacerme creer que este trabajo no era un sueño inalcanzable.

Al Dr. Iñaki Borrell, por su apoyo, confianza y por no aceptar otra opción que no fuera acabar la Tesis.

A la Dra. Pepa Blanco, por decidir también que esta Tesis debía terminar, por sus acertados consejos, por su interés y disponibilidad a cualquier hora.

A la Dra. Judith Báguena por todos sus consejos y ánimos.

A la Dra. Cristina Ribas, compañera de doctorado, por su insistencia y motivación y, sobre todo, por compartir momentos buenos y no tan buenos durante todos estos años.

A Gemma Gotor, compañera de doctorado, y a todo el equipo de cromatografía por proporcionarme su ayuda en todo momento.

A Laura Sobrevias y a Sandra Hernan, por su trabajo y su confianza y por crear un vínculo que perdurará siempre.

A M^a Carmen Meca por su ayuda y por recordarme las cosas importantes de la vida.

A la Dra. Ariadna Verdaguer y a Esther Gonzalez, por sus acertadas aportaciones y, en especial, por los buenos momentos que día a día hemos compartido, gracias por estar ahí en cualquier momento.

Al Dr. Francesc Broto por su extenso y profundo conocimiento de la cromatografía y por estar siempre dispuesto a compartirlo.

Al Dr. Lucinio G. Sabaté por su ayuda en los cálculos estadísticos de esta Tesis.

A la Dra Anna Garrigosa de Vertex, por sus valiosas aportaciones y por estar siempre disponible.

A Anna, Laura, Joel, Gabi, Marina y Melani, y a los compañeros de Electros, por tantos desayunos compartidos durante la realización de esta Tesis, y por convertir este momento en uno de los mejores del día.

A la Dra. Núria Vallmitjana, por animarme siempre para seguir adelante.

A Roser Escudé y a May Cerrillo, por su apoyo en la búsqueda bibliográfica.

A mis amigas de siempre, especialmente a Helena y a Nuna, por entender y comprender mis ausencias, durante estos últimos seis meses.

A toda mi familia, a mi madre, a Clara, Nu, Rita y Paco por su apoyo constante, y en especial a Jani por estar siempre a mi lado.

Finalmente un agradecimiento muy especial a mi padre, por despertarme el interés por la química, y por todos los conocimientos y buenos consejos que me transmitió durante toda su vida.

SUMARIO

La incineración con recuperación energética representa una opción propuesta por la Unión Europea como valorización de los residuos que no pueden ser reciclados ni reutilizados. No obstante, para reducir o evitar las emisiones procedentes de las instalaciones de incineración, es necesaria una caracterización completa del residuo que se va a incinerar.

En la presente Tesis Doctoral se han desarrollado métodos para la determinación de halógenos y azufre en residuos orgánicos.

Se ha desarrollado y validado un método para la determinación de yodo en residuos sólidos orgánicos mediante combustión en bomba calorimétrica y posterior determinación por cromatografía de par iónico en fase inversa, con detector UV.

Se han desarrollado dos métodos para la determinación de cloro y azufre en residuos líquidos y sólidos orgánicos, por combustión en bomba calorimétrica y posterior determinación por cromatografía iónica, sin y con supresión, y detector de conductividad. Se ha realizado un estudio comparativo de ambos métodos mediante la evaluación de los parámetros de calidad de cada uno de ellos.

Se ha realizado un estudio comparativo de la determinación de flúor por combustión y cromatografía iónica o potenciometría, evaluando la influencia de la técnica de análisis, la concentración de la solución de absorción, y del nivel de la concentración de flúor.

Se ha desarrollado y validado un método para la determinación simultánea de flúor, cloro, bromo y azufre en residuos líquidos orgánicos, por combustión en bomba calorimétrica y posterior determinación por cromatografía iónica con supresión y detector de conductividad.

Se ha participado en estudios comparativos entre laboratorios de análisis de cloro y azufre, en muestras de aceites minerales y biomasa, utilizando los métodos desarrollados, obteniendo resultados plenamente satisfactorios.

.

ACRÓNIMOS

AEFI	Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria
ANOVA	Análisis de Varianza
APIs	Principios activos farmacéuticos
ASRS	Supresora aniónica auto-regenerante
CIC	Cromatografía iónica con combustión
COT	Carbono orgánico total
CRD	Dispositivo para eliminar carbonato
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DQO	Demanda química de oxígeno
EPA	Agencia de protección ambiental de EE.UU
ESI	Electrodo selectivo de iones
EU	Unión Europea
EU-27	Unión Europea con 27 Estados miembros
EU-28	Unión Europea con 28 Estados miembros
EVB/DVB	Etilvinilbenceno/divinilbenceno
FIA	Análisis por inyección en flujo
HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
HBC	Hexaclorobenceno
HPICP	Cromatografía de par iónico en fase inversa
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
IC	Cromatografía iónica
IC-PAD	Cromatografía iónica con detección amperométrica pulsada
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo
ICP-OES	Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo
JPCA	Japan Printed Circuit Association
LD	Límite de detección
LQ	Límite de cuantificación
MAE	Extracción asistida por microondas
MIC	Combustión inducida por microondas
MTD	Mejores técnicas disponibles
NSIC	Cromatografía iónica sin supresión
PBB	Bifenilos polibromados
PCB	Bifenilos policlorados
PCDD	Dibenzo-p-dioxinas policloradas
PCDF	Dibenzofuranos policlorados
PCI	Poder calorífico inferior
PCT	Terfenilos policlorados
PE	Polietileno
PMA	Programa de Acción en materia de Medio ambiente
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Cloruro de polivinilo
RSU	Residuos sólidos urbanos
TEQ	Equivalentes tóxicos
TISAB	Disolución amortiguadora de la fuerza iónica total

ACRÓNIMOS

TMAH	Hidróxido de tetrametilamonio
USP	Farmacopea de Estados Unidos
UV-Vis	Ultravioleta-visible

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS	7
1. Los residuos y el medioambiente	9
1.1. Gestión y producción de residuos	9
1.2. Incineración	15
1.3. Impacto ambiental de la incineración	19
1.4. Valorización energética de los residuos incinerables	23
2. Normativa de gestión ambiental	25
3. Halógenos y compuestos organohalogenados	28
4. Azufre y compuestos organosulfurados	32
5. Métodos de análisis de halógenos y azufre en residuos orgánicos.....	33
5.1. Técnicas de preparación de la muestra	34
5.2. Métodos de análisis de los iones formados en la combustión.....	41
5.2.1. Potenciometría con electrodo selectivo	42
5.2.2. Métodos cromatográficos	44
5.3. Métodos de análisis publicados.....	61
6. Validación de los métodos de análisis	71
PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	75
7. Determinación de yodo en residuos orgánicos por combustión y cromatografía de par iónico.....	77
7.1. Optimización de la etapa de combustión	77
7.2. Optimización del método cromatográfico.....	82
7.3. Validación del procedimiento.....	85
7.4. Discusión de resultados	94
8. Determinación de cloro y azufre en residuos orgánicos por combustión y cromatografía iónica.....	96
8.1. Etapa de combustión	97
8.2. Optimización del método cromatográfico sin supresión de la conductividad	97
8.2.1. Interferencia de los iones hidrogenocarbonato y carbonato	97
8.2.2. Purificación de la solución de absorción con resinas de intercambio catiónico	99
8.2.3. Influencia del volumen de inyección.....	100
8.2.4. Esquema detallado del procedimiento y estudio de los parámetros de calidad	102
8.3. Optimización del método cromatográfico con supresión de la conductividad....	113

8.3.1. Esquema del procedimiento y estudio de los parámetros de calidad.	117
8.4. Discusión de resultados	124
9. Estudio comparativo de la determinación de flúor por cromatografía iónica o potenciometría, previa combustión	126
9.1. Adaptación del procedimiento por combustión y cromatografía iónica para el flúor	127
9.2. Estudio comparativo del método potenciométrico y de la cromatografía iónica	128
9.3. Discusión de resultados	130
10. Determinación simultánea de flúor, cloro, bromo y azufre, en residuos orgánicos por combustión y cromatografía iónica con supresión.....	131
10.1. Interferencia de los iones carbonato y hidrogenocarbonato a bajas concentraciones de cloruros	131
10.1.1. Módulo CRD 300.....	133
10.1.2. Influencia de pH de la fase móvil.....	135
10.2. Interferencia de los iones carbonato, hidrogenocarbonato, a bajas concentraciones de bromuro	137
10.3. Estudio de las curvas de calibración	141
10.4. Optimización de la etapa de combustión	147
10.5. Estudio de la influencia de la masa de muestra pesada.....	148
10.6. Estudio de estabilidad de la solución de combustión	149
10.7. Estudio de la influencia del blanco de combustión	150
10.8. Esquema detallado del procedimiento y validación.....	151
10.9. Discusión de resultados	171
11. Aplicación de los métodos desarrollados a estudios de intercomparación entre laboratorios.....	173
CONCLUSIONES	177
BIBLIOGRAFÍA.....	181
ANEXOS	189

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Durante el último siglo la humanidad ha conseguido un indudable nivel de bienestar debido a una potente industrialización, que ha desplazado a gran parte de la población hacia las ciudades.

Desde el punto de vista del medio ambiente, un incremento de la población y de la industrialización ha implicado un incremento en la generación de residuos.

Existe una clara correlación entre la renta per cápita disponible de los ciudadanos de un país y la generación de residuos. No existe ninguna duda que hasta ahora, en los países de mayor renta per cápita, la generación de residuos es mayor. Por lo que hace referencia a los residuos sólidos urbanos (RSU), se observa una correlación directa, entre la producción de RSU y el tamaño/distribución de población de la comunidad. El habitante de una gran ciudad genera mayor cantidad de residuos que aquellos que habitan en zonas rurales¹.

Por primera vez en la historia, más del 50% de la población mundial vive en ciudades y la velocidad de urbanización sigue aumentando rápidamente.

Según el estudio del Banco Mundial, *What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management*², en el 2012, cerca de 3000 millones de residentes urbanos generaron unos 1300 millones de toneladas de RSU por año. En el año 2025 la población urbana crecerá a 4300 millones y generará cerca de 2200 millones de toneladas de RSU por año.

La masiva generación de residuos está creando un importante problema a nivel global, por lo que resulta urgente hallar las soluciones adecuadas para solventarlo de la forma más sostenible posible.

En las últimas décadas, la Unión Europea ha desarrollado una amplia legislación ambiental. Como resultado, la contaminación del aire, del agua y del suelo se ha reducido significativamente. Sin embargo, todavía persisten muchos desafíos que deben abordarse de forma estructurada.

La legislación Europea, en la Directiva 2008/98/EC³, conocida como la Directiva Marco de Residuos, establece una jerarquía de gestión de residuos, que detalla un orden de prioridades para su gestión. La jerarquía establece cinco posibles formas de tratar los residuos y da prioridad a estas medidas: prevención en origen, preparación para la reutilización, reciclado, otros tipos de valorización y vertido. Asimismo, el séptimo Programa de Acción para el Medio Ambiente (VII PMA)⁴ que guía la política europea de medio ambiente hasta el año 2020,

muestra una especial preocupación por transformar los residuos en recursos, con más reutilización y reciclaje, e insiste en abandonar prácticas perjudiciales y antieconómicas, como los vertederos.

La incineración con recuperación energética representa una opción propuesta por la Unión Europea como valorización de los residuos que no pueden ser reciclados ni reutilizados, y a la vez, permite reducir el porcentaje de residuos eliminados en vertederos. No obstante, los problemas de contaminación del aire asociados a esta vía de gestión constituyen uno de los puntos más críticos y determinan la necesidad de aplicar las mejores técnicas disponibles para evitar la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Las emisiones procedentes de las instalaciones de incineración están reguladas por una estricta normativa tanto europea como nacional.

La legislación europea sobre emisiones industriales, regulada por la Directiva 2010/75/UE, para evitar la emisión de contaminantes halogenados, como las dioxinas y los furanos, establece que si se incineran residuos peligrosos que contengan más de 1% de sustancias organohalogenadas, expresadas como cloro, la temperatura de los gases derivados de la incineración debe elevarse, como mínimo, hasta 1100°C, durante al menos dos segundos. Asimismo, limita las emisiones medias diarias a la atmósfera de HCl, HF y SO₂ entre otras.

Para dar cumplimiento a dicha normativa, es necesaria una caracterización completa del residuo que se va a incinerar y especialmente el análisis de su contenido en halógenos y azufre.

Por otra parte, existe una creciente preocupación por el uso de productos que contienen compuestos halogenados como por ejemplo los bifenilos polibromados (PBB) o el cloruro de polivinilo (PVC), que pueden plantear ciertos riesgos para la salud o el medio ambiente sobre todo al final de su vida útil. Los PBB se utilizan como retardantes de llama en una gran variedad de materiales y el PVC es un material ampliamente utilizado como, por ejemplo, en los revestimientos de cables. Este hecho ha planteado la necesidad de desarrollar nuevos productos o materiales libres de halógenos.

Algunas organizaciones como Japan Printed Circuit Association (JPCA) establecen que un material o producto se puede etiquetar como "*libre de halógenos*" si presenta un contenido en cloro y en bromo inferior a 0,09% p/p.

Así pues, el análisis del contenido en halógenos de los residuos de productos susceptibles de contener compuestos halogenados permitirá tomar las decisiones necesarias para escoger la vía de gestión más adecuada.

Por todos los motivos expuestos, se considera imprescindible disponer de métodos analíticos que determinen la cantidad de halógenos y azufre total en los residuos orgánicos.

La determinación del contenido en halógenos y azufre en residuos orgánicos, constituye un reto analítico ya que las matrices son muy diversas, los analitos de interés pueden formar enlaces covalentes con el resto de elementos en las moléculas y su contenido suele ser bajo respecto a los macrocomponentes de la muestra. Además, los límites de cuantificación de los métodos analíticos deben ser suficientemente bajos para satisfacer las exigencias de la legislación vigente, considerando que la tendencia es ir disminuyendo el contenido máximo permitido de estos elementos.

En general, los métodos oficiales para la determinación de estos elementos en residuos orgánicos o en distintos materiales presentan límites de cuantificación altos o sólo describen el procedimiento de preparación de la solución de la muestra e indican que la determinación debe realizarse según las normas de análisis de aguas. En este último caso, indican que, ya que el análisis de las soluciones preparadas de los residuos no son el objeto y campo de aplicación de estas normas, es necesario chequear su aplicabilidad.

Así pues, debe continuarse el esfuerzo para desarrollar métodos analíticos que incluyan todas las etapas del procedimiento, que permitan determinar el mayor número de analitos de forma simultánea, con el mínimo coste, asegurando un alto grado de fiabilidad de los resultados obtenidos.

En esta Tesis Doctoral se plantea desarrollar una serie de métodos analíticos que permitan determinar el contenido en halógenos y azufre del residuo orgánico, con el fin de seleccionar las condiciones de incineración óptimas, evitar o disminuir las emisiones de contaminantes que contengan dichos elementos, especialmente haluros de ácido, dióxido de azufre y compuestos organohalogenados o seleccionar la vía de gestión más adecuada.

Por ello, los objetivos que se plantean en esta Tesis Doctoral son los siguientes:

1. **Desarrollo de un método para la determinación de yodo en residuos orgánicos** por combustión en bomba calorimétrica y determinación por cromatografía de par iónico en fase inversa.
2. **Desarrollo de métodos para la determinación simultánea de flúor, cloro, bromo y azufre** por combustión en bomba calorimétrica y determinación por cromatografía iónica.
3. **Aplicación de los métodos desarrollados** al análisis de halógenos y azufre en muestras de residuos orgánicos incinerables procedentes de estudios comparativos entre laboratorios.

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

1. Los residuos y el medioambiente

1.1. Gestión y producción de residuos

La sociedad ha ido tomando conciencia de la necesidad de proteger el medio ambiente, de manera que hoy en día se intenta actuar sobre los principales problemas medioambientales y, así establecer una adecuada protección del entorno. El desarrollo industrial y demográfico fuerza a un cambio global que conduce a la existencia de programas y acuerdos, con el ánimo de enderezar la reciente historia medioambiental del planeta.

Durante las últimas décadas se ha planteado la introducción de técnicas de tratamiento y eliminación de residuos que fueran menos perjudiciales para el medioambiente y para la salud humana.

El primer paso fue la transformación de los viejos vertederos incontrolados en vertederos controlados dotados de telas plásticas o de arcillas para la impermeabilización del fondo y de las paredes, con sistemas de drenaje para la extracción de los líquidos percolados, que se forman por la degradación de los residuos orgánicos y por la erosión de la lluvia, y sistemas de captura y combustión o recuperación del biogás formado en el vertedero.

La **deposición de residuos en vertederos**, si se gestiona debidamente, garantiza la biodegradación de la materia orgánica contenida en los residuos y a la vez permite aislar la masa de residuos durante el tiempo necesario para su mineralización. No obstante, se desconoce cuánto tiempo puede resistir el aislamiento porque la técnica es relativamente nueva y no se dispone de información de que puede pasar dentro de 100 o 200 años con los vertederos actuales. Por tanto hay que ser conscientes de que un vertedero deja una herencia difícil a las generaciones siguientes.

Otra técnica utilizada para la eliminación de residuos orgánicos es la **incineración**. Los residuos se queman en hornos especiales de grandes dimensiones capaces de incinerar diariamente centenares de toneladas de residuos. Los hornos están dotados de una sofisticada maquinaria formada por una fosa de recepción de material, horno, secciones de enfriamiento de humos, secciones de recuperación del calor y sistemas de depuración de los humos. De la combustión se obtienen cenizas, que representan una pequeña parte de la masa de los residuos tratados, que además se han inertizado, y por tanto se pueden destinar a un vertido menos voluminoso.

Más recientemente, se han empezado a poner en marcha técnicas alternativas de tratamiento de residuos sólidos, que permitirían evitar, si se generalizasen, los defectos de las técnicas destructoras (el vertido y la incineración). Se trata de sistemas de **compostaje de los residuos**, formados principalmente de compuestos orgánicos, y de procesos varios de **recuperación** de los materiales reciclables (papel, cartón, plástico, metal, vidrio, pilas, baterías eléctricas, madera, desguace de automóviles entre otros).

Los métodos de recuperación de los materiales reciclables (definidos también como segundas materias) consisten en técnicas industriales de selección y de refinación del residuo y según el tipo de material, de trituración, de nueva refinación y de reutilización tal como queda o mezclado con una primera materia.

No obstante, los objetos de consumo actuales están dotados de una extraordinaria complejidad de composición de materiales, lo que dificulta enormemente la selección y el reaprovechamiento de porcentajes significativos de segundas materias. Algunos obstáculos que impiden la recuperación completa de los residuos provienen precisamente de las características propias de los bienes de consumo que los hacen más prácticos y atractivos, por ejemplo el tetrabrik es más económico que el vidrio y más ligero, pero es muy difícil de reciclar porque está fabricado mediante la superposición de diversas capas de papel, plástico y aluminio.

Los objetivos y metas establecidos en la legislación europea para la prevención y reciclaje de residuos han sido factores clave para mejorar la gestión de residuos, fomentar la innovación en el reciclaje, limitar el uso de los vertederos y crear incentivos para cambiar el comportamiento del consumidor. Convertir los residuos en un recurso es una de las claves para una *economía circular*. Si se vuelve a la refabricación, a la reutilización y si los desechos de una industria se convierten en materia prima para otra, se puede pasar a una economía *más circular* donde se eliminan los residuos y los recursos se utilizan de una forma más eficiente y sostenible.

La mejora en la gestión de residuos también ayuda a reducir los problemas sanitarios y ambientales, ya que se reduce las emisiones de gases de efecto invernadero (directamente por la reducción de emisiones de los vertederos e indirectamente por el reciclado de materiales que de otro modo deberían ser separados y procesados), y se evita los impactos negativos a nivel local, como el deterioro del paisaje a causa del vertido, y la contaminación local del agua y del aire.

Tal y como se ha comentado en la introducción, la legislación europea en la Directiva 2008/98/EC³, establece una jerarquía de gestión de residuos, que detalla un orden de prioridades para su gestión. La jerarquía establece cinco posibles formas de tratar los residuos y da prioridad a estas medidas, tal como se indica en la *figura 1.1*.

1. Prevención en origen
2. Preparación para la reutilización
3. Reciclado
4. Otros tipos de valoración
5. Vertido

Figura 1.1. Jerarquización de las opciones de tratamiento de residuos establecida en la Directiva 2008/98/EC

Cada uno de estas formas incluye:

- **Prevención:** utilizar menos material en el diseño y en la producción, prolongar el ciclo de vida de los productos, reutilización y uso de materiales menos peligrosos.
- **Preparación para la reutilización:** comprobación, limpieza, reparación, restauración, artículos completos o piezas de recambio.
- **Reciclaje:** Convertir el residuo en una nueva sustancia o producto, incluyendo el compostaje si cumple con los protocolos de calidad.
- **Otros procedimientos de recuperación:** incluye digestión anaeróbica, incineración con recuperación de energía, la gasificación y pirólisis que producen energía (combustibles, calor y electricidad), obtención de materiales a partir del residuo, algunos materiales de relleno.
- **Eliminación:** deposición en vertederos e incineración sin recuperación de energía.

El primer objetivo de cualquier política en materia de residuos debe ser reducir al mínimo los efectos negativos de la generación y la gestión de los residuos para la salud humana y el medio ambiente. También debe tener por objeto reducir el uso de recursos y favorecer la aplicación práctica de la jerarquía de residuos.

El reto de la industria radica en la introducción de tecnologías no contaminantes que generen una cantidad mínima o nula de residuos y en la producción de bienes de consumo compatibles con el medioambiente, que ocasionen el mínimo impacto ambiental tanto en la fase de uso como en el momento de su eliminación.

En el 2012 la cantidad total de residuos generada en Europa (EU-28), incluyendo residuos industriales y urbanos, fue de 2515 millones de toneladas, cantidad ligeramente más alta que en el 2010 y 2008 (2460 y 2427 millones de toneladas, respectivamente) pero más baja que en el 2004 (2565 millones de toneladas); la disminución de los años 2010 y 2008, es, al menos en parte, debido a la crisis económica.

En la *figura 1.2* se muestra la evolución de los residuos tratados en la Unión Europea (E-28), para cada una de las principales categorías de tratamiento, durante el período de 2004 a 2012. En el 2012, la cantidad de residuos tratados ascendió a 2303 millones de toneladas. La cantidad de residuos tratados por eliminación en vertedero fue ligeramente (0,4%) inferior a la que había sido en 2004. La cantidad de residuos recuperados (excluida la recuperación de energía) creció de 890 millones de toneladas en 2004 a 1053 millones de toneladas en 2012, y aumentó un 18,3%. Como resultado, el porcentaje de recuperación en el tratamiento total de residuos aumento de 42,1% en 2004 al 45,7% en 2012. La incineración de residuos (incluyendo la recuperación de energía) registró un aumento global entre 2004 y 2012 de 27,4%⁵.

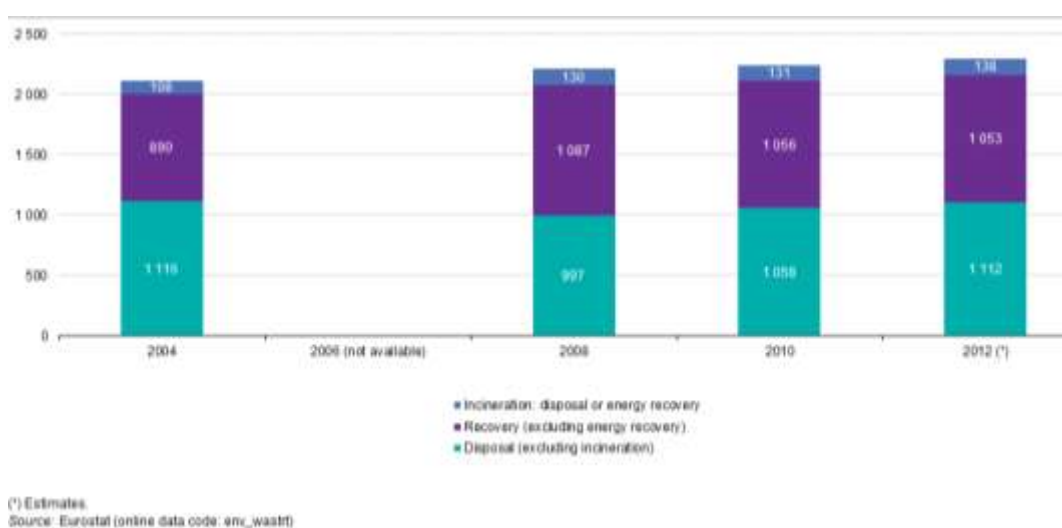


Figura 1.2. Evolución del tratamiento de residuos en la EU-28 2004-2012 (millones de toneladas)⁵

En términos de residuos domésticos, en el 2013, cada ciudadano europeo generó 481 kg⁶, lo que supone un 2% más que en 1995.

A pesar de que se está generando más residuos en la UE, la cantidad total de residuos urbanos en vertederos ha disminuido. En el periodo de 1995 a 2013, los residuos municipales totales llevados al vertedero en la UE se redujo en 71,1 millones de toneladas, lo que supone una disminución del 49%, pasando de 144,2 millones de toneladas (302 kg per cápita) en 1995 a 73,1 millones de toneladas (146 kg per cápita) en 2013. Esto corresponde a una disminución

promedio anual de 3,7%. Desde 2003, el vertido en vertederos se ha reducido en promedio hasta en un 5,1% por año.

Como resultado, el porcentaje de vertido en comparación con la generación de residuos urbanos, en la UE se redujo de 63,8% en 1995 al 30,3% en 2013.

Por el contrario, la incineración de residuos ha crecido de manera constante en el período de referencia, aunque no tanto como el reciclaje y el compostaje. Desde 1995, la cantidad de residuos municipales incinerados en la UE-27 ha aumentado en 29,4 millones de toneladas o el 92%, pasando de 67 kg per cápita a 123 kg per cápita.

En la *figura 1.3* se muestra el nivel de residuos generados por EU-27 y la cantidad de residuos por tratamiento (vertido, incineración, reciclado, compostaje y otros), en el periodo de 1995 a 2013, en kg por habitante⁶.

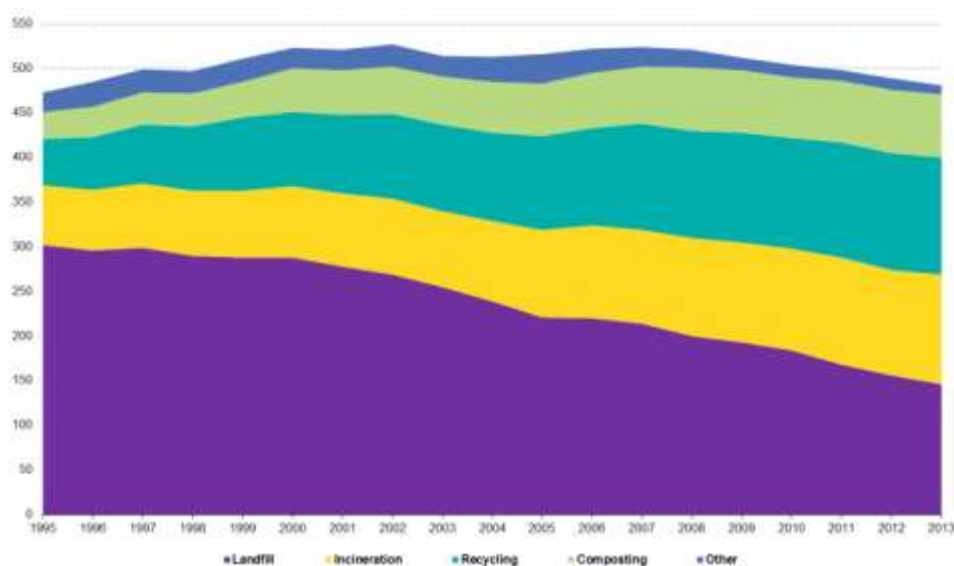


Figura 1.3. Evolución del tratamiento de residuos urbanos, 1995-2013, en la EU-27 (kg por hab.)⁶

En el año 2014 en Catalunya se generaron 3,6 millones de toneladas de residuos industriales. Per tercer año consecutivo el número de toneladas generadas se mantuvo estable y se rompe la tendencia a la baja iniciada con la crisis.

En el mismo año la generación de residuos municipales se situó en 485 kg/hab./año, valor muy similar a la media europea de 2013 (481 kg/hab./año), tal como se muestra en la *figura 1.4*, lo que supone un incremento de 1,7 % respecto al año anterior, a pesar de que la población disminuyó un 0,5%⁷.

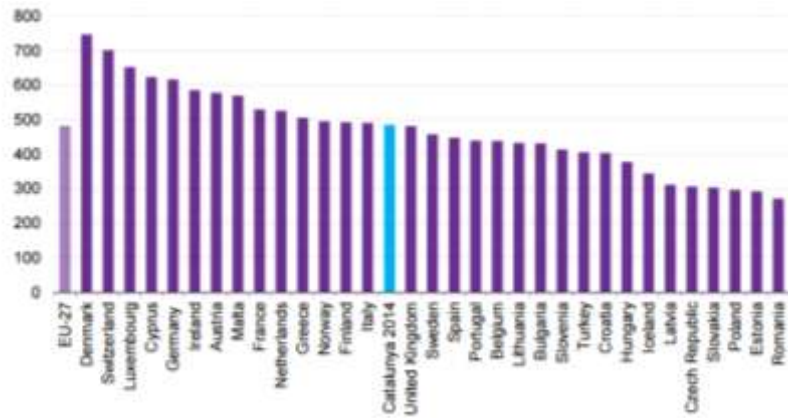


Figura 1.4. Generación de RSU (kg/hab./año) en EU-27 (2013) y Catalunya (2014)⁷

En la figura 1.5 se reproduce la evolución en la generación de residuos urbanos en Catalunya, pudiéndose observar la tendencia mencionada.

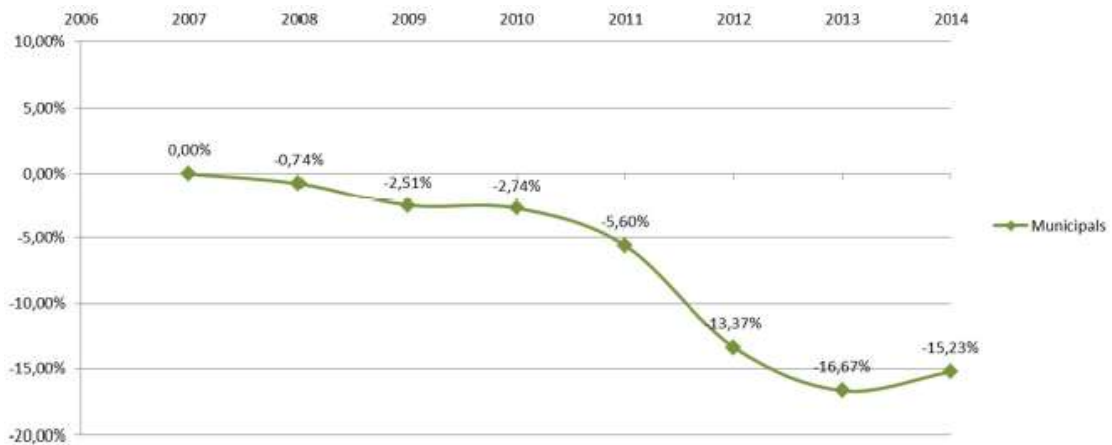


Figura 1.5.-Evolución de la generación de RSU en Catalunya, 2007-2014⁷

En la figura 1.6, se muestra el análisis comparativo de los residuos municipales generados en Catalunya y en el resto de países de UE por tipo de tratamiento (vertido, incineración, reciclado, compostaje y digestión).

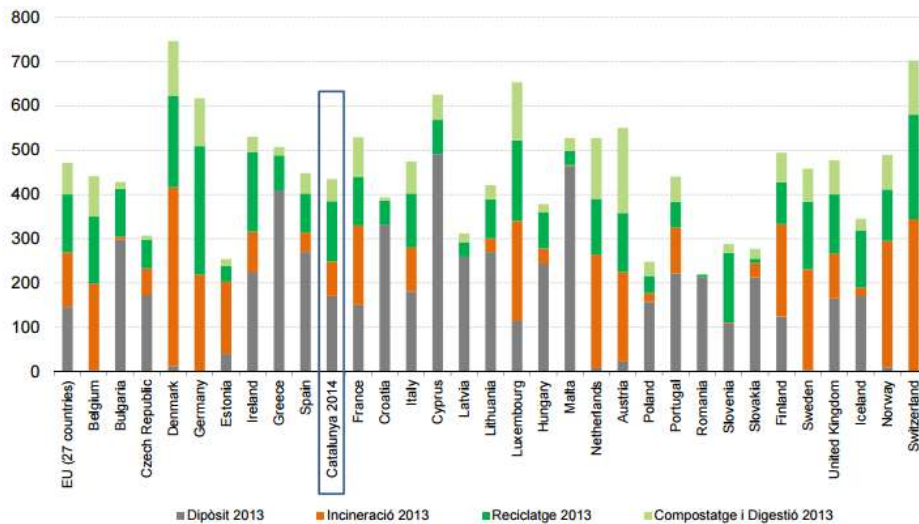


Figura 1.6. Tratamiento de residuos en Eu-27 (2013) y Catalunya (2014) por tipo de tratamiento (kg/hab./año)⁷

En resumen, los datos indican un considerable esfuerzo de las administraciones y ciudadanos para mejorar la gestión de los residuos. No obstante dado que los datos también indican una evolución creciente de generación de residuos y que todavía no se ha alcanzado un desarrollo sostenible se debe continuar invirtiendo esfuerzos en la mejora de la gestión de los residuos.

Como se ha mencionado, la legislación europea establece una jerarquía de gestión de residuos que prioriza la prevención, reutilización y reciclado. Cuando ninguna de estas opciones es posible, y antes de su eliminación en vertedero, el residuo debe ser valorizado, siendo la incineración con recuperación energética una de las opciones a considerar.

1.2. Incineración

Desde el punto de vista lingüístico y etimológico la palabra incineración significa “reducir una cosa a cenizas”.

Una de las múltiples definiciones técnicas de la incineración es:

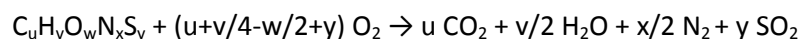
Proceso por el que se someten los materiales sólidos y líquidos, sean residuales o no, a un régimen de temperaturas medias (850- 1200°C), por efecto de las reacciones de oxidación exotérmica de los propios residuos y, si es preciso, de combustible aportado, en presencia de exceso de oxígeno, suficiente para que casi toda (>99,99%) la fracción orgánica presente pase a la forma gaseosa, los compuestos oxidables a esta temperatura se hayan combinado con el oxígeno, y la fracción inorgánica se haya reducido a escorias (vidrio, piedras, metales) y cenizas.⁸

Así pues, la primera función de la incineración consiste en transformar, por medio de una reacción química de oxidación lo más completa posible, a alta temperatura, los desechos heterogéneos, en unos residuos lo más inertes posibles, generando la mínima polución.⁸

La posibilidad de tratar una amplia gama de residuos, la reducción sustancial que supone (reducción de un 75% del peso y de un 90% del volumen del residuo inicial) y la flexibilidad operativa hacen que la incineración sea una de las principales vías para el tratamiento de los residuos que no pueden reciclarse ni reutilizarse. Para los residuos con una proporción relativamente alta de materia orgánica es una opción interesante, por su carácter destructivo y la posibilidad del aprovechamiento energético.

Cabe destacar que la incineración con valorización energética representa una opción propuesta por la Unión Europea para la valorización de residuos que no puedan ser reciclados ni reutilizados. En la Directiva 2008/98/CE³ se establece que la valoración de residuos incluye su utilización como combustible siempre y cuando su eficacia energética supere un valor establecido.

La combustión se define como una oxidación rápida de la materia combustible con desprendimiento de calor. Los elementos principales que se encuentran en los residuos a incinerar son C, H, O, N y S, aunque también pueden estar presentes otros elementos como halógenos y metales pesados. Bajo condiciones ideales, los productos gaseosos derivados de la incineración de residuos con cantidades estequiométricas de oxígeno estarían constituidos por CO₂, H₂O, N₂ y SO₂ en menor cantidad. Si se representa el material a incinerar con la fórmula genérica C_uH_vO_wN_xS_y, las reacciones de combustión se pueden describir como:



Las reacciones de combustión pueden llevarse a cabo con el aire justo: reacción estequiométrica o con exceso de aire, en este caso habrá oxígeno y nitrógeno en los gases producto de la combustión. Cuando hay defecto de aire en los gases de combustión se detecta la presencia de inquemados, principalmente hidrocarburos y monóxido de carbono.

Cuando se llega a la temperatura de 1200°C, se ve favorecida la formación de NO_x (NO_x térmico) por la reacción entre el N₂ y el O₂, sino se toman medidas para evitar su formación. A temperaturas más bajas, la formación de NO_x viene determinada esencialmente por la cantidad de N de la materia combustible del residuo y entonces además de NO y NO₂ también

se tiene que considerar la formación de N_2O . No obstante, en las condiciones de trabajo de los hornos de incinerar residuos, el porcentaje de NO generado suele ser el mayoritario.

En la combustión de compuestos organohalogenados se formarán mayoritariamente los gases ácidos HCl, HF, HBr o HI.

Los residuos clasificados como peligrosos pueden contener compuestos orgánicos cuya destrucción puede presentar dificultades especiales, particularmente para alcanzar los niveles de eficacia exigidos como consecuencia de su elevada peligrosidad. Las reglamentaciones existentes en materia de incineración de residuos fijan, en algunos países, de forma explícita, los niveles mínimos de destrucción que han de alcanzarse para diversos contaminantes específicos⁹.

Hay tres factores estrechamente relacionados que determinan la eficacia de destrucción en un proceso de incineración: la temperatura, el tiempo y la calidad de la mezcla. Un aumento en la relación entre el O_2 y la materia combustible permite rebajar la temperatura y/o el tiempo de contacto obteniendo la misma eficacia.

La temperatura de trabajo depende de la naturaleza del residuo, de su estado y forma física y de las características del sistema de combustión. Una mayor estabilidad térmica de la materia orgánica a destruir impone temperaturas de trabajo superiores.

El estado y la forma física del residuo condicionan la calidad del contacto entre la materia combustible y el O_2 , por tanto, determinan la combinación de temperatura y tiempo necesario para conseguir los niveles de eficacia exigidos para la destrucción de los compuestos orgánicos peligrosos. Los líquidos y fangos de baja viscosidad pueden inyectarse directamente en los quemadores o en la zona de la llama, con un tiempo de permanencia normalmente inferior a 3-4 segundos. Las temperaturas pueden variar entre 800 y casi 1700°C en casos especiales, pero los valores típicos giran alrededor de los 900-1000°C.

La incineración de residuos peligrosos, especialmente cuando se trata de sólidos y fangos de alta consistencia, suelen requerir la incorporación de una cámara de combustión secundaria después del horno principal. En el horno principal, se trabaja a una temperatura de 800-1000°C y el tiempo de permanencia suele ser de 20-60 min, pudiendo llegar a las 2h. La cámara de combustión secundaria se incorpora para conseguir altos niveles de destrucción. Los gases procedentes del horno principal llegan a esta cámara, y una vez allí, se completa la combustión de cantidades residuales de constituyentes volatilizados y/o craqueados, no

quemados, a unos 1000-1200°C, con un tiempo máximo de permanencia de unos 2s. El mantenimiento de este nivel térmico requiere combustible adicional, que acostumbra a ser gas natural o propano.

A igualdad de las otras condiciones de trabajo, a más presión parcial de O₂ en la cámara de combustión, más eficacia de destrucción de la fracción incinerable del residuo. Esta presión parcial de O₂ se puede modificar actuando sobre el exceso de aire, variando la presión de la operación del horno, utilizando O₂ puro o mezclas de N₂/O₂ enriquecidas. Sin embargo se suele trabajar a presión atmosférica y con aire natural, de forma que la variable operativa determinante de la presión parcial de O₂ es el exceso de aire utilizado. Este exceso se calcula según la cantidad estequiométrica necesaria para la combustión completa de la materia incinerable, que se determina a partir del análisis elemental del residuo.

Para una velocidad de alimentación del residuo determinada y un consumo de combustible fijado, un mayor caudal de aire mejora el contacto entre el material combustible y el O₂, y contribuye a aumentar la eficacia de combustión.

Para ajustar los parámetros de la incineración es imprescindible una caracterización previa del residuo.

Los parámetros habituales para la **caracterización** de un residuo incinerable son:

- **Propiedades físicas** como el punto de inflamación, pH, viscosidad y densidad ya que condicionan la manipulación y/o la velocidad de combustión.
- **Poder calorífico inferior (PCI)**
- **Análisis elemental** C, H, N, S, halógenos
- **Metales**, Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Tl, V, Hg
- **Humedad**
- Contenido en **bifenilos policlorados (PCB)** y **terfenilos policlorados (PCT)**, compuestos peligrosos difíciles de eliminar

Los metales pesados indicados para la caracterización de un residuo incinerable reciben una especial atención en las reglamentaciones existentes. A parte de la obligación de respetar los límites de emisión, el conocimiento de la presencia de estos metales permite tomar las medidas necesarias para separar las trazas de metales de las corrientes de gases y evitar reacciones que conducen a la formación de algunos contaminantes de alta toxicidad como las dioxinas.

Otros parámetros que también conviene saber, ya que afectan al proceso de incineración, son los incluidos en el **análisis inmediato**, este incluye, además de la humedad:

- Contenido en **volátiles** (calentamiento durante 7 minutos a 950°C, en ausencia de aire)
- **Cenizas**
- **Carbono fijo** = (100 - (Humedad% + volátiles% + cenizas%))

Por otro lado también interesa conocer algunas las características de las cenizas, como la **fusibilidad** y su contenido en **metales pesados**, ya que estos pueden quedar en las cenizas fijas o pasar a la fase gaseosa, si son metales volátiles o forman compuestos que lo son (por ejemplo: As, Cd, Pb y Hg)

El residuo óptimo para incinerar, desde el punto de vista económico, es aquel que tiene una alta proporción de materia orgánica y una baja proporción de agua y cenizas, de forma que se puede quemar sin combustible adicional y con aprovechamiento del calor producido. Si el residuo no tiene suficiente poder calorífico o presenta un contenido elevado de agua, es necesario utilizar un combustible adicional.

En la *figura 1.7* se muestra el esquema de la caracterización de un residuo incinerable⁹:

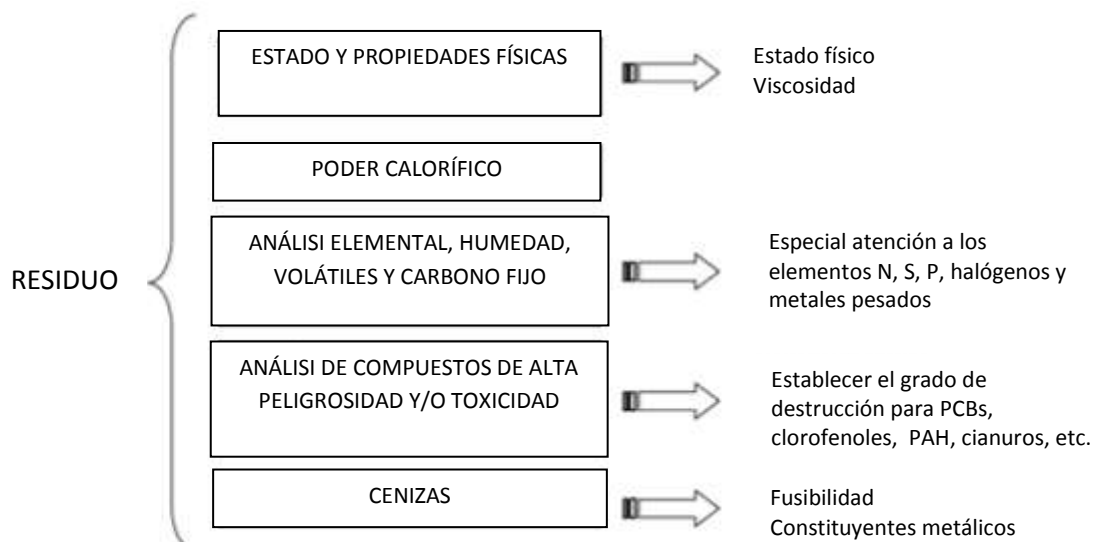


Figura 1.7. Esquema de la caracterización de un residuo incinerable⁹

1.3. Impacto ambiental de la incineración

Los problemas de contaminación del aire asociados a esta vía de gestión constituyen uno de los puntos más críticos y determinan la necesidad de establecer unas condiciones de trabajo

particularmente energéticas e incorporar sistemas de alta eficacia para la limpieza de los gases, que suponen una parte sustancial de la inversión en una planta incineradora.

A parte de las emisiones de gases, las instalaciones de incineración producen diversos residuos sólidos. La fracción generalmente más importante en volumen corresponde a las cenizas fijas recogidas en el horno de combustión. Las partículas más pequeñas, denominadas cenizas volantes, son arrastradas por la corriente de gas, y se retienen mayoritariamente en los dispositivos de limpieza de gases, pasando a formar parte de los residuos sólidos de la planta.

En la *figura 1.8* se resume de forma esquemática las principales fuentes de materias residuales en los procesos de incineración.

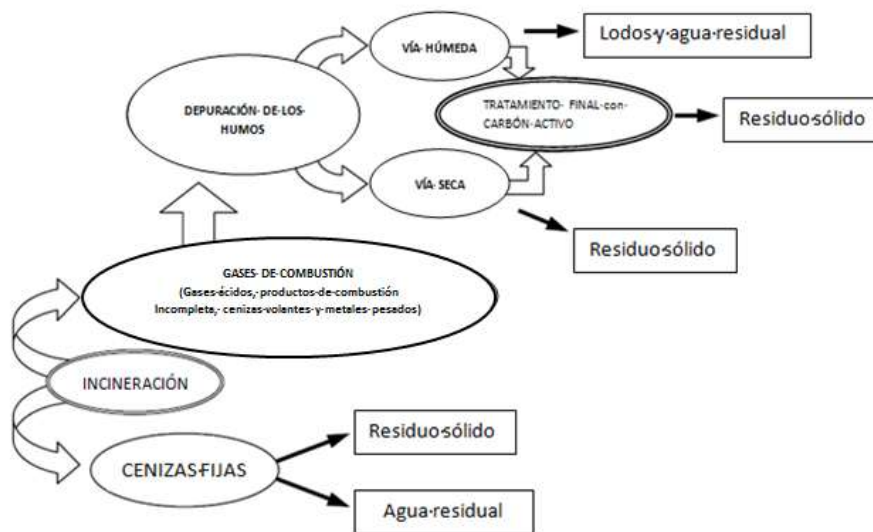


Figura 1.8. Esquema de las principales fuentes de materias residuales de una planta incineradora⁹

A continuación se describen las fuentes de materias residuales más importantes generadas en el proceso de incineración de residuos^{9, 10}.

- **Residuos sólidos**, que se pueden dividir en dos grupos:
 - Escorias y cenizas, incluyen las cenizas fijas o escorias resultantes de la combustión, y las cenizas volantes recogidas en los sistemas de captación de partículas. Las escorias están muy mineralizadas y fundamentalmente están formadas por SiO₂, CaO y Fe₂O₃. Las cenizas volantes presentan, respecto a las escorias, un enriquecimiento de compuestos volátiles. En ellas se detecta un mayor contenido de Cd, Hg, As, Se, Pb, Zn así como S y Cl. Debido a la naturaleza de estos residuos se suelen enviar a los vertederos siempre y cuando no se puedan utilizar como material de relleno.

- Sólidos y/o fangos derivados de las operaciones de depuración de los gases, Básicamente están formados por sales cálcicas inertes, pero también por algunas sales solubles de metales pesados (principalmente de Hg y Cl), por lo que no se aconseja eliminarlos junto con las escorias y las cenizas, sino que se lavan, se aglomeran y se tratan térmicamente. Si el sistema de limpieza de gases incluye una etapa final de tratamiento con carbón activo para reducir la emisión de dioxinas o de Hg, el adsorbente también constituye un residuo sólido después del proceso.

En los residuos sólidos también se puede encontrar compuestos aromáticos policíclicos.

- **Agua residual contaminada**, que debe ser depurada. Es debida a los lixiviados de las escorias y cenizas cuando se enfrían con agua y/o a los sistemas de retención de los gases ácidos por vía húmeda. Contiene metales pesados y sales inorgánicas. Se controla el pH, el DQO, el DBO, los sólidos en suspensión y decantables, los hidrocarburos y disolventes y los metales pesados (Pb, Cd, Hg y Cr).

- **Emisión de contaminantes a la atmósfera**, se pueden dividir en cuatro grupos:

- Partículas en suspensión, están formadas básicamente por cenizas, que pueden contener ácido sulfúrico o sulfatos, y tener adsorbidos metales pesados y dioxinas.

Efectos sobre la salud humana: afectan a enfermos cardíacos, personas que sufren obstrucción pulmonar y otras deficiencias respiratorias.

Efectos sobre la vegetación: recubren las hojas y taponan los estomas, de forma que detienen el crecimiento de algunas plantas

Efectos sobre los materiales: manchan los tejidos, las superficies pintadas y los edificios, además las partículas que llevan adsorbidas sustancias químicas corrosivas, causan la corrosión de materiales, principalmente en atmósferas húmedas.

Efectos atmosféricos: uno de los efectos más evidentes es la disminución de la visibilidad, especialmente en ambientes húmedos.

- Metales pesados, debido a los puntos de ebullición de algunos metales y sus sales por debajo de la temperatura de trabajo se pueden encontrar Cd, Hg, As, PbCl₂,... El plomo es uno de los metales pesados más extendido, debido a que se ha utilizado en grandes cantidades.

Efectos tóxicos del plomo sobre la salud humana: la anemia es uno de los principales efectos tóxicos del plomo en la sangre. A concentraciones más elevadas causa dificultades cerebrales, encefalopatía aguda y problemas de riñón. En niños, la intoxicación por plomo puede provocar alteraciones de conducta.

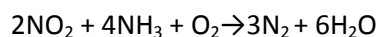
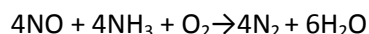
- Productos de combustión incompleta, si no se trabaja en las condiciones adecuadas, se forma monóxido de carbono (CO), compuestos aromáticos policíclicos (HAP), dioxinas (PCDD) y furanos (PCDF).

Efectos sobre la salud humana: la absorción de CO a través de los pulmones provoca la disminución de la capacidad de la sangre de transportar oxígeno y puede llegar a causar la muerte si es persistente. En cuanto a los HAP, PCDD y PCDF son considerados productos cancerígenos.

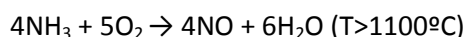
- Contaminantes que contienen F, Cl, S o N, principalmente gases ácidos: HF, HCl, SO₂ y NO_x).

Los gases ácidos incluyen un conjunto de contaminantes gaseosos que resultan de la incineración de residuos, siendo el más característico el HCl, producto de la descomposición térmica de compuestos clorados. De forma análoga, cuando los residuos contienen F, Br o I, se forman HF, HBr o HI, respectivamente. Como gas ácido, también se incluye el SO₂.

Antes que los gases de combustión salgan a la atmósfera, se lavan para minimizar la contaminación. La disminución de la generación de óxidos de nitrógeno se consigue mediante la recirculación de los gases y con adición de amoníaco, ya que este reacciona con los óxidos de nitrógeno y oxígeno para dar nitrógeno y agua, tal y como se muestra en las siguientes reacciones:



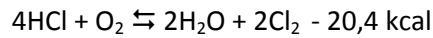
Ahora bien, para que las reacciones anteriores ocurran, la temperatura del interior de la cámara de combustión ha de estar comprendida entre 875 y 1000°C. A temperaturas superiores a 1100°C se produce el efecto contrario al añadir amoníaco en la cámara de combustión, ya que este reacciona con el oxígeno para generar NO, según:



La destrucción térmica oxidativa de un compuesto orgánico clorado (de forma análoga para el F) produce en un primer paso HCl y Cl₂. Por ejemplo la oxidación del CHCl₃, sigue la siguiente reacción:



En presencia de O_2 , hay un equilibrio entre el HCl y el Cl_2 , de acuerdo con la reacción:



De esta ecuación, se deduce que:

- Si el contenido de vapor de agua aumenta, la cantidad de cloro gas disminuye
- Si la temperatura aumenta, se forma menos cloro libre
- Si el contenido en O_2 aumenta, la cantidad de cloro aumenta
- Si el contenido en HCl aumenta, la cantidad de cloro libre aumenta

Estas relaciones indican la necesidad de trabajar a la temperatura más alta posible, con un suministro de oxígeno (aire) lo más próximo al estequiométrico, y con suficiente vapor de agua, con el objeto de minimizar el cloro libre residual en los gases de combustión. El cloruro de hidrógeno es retenido con relativa facilidad por absorción en agua o disoluciones alcalinas diluidas, mientras que la eliminación del Cl_2 requiere disoluciones de NaOH. Además una mayor proporción de Cl_2 favorece la cloración de compuestos orgánicos que no han alcanzado una combustión completa y origina entre otros dioxinas y furanos.

La formación de HCl y HF, juntamente con el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno, causan la lluvia ácida. Los óxidos de azufre y de nitrógeno son oxidados catalíticamente o fotoquímicamente a ácido sulfúrico y nítrico respectivamente, de manera que las precipitaciones tienen un pH bastante inferior al de la lluvia no contaminada, que tiene un pH superior a 5,6. Además, la deposición ácida puede acelerar la lixiviación, la movilización y la acumulación de los metales pesados y otras sustancias químicas nocivas que se pueden encontrar en los suelos y vertederos

1.4. Valorización energética de los residuos incinerables

Cuando se pretende recuperar energía térmica o eléctrica a partir de la incineración de residuos, hay que conocer la cantidad de calor que pueden llegar a liberar durante la combustión. El parámetro básico determinante de la energía contenida se define por el poder calorífico inferior (PCI) que depende de la composición y de la humedad presente en el residuo. Corresponde a la cantidad de calor neta por unidad de peso liberada por la

combustión de una muestra, cuando los productos de combustión son CO₂ (g), N₂ (g), SO₂ (g) y H₂O (g). Es decir, en la definición del PCI se considera que el agua se mantiene en forma de gas y no condensa. El valor del PCI es el que se ajusta mejor al proceso de incineración.

El procedimiento para la incineración de residuos con recuperación energética es el siguiente:

1. Se introducen los residuos en un horno, donde se realiza la combustión casi completa. Los gases generados permanecen al menos 2 segundos como mínimo a 850°C en una cámara de post-combustión equipada con unos quemadores auxiliares, que se ponen en funcionamiento si es necesario para garantizar esta temperatura mínima, y así se minimiza la formación de compuestos organoclorados.
2. Los gases calientes llegan a una caldera que convierte, gracias a unos intercambiadores de calor, el calor generado en vapor. Este vapor se puede llevar a una turbina y producir electricidad. Se inyecta amoníaco a la caldera para asegurar que las emisiones de óxido de nitrógeno sean bajas.
3. Se hacen pasar por un sistema de lavado los gases que han permitido la transmisión de energía y así se eliminan las cenizas y los posibles metales, antes de ser expulsados a la atmósfera a través de unas chimeneas.

El calor de los gases se puede aprovechar para la producción de vapor, (con o sin generación de energía eléctrica), o para precalentar el aire de alimentación del sistema (se recirculan los gases calientes y se reinyectan en el horno para aumentar la eficacia térmica y minimizar la formación de contaminantes).

A pesar de todo, la recuperación de energía no siempre está justificada, ya que las elevadas temperaturas de los gases favorecen la fusión y la volatilización de algunos componentes de las cenizas y aumentan los problemas de deposición de partículas, exigiendo más mantenimiento de los tubos de la caldera.

En Catalunya para la gestión de RSU, actualmente hay 4 incineradoras (Girona, Mataró, Sant Adrià del Besòs y Tarragona), para la gestión de residuos de origen industrial hay 5 incineradoras de residuos no halogenados (Barberà del Vallès, Canovellas, Constantí, Mataró y Tarragona) y 2 incineradoras de residuos halogenados (Barberà del Vallès y Constantí)

2. Normativa de gestión ambiental

La política ambiental de la Unión Europea dio un salto cualitativo a partir de la Conferencia de Estocolmo (1972) cuando el Consejo, a propuesta de la Comisión, aprobó el Primer Programa de Acción Ambiental (1973), con el que se establecieron las medidas comunitarias de protección medioambiental, aunque sin base jurídica para proteger el medio ambiente. Desde este primer programa, la política medioambiental de la UE se ha articulado en torno a programas de acción que establecen objetivos prioritarios para un periodo de varios años. El programa actual, que es el séptimo de este tipo, fue aprobado por el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea en noviembre de 2013 y abarca el periodo comprendido hasta 2020¹.

Con el VII Programa de Acción en materia de Medio Ambiente (VII PMA), la UE se compromete a intensificar sus esfuerzos para proteger nuestro capital natural, estimular la innovación y el crecimiento hipocarbónico y eficiente en el uso de los recursos, y proteger la salud y el bienestar de la población, respetando en todo momento los límites naturales de la Tierra.

El VII programa muestra una especial preocupación por **transformar los residuos en recursos**, con más prevención, reutilización y reciclaje, y se insiste en abandonar prácticas perjudiciales y antieconómicas, como los vertederos. En un contexto marcado por el alza de los precios de los recursos naturales, escasez y dependencia de las importaciones, la competitividad y la capacidad de crecimiento sostenible de Europa, dependerán de las mejoras en el uso eficiente de los recursos por parte de todo el tejido económico.

Otro de los objetivos prioritarios del VII PMA es **proteger a los ciudadanos** de la Unión frente a las presiones y riesgos medioambientales para la salud y el bienestar. El PMA establece compromisos para mejorar la aplicación de la legislación existente y para reducir en mayor medida la contaminación atmosférica y acústica.

Para reducir la cantidad de residuos no reciclables destinados a vertido, la incineración con recuperación energética, se contempla como una alternativa a considerar, siempre y cuando se cumpla la legislación vigente establecida en cada ámbito territorial.

A continuación se indican las normativas vigentes en relación a la incineración de residuos y los límites de sus emisiones, según su ámbito de aplicación.

- **Normativa Europea**

La Directiva 2010/75/UE de 24 de noviembre, sobre las emisiones industriales (Directiva DEI)¹¹, que entró en vigor el día 6 de enero de 2011, fecha a partir de la cual los estados miembros disponían de un plazo de trasposición de 2 años para adoptar las disposiciones legales necesarias que garantizar su cumplimiento.

A fin de controlar las emisiones industriales, la Unión Europea (UE) ha desarrollado un marco legislativo general basado en permisos integrados de las administraciones competentes a las instalaciones industriales. Esto significa que los permisos deben tener en cuenta todo el comportamiento medioambiental de una instalación para evitar que la contaminación se transfiera de un medio, como la atmósfera, el agua o el suelo, a otro. Debe darse prioridad a la prevención de la contaminación interviniendo en la fuente y asegurando una gestión y un uso prudentes de los recursos naturales.

La Directiva DEI refunde siete actos legislativos anteriores sobre emisiones industriales, establece normas para prevenir y controlar la contaminación en la atmósfera, el agua y el suelo, y para evitar la generación de residuos procedentes de grandes instalaciones industriales.

Establece que todas las instalaciones incluidas en la Directiva deben prevenir y reducir la contaminación aplicando las mejores técnicas disponibles (MTD), un uso eficiente de la energía, la prevención y la gestión de residuos, y medidas para evitar accidentes y limitar sus consecuencias. Dichas instalaciones solo podrán funcionar si disponen de un permiso y deberán cumplir las condiciones establecidas en este.

Especifica que las instalaciones de incineración y co-incineración de residuos se diseñaran de modo que la temperatura de los gases de combustión alcance, después de la última inyección de aire, como mínimo los 850°C, durante al menos durante 2s. En el caso de residuos peligrosos que contengan más del 1% de compuestos organohalogenados, expresados en cloro, la temperatura ha de elevarse por encima de los 1100°C.

En el anexo VI, limita las emisiones medias diarias para las instalaciones de incineración de residuos, a 10 mg/Nm³ de partículas totales, a 10 mg/Nm³ de COT, a 10 mg/Nm³ de HCl, a 1mg/Nm³ de HF, a 50 mg/Nm³ de SO₂, a 200 mgN/m³ de NO₂ (tanto NO como NO₂, expresado como NO₂) o a 400 mgN/m³ NO₂ según el tipo de instalación.

También establece valores medios, a 0,05 mg/Nm³ de Cd y Tl y sus compuestos, a 0,05 mg/Nm³ de Hg, a 0,5 mg/Nm³ en total de Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V y sus compuestos, y a 0,1 ng TEQ/Nm³ de dioxinas y furanos.

Los valores de CO pueden variar entre 50 mg/Nm³ y 150 mg/Nm³ según se calculen como valor medio diario, valor medio semihorario (cada 30 minutos) o valor medio cada 10 minutos.

Asimismo, en el anexo VI, especifica los valores límite de emisión a la atmósfera para la coincineración de residuos según el tipo de instalación.

Por último establece valores límite de emisión para los vertidos de aguas residuales procedentes de la depuración de gases residuales, de sólidos en suspensión, metales pesados y dioxinas y furanos.

- **Normativa Española**

Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación¹².

Ley 5/2013, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación y la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados¹³.

Con estos dos instrumentos normativos, Real Decreto y Ley, el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente concluye una transposición rigurosa de la Directiva Europea sobre emisiones industriales que aumenta la exigencia desde el punto de vista medioambiental. Además se supedita la puesta en marcha de las nuevas instalaciones industriales a la obtención de un permiso escrito, la Autorización Ambiental Integrada (AAI).

- **Normativa Catalana**

Decret 323/1994, de 4 de noviembre por el cual se regulan las instalaciones de incineración de residuos y los límites de sus emisiones a la atmosfera¹⁴. Establece para las incineradoras de residuos especiales valores medios diarios máximos en las emisiones gaseosas de 10 mg/m³ de partículas totales, de 10 mg/m³ de COT, de 10 mg/m³ de HCl, de 1mg/m³ HF, de 50 mg/m³ SO₂, de 300 ppm de NO_x (expresados como NO₂), de 50 mg/ m³ de CO, y de 0,05 o 0,1 mg/m³ Cd+Tl, de 0,05 o 0,1 mg/m³ de Hg y de 0,5 o 0,1 mg/m³ de Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V+Sn según

se trate de una incineradora nueva o una instalación ya existente. En el caso de las dioxinas y furanos recomienda un límite máximo de referencia de 0,1 ng TEQ/ m³.

Asimismo establece límites de emisión para incineradoras de residuos municipales y asimilables en función de su capacidad de incineración.

Decret 80/2002, de 19 de febrero, regulador de las condiciones para la incineración de residuos¹⁵. Establece los requerimientos aplicables a la gestión de las cenizas resultantes del proceso de incineración y que los valores límites de emisión de metales pesados para las instalaciones de incineración de residuos incluidas en el ámbito de aplicación de este Decreto son los fijados para las nuevas incineradoras de residuos especiales en el Decret 323/1994. Asimismo fija el límite de emisión de dioxinas y furanos en 0,1 ng TEQ/Nm³.

3. Halógenos y compuestos organohalogenados

El flúor y el cloro son gases, el bromo es un líquido volátil y el yodo es un sólido que sublima. Las propiedades atómicas del flúor, cloro, bromo y yodo, se resumen en la *tabla 3.1*.

Tabla 3.1. Selección de propiedades atómicas de los halógenos¹⁶

Propiedad	F	Cl	Br	I
Radio covalente/pm	72	99	114	133
Radio iónico/pm	117	167	182	206
Primera energía de ionización/ (kJ·mol ⁻¹)	1680	1250	1140	1008
Electronegatividad de Pauling	4,0	3,0	2,8	2,5
Afinidad electrónica /(kJ·mol ⁻¹)	334	355	325	295

Entre los valores a destacar se encuentran los elevados valores para sus primeras energías de ionización, sus electronegatividades y sus afinidades electrónicas. La diferencia más evidente en el grupo es el hecho de que el flúor tenga una afinidad electrónica menor que la del cloro. Aunque intuitivamente se puede pensar que esto se halla en contradicción con la electronegatividad del flúor, es sólo una consecuencia de la gran repulsión que existe entre los electrones que están en el átomo de F, mucho más pequeño y compacto que el del Cl. A esta repulsión electrón-electrón también se atribuye la debilidad del enlace F-F en el F₂.

Debido a la alta reactividad de los halógenos, ninguno de ellos existe en la naturaleza en forma elemental. Todos los halógenos existen como moléculas diatómicas.

Los halógenos son el grupo de elementos de la tabla periódica con el carácter oxidante más fuerte, los potenciales estándar de reducción (*tabla 3.2*) indican que el F_2 es un oxidante mucho más fuerte que el Cl_2 , en tanto que la disminución del poder oxidante es menos pronunciada al pasar del Br_2 al I_2 . Aunque la semirreacción de reducción de los halógenos está favorecida por una afinidad electrónica alta (lo cual sugiere que el flúor debería tener un potencial de reducción menor que el cloro) el proceso está favorecido por la pequeña entalpia de enlace del F_2 y la hidratación altamente exotérmica del pequeño ion F^- . El resultado neto de estos tres factores competitivos del tamaño es que el flúor es el elemento más oxidante del grupo.

Tabla 3.2. Potenciales estándar de reducción E° ($\frac{1}{2} X_2/X$) / V¹⁷

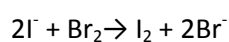
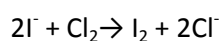
SEMIREACCIÓN DE REDUCCIÓN	E°
$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,866 V
$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,358 V
$Br_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,078 V
$I_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,5355 V

El F_2 debido al alto valor del potencial E° ($F_2/2F^-$) reacciona con el agua a todos los valores de pH, además puede formar altos grados de oxidación en los elementos con los que reacciona.

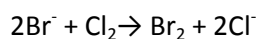
Los halógenos más pesados, aunque mucho menos reactivos que el flúor, están comprendidos entre los elementos más reactivos. Su reactividad disminuye con la secuencia $Cl_2 > Br_2 > I_2$.

En general, reacciones de X_2 con compuestos que contienen enlaces M-M, M-H o M-C (M= metal o no metal) dan como resultado la formación de enlaces M-X, las reacciones con óxidos metálicos algunas veces requiere la presencia de C y el uso de temperaturas elevadas.

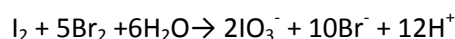
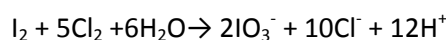
Debido al poder menos oxidante del yodo (potencial redox estándar mucho menos positivo que el sistema Br_2/Br^- y el Cl_2/Cl^-) las soluciones que contengan yoduro, en presencia de Cl_2 o Br_2 , formaran yodo.



Asimismo las soluciones que contengan bromuro en presencia de cloro formaran bromo.



En exceso de cloro o de bromo, el yodo se oxida a yodato:



Los halógenos forman compuestos entre ellos mismos. Por ejemplo se conocen compuestos de flúor con cloro, bromo y yodo (ClF_3 , ClF , BrF , BrF_3 , IF , IF_5 , IF_7), compuestos de cloro con bromo o yodo (BrCl , ICl , I_2Cl_6) y bromo combinado con yodo formando IBr .

Las propiedades del HF contrastan en gran medida con las de los otros halogenuros de hidrógeno (*tabla 3.3*). El HF es un líquido volátil, mientras que los HX más pesados son gases a temperatura ambiente. La volatilidad del HF es baja para una molécula tan ligera. Como sucede con el agua esta propiedad se atribuye a los fuertes enlaces por puente de hidrógeno que existen en el HF líquido.

*Tabla 3.3. Propiedades físicas de los halogenuros de hidrógeno*¹⁶

Propiedad	HF	HCl	HBr	HI
Punto de fusión/°C	-83,5	-114,2	-88,6	-51,0
Punto ebullición/°C	19,5	-85,1	-67,1	-35,1
$\Delta H_f^\circ(298^\circ)/\text{kJ mol}^{-1}$	-271,12	-92,31	-36,40	26,48
$\Delta G_f^\circ(298^\circ)/\text{kJ mol}^{-1}$	-273,22	-95,30	-53,45	1,72
$\Delta H_{\text{disociación}}(\text{H-X})/\text{kJ mol}^{-1}$	573,98	431,62	362,50	294,58

El calor de formación ΔH_f° de HX gas disminuye rápidamente con el aumento del peso molecular y para el HI es endotérmico. El pequeño valor de ΔG_f° para el HI, indica que en condiciones de equilibrio se encuentra sustancialmente disociado a temperatura y presión ambiente. Sin embargo, la disociación es lenta en ausencia de un catalizador. Las energías de disociación de los enlaces HX siguen una tendencia similar desde el gran valor para el HF (574 kJ mol^{-1}) hasta poco más de la mitad para HI (295 kJ mol^{-1}).

El HF es un ácido mucho más débil ($\text{pK}_a = 2,95$) que los otros halogenuros de hidrógeno, debido a la gran fuerza del enlace H-F.

Tal vez las mayores diferencias químicas entre los halógenos se encuentran en sus compuestos binarios con el oxígeno. Este hecho, es debido en parte, a que el oxígeno es menos electronegativo que el flúor y más electronegativo que el cloro, el bromo, y el yodo.

Los únicos óxidos que se conocen de flúor son el OF_2 y el O_2F_2 . Por el contrario para el cloro se conocen óxidos en los que el Cl tiene números de oxidación de +1, +3, +4, +6, y +7.

El flúor debido a su alto potencial de reducción sólo puede formar el ácido hipofluoroso (HOF), el resto de halógenos puede formar numerosos oxoácidos.

Una de las reacciones redox más característica de los halógenos es la desproporción, que resulta termodinámicamente favorable para las soluciones básicas de Cl_2 , Br_2 y I_2 . Los equilibrios en solución básica son:



La desproporción es mucho menos favorable en medio ácido, lo cual era de esperar debido a que el H^+ es un producto de la reacción:



Los compuestos orgánicos halogenados son compuestos orgánicos en que se ha sustituido uno o más átomos de hidrógeno por átomos de flúor, cloro, bromo o yodo. Existen compuestos organohalogenados de origen natural, pero la mayoría son sintéticos.

Los hidrocarburos clorados son los más abundantes, se utilizan en plásticos (cloruro de polivinilo), en pesticidas (DDT, Kepone, Mirex, etc), en disolventes (percloroetileno), en aislantes (bifenilos policlorados), entre otros.

La mayoría de compuestos orgánicos halogenados no son biodegradables. Precisamente esta resistencia es una parte de la utilidad de estos compuestos.

Un grupo de compuestos organohalogenados especialmente problemáticos son los que forman parte de la lista denominada *dirty dozen*. Esta familia de compuestos engloba además de los pesticidas organoclorados, otros compuestos como los PCBs, hexaclorobenceno (HBC) PCDDs y PCDFs.

4. Azufre y compuestos organosulfurados

El azufre es un sólido en condiciones normales y se presenta en más alótropos naturales que cualquier otro elemento. Su forma física más estable es la molécula S₈.

Las propiedades atómicas del azufre, se resumen en la *tabla 4.1*.

Tabla 4.1. Selección de propiedades atómicas del azufre¹⁶

Propiedad	S
Radio covalente/pm	104
Radio iónico/pm	184
Primera energía de ionización/(kJ·mol ⁻¹)	1000
Punto de fusión/°C	113(α)
Punto de ebullición/°C	445
Electronegatividad de Pauling	2,5
Afinidad electrónica*/(kJ·mol ⁻¹)	200
	-532

*El primer valor es para S(g) + e⁻(g) → S⁻(g) y el segundo para S⁻(g) + e⁻(g) → S²⁻(g)

El azufre forma compuestos estables con números de oxidación entre -2 y +6. Es reactivo e interactúa directamente con muchos elementos a temperatura ambiente o más elevada. Arde con F₂ para formar SF₆, reacciona con Cl₂, para formar S₂Cl₂ y se disuelve en Br₂ para dar S₂Br₂, pero no reacciona con el I₂ líquido.

Las moléculas de los dos óxidos de azufre, SO₂ (p.e.-10 °C) y SO₃ (p.e. 44,8 °C) son ácidos de Lewis, si bien el SO₃ es un ácido mucho más fuerte.

El azufre forma muchos oxoácidos, los cuales existen en solución acuosa o como sales sólidas de los oxoaniones. Los oxoaniones de azufre incluyen el ion sulfito SO₃²⁻, que es reductor, el ion sulfato SO₄²⁻, que tiende a no ser reactivo, y el fuertemente oxidante ion peroxodisulfato S₂O₈²⁻. Los números de oxidación comunes del azufre son -2, 0, +2, +4, +6, pero también hay muchas especies S-S enlazadas a las que se asigna números de oxidación promedio impares y fraccionarios¹⁶.

El ácido sulfúrico es un ácido fuerte y constituye un disolvente útil no acuoso debido a su alta autoprotólisis, se disuelve en agua en una reacción altamente exotérmica.

El azufre también forma sales del ácido sulfuroso, disulfuroso, tiosulfúrico, peroxodisulfúricos, ditionoso y ditiónico y ácidos politiónicos. Asimismo también forma compuestos con muchos metales, forma sulfuros, disulfuros y sulfuros complejos.

Existen un gran número de compuestos organosulfurados, el azufre junto con el hidrógeno, carbono, oxígeno, nitrógeno y halógenos, es uno de los principales elementos de los compuestos orgánicos. El átomo de azufre en estos compuestos puede estar en cualquiera de sus característicos estados de oxidación (-2, +4, +6)¹⁸.

Los compuestos organosulfurados incluyen importantes compuestos naturales como aminoácidos, coenzimas, vitaminas y antibióticos (penicilinas). También incluyen compuestos sintéticos como sulfanilamida, insecticidas, fungicidas, estimulantes del crecimiento, y diversas clases de colorantes. La vulcanización del caucho por azufre se basa en la formación de compuestos orgánicos del azufre. Compuestos orgánicos de azufre se utilizan como estabilizadores de materiales poliméricos (mercaptobenzotiazol), y disolventes (dimetilsulfóxido). Las sales de ácidos sulfónicos orgánicos se utilizan como agentes tensioactivos (detergentes)¹⁸.

5. Métodos de análisis de halógenos y azufre en residuos orgánicos

Existen muchos y diversos métodos para analizar halógenos y azufre en matrices complejas. Desafortunadamente no existe un método perfecto que sea exacto, sensible, barato, rápido, simple y libre de interferencias.

Los análisis de cuantificación de halógenos y azufre en residuos orgánicos son complejos debido a que los analitos de interés pueden formar parte de moléculas orgánicas y su contenido suele ser bajo respecto a los macrocomponentes de la muestra.

Dado que el interés es conocer el contenido en halógenos y azufre total y no el contenido de los compuestos de los que forman parte, para analizarlos se proponen técnicas de fusión alcalina, extracción en horno o microondas, digestión o descomposición oxidativa que permiten la conversión de los átomos de halógenos y azufre en especies iónicas, y a la vez eliminan la mayoría de las interferencias.

Una vez se obtiene una solución acuosa de los aniones de interés, el paso siguiente es analizar, los aniones formados. Los métodos más utilizados en la práctica se basan en técnicas espectrofotométricas de absorción molecular y cromatográficas. Mientras la principal ventaja

de los métodos espectrofotométricos de absorción molecular es el bajo coste del equipo necesario, sin embargo podría decirse que la cromatografía es una de las técnicas más ampliamente utilizada en un laboratorio analítico.

No obstante si es necesario alcanzar límites de detección muy bajos es necesario utilizar técnicas más sofisticadas como el ICP-MS o IC-ICP-MS.

A continuación se describen las técnicas más relevantes de preparación de muestra y de determinación de los iones formados en la determinación de halógenos y azufre en muestras orgánicas.

5.1. Técnicas de preparación de la muestra

En la actualidad, con la excepción de técnicas analíticas que permiten un análisis directo de los sólidos, la mayoría de las técnicas disponibles requieren muestras preparadas en soluciones.

El objetivo de la etapa de preparación de la muestra, para la posterior determinación de halógenos y azufre, es obtener una solución con los analitos de interés, libre de interferencias, para la posterior determinación por una técnica analítica como espectrofotometría de UV-Vis, Potenciometría, IC, ICP-OES e ICP-MS.

A continuación se describen las técnicas propuestas en la bibliografía consultada para la preparación de matrices complejas como combustibles, muestras biológicas, RSU, alimentos, carbón, polímeros, APIs y grafito.

Algunos autores utilizan la **fusión alcalina** en muestras orgánicas para la posterior determinación de flúor ¹⁹. El método es apropiado para liberar el flúor de los compuestos insolubles y de los complejos, no obstante utiliza bases y ácidos fuertes que dificultan la aplicación posterior de las técnicas analíticas como IC, ICP-OES y ICP-MS. Ponikvar ¹⁹ utiliza esta técnica para la descomposición de muestras de alimentos y determinación de los fluoruros por potenciometría de electrodo selectivo. Para evitar la interferencia de la matriz utiliza la técnica de las adiciones múltiples.

En los últimos años los procedimientos de **extracción o digestión en recipientes cerrados** han experimentado una mejora significativa debida principalmente al desarrollo de la digestión asistida por microondas en recipientes presurizados. Estos sistemas permiten una mayor eficacia de la descomposición y disminuyen el riesgo de pérdida de analitos y de contaminación ya que utilizan recipientes cerrados. La **digestión asistida por microondas** es

ampliamente utilizada en la descomposición de muestras en medio ácido para la posterior determinación de metales por ICP-OES e ICP-MS. Para ello, en general se utilizan ácidos concentrados, que interfieren en algunas técnicas analíticas como IC. A pesar del uso generalizado de los procedimientos que combinan la digestión asistida por microondas y los técnicas de espectrometría para el análisis de metales, su aplicación para la determinación de elementos no metálicos no es común, especialmente para matrices difíciles de digerir²⁰.

No obstante, en algunos casos se utilizan estos procedimientos para la determinación de halógenos, especialmente el yodo en matrices biológicas, en leche o en vegetales. Los procedimientos se basan en una extracción con soluciones alcalinas, por ej. NH_3 ^{21, 22}, TMAH^{23, 24, 25, 26} y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. La extracción habitualmente se realiza en un recipiente cerrado, a temperatura suave en horno (por ej. 90°C)^{23, 24}, o en microondas^{21, 22, 25, 26}, con lo que se consigue reducir el tiempo de extracción. Sin embargo este procedimiento presenta algunas desventajas. No siempre se consigue la extracción completa de los halógenos, las soluciones presentan un elevado contenido en carbono y los analitos pueden encontrarse en forma de distintas especies.

Los métodos más utilizados para la descomposición de la muestra en matrices complejas son la pirohidrólisis y la combustión. Estos métodos permiten una alta eficacia de descomposición y buenas recuperaciones de los halógenos y azufre, si se utilizan las soluciones de absorción adecuadas. Por otra parte, las soluciones obtenidas son compatibles con las técnicas habitualmente utilizadas para la determinación de haluros y sulfatos, como por ejemplo potenciometría con electrodo selectivo, IC, ICP-OES, e ICP-MS.

La **pirólisis** corresponde a la descomposición de un compuesto químico por la acción del calor y la **pirohidrólisis** la descomposición de un compuesto químico por la acción del calor en presencia de vapor de agua.

Algunos autores proponen estas técnicas para la descomposición de muestras como el cemento²⁷, el grafito flexible²⁸ y la arcilla²⁹ para el posterior análisis de halógenos.

El procedimiento de pirólisis²⁷ consiste en mezclar la muestra con un acelerador (por ej. WO_3), transferir la muestra a una navicilla de platino o cuarzo e insertarla en un horno eléctrico a temperaturas superiores a 1000°C dentro de un tubo de cuarzo, cerrar el tubo y pasar una corriente de gas (aire), el tiempo de calentamiento varía según el tipo de muestra. El tubo de cuarzo se encuentra conectado con una solución de absorción donde se recogen los productos de la reacción.

Noguchi²⁷ describe el método de descomposición por pirólisis e IC, para el análisis de flúor, cloro y bromo en cemento.

El procedimiento de pirohidrólisis^{28, 29} es similar a la pirólisis pero añadiendo vapor de agua por un tubo de cuarzo, colocado dentro del horno, donde se encuentra la muestra con el acelerador de combustión. El tubo de cuarzo está unido a un serpentín y a un recipiente con la solución de absorción donde se recoge los productos de la reacción. Las soluciones de absorción, más utilizadas, para la determinación de halógenos y azufre contienen H₂O₂, NH₄OH, (NH₄)₂CO₃ y NaOH.

Nunes²⁸ aplica el método de la pirohidrólisis para digerir tubos flexibles de grafito y determinar cloro y azufre por ICP-OES. Peng²⁹ descompone muestras de arcilla por pirohidrólisis para determinar flúor, cloro, bromo y yodo por IC.

Las ventajas de la pirohidrólisis y la pirólisis es que requieren un equipo simple, utilizan una cantidad de muestra alta (más de 0,5g) y el volumen y el contenido de la solución de absorción es compatible con la determinación posterior por IC, ESI, ICP-OES e ICP-MS.

La desventaja es que las muestras sólo se pueden preparar de una en una.

La **combustión por el método del frasco de Schöniger**, se trata de una técnica sugerida por Hempel a finales del siglo XIX para la determinación de azufre. Después de diversas modificaciones, Schöniger³⁰ adaptó el método para trabajar a escala micro y Bennewitz estudio la reproducibilidad del método a escala semi-micro.

El equipo consiste en un matraz de combustión con un tapón esmerilado donde se encuentra un soporte de hilo de platino que permite sostener la muestra y los filamentos de contacto necesarios para el encendido eléctrico (*figura 5.1*).

La muestra (5-100 mg) se coloca en un papel sin cenizas y se introduce dentro del soporte de platino. El papel tiene una tira de encendido que contacta con la espiral de encendido. Se llena el matraz con una solución absorbente apropiada y se desplaza el aire introduciendo un flujo de oxígeno. Se tapa el matraz con el tapón esmerilado, se invierte y se introduce dentro de una cámara de seguridad. Se cierra la puerta y se inicia la combustión de la muestra. Después de la combustión, el matraz se agita para asegurar la completa absorción, se lava y se recoge la solución de absorción y las aguas de lavado en un matraz aforado.

El método de frasco de Schöniger es una buena técnica para flúor, cloro, bromo, yodo, azufre y fósforo, se utiliza a niveles de tanto por ciento en una amplia gama de muestras, y proporciona resultados muy precisos. Es una técnica fácil de instalar y económica. El inconveniente es la poca cantidad de muestra que se puede combustionar.



Figura 5.1. Equipo para la combustión en frasco de oxígeno Mikro-k de Elementar inc³¹.

La **bomba de oxígeno** representa una evolución del frasco de Schöniger, la muestra se combustiona en un recipiente cerrado, lleno de oxígeno a presión, y los gases liberados habitualmente se absorben en una solución alcalina.

La combustión en bomba de oxígeno ha sido aplicada para la descomposición de numerosas matrices orgánicas como residuos de fragmentación de automóviles, muestras biológicas, mantequilla, polímeros, aceite, carbón, combustibles, petróleo, sedimentos, y residuos³².

Algunos métodos oficiales utilizan la bomba de oxígeno para la posterior determinación de halógenos y azufre, el método EPA SW-846 5050³³, utiliza una bomba de oxígeno y una valoración o cromatografía iónica para la determinación de cloro en residuos sólidos, aceites, combustibles y materiales relacionados, con un contenido superior a $500 \mu\text{g g}^{-1}$. La norma EN 14582:2007³⁴ describe un método para la determinación de halógenos y azufre en residuos con un contenido superior a $250 \mu\text{g g}^{-1}$. Asimismo varias normas ASTM describen métodos que utilizan la bomba de oxígeno para determinar halógenos y azufre en carbón y caucho.

La bomba de oxígeno permite la descomposición de la mayoría de muestras orgánicas complejas, ya que la temperatura que se alcanza en el interior de la bomba es superior a 1200°C y resiste presiones entre 200 y 300 bar.

La bomba de oxígeno consiste en un recipiente metálico (celda de descomposición) fabricado con aleaciones resistentes a condiciones química y físicas extremas.

Dentro de la celda de descomposición se introduce la solución de absorción de los gases de combustión. Se pesa la muestra (<1 g) en crisol de cuarzo y se coloca en un porta crisoles, suspendida de la tapa, entre dos electrodos unidos por un hilo de platino. Se ata un hilo de algodón alrededor del hilo de platino y se colocan los dos extremos del hilo de algodón en contacto con la muestra.

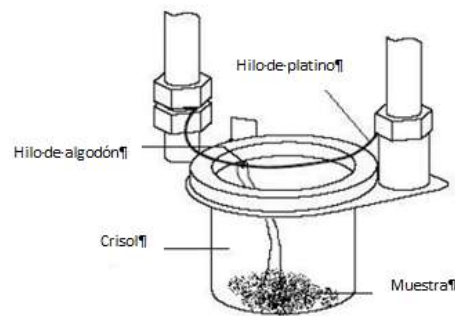


Figura 5.2. Detalle del contacto entre el hilo de platino y la muestra a través de un hilo de algodón



Figura 5.3. Celda de descomposición del sistema AOD 1 IKA³⁵ⁱ

La celda de descomposición se cierra, se llena de oxígeno a 30 bar. La ignición se realiza mediante una corriente eléctrica que calienta el hilo de platino e inicia la combustión. En las *figuras 5.2, 5.3, y 5.4*, se muestra una celda de descomposición y un sistema de descomposición completo.



Figura 5.4. Sistema de descomposición AOD 1 IKA³⁵

Una vez terminada la combustión los gases de combustión se eliminan a través de una estación de lavado de gases que contiene la misma solución de absorción (*figura 5.5*). Se abre la celda de descomposición, se lava las paredes de la celda y se recogen las dos soluciones de absorción junto a las aguas de lavado en un matraz aforado.



Figura 5.5. Estación de borboteo IKA C-5030

Algunas veces la bomba se sumerge en un baño de agua o de hielo para acelerar la etapa de enfriamiento. Si la muestra es volátil, se pesa y se quema dentro de una cápsula de acetobutirato, y si tiene bajo poder calorífico, se añade un ayudante de combustión como almidón, etanol, hidrocarburos, aceite o parafina.

Alternativamente la combustión dentro de la celda de combustión se puede realizar en una **bomba calorimétrica o calorímetro**.

Recientemente (desde 2012), algunos autores han utilizado la bomba calorimétrica para el análisis de muestras difíciles de descomponer por otras técnicas como placas de circuito impreso, material de aislamiento, componentes del ordenador, revestimiento del alambre entre otros³⁶, para la posterior determinación de halógenos y azufre.

En esta Tesis Doctoral se ha utilizado un calorímetro IKA, modelo C-5000 (*figura 5.6*), con dos celdas de descomposición C5011 y C 5012 y una estación de lavado de gases C-5030.

El calorímetro, además de determinar el poder calorífico de la muestra, permite realizar la combustión de la muestra de forma automática y controlar y monitorizar todas las fases del proceso.



*Figura 5.6. Calorímetro C-5000*³⁵

En 2006 y 2007, Miyake en colaboración con Dia Instruments Co., Ltdn, diseñaron y optimizaron un equipo que acopla la combustión en presencia de oxígeno con la cromatografía iónica, **cromatografía iónica con combustión (CIC)**^{37,38}. El equipo permite la combustión y el análisis de halógenos y azufre en muestras complejas como derivados del petróleo, productos químicos viscosos o no viscosos y muestras sólidas. La muestra se introduce en la cámara de combustión y el equipo de forma automática realiza la combustión, absorbe los analitos en la solución de absorción e inyecta la solución en el cromatógrafo.

Recientemente se ha propuesto una nueva técnica, la **combustión inducida por microondas (MIC)**, que incorpora las ventajas de las combustiones clásicas con las de la digestión asistida por microondas.

Esta técnica consigue la combustión de muestras orgánicas en recipientes de cuarzo cerrados y presurizados con oxígeno, la ignición se realiza mediante radiación de microondas. La muestra generalmente preparada en forma de pastillas, se coloca en una pequeña pieza de papel de filtro sin cenizas en un soporte (*figura 5.7*), dentro de un cubilete de cuarzo que contiene la solución de absorción adecuada.

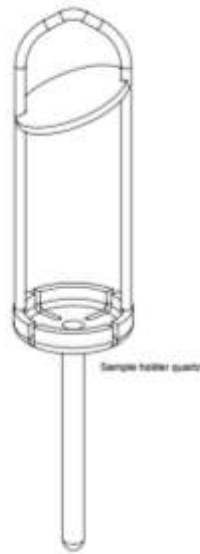


Figura 5.7. Soporte de cuarzo para el Microondas Multiwave 3000 de Anton Paar³⁹

Para la determinación de halógenos y azufre la solución de absorción suele ser una solución alcalina débil como $1 \text{ mM NaHCO}_3 + 8 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$. El papel de filtro se impregna con unos $50 \mu\text{L}$ de $\text{NH}_4\text{NO}_3 6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, como iniciador de combustión. Se colocan los cubiletes en el rotor, se cierra el sistema y se presuriza con oxígeno a una presión comprendida entre 15 y 25 atm. Se enciende el papel de filtro mediante la radiación de microondas y se inicia la combustión de las muestras. Después de la combustión, si es necesario, se puede añadir una etapa de reflujo para asegurar la recuperación del analito. Las temperaturas alcanzadas varían de 1200 a 1570 °C según las distintas muestras y las presiones (con 500 mg de muestra) son inferiores a 60 bar³², siendo la presión máxima de seguridad de 120 bar. El equipo Microondas Multiwave 3000 de Anton Paar permite la combustión simultánea de 8 muestras en menos de 30 min.

La técnica de MIC se puede aplicar a varios tipos de muestras, muestras biológicas, alimentos, madera, papel, cartón, resinas, polímeros (por ej. PS, PP, PE), compuestos orgánicos, carbón. No obstante su uso no está muy extendido aún debido a que es una técnica reciente.

5.2. Métodos de análisis de los iones formados en la combustión

Las técnicas más empleadas para la determinación de aniones en soluciones acuosas son la espectrofotometría UV-Vis, potenciometría con electrodo selectivo, cromatografía de par iónico en fase reversa, cromatografía de intercambio iónico y más recientemente ICP-OES, ICP-MS o IC-ICP-MS.

La técnica de **espectrofotometría de UV-Vis** ha sido muy utilizada, especialmente para la determinación del yodo, del flúor y del bromo. No obstante, en la mayoría de los casos se requiere una etapa laboriosa de derivatización del analito. Existen sistemas de análisis de FIA que permiten automatizar el proceso pero no permiten la determinación simultánea de varios analitos.

La **potenciometría** con electrodos selectivos se utiliza principalmente para la determinación de fluoruros. Es una técnica que utiliza un equipo sencillo y permite la determinación de fluoruros en soluciones acuosas de diversos tipos de muestras.

La **cromatografía iónica** permite la determinación simultánea de aniones como F^- , ClO_2^- , BrO_3^- , Cl^- , NO_2^- , ClO_3^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} y permite obtener unos LD y LQ adecuados para la mayoría de las aplicaciones. Existen dos tipos de cromatografía iónica que permiten separar diferentes aniones inorgánicos. La **cromatografía de interacción iónica en fase inversa** y la **cromatografía de intercambio iónico**.

Desde principios de los años ochenta la **espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)** se ha desarrollado hasta convertirse en una de las técnicas más importantes de análisis elemental debido a sus bajos límites de detección para la mayoría de los elementos, su alto grado de selectividad y su razonable buena precisión y exactitud. Sin embargo, la determinación de algunos halógenos y del azufre presenta dificultades. En concreto, el flúor no se puede determinar por ICP-MS ya que la energía del argón (-15,8eV), gas que forma el plasma, no es suficiente para ionizar el flúor que presenta una energía de ionización de -17,4eV. En general, los halógenos y el azufre presentan una primera energía de ionización alta, haciendo que se encuentren parcialmente ionizados en el plasma. Además, especialmente el cloro, presenta interferencias debido a la presencia de algunas moléculas con la misma relación masa/carga. A pesar de ello, la técnica ICP-MS puede considerarse una de las mejores opciones para el cloro, el bromo, el azufre y especialmente para el yodo.

A continuación se describen las técnicas que se han utilizado en este trabajo para la determinación de aniones en las soluciones obtenidas después de la combustión de los residuos incinerables.

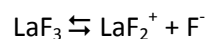
5.2.1. Potenciometría con electrodo selectivo

Los métodos potenciométricos de análisis se basan en las medidas del potencial de celdas electroquímicas en ausencia de corrientes apreciables.

El equipo requerido para las determinaciones es sencillo y económico, y precisa de un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo para la medida del potencial. La determinación de un ion mediante medida potenciométrica directa con electrodo selectivo consiste en comparar el potencial desarrollado por el electrodo indicador en la disolución problema con el potencial obtenido cuando se sumerge en una o más disoluciones patrón del analito.

Para la determinación de fluoruros se utiliza un electrodo de membrana cristalina de fluoruro de lantano (LaF_3). Este compuesto es un conductor natural pero su conductividad puede exaltarse dopado con fluoruro de europio (EuF_2).

El mecanismo de desarrollo de un potencial sensible al fluoruro a través de la membrana se basa en que la ionización crea una carga en la superficie de la membrana en las dos interfases, como se muestra en la ecuación:



La magnitud de la carga depende de la concentración de ion fluoruro. Así el lado de la membrana que encuentra una concentración de ion fluoruro más baja se hace positivo con respecto a la otra superficie; es esta diferencia de carga la que proporciona una medida de la diferencia de concentración de ion fluoruro en las dos disoluciones. El potencial de una celda que contiene un electrodo de fluoruro de lantano viene dado por la ecuación

$$E_{\text{ind}} = L - 0,0592 \log a_{\text{F}^-}$$

donde L es una constante y a_{F^-} la actividad del ión fluoruro en la disolución.

El único ion que interfiere directamente en las medidas de fluoruro es el ion hidróxido; esta interferencia empieza a ser importante a pH superiores a 8. A pH inferiores a 5, los iones hidrógeno también interfieren en las determinaciones de fluoruro total; en este caso, se forma fluoruro de hidrógeno no disociado frente al cual el electrodo no responde⁴⁰.

Las muestras y los patrones se diluyen en una proporción 1:1 con una disolución que contiene cloruro sódico, citrato sódico y un tampón de acetato. Esta disolución se comercializa con el nombre de *Total Ionic Strength Adjustment Buffer (TISAB)* y cumple tres funciones simultáneas:

- ajustar la fuerza iónica de la solución de las muestras y patrones

- ajustar el pH en el rango óptimo de 5 a 5,5, con lo que se elimina la interferencia del ion hidróxido
- el citrato reacciona con cualquier flúor complejo de hierro o aluminio liberando el ion fluoruro

5.2.2. Métodos cromatográficos

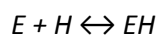
5.2.2.1. Cromatografía de par iónico en fase inversa

La técnica de separación de la cromatografía de par iónico en fase inversa (HPICP), permite la separación de muchos compuestos que están demasiado ionizados para ser separados por técnicas habituales de adsorción o partición, y que son demasiado insolubles en agua para poder ser separados por técnicas convencionales de intercambio iónico. Sin embargo esta técnica resulta tan ventajosa que incluso se usa para compuestos iónicos fuertes solubles en agua. Puesto que engloba gran variedad de parámetros, la formación de pares iónicos puede emplearse para la separación de muestras que contengan componentes iónicos fuertes, débiles y no iónicos, así como para aquellas muestras que contengan tanto ácidos como bases.

Hanex⁴¹, Waters Associates y Knox, entre otros encontraron que añadiendo iones lipofílicos como un ácido alcanosulfónico o compuestos de amonio cuaternario a la fase móvil de un sistema cromatográfico, los iones del analito de carga opuesta podían ser separados en una fase inversa.

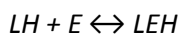
El fenómeno físico-químico y la base del mecanismo de retención aún no se han definido completamente. Esta incertidumbre se refleja con múltiples modelos propuestos para este tipo de método separativo, a continuación se discuten tres hipótesis⁴².

- Horvath⁴³ propone el **modelo de formación de par iónico** donde el ion soluto E interacciona con el ion lipofílico H para formar un complejo EH, que puede enlazarse reversiblemente a la superficie no polar de la fase estacionaria L (de fase reversa con enlaces químicos o de resina de divinilbenceno), dando LEH. El equilibrio establecido se describe a continuación:



- Huber, Hoffmann⁴⁴ y Kissinger proponen el **modelo de intercambio iónico** donde el ion lipofílico H primero es adsorbido en la superficie de la fase estacionaria L, formando LH; de

manera que la resina no polar pasa a ser un intercambiador dinámico de iones. El ion soluto E puede interactuar con LH



- Dado que ni el modelo del par iónico ni el del intercambio iónico explican todos los resultados experimentales, se han sugerido modelos de retención más complejos que intentan considerar todos los equilibrios. El **modelo de interacción iónica**⁴⁵ que propone Bidlingmeyer y más tarde Iskandarini y Pietrzyk⁴⁶ no requiere la formación de pares iónicos en ninguna fase y no está basado en el intercambio iónico clásico. Se basa en la formación de una doble capa eléctricamente cargada sobre la superficie de la fase estacionaria, que se representa esquemáticamente en la *figura 5.8*, para el caso de la separación de aniones de superficie inactiva (aniones inorgánicos).

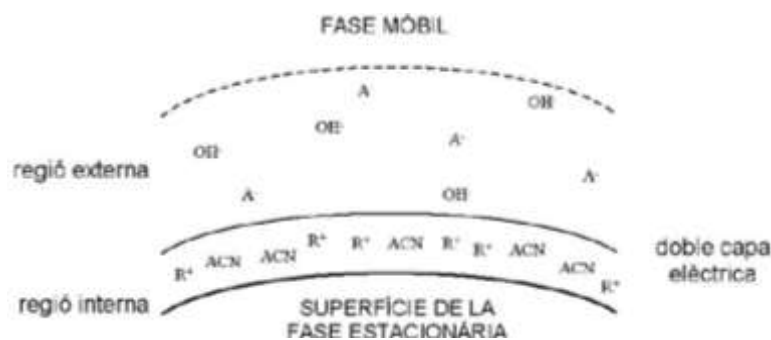


Figura 5.8. Representación esquemática del sistema de equilibrios de la fase estacionaria apolar con los iones lipofílicos de la fase móvil.

Tal y como se observa, los iones lipofílicos R⁺ (por ejemplo cationes tetraalquilamonio) y el acetonitrilo (como modificador orgánico) son adsorbidos en la región interna en la superficie de la fase estacionaria no polar. Como que todos los cationes lipofílicos están igualmente cargados, la superficie sólo puede ser recubierta parcialmente por estos iones debido a las fuerzas de repulsión entre estas cargas. Tanto los correspondientes contraiones (por ej. OH⁻) como los iones del analito A⁻ se encuentran en la región externa difusa.

La retención del anión analito con la presencia de los iones lipofílicos R⁺ es el resultado de un complejo conjunto de equilibrios que tienen lugar entre la doble capa y la superficie de la fase estacionaria.

El modelo de interacción iónica parece ser el que refleja mejor los datos experimentales.

La principal ventaja de la cromatografía de par iónico es la posibilidad de adecuar la composición de la fase móvil al ion a estudiar y de manipular parámetros de la fase móvil para controlar la retención de los iones.

Así, se controlan distintos factores que afectan la retención de las sustancias iónicas de la muestra, algunos de los cuales son:

- El tipo y la concentración del reactivo de interacción iónica y el contraión de este reactivo. La retención de un determinado anión aumenta con el carácter lipofílico del reactivo de interacción iónica y también con el aumento de la concentración del reactivo.
- El tipo y la concentración de modificador orgánico de la fase móvil. Cuando se añade una pequeña concentración de un disolvente orgánico (acetonitrilo o metanol) al eluyente, se produce una disminución en el tiempo de retención de los aniones de la muestra, que se acentúa al aumentar la concentración.
- El tipo y la concentración de aditivos inorgánicos. En el análisis de aniones multivalentes se puede añadir aditivos inorgánicos (carbonato sódico,...) a la fase móvil que competirán con el soluto por los puntos catiónicos del reactivo de interacción iónica adsorbido a la columna, con lo cual se obtienen una disminución del tiempo de retención del soluto.
- El pH del eluyente. La retención de los iones multivalentes aumenta con el grado de disociación que viene determinado por el pH del medio.
- La temperatura de la columna. Se puede reducir la retención aumentando la temperatura.

5.2.2.2. Cromatografía de intercambio iónico

La cromatografía de HPLC se empezó a desarrollar alrededor del año 1970, pero su aplicación a la separación de iones se retrasó debido a la inexistencia de un método de detección adecuado. Era deseable emplear algún tipo de detección conductimétrica como un medio de seguimiento de las especies iónicas eluidas de la columna, sin embargo la conductividad de las especies de interés estaba generalmente enmascarada por las especies iónicas del eluyente, presentes en una concentración muy superior. Esta situación se pudo corregir en el año 1975 cuando, Small y colaboradores, técnicos de Dow Chemical Company⁴⁷, publicaron una técnica de supresión de la conductividad del eluyente que permitía utilizar detectores de conductividad para la determinación de los aniones y cationes eluidos.

Los trabajos de Small están basados en la utilización de dos columnas, en la primera llamada columna de separación, se da el proceso de intercambio iónico y se separan los diferentes

aniones de la muestra; en la segunda, llamada columna supresora, se excluye o se neutraliza los iones del eluyente dejando sólo las especies de interés como la mayoría de especies conductoras.

Este nuevo sistema se llamó cromatografía iónica, capaz de separar y medir cuantitativamente cationes y aniones en bajas concentraciones en muestras bastante complejas.

No obstante actualmente, el término cromatografía iónica tiene un significado más general e incluye tres técnicas: la cromatografía de intercambio iónico, cromatografía de interacción iónica o par iónico y cromatografía de exclusión. A la técnica publicada por Small se la conoce como **cromatografía de intercambio iónico con supresión**.

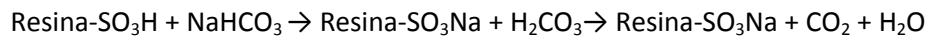
En 1979, Frintz describe un esquema alternativo para la separación y detección de aniones, en el cual la columna separadora se une directamente a la celda de conductividad. Para poder aplicar esta configuración cromatográfica se debe amplificar las pequeñas diferencias de conductividad entre los iones de la muestra y los de la fase móvil. Para ello, se utiliza una columna separadora con resinas de baja capacidad de intercambio iónico con la que es posible la elución de los iones utilizando un eluyente con una fuerza iónica baja. Además los iones del eluyente deben tener una conductancia equivalente baja permitiendo así la detección de los iones de la muestra. Este método se conoce como **cromatografía de intercambio iónico sin supresión**.

El modelo de separación de la cromatografía de intercambio iónico se basa en los procesos de intercambio entre la fase móvil y los grupos de intercambio enlazados al material de soporte. Se utiliza para las separaciones de aniones y cationes, tanto inorgánicos como orgánicos.

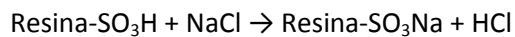
Cromatografía de intercambio iónico con supresión

La cromatografía iónica con supresión utiliza un “sistema supresor” para la detección de los iones a partir de su conductividad eléctrica. Su función es reducir la conductividad del eluyente antes de entrar en la celda de conductividad. En su forma más simple, un sistema supresor para el análisis de aniones, consiste en una columna que contiene una resina de intercambio catiónico fuerte en su forma ácida. Después de la separación de los aniones con un eluyente como el sodio hidrogenocarbonato, el eluyente con los aniones pasan por la columna supresora, donde ocurren las reacciones que se muestran a continuación:

- El hidrogenocarbonato sódico con una conductividad alta se convierte en ácido carbónico débilmente disociado, que a su vez se descompone en dióxido de carbono y agua:



- El anión se convierte en su ácido correspondiente (por ejemplo para el NaCl):



Como resultado de la reacción de supresión en la celda de conductividad entran ácidos minerales fuertemente conductores y ácido carbónico débilmente disociado, dióxido de carbono y agua.

En la *figura 5.9* se muestra un esquema de un ejemplo de supresión de la conductividad del eluyente (en este caso KOH) en cromatografía iónica de aniones.

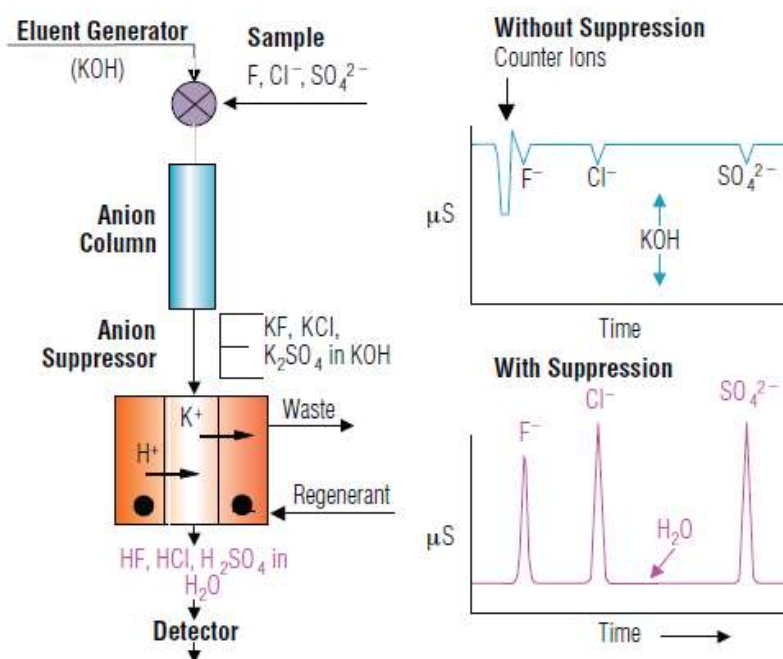


Figura 5.9. Esquema de la supresión de la conductividad del eluyente en cromatografía iónica de aniones⁴⁸

Un inconveniente de las columnas supresoras es la necesidad de regenerarlas periódicamente para convertir la resina otra vez a la forma ácida o básica original. No obstante desde la primera columna supresora utilizada por Small los sistemas de supresión han evolucionado considerablemente.

Actualmente se dispone de sistemas supresores de micromembrana que operan en continuo, con supresión química o con supresión electroquímica. En estos sistemas el eluyente y la disolución supresora fluyen en direcciones opuestas en ambos lados de unas membranas permeables de intercambio iónico. Para el análisis de aniones, las membranas son resinas de intercambio catiónico y para los aniones de intercambio aniónico.

En este trabajo se ha utilizado un sistema supresor de membrana electroquímico, llamado también autoregenerante, self-regenerating supresor (ASRS). Este sistema coloca un electrodo de platino a cada una de las membranas y añade una fuente de alimentación, para producir la electrólisis del agua. Tal como se puede ver en la *figura 5.10*, para el análisis de aniones, y utilizando NaOH como eluyente, los iones H^+ , después de su formación en el ánodo atraviesan la membrana de intercambio catiónico y neutralizan los iones OH^- del NaOH. Los cationes Na^+ son atraídos por el cátodo, atraviesan la membrana de intercambio catiónico y se combinan con los iones OH^- generados en el cátodo, para mantener la electroneutralidad. Los gases hidrógeno y oxígeno formados en el cátodo y en el ánodo, respectivamente, se eliminan junto con los demás productos de deshecho de la reacción.

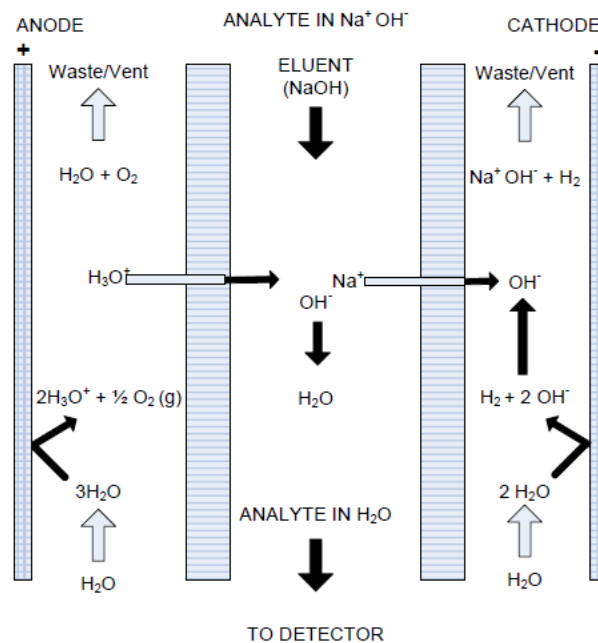


Figura 5.10. Esquema funcionamiento supresora electroquímica⁴⁹

El sistema SRS utilizado trabaja en *Modo de Reciclado*, lo que significa que consume el efluente que sale de la celda de conductividad como fuente de agua desionizada. El efluente cuando sale de la columna supresora, prácticamente es agua desionizada (excepto por unos pocos

iones), entra en la celda de conductividad y después dentro de la supresora como reactivo regenerante.

Cromatografía de intercambio iónico sin supresión

El desarrollo de la cromatografía iónica sin supresión (NSIC) fue posible gracias a tres principales innovaciones:

- uso de resinas de intercambio con una capacidad muy baja
- un eluyente con una concentración iónica baja y por tanto con baja conductividad
- un ion en el eluyente con una conductancia equivalente significativamente inferior a la de los iones del analito

Frintz propone una columna de separación que contiene partículas de intercambio aniónico macroporosas con una capacidad de intercambio muy baja, 0,07, 0,04 o 0,007 mmol·g⁻¹ y como eluyente una solución muy diluida 10⁻⁴ M de una sal de un ácido orgánico aromático que presenta una conductancia equivalente significativamente más baja que la de los iones a separar. La conductancia del eluyente es tan baja que no es necesario el uso de una columna supresora y los iones de la muestra pueden ser detectados con un simple detector de conductividad. En estas condiciones es posible detectar concentraciones de aniones de hasta 1 mg·L⁻¹.

Los parámetros principales que deben ser seleccionados en la cromatografía de intercambio iónico para conseguir una separación satisfactoria de los analitos de interés, con la mayor rapidez posible y sensibilidad adecuada son sin duda la columna, el eluyente y el tipo de detector.

Las **columnas de cromatografía de intercambio iónico** utilizan resinas de intercambio iónico como fase estacionaria. Éstas, según el material de soporte pueden ser de dos tipos, las resinas que tienen base polimérica y las de gel de sílice.

Las columnas con soporte polimérico están constituidas por partículas de polímeros de elevado peso molecular, que suele ser poliestireno modificado con divinilbenceno.

Las columnas con soporte de sílice presentan una mayor resistencia mecánica. Esto hace que no sufran expansiones, ni compresiones originadas por variaciones de presión, ni tampoco se hinchen ni se contraigan con los cambios de pH y fuerza iónica, como pasa con los materiales poliméricos.

Por otro lado, el tamaño de partícula en los materiales con base sílice es más pequeño que en los de base polimérica, lo que representa una ventaja para las primeras, pues presentan mayor eficacia.

No obstante, el margen de pH de uso de las columnas en base sílice es sólo de 2 a 8, mientras que el de las columnas con base polimérica es más amplio y va de 1 a 12.

Aunque la mayoría de columnas para la cromatografía de intercambio iónico con supresión tiene como soporte un material polimérico, se han desarrollado algunas columnas con base sílice por presentar una eficacia cromatográfica mayor.

Las fases estacionarias utilizadas, no sólo difieren en el material de soporte, también pueden clasificarse según el tamaño de poro y la capacidad de intercambio iónico.

Las partículas del material de soporte están funcionalizadas en su superficie con grupos de intercambio iónico. La separación de aniones se consigue con grupos de amonio cuaternario unidos al polímero, mientras que los grupos sulfonato, carboxilo o fosfonato se utilizan como puntos de intercambio para la separación de cationes. La **capacidad de una resina de intercambio iónico** se define como el número de grupos activos y se expresa como miliequivalentes por gramo de resina seca.

En la *figura 5.11* se muestra la estructura de los dos tipos de resinas modificadas químicamente.

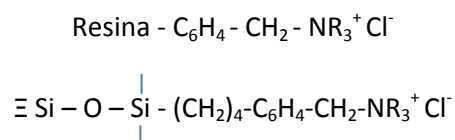


Figura 5.11. Intercambiadores aniónicos basados en resinas poliméricas y en gel de sílice modificadas químicamente, los aniones cloruros son los contraiones

Es conocido que las partículas con intercambiadores de cationes y aniones se atraen debido a las interacciones electrostáticas. Esta propiedad fue utilizada por Small 1975 para sintetizar un nuevo tipo de fases estacionarias, **resinas de intercambio aniónico aglomeradas con látex**, que más tarde fueron desarrolladas por Dionex.

Los intercambiadores aniónicos con base de látex están formados por un sustrato polimérico con la superficie sulfonada con un diámetro de partícula de 5 a 25 μm y unas partículas de polímero poroso aminado de polivinil bencilcloruro o polimetacrilato llamadas látex. Este

último tiene una alta capacidad de intercambio y un diámetro muy pequeño (cerca de 0,1 μm) y es aglomerado a la superficie por interacciones electrostáticas y de Van-der Waals

En la *figura 5.12* se muestra un esquema de la estructura de estas fases estacionarias.

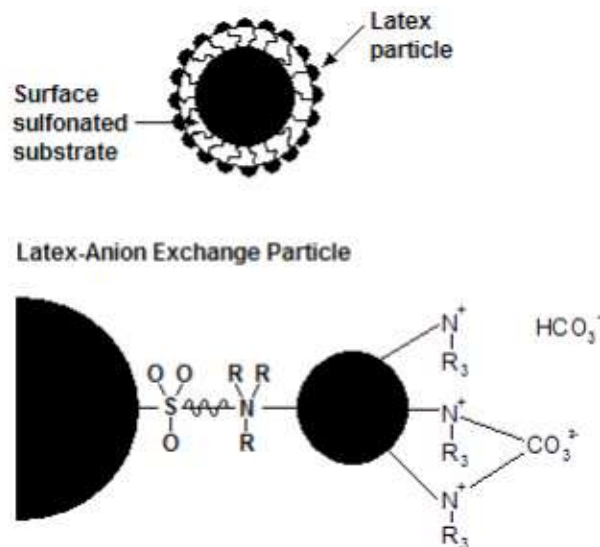


Figura 5.12. Estructura de un sustrato polimérico pelicular aglomerado con látex, funcionalizado con alquilamonio cuaternario⁵⁰

La superficie sulfonada del sustrato previene la difusión de las especies inorgánicas en la parte interna de la fase estacionaria.

Este complejo sistema ofrece varias ventajas comparado con las columnas intercambiadoras con base de sílice o las columnas con resinas directamente funcionalizadas con grupos de intercambio iónico. Estas ventajas incluyen:

- el sustrato interno proporciona estabilidad mecánica y una moderada contrapresión
- el tamaño pequeño de las partículas de látex asegura un proceso rápido de intercambio y por tanto una alta eficacia de la columna separadora
- el hinchado y la contracción son reducidos debido a la funcionalidad de la superficie
- alta densidad de entrelazado del núcleo (>55%) permite el uso con disolventes orgánicos
- la estabilidad hidrolítica también es alta, en el rango de pH de 1 a 12

Variaciones en el tipo de látex, en el tamaño de partícula y en el tipo de grupos funcionales imparten distintas propiedades a este material.

En general, las resinas de intercambio iónico para el análisis de aniones están funcionalizadas con grupos de amonio cuaternario, los cambios en la hidrofobicidad del grupo de amonio cuaternario permiten variar la selectividad de la resina.

Las resinas de intercambio aniónico con grupos funcionales de amonio cuaternario presentan una baja afinidad por los aniones OH^- . El remplazo de algunos grupos metilo por $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ provoca un aumento de la afinidad por los OH^- . Este hecho permite remplazar los eluyentes que contienen hidrogenocarbonato y carbonato por eluyentes con hidróxido.

En concreto, la **selectividad** de la columna es función del grado de entrelazado de la partícula de látex y del tipo de grupos funcionales unidos a la partícula de látex. La **capacidad de intercambio iónico** es función del tamaño de las partículas del sustrato, del tamaño de las partículas de látex y del grado de cobertura del látex sobre la superficie del sustrato.

Mientras que, al aumentar el tamaño y el grado de cobertura del látex sobre la superficie del sustrato, la capacidad de intercambio aumenta, al disminuir la partícula del sustrato la capacidad de intercambio disminuye.

En la *figura 5.13* se muestra la estructura de una partícula de la columna Dionex AS9-SC con una fase estacionaria formada por un nucleó altamente entrelazado (55%) y una cobertura de una resina de intercambio aniónico con base de látex unida a la superficie. La capacidad de intercambio de esta fase estacionaria es de 30-35 μeq por columna (250 x 4mm).

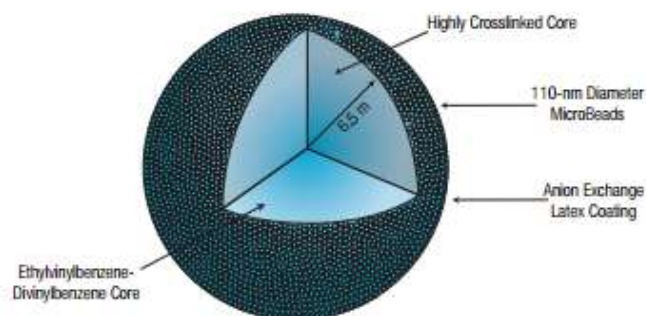


Figura 5.13. Estructura de una partícula de la fase estacionaria de la columna Dionex IonPac AS9-SC⁵¹

Utilizando un soporte macroporoso con un tamaño de poro de 200 nm, las partículas de látex pueden ser aglomeradas dentro de los poros después de la sulfonación. Basándose en esta tecnología se ha obtenido un material como el que se muestra en la *figura 5.14* con una capacidad de intercambio iónico de cerca de 190 μeq por columna (250x 4 mm).

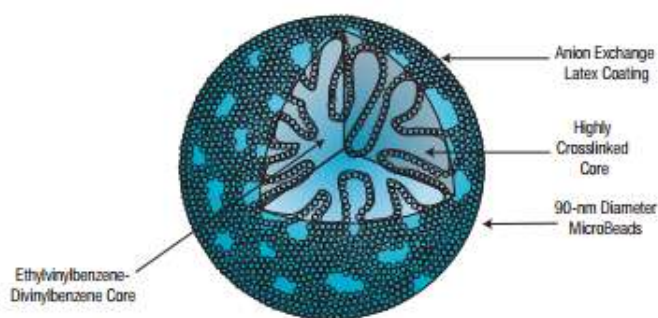


Figura 5.14. Estructura de una partícula de la fase estacionaria de la columna Dionex IonPac AS9-HC⁵¹

En comparación con la columna AS9-SC, la AS9-HC ofrece una resolución mejor entre bromato y cloruro, entre cloritos y nitritos y entre cloratos y nitratos. Además la resolución entre el pico del fluoruro y el pico del sistema aumenta.

En esta Tesis Doctoral, en la aplicación de la técnica de cromatografía iónica sin supresión, se ha trabajado con una columna Waters IC-Pak C-Pak Anion HR (75 x 4,6 mm, 6 μm) con resina de polimetacrilato y funcionalizada con grupos de amonio cuaternario y en la aplicación de la técnica de cromatografía iónica con supresión, se ha trabajado con una columna Dionex IonPac AS9-HC (250 x 4 mm, 9 μm), con un sustrato de EVB/DVB aglomerado funcionalizado con grupos de amonio cuaternario.

En la selección del **eluyente** para la cromatografía de intercambio iónico se deben considerar principalmente dos factores, la fuerza y el pH de eluyente.

La fuerza iónica no es más que una medida de la concentración de los iones de eluyente (contraiones). El equilibrio de los iones del eluyente y los iones de la muestra sufre un desplazamiento según varíe la concentración de contraiones, de tal manera que una mayor concentración de contraiones desplaza el equilibrio, ocasionando una elución más rápida de los iones de la muestra, debido a la disminución de puntos activos de intercambio iónico. Evidentemente si la concentración de iones baja, se producirá un aumento en los tiempos de retención de los iones de la muestra.

El pH del eluyente afecta principalmente cuando se trabaja con intercambiadores aniónicos débiles. Para poder determinar los compuestos iónicos, estos deben encontrarse en forma disociada y el grado de disociación depende en gran parte del pH. Así la ionización de un intercambiador débil de aniones, puede ser disminuida con un aumento del pH, con la consecuente influencia que este hecho tendrá en la retención de los iones de la muestra.

Cuando se trabaja con intercambiadores fuertes de aniones, o bien si la muestra la constituyen solutos fuertemente ionizados, el pH no afecta el tiempo de retención.

El valor del pH también está fuertemente relacionado con la concentración del eluyente. Cuando se utiliza una mezcla de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, los valores de fuerza y pH no pueden ser considerados por separado, al variar el pH, varía la relación de los dos componentes, y por consiguiente varía la fuerza iónica del eluyente.

Además de los dos factores mencionados también se deben considerar:

- la carga del contraión, sobre un mismo componente, tiene mayor poder eluyente un contraión divalente que un monovalente, provocando una disminución de la retención.
- la adición de disolventes orgánicos, en el caso de tener compuestos ionizables insolubles en eluyentes acuosos, estos se pueden adsorber fuertemente a la columna, la adición de un disolvente o modificador orgánico soluble en agua al eluyente impedirá esta adsorción.
- la temperatura, dado que la temperatura tiene una gran influencia en los equilibrios químicos, un aumento de esta supone tener tiempos de retención menores.

El eluyente apropiado para la cromatografía iónica con supresión química o electroquímica y detección conductimétrica debe tener una fuerza de elución adecuada para eluir los iones de la muestra y producir unos productos con muy baja conductividad después de pasar por el sistema de supresión. En la *tabla 5.1* se muestran posibles eluyentes y mezclas de eluyentes.

Tabla 5.1. Eluyentes comúnmente utilizados en cromatografía iónica con supresión y detección conductimétrica

Eluyente	Ion eluyente	Producto supresión	Fuerza de elución
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	H_3BO_3	muy débil
NaOH	OH^-	H_2O	débil
NaHCO_3	HCO_3^-	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	débil
$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	medio fuerte
Na_2CO_3	CO_3^{2-}	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	fuerte

Para la mayoría de las aplicaciones la mezcla de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ da buenos resultados. El carbonato con dos cargas es un eluyente más fuerte que el hidrógeno carbonato, con la mezcla de ambos, se puede ajustar la fuerza de elución al valor necesario.

La ventaja de utilizar NaOH es que este se transforma en agua en el sistema supresor y por consiguiente se obtiene una conductividad de fondo muy baja.

Para obtener realmente un nivel muy bajo y estable de conductividad de fondo es necesario proteger el eluyente básico del aire, sino el dióxido de carbono presente en el aire es fácilmente absorbido por el eluyente y se convierte en carbonato. Además los iones hidróxido presentan una baja afinidad por la fase estacionaria y es necesario trabajar a concentraciones relativamente elevadas para eluir los iones con más de una carga negativa. Con la llegada de resinas de intercambio con una afinidad mayor por el hidróxido y sistemas supresores que toleran concentraciones de elución más elevadas, el uso de NaOH o KOH como eluyentes se ha hecho más popular. Además la aparición de un sistema para la generación electrolítica del eluyente permite generar una solución de hidróxido prácticamente libre de carbonato y obtener un control excelente de la concentración.

La selección de un eluyente adecuado para aplicar la detección por conductividad directa ha sido objeto de numerosas investigaciones. Un buen eluyente son los aniones de ácidos orgánicos aromáticos ya que presentan un coeficiente de selectividad alto para las resinas de intercambio aniónico.

Cuando la afinidad de la resina de intercambio con el ion del eluyente aumenta, la concentración del eluyente necesaria para mover los iones de la muestra a través de la fase estacionaria disminuye progresivamente. Cuando más baja sea la concentración del eluyente menor será su de conductividad de fondo.

Los criterios más importantes para escoger un eluyente para la aplicación de la detección de la conductividad directa son la diferencia de conductividades entre los aniones de la fase móvil y los aniones de la muestra, y la afinidad del eluyente por la resina de intercambio iónico.

Los compuestos más utilizados son los ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos y sus sales, ya que presentan un poder de elución alto combinado con una baja conductividad. El pH del eluyente debe ser controlado con exactitud ya que influirá en la carga del eluyente y por lo tanto en su capacidad de elución.

A menudo el valor del pH de la fase móvil es ajustado con borato sódico, ya que los aniones borato actúan como iones eluyentes. Un ejemplo es la mezcla gluconato/borato. En este caso se forma un complejo aniónico con una conductividad de fondo muy baja.

5.2.2.3. Métodos de detección

El desarrollo de métodos de detección sensibles y aplicables a amplios márgenes de concentración han permitido la mayor aplicación de la cromatografía iónica, que se encontraba en una situación de ausencia de detectores apropiados y suficientemente sensibles para prosperar en las técnicas cromatográficas para iones inorgánicos.

Este desarrollo incluye técnicas de detección como conductividad, espectrofotometría de absorción UV-Vis (directa o indirecta), electroquímicas, y recientemente técnicas acopladas como ICP-OES e ICP-MS.

A continuación se comentan las técnicas utilizadas en este trabajo, la detección conductimétrica y la detección por espectrofotometría de absorción UV.

La detección conductimétrica se caracteriza por la sensibilidad, selectividad, un amplio margen de aplicabilidad, un coste bajo y por la simplicidad de la operación, pero el principal inconveniente que presenta cuando se acopla a un sistema de cromatografía de intercambio iónico o de interacción iónica es que los eluyentes que se deben usar contienen necesariamente especies iónicas, susceptibles de proporcionar un nivel de fondo de conductividad excesivamente alto y se obtiene una detección débil de los iones eluidos.

En un detector de conductividad el eluyente pasa a través de la celda de flujo de 2 electrodos entre los cuales se aplica un potencial. Cuando la muestra iónica entra en la celda, la capacidad de la solución de conducir electrones aumenta. Este incremento es proporcional al incremento de la conductividad, el cual está relacionado linealmente con la concentración iónica.

La distancia entre los electrodos es usualmente representada por **d** y el área del electrodo por **A**. La relación **d/A** corresponde a la constante de la celda (**K**).

La conductancia **G** entre los dos electrodos depende de la carga iónica $|z_i|$, de la concentración **C** y de la movilidad eléctrica de los iones en la celda u_i .

La conductividad es específica para cada ion y linealmente dependiente de la concentración en soluciones de dilución infinita. En soluciones de concentraciones que exceden los niveles milimolar, los iones se influyen entre ellos y la conductividad deja de ser linealmente proporcional a la concentración.

La conductividad κ es una propiedad intrínseca de cada solución y puede ser calculada a partir de la conductancia y de la constante de celda.

$$\kappa = KG$$

donde:

κ	conductividad, en $S\text{ cm}^{-1}$
K	constante de la celda, en cm^{-1}
G	conductancia, en S

La conductancia equivalente Λ de una solución se expresa como:

$$\Lambda = \frac{1000 \times \kappa}{C}$$

donde:

C	concentración en equivalentes L^{-1}
Λ	conductancia equivalente en $S\text{ cm}^2\text{equiv}^{-1}$
κ	conductividad, en $S\text{ cm}^{-1}$

Combinando las 2 ecuaciones y expresando la G en μS se tiene que:

$$G = \frac{\Lambda \times C}{10^{-3} \times K}$$

Para una electrólito se puede expresar como

$$G = \frac{(\lambda_+ + \lambda_-) \times C}{10^{-3} \times K}$$

donde:

$\lambda_{E^+}, \lambda_{E^-}$	conductividades equivalentes a dilución infinita de los iones del electrolito
--------------------------------	---

La detección conductimétrica se basa en el principio de que la elución de un anión de la muestra, va acompañado de la correspondiente disminución en la concentración del anión del eluyente. Por esta razón, el que generalmente se registra es la diferencia de conductividades equivalentes del anión de la muestra y del anión del eluyente.

Por ejemplo, para el caso de un soluto con un anión S^- y un eluyente con un electrolito E^+E^- ambos totalmente ionizados, para un sistema sin columna supresora, la conductancia de fondo, la conductancia resultante cuando se eluye el anión del soluto, y el cambio de conductancia asociado con la elución del anión del soluto, se puede expresar como ⁵²:

$$G_{fondo} = \frac{(\lambda_{E^+} + \lambda_{E^-}) \times C_E}{10^{-3} \times K}$$

$$G_{Elución} = \frac{(\lambda_{E^+} + \lambda_{E^-}) \times (C_E - C_S)}{10^{-3} \times K} + \frac{(\lambda_{E^+} + \lambda_{S^-}) \times C_S}{10^{-3} \times K}$$

$$\Delta G = G_{Elución} - G_{fondo} = \frac{(\lambda_{S^-} - \lambda_{E^-}) \times C_S}{10^{-3} \times K}$$

donde:

$\lambda_{E^+}, \lambda_{E^-}$	conductividades equivalentes a dilución infinita de los iones del eluyente
λ_{S^-}	conductividad equivalente a dilución infinita del anión del soluto
C_E	concentración de E durante la elución del soluto
C_S	concentración del anión del soluto en el detector cuando se eluye
G_{fondo}	conductancia de fondo
$G_{Elución}$	conductancia cuando se eluye el soluto
ΔG	cambio de conductancia en el detector cuando se eluye el anion del soluto

El catión del soluto no se considera porque no queda retenido en la columna de intercambio aniónico.

La ecuación anterior muestra que, tal como se ha comentado en el apartado 4.3.2.2, existen dos alternativas para optimizar la señal de la respuesta conductimétrica

- eliminar la conductividad del anión del eluyente mediante un sistema supresor
- utilizar un eluyente con un anión que presente una conductividad equivalente débil

En un sistema con columna supresora , en el caso ideal de que la supresión de la conductividad del eluyente sea completo, el cambio de conductancia cuando se eluye el soluto se puede expresar como ⁵²:

$$\Delta G = \frac{(\lambda_{H^+} + \lambda_{S^-}) \times C_S}{10^{-3} \times K}$$

La ecuación muestra que no sólo se ha eliminado la conductancia debida del eluyente, sino que además se ha incrementado por la aportación del ion hidrógeno, con una cantidad equivalente al soluto.

A continuación en las *tablas 5.2 y 5.3* se presentan las conductividades equivalentes a dilución infinita de algunos aniones y cationes inorgánicos.

Tabla 5.2. Conductividades equivalentes a dilución infinita, a 25°C en agua, de algunos aniones inorgánicos⁴⁵

Anión	$\lambda^- / \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$
OH ⁻	198
SO ₄ ²⁻	80
Br ⁻	78
I ⁻	77
Cl ⁻	76
CO ₃ ²⁻	72
NO ₃ ⁻	71
Formiato	55
F ⁻	54
HCO ₃ ⁻	45
Acetato	41
Borato/gluconato	26

Tabla 5.3. Conductividades equivalentes a dilución infinita, a 25°C en agua, de algunos cationes inorgánicos⁴⁵

Catión	$\lambda^+ / \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$
H ⁺	350
K ⁺	74
Na ⁺	50
NH ₄ ⁺	73

Los requerimientos generales de un detector de conductividad son un volumen de celda pequeño para minimizar los efectos de dispersión, una sensibilidad alta, un margen de linealidad amplio, respuesta rápida y estabilidad aceptable.

Un problema de los detectores de conductividad es la necesidad de una buena estabilidad térmica. La medida de la conductividad presenta una fuerte dependencia de la temperatura, un cambio de 1°C de temperatura provoca una fluctuación de un 2% de la señal. Cuando más alta es la conductividad, más pronunciado es el efecto. Por tanto es esencial un control estricto de la temperatura, para minimizar la deriva de la línea de base y asegurar la reproducibilidad del método.

Para minimizar el efecto de la variación de la temperatura las celdas de medida se encuentran dentro de un horno o disponen de un calentador interior que regula la temperatura. La temperatura se debe fijar el menos 7 °C por encima de la temperatura ambiente.

Habitualmente los detectores de conductividad también disponen de un sistema de compensación de la temperatura que minimiza los cambios cuando la temperatura es diferente a la de calibración de la celda.

La detección por **medida directa de la absorbancia al UV** en la cromatografía iónica es considerada como un complemento de la detección por conductividad.

Existen un número considerable de aniones inorgánicos que muestran una absorbancia apreciable entre 195 y 220nm (NO_3^- , NO_2^- , Br^- , BrO_3^- , I^- , IO_3^- , SCN^- ,...) pero también los hay que no absorben en este intervalo (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ...), hecho que proporciona una cierta selectividad de detección y puede utilizarse para la determinación de aniones absorbentes al UV en muestras que contengan niveles altos de aniones transparentes a la longitud de onda de trabajo.

La detección por medida directa de la absorbancia al UV se ha utilizado especialmente en la determinación de NO_2^- , NO_3^- , Br^- y I^- en presencia de altas concentraciones de Cl^- .

Las longitudes de onda óptimas de medida para algunos aniones se muestran en la *tabla 5.4*.

Tabla 5.4. Longitudes de onda óptimas de medida de algunos aniones inorgánicos⁴⁵

Anión	λ / nm
Br^-	200
I^-	227
IO_3^-	200
NO_2^-	211
NO_3^-	202

Una limitación notoria a tener en cuenta cuando se utiliza como detección la medida directa de la absorbancia al UV es que el eluyente ha de estar constituido por componentes no absorbentes en el intervalo de longitud de interés. Este hecho hace que se utilicen con frecuencia eluyentes acuosos, tamponados con fosfato, cloruro o carbonatos entre otros.

5.3. Métodos de análisis publicados

Aunque se han publicado numerosos artículos sobre la determinación de halógenos y azufre en muestras complejas, sólo se han encontrado algunos artículos en que se determinan estos analitos en muestras de residuos orgánicos.

Por ello, se han consultado, como referencia, artículos en que se determinan los analitos de interés en algunas muestras complejas (combustibles, muestras biológicas, alimentos, residuos sólidos urbanos, cemento, elastómeros, APIs, artículos domésticos y grafito).

A continuación se resumen los métodos más relevantes descritos en la bibliografía, en las dos últimas décadas, para determinar halógenos y azufre total en matrices complejas.

En 1994, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos publica el método EPA SW-846 5050³³, para la determinación de cloro de en residuos sólidos, aceites, combustibles y materiales relacionados, con un contenido superior a 500 $\mu\text{g g}^{-1}$. El método consiste en una combustión en bomba de oxígeno y una determinación posterior del analito por valoración o cromatografía iónica (IC).

Para la determinación de yodo en distintas matrices, los métodos espectrofotométricos continúan siendo una de las técnicas analíticas más ampliamente utilizadas. Los métodos espectrofotométricos cinéticos, basados en la reacción de Sandell y Kolthoff (1934), reducción del Ce(IV) por As (III) catalizada por el yodo, establecen las bases para el desarrollo de diferentes métodos para la determinación de yodo en muestras ambientales⁵³.

En 1998, G. Knapp²⁴ determina el contenido en yodo en muestras biológicas con un método espectrofotométrico basado en la reacción de Sandell y Kolthoff, después de una extracción utilizando hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), no obstante recomienda comprobar el método de descomposición para cada tipo de matriz para asegurar que la extracción del yodo es completa.

En 1998, Fecher²³ propone una extracción con TMAH, para la preparación de muestras de polvo de algas y una determinación del yoduro por ICP-MS. No obstante advierte que para matrices desconocidas es necesario realizar una preparación adicional con un método de descomposición para verificar que la extracción del yodo es completa. Obtiene un LQ de 0,03 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con 100 mg de muestra seca.

En 1998, Bier⁽⁵⁴⁾ compara determinaciones espectrofotométricas (manual y automática) y cromatográfica por HPLC con par iónico y detector electroquímico de yodo en orina. En las determinaciones espectrofotométricas utiliza persulfato amónico como oxidante y posteriormente aplica el método de Sandell y Kolthoff modificado. El uso de este método, muy sensible, permite medir las concentraciones de yoduro en volúmenes muy pequeños de

muestra (50 μL). El autor encuentra una alta correlación entre los resultados obtenidos por las dos técnicas.

En 2003, Watanabe⁵⁵ estudia y optimiza un método para la determinación de cloro y azufre en residuos sólidos urbanos por combustión de la muestra en un horno de cuarzo, con flujo de aire, utilizando una solución de absorción de H_2O_2 1 % y posterior determinación de los aniones por IC. Asimismo comparalos resultados obtenidos con los obtenidos por cumbustión en bomba de oxígeno y IC. Los resultados obtenidos con la combustión en bomba e IC son entre 15-25% inferiores a los obtenidos con combustión en horno. Watanabe concluye que el bajo rendimiento obtenido con la bomba es debido principalmente a combustiones incompletas, pero que ajustando las condiciones de la combustión, las recuperaciones podrían mejorarse.

En 2007, Ponikvar Maja¹⁹ analiza el contenido de flúor en alimentos utilizando una potenciometría con electrodo selectivo de fluoruros sobre la solución obtenida por fusión alcalina de la muestra con KNaCO_3 . La muestra previamente la trata con una solución de NaOH al 50% y la evapora a sequedad. Obtiene un LQ de $2,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, con 5g de muestra.

En 2007, Miyake³⁸ determina el flúor en muestras de sangre humana utilizando un equipo formado por una unidad de combustión y un cromatógrafo iónico. La muestra se quema a 900-1000 $^\circ\text{C}$, los compuestos organofluorados y el flúor inorgánico se convierten en HF , que se absorbe en una solución de NaOH 0,2 mmol/L. La concentración de fluoruros en la solución se analiza por IC con detector de conductividad.

En 2007, Fernández-Sánchez²¹ desarrollan un método para determinar yodo en leche humana y leches para lactantes por ICP-MS. La preparación de la muestra consistente en una digestión alcalina con NH_3 en microondas.

En 2007, AENOR publica la norma UNE EN 14582, que corresponde a la versión oficial, en español, de la Norma Europea EN 14582:2007, *Caracterización de residuos. Contenido en halógenos y azufre. Combustión con oxígeno en sistemas cerrados y métodos de determinación*. La norma especifica un método de determinación de halógenos y azufre en residuos, por combustión en bomba calorimétrica y el análisis posterior usando distintas técnicas, para concentraciones superiores a $250 \mu\text{g g}^{-1}$. Propone 3 soluciones de absorción para el flúor, el cloro, el bromo, H_2O , KOH o NaOH 0,3 M, o una mezcla de NaHCO_3 0,030 M y Na_2CO_3 0,024 M, y una solución de absorción de ácido ascórbico 1 % para el yodo.

Posteriormente indica los métodos usualmente normalizados en el ámbito internacional para analizar halógenos y azufre (*tabla 5.5*).

Tabla 5.5. Métodos aplicables para analizar halógenos y azufre

Técnica	F	Cl	Br	I	S
Cromatografía iónica	X	X	X	X	X
Espectrometría de emisión atómica/ ICP-MS			(X) ICP-MS	X	X
Potenciometría (electrodo selectivo)	X				
Potenciometría (Valoración AgNO ₃)		X	X	X	
Gravimetría con BaCl ₂					X

En 2008, Pereira ⁵⁶ aplica la técnica de combustión inducida por microondas (MIC) para la posterior determinación de cloro por IC. Estudia distintas soluciones de absorción, H₂O, H₂O₂, Na₂CO₃ y (NH₄)₂CO₃, a distintas concentraciones. Evalúa la eficacia de la digestión analizando el contenido de carbono residual en la solución digerida. Añade una etapa de reflujo después de la combustión para mejorar el rendimiento de absorción del analito. Escoge el agua como solución de absorción por obtener mejores blancos, siendo la recuperación, utilizando el reflujo, muy buena (100,2%). El LQ (10σ, n=10) obtenido es de 3,8 μg·g⁻¹.

En 2008, Flores ⁵⁷ aplica la técnica de combustión MIC a muestras de carbón, para el posterior análisis de fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros por IC. La combustión de las muestras (más de 500 mg) se realiza con una presión de 2MPa de oxígeno, y los analitos son absorbidos en una solución de (NH₄)₂CO₃. Aplica un reflujo posterior de 5 min para mejorar la absorción del analito. Las recuperaciones obtenidas están comprendidas entre 96% y 103%. También analiza los cloruros, bromuros y yoduros en la solución obtenida con MIC por ICP-OES e ICP-MS y los fluoruros por electrodo selectivo, obteniendo un grado de coincidencia superior al 95%, con los valores obtenidos por IC. Durante la digestión la temperatura es superior a 1350°C y el contenido en carbón residual en la solución final es inferior al 1%. El uso de la técnica MIC permite preparar 8 muestras simultáneas y una sola solución de absorción es adecuada para todos los analitos. Utilizando IC, obtiene un límite de detección ≤3 μg·g⁻¹.

En 2009, Noguchi ²⁷ propone un método para la determinación de flúor, cloro y bromo en cemento por pirólisis e IC. El tiempo total del análisis es de unos 45 min. La muestra de cemento (1 g) se mezcla con WO₃, se transfiere a una cápsula de platino, se introduce en un horno a 1050°C, se hace pasar un flujo de aire y se calienta durante 25min, los gases se absorben en una solución de 4,5 mM Na₂CO₃. La solución obtenida se analiza por IC con

supresión de conductividad y detector conductimétrico. La recuperaciones son del orden del 95% o superior y los límites de detección para el flúor, cloro y bromo son 0,2, 0,3 y 0,5 mg·kg⁻¹ respectivamente.

En 2010, Moraes ⁵⁸, evalúa tres métodos de digestión de elastómeros para la posterior determinación de halógenos por IC, ICP-OES e ICP-MS. Compara la extracción asistida por microondas (MAE) (en recipientes cerrados utilizando agua y una solución alcalina), la digestión con MIC, utilizando como solución de absorción 50 mmol·L⁻¹ (NH₄)₂CO₃, evaluando el efecto de añadir una etapa de reflujo, y la combustión con frasco de oxígeno. Los mejores resultados, 95% de recuperación, los obtiene utilizando MIC con un reflujo de 5 min, con un CV<5%. Utilizando la extracción asistida por microondas obtiene soluciones con un alto contenido en residuos y recuperaciones inferiores al 45%. Con la combustión en frasco de oxígeno, obtiene una recuperación similar a la obtenida utilizando MIC, pero con un CV del 20%. La preparación de las muestras con el método MIC dura 25 min, con el reflujo incluido, inferior al tiempo empleado con la combustión en frasco de oxígeno. Además se pueden preparar varias muestras a la vez, utilizando un peso de muestra de 500 mg, superior al utilizado con la combustión en frasco de oxígeno (100 mg).

En 2010, Revel'skii ⁵⁹ propone un método para determinar flúor, cloro, bromo y azufre en muestras procedentes de la refinación de petróleo. El método se basa en una oxidación de la muestra a alta temperatura en un flujo de oxígeno, la absorción de los productos formados en una solución de H₂O₂ y un análisis por IC (off line). La muestra se introduce en el flujo de oxígeno, colocada en un reactor de cuarzo, dentro de un horno cilíndrico, a una temperatura comprendida entre 800-1000°C, los gases se absorben en 5 mL de solución de H₂O₂ 0,03% y la solución de absorción es analizada por IC con una columna previa de concentración de la muestra. Los límites de detección son del orden de 0,1 y 0,01 µg·g⁻¹ para 1µL de muestra y 0,01 y 0,001 µg·g⁻¹ para 10µL de muestra.

En 2011, Błażewicz ²⁵ analiza yodo en muestras de glándulas de tiroides con IC, con detección amperométrica pulsada (IC-PAD), sobre la solución obtenida por digestión alcalina con TMAH 25%, en microondas. El tiempo de digestión es inferior a los 20 min pero es importante controlar las condiciones de digestión, especialmente la temperatura, para evitar la descomposición del TMAH y provocar la ruptura de los cubiletes cerrados (se recomienda una temperatura inferior a 100°C).

En 2012, Sucman⁶⁰, desarrolla un método analítico para la determinación de flúor en especies, utilizando una digestión por MIC, seguido de una determinación por potenciometría con electrodo selectivo. Como solución de absorción utiliza una mezcla de $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ y $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$. Obtiene una recuperación y precisión satisfactorias. Asimismo en 2012, Sucman⁶¹ describe un método para determinar flúor en plantas de té utilizando el mismo método y comparando los resultados obtenidos utilizando una solución de absorción mezcla de $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ y $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ o una solución de TISAB a pH 5,3. El uso de la solución de TISAB también permite obtener una recuperación y una precisión satisfactorias.

En 2012, Muller⁶² analiza el contenido en bromo y yodo de ingredientes farmacéuticos activos (APIs) por MIC y ICP-MS. La combustión de las muestras (500 mg) la realiza a 20 bar, con una solución de absorción de $50 \text{ mmol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y posteriormente realiza un reflujó de 5 min. El contenido en carbono en la solución es inferior a 500 mg L^{-1} . Compara los resultados obtenidos por ICP-MS con los obtenidos por IC. Las recuperaciones obtenidas por los dos métodos son superiores a 95% y 97% para el bromo y para el yodo, respectivamente. No obstante los límites de detección utilizando ICP-MS ($0,02$ y $0,001 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para el bromo y el yodo) son inferiores a los obtenidos con IC ($0,3$ y $4,2 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

En 2012, Tinggi⁶³ propone la determinación de yodo en alimentos por ICP-MS después de una digestión alcalina con TMAH en microondas. La recuperación obtenida es del 103%, el CV del 7,1% y el límite de detección estimado de $0,02 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$.

En 2012, Barbosa⁶⁴, desarrolla un método para la determinación de cloro, bromo y yodo en soja por ICP-MS, después de la digestión de la muestra por MIC. La combustión de las muestras (entre 100 y 500 mg) la realiza a una presión de 20 bar y los analitos son absorbidos en una solución de $100 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$. Después de la combustión, aplica un reflujó de 5 min, con una potencia de microondas de 1400 W, para mejorar la recuperación de los analitos. Las recuperaciones obtenidas son superiores al 95 %, los CV inferiores al 5 % y los límites de detección son $0,03$, $1,2$, y $0,002 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para bromo, cloro, y yodo, respectivamente. El carbón residual contenido en la digestión por MIC es inferior al 0,5 %. La digestión por MIC permite preparar más de 8 muestras en 25 min y proporciona un método adecuado para la posterior determinación por ICP-MS.

En 2012, Zhang³⁶, desarrolla y valida un método para la determinación de flúor, cloro y bromo en productos domésticos. Los análisis los realiza con una combustión en bomba de oxígeno seguido de IC. El análisis por cromatografía lo realiza con una columna IonPac AS19, con un

generador de eluyente de hidróxido y con supresión de la conductividad. Los límites de detección están comprendidos entre 2 y $9 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y el límite de cuantificación es de $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ con un volumen de inyección de 20 μL . Las recuperaciones obtenidas están comprendidas entre 94,4 y 114,3 % y los CV entre 2,2 y 5,6 %.

En 2014, Błażewicz,²⁶ propone un método por IC-PAD para la determinación de yodo en suero y orina. La preparación de la muestra la realiza en un sistema cerrado utilizando microondas. Desarrolla y optimiza una digestión alcalina con TMAH 25 % y una digestión ácida con HNO_3 65 %, obteniendo mejores resultados con la digestión alcalina.

En 2015, Pereira⁶⁵ determina el contenido en halógenos y azufre en muestras de brea por ICP-OES e ICP-MS, después de una digestión de la muestra en horno microondas con MIC. Utiliza como solución de absorción de $50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ y un reflujo posterior para asegurar la absorción de los analitos. El método MIC permite la combustión de una cantidad de muestra relativamente alta (400 mg) y la preparación simultánea de 8 muestras en 25 min. Utilizando el método MIC y ICP-MS, los límites de detección obtenidos para cloro, bromo y yodo son 3,2, 0,02 y $0,002 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente, utilizando MIC y ICP-MS, el límite de detección para el azufre es de $3,1 \mu\text{g g}^{-1}$.

En 2015, Picoloto²² determina el contenido de bromo y yodo en muestras de leche en polvo por ICP-MS y por ICP-OES, después de la digestión de las muestras por MAE o por MIC. La solución final obtenida, con el horno microondas sin combustión inducida, presenta un aspecto viscoso y un contenido alto de materia orgánica, que hace necesaria la dilución de la muestra antes de la determinación por ICP-MS. La digestión con MIC permite digerir cantidades elevadas de muestra (700 mg) y evita el uso de soluciones alcalinas concentradas o cantidades excesivas de reactivos, reduciendo la señal de los blancos y la generación de residuos. Utiliza como solución de absorción NH_4OH 25 mmol L^{-1} y un posterior reflujo de 5 min, con lo que consigue rendimientos muy cercanos al 100%. Utilizando MIC consigue preparar simultáneamente 8 muestras de 700 mg cada una en 25 min. Los límites de detección obtenidos utilizando MIC-ICP-MS son 0,007 y $0,003 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ para bromo y yodo, respectivamente, mientras que para la digestión con horno microondas sin combustión inducida y ICP-MS son 0,1 y $0,05 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente para bromo y yodo.

En 2015, Nunes²⁸, propone determinar cloro y azufre en grafito flexible de alta pureza, utilizado en aplicaciones nucleares, por digestión por pirohidrólisis y posterior determinación por ICP OES y IC. Las muestras de 250 mg son descompuestas por pirohidrólisis a 1100°C en 30

min. Obtiene buenos rendimientos sin necesidad de usar un acelerador. Como solución de absorción propone H_2O_2 100-1000 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para convertir todas las especies de azufre en sulfatos. El LD para el cloro utilizando IC es de $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 20 veces mejor al obtenido utilizando ICP-OES. Los límites de detección del azufre, utilizando IC y ICP-OES son similares ($1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Para comparar, también determina el cloro y el azufre en la solución de digestión de las muestras obtenida por MIC. Obtiene mejores límites de detección utilizando la pirohidrólisis debido a que se trata de un material muy inerte y sólo consigue la combustión por MIC de 25 μg de muestra.

A continuación, en la *tabla 5.6* se presenta el resumen de los diferentes métodos de análisis consultados para la determinación de halógenos y azufre en muestras complejas.

Tabla 5.6. Métodos de análisis bibliográficos de halógenos y azufre en diferentes matrices

ANALITO	MATRIZ	PREPARACIÓN MUESTRA	TÉCNICA DE ANALISIS	SOLUCIÓN ABSORCIÓN	LD/LQ	Ref.
Cl	Residuos sólidos, aceites, combustibles y materiales relacionados	Bomba de oxígeno	Valoración o IC	2,5200 g NaHCO ₃ y 2,5440 g Na ₂ CO ₃ diluidos a 1L con H ₂ O ₂	LQ 500 µg·g ⁻¹	33 (1994)
I	Muestras biológicas	MAE (20-100mg)	ICP-MS/ Met. catalítico (UV)	TMHA	LD 0,002-0,01 µg·g ⁻¹	24 (1998)
I	Polvo de algas	Extracción en horno a 90°C, 3h (100 mg)	ICP-MS	TMHA 25%	LD 0,03 µg·g ⁻¹	23 (1998)
Cl, S	RSU	Combustión en horno/Combustión en bomba de oxígeno	IC	25+25 mL/H ₂ O ₂ 1% + extracción cenizas con HNO ₃ 0,7 M (horno) 5 mL/ H ₂ O ₂ 1% (bomba)	-	55 (2003)
F	Alimentos	Fusión KNaCO ₃ (5 g)	ISE	-	LQ 2,1 µg·g ⁻¹	19 (2007)
F	Sangre	CIC		NaOH 0,2 mmol	LD 0,27 µg·L LQ 0,89 µg·L	38 (2007)
I	Leche	MAE	ICP-MS	5 mL NH ₃ 0,5% H ₂ O, NaOH o KOH 0,3 M, 0,030 M NaHCO ₃ y 0,024 M Na ₂ CO ₃ para F, Cl, Br, S Ácido ascórbico 1% para I	-	21 (2007)
F, Cl, Br, I, S	Residuos	Bomba calorimétrica	(ver tabla 5.5)		LQ 250 µg·g ⁻¹	34 (2007)
Cl	Carbón	MIC	IC	H ₂ O	LQ 3,8 µg·g ⁻¹	56 (2008)
F, Cl, Br, I	Carbón	MIC (500 mg)	IC (F, Cl, Br, I) ICP/OES (Cl, Br, I) ICP/MS (Cl, Br, I) ISE (F)	6 mL de 50 mmol·L ⁻¹ (NH ₄) ₂ CO ₃	LD <3 µg·g ⁻¹ , V _{inj} 100 µL (IC)	57 (2008)
F, Cl, Br	Cemento	Pirólisis (1,0 g)	IC	40 ml Na ₂ CO ₃ 4,5mM	LD (µg·g ⁻¹) F:0,2, Cl: 0,3, Br: 0,5 V _{inj} 25 µL	27 (2009)
Cl, Br	Elastómeros	MIC (500 mg)	IC, ICP OES, ICP-MS	6 mL (NH ₄) ₂ CO ₃ 50 mmol·L ⁻¹	LD (µg·g ⁻¹) Cl:1,0, Br:2,5 (IC) Cl:11,1, Br:35 (ICP-OES) Cl: 6,5, Br:0,03 (ICP-MS)	58 (2010)
F, Cl, Br, S	Productos refinación de	Oxidación de la muestra	IC con columna de	5 mL H ₂ O ₂ 0,03%	LD (µg·g ⁻¹)	59 (2010)

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

ANALITO	MATRIZ	PREPARACIÓN MUESTRA	TÉCNICA DE ANALISIS	SOLUCIÓN ABSORCIÓN	LD/LQ	Ref.
	petróleo	a alta t en un flujo de oxígeno (1 o 10 µL)	concentración		0,1-0,01 (1µL de muestra) 0,01-0,001 (10µL de muestra)	
I	Tejido de tiroides	MAE (500 mg)	IC-PAD	2 mL TMAH 25%, 8 mL H ₂ O	-	25 (2011)
F	Especies	MIC (150 mg)	ISE	10 mL Na ₂ CO ₃ 8 mmol·L ⁻¹ y NaHCO ₃ 1 mmol·L ⁻¹	-	60 (2012)
F	Plantas de té	MIC (300mg)	ISE	10 mL Na ₂ CO ₃ 18 mmol·L ⁻¹ y NaHCO ₃ 1 mmol·L ⁻¹ /10 mL TISAB pH=5,3	-	61 (2012)
Br, I	APIs	MIC (500 mg)	IC /ICP-MS	(NH ₄) ₂ CO ₃ 50 mmol·L ⁻¹	LD (µg·g ⁻¹) Br: 0,3 (IC), 0,02 (ICP-MS) I: 4,2 (IC), 0,001 (ICP-MS)	62 (2012)
I	Alimentos	MAE	ICP-MS	2 mL TMAH 25%, 10 mL H ₂ O	LD 0,02 µg·g ⁻¹	63 (2012)
Cl, Br, I	Soja	MIC (500 mg)	ICP-MS	6 mL NH ₄ OH 100 mmol·L ⁻¹ , V _{final} : 30 mL	LD (µg g ⁻¹) Cl: 1,2, Br: 0,03, I: 0,002	64 (2012)
F, Cl; Br	Productos domésticos, por ej.: materiales plásticos, componentes ordenador, espumas de poliuretano	Combustión en bomba de oxígeno (0,1 g)	IC	10 mL 2,54 g·L ⁻¹ Na ₂ CO ₃ y 2,52 g L ⁻¹ NaHCO ₃ V _{final} : 50 mL	LQ (µg g ⁻¹) F: 12, Cl: 8, Br: 44 V _{inij} : 20 µL	36 (2012)
I	Suero, orina	MAE (0,1 mL)	IC-PAD	1 mL TMAH 25%, 2 mL H ₂ O ₂	LD 0,26 µg/L, LQ 0,5 µg/L	26 (2014)
Cl, Br, I, S	Brea	MIC (400 mg)	ICP-OES/ICP-MS	6 mL NH ₄ OH 50 mmol·L ⁻¹	LD (µg g ⁻¹) Cl:3,2 (ICP-MS) Br: 0,02 (ICP-MS) I: 0,002 (ICP-MS) S: 3,1 (ICP-OES)	65 (2015)
Br, I	Leche	MAE/MIC (700 mg)	ICP-OES/ICP-MS	6 mL NH ₄ OH 25mmol·L ⁻¹	LD (ICP-MS, µg·g ⁻¹) Br: 0,007 I: 0,003	22 (2015)
Cl, S	Grafito flexible	Pirohidrólisis (250 mg) / MIC (25 mg)	ICP-OES/IC	10 mL H ₂ O ₂ 250 mmol·L ⁻¹ V _{final} : 25 mL (Pirohidrólisis) 6mL H ₂ O ₂ 250 mmol·L ⁻¹ V _{final} : 10 mL (MIC)	LD (µg g ⁻¹) Cl:1/20 (Pirohidrólisis, IC/ICP-OES) S: 1/1(Pirohidrólisis, IC/ICP-OES) LD MIC>LD Pirohidrólisis	28 (2015)

6. Validación de los métodos de análisis

La validación de un procedimiento analítico es la evidencia documental que el procedimiento analítico conducirá, con un alto grado de seguridad, a resultados precisos y exactos, dentro de las especificaciones previamente establecidas.

Cualquier validación empieza a partir de un método probado y ajustado. Por tanto, inicialmente, se debe realizar un estudio previo para conocer el procedimiento en profundidad, y si es necesario optimizar el procedimiento analítico.

Los parámetros más habituales a tener en cuenta en una validación son la selectividad, la linealidad, la exactitud, la precisión, el límite de detección y el límite de cuantificación⁶⁶.

En esta Tesis Doctoral la validación de los procedimientos optimizados o desarrollados, se realizara mediante el estudio de la selectividad, la linealidad o el ajuste de una curva de regresión, la precisión, la exactitud, el límite de detección, el límite de cuantificación y la incertidumbre.

A continuación se detallan los métodos utilizados para el cálculo de los parámetros de validación, establecidos en trabajos previos del grupo de investigación^{67,68}.

La selectividad se estudia a partir de los ensayos del blanco, las muestras y las muestras adicionadas. No se debe detectar interferencias con la señal del analito de interés. Otras referencias consultadas (USP) establecen que un procedimiento es selectivo cuando un material de referencia del analito con las impurezas presenta una exactitud y precisión adecuada.

La linealidad se estudia dentro del rango establecido utilizando como mínimo 5 niveles de concentración por triplicado. Se inyectan los patrones en orden creciente de concentración.

Se obtiene la recta de regresión por el método de ajuste de mínimos cuadrados. Se puede comprobar la linealidad con los siguientes tests estadísticos:

- Coeficiente de determinación (R^2)
- Coeficientes de variación de los factores de respuesta
- Test de Cochran de homogeneidad de varianzas
- Análisis de la Varianza (ANOVA)
- Test de la pendiente

- Test de la ordenada en el origen
- Estudio de residuales

Para el estudio de la exactitud, repetibilidad y la precisión intermedia se utilizan materiales de referencia a 3 niveles de concentración, con los cuales se cubre todo el margen de trabajo del método. Los análisis se realizan habitualmente por triplicado y se repiten en 3 días diferentes.

El estudio de la **exactitud** se realiza con los resultados obtenidos de recuperación media en los tres niveles de concentración.

A partir de las recuperaciones obtenidas se calcula la **repetibilidad y la precisión** intermedia para cada nivel de concentración como:

- Repetibilidad: promedio de los CV de los tres días

$$CV_r (\%) = \frac{\sqrt{\frac{s_{\text{primer día}}^2 + s_{\text{segundo día}}^2 + s_{\text{tercer día}}^2}{3}}}{\text{recuperación media}} \times 100$$

- Precisión intermedia: coeficiente de variación ($CV_R\%$) para las n determinaciones

La estimación de los **límites de detección y cuantificación** (LD y LQ) se realiza por el método basado de la relación señal/ruido (LD= 3 veces la señal del ruido y LQ=10 veces la señal del ruido). Por otra parte se considera como LQ experimental, la mínima concentración analizada, cuya exactitud y precisión cumple los criterios de aceptación establecidos.

La incertidumbre de las medidas caracterizan la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mesurando. En trabajos previos del grupo de investigación^{67,68}, la **incertidumbre** de un procedimiento se calcula a partir de los resultados de su validación. Para cada nivel de concentración estudiado, se aplica la siguiente ecuación:

$$u \% = \sqrt{u_{\text{patrón}}^2 \% + u_{S.I.}^2 \% + u_{\text{muestra}}^2 \%}$$

Se calcula la **incertidumbre del patrón** ($u_{\text{patrón}}$), como el valor de incertidumbre especificado por el fabricante en %.

$$u_{\text{patrón}}(\%) = u_{\text{stock}}(\%)$$

Según la naturaleza del dato que proporciona, esta incertidumbre se calcula de la siguiente manera:

- Se dispone de la tolerancia: $\pm A \Rightarrow u_{stock} = \frac{A}{2}$
- Se dispone de la pureza: P% $\Rightarrow u_{stock} = \frac{100-P\%}{\sqrt{3}}$

Se calcula la **incertidumbre del sistema instrumental** ($u_{S.I.}$) para cada patrón, como la suma cuadrática de dos componentes ($u_{precisión}$ % y $u_{exactitud}$ %).

$$u_{precisión}(\%) = \frac{CV(\%)}{\sqrt{n}} \quad \text{donde: } n = n^{\circ} \text{ de replicados de medida}$$

$$u_{exactitud}(\%) = residual_{promedio}\% \text{ o } \frac{residual_{peor\ valor}\%}{\sqrt{3}}$$

El residual % para cada patrón se calcula como:

$$\% residual = \frac{|Y_{cal} - Y_{exp}|}{Y_{cal}} \times 100$$

donde:

Y_{exp} = valor experimental

Y_{cal} = valor calculado sustituyendo en la recta de calibrado ajustada

Se calcula para cada patrón:

$$u_{S.I}(\%) = \sqrt{u_{precisión}^2 + u_{exactitud}^2}$$

Se escoge como incertidumbre del sistema instrumental la incertidumbre del patrón correspondiente al peor de los resultados obtenidos.

La **incertidumbre de las muestras** se calcula independientemente para cada nivel de concentración estudiado, según las ecuaciones:

$$u_{muestra}(\%) = \sqrt{u_{repetibilidad\ muestra}^2 + u_{exactitud\ muestra}^2}$$

$$u_{repetibilidad\ muestra}(\%) = \frac{CV(\%)}{\sqrt{n}}$$

$$u_{exactitud\ muestra}(\%) = sesgo_{promedio}\% \text{ o } \frac{sesgo_{peor\ valor}\%}{\sqrt{3}}$$

La incertidumbre expandida asociada al procedimiento se calcula como:

$$u_{exp}(\%) = k \times u(\%) \quad \text{donde } k=2 \text{ para una probabilidad del 95\%}$$

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

7. Determinación de yodo en residuos orgánicos por combustión y cromatografía de par iónico

Para la determinación del yodo en muestras orgánicas, en la bibliografía consultada y detallada en el apartado 5.3, después de la etapa de la descomposición de la muestra, se proponen técnicas de determinación de los yoduros como espectrofotometría de absorción molecular, cromatografía iónica con detector conductimétrico, HPLC de par iónico en fase inversa con detector electrométrico, ICP-OES o ICP-MS. Debido a que la HPLC con detector de UV es una técnica ampliamente utilizada en los laboratorios analíticos y que el yoduro presenta una sensibilidad baja por cromatografía iónica con detección por conductividad, en esta Tesis Doctoral, se propone la determinación de yodo por combustión y posterior determinación de los yoduros por HPLC de par iónico en fase inversa con detección por UV.

En el presente capítulo se describe la puesta a punto y validación de un procedimiento para la determinación de yodo en residuos orgánicos por combustión en bomba calorimétrica y posterior determinación de los yoduros por HPLC de par iónico en fase inversa con detección por UV.

Para la determinación del contenido en yodo, se procede al diseño de un procedimiento analítico que se puede dividir en 2 grandes etapas, tal como se ha descrito en el apartado 5. La primera corresponde a la combustión del residuo orgánico e incluye todos los pasos hasta llegar a tener una solución inyectable por cromatografía, con todo el yodo transformado en yoduro. La segunda etapa consiste en el análisis de esta disolución por HPLC de par iónico en fase inversa con la cuantificación del yoduro, que permitirá calcular el yodo total presente en la muestra.

7.1. Optimización de la etapa de combustión

Como punto de partida para la optimización de la etapa de combustión se adoptan las condiciones recomendadas por Albrich H⁶⁹ para la determinación de halógenos y azufre.

La combustión se realiza mediante una bomba calorimétrica, comercializada por IKA, modelo C-5000. La bomba contiene un recipiente cerrado, celda de descomposición, modelo C-5011, donde se realiza la combustión.

Inicialmente se utiliza como solución de absorción de los gases de la combustión, una de la soluciones propuestas por Albrich H⁶⁹, 10mL de NaOH 0,25M + 200µL de H₂O₂, para la determinación de flúor, cloro, bromo, yodo y azufre.

Dentro de la celda de descomposición, tal y como se describe en el apartado 5.2, se introduce la solución de absorción de los gases de combustión y la muestra, suspendida de la tapa, mediante un crisol de cuarzo y un porta crisoles.

El porta crisoles se encuentra situado entre dos electrodos unidos por un hilo de platino. Se ata un hilo de algodón alrededor del hilo de platino y se colocan los dos extremos del hilo de algodón en contacto con la muestra.

La celda de descomposición se cierra, se coloca dentro de la bomba calorimétrica, se llena de oxígeno y eléctricamente se produce la ignición de la muestra.

Una vez finalizada la combustión, la bomba calorimétrica elimina el oxígeno de la celda de descomposición y se abre la tapa. Se recoge la solución de absorción y las aguas de lavado de la celda de descomposición, se enrasa con agua Milli-Q al volumen adecuado y se analiza.

El estudio se realiza utilizando como patrón ácido 4-yodobenzoico, con un contenido del 51,16% en peso de yodo. Dicho compuesto ha sido utilizado como patrón en análisis de yodo por el método del frasco de Schöniger.

Se queman distintas cantidades de patrón, pesadas en una microbalanza con una resolución de 0,001 mg, con 0,4 g de isoparafina (ISOPAR L, Proquibasa), como ayudante de combustión, y 10 mL de NaOH 0,25 M+200 µL de H₂O₂ al 30% como solución de absorción. Una vez producida la combustión, se recoge la solución de absorción, junto a las aguas de lavado de la celda de descomposición, enrasando a 50 mL con agua Milli-Q. La solución obtenida se analiza por cromatografía. En la *tabla 7.1* se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 7.1. Recuperación del ácido p-yodobenzoico sobre 10 mL NaOH 0,25 M + 200 µL H₂O₂ 30%

Peso patrón(mg)	Concentración de yoduro en la solución final (mg/L)	Recuperación (%)
3,95 (2,02 mg yodo)	40	43
5,11 (2,61 mg yodo)	52	49
9,78 (5,00 mg yodo)	100	41

Dadas las bajas recuperaciones obtenidas, se decide seguir trabajo a una concentración final de 50 mg/L de yoduro, pero aumentando la concentración de NaOH de la solución de absorción a 0,5 M y a 1 M, los resultados obtenidos se muestran en la *tabla 7.2*.

Tabla 7.2. Recuperación del ácido *p*-yodobenzoico sobre diversas soluciones de absorción

Solución de absorción	Recuperación (% p/p)
10 mL NaOH 0,25 M + 200 µL H ₂ O ₂ 30%	49
10 mL NaOH 0,5 M + 200 µL H ₂ O ₂ 30%	82
10 mL NaOH 1 M + 200 µL H ₂ O ₂ 30%	73

Las recuperaciones aumentan pero siguen siendo incompletas.

A continuación se repiten las mismas experiencias, cambiando la celda C-5011 que se ha utilizado en las experiencias anteriores, por una **nueva celda C-5012**, de la firma IKA. Las dos celdas de descomposición contienen un recubrimiento especial para el análisis de halógenos. Los resultados obtenidos, por duplicado, para las diferentes soluciones de absorción, trabajando a una concentración final de 50 mg/L de yoduro, se muestran en la *tabla 7.3*.

Tabla 7.3. Recuperación del ácido *p*-yodobenzoico sobre diversas soluciones de absorción utilizando la celda C-5012

Solución de absorción	Recuperación (%)
10 mL NaOH 0,25 M + 200 µL H ₂ O ₂ 30%	53/63
10 mL NaOH 0,5 M + 200 µL H ₂ O ₂ 30%	51/56
10 mL NaOH 1 M + 200 µL H ₂ O ₂ 30%	72/87

Dado que las recuperaciones no mejoran, se sigue utilizando la celda C-5011 y, para evaluar si el yodo que no se absorbe en la solución de NaOH y H₂O₂ queda en los gases de combustión, se preparan más combustiones de ácido *p*-yodobenzoico con isoparafina y se programa la bomba de combustión para que no elimine los gases al finalizar la combustión. De esta manera y utilizando la **estación de borboteo C-5030** de IKA, se hacen pasar los gases de combustión a través de una nueva solución de absorción de 30 mL NaOH 1M + 200 µL de H₂O₂ 30%, se enrasa a 50 mL con agua Milli-Q y se analiza el contenido en yoduro por cromatografía. Los cromatogramas obtenidos no presentan el pico de yoduro, por tanto se descarta que el análisis conjunto de las dos soluciones de absorción pueda mejorar la recuperación del yodo.

Para comprobar si la velocidad de combustión afecta a los resultados obtenidos, se añade a la isoparafina (poder calorífico superior de 47520 J/g), etanol (poder calorífico superior de 29895 J/g) como mejorador de combustión ya que quema más lentamente.

En las combustiones realizadas añadiendo **0,1g de isoparafina + 0,3 g de etanol** como ayudantes de combustión, las recuperaciones de soluciones de 50 mg/L de yoduro final resultan ser ligeramente superiores, aunque todavía incompletas. Los resultados obtenidos se presentan en la *tabla 7.4*.

Tabla.7.4. Recuperaciones obtenidas sobre diversas soluciones de absorción, con isoparafina y etanol como ayudantes de combustión

Solución de absorción	Recuperación (% p/p)
10 mL NaOH 0,25 M + 200 µL H ₂ O ₂ 30%	60-71
10 mL NaOH 0,5 M + 200 µL H ₂ O ₂ 30%	51-66
10 mL NaOH 1 M + 200 µL H ₂ O ₂ 30%	73-88

Debido a la recuperación incompleta del yodo en forma de yoduro, a la poca mejora que supone el aumento de la concentración de NaOH en la solución de absorción y al alto grado de variabilidad de los resultados obtenidos, tanto con la celda C-5011 como con la C-5012, se cree que el problema puede venir de la ineficacia del peróxido de hidrógeno como reductor del yodo a yoduro. En el caso de la determinación de cloro, se añade peróxido de hidrógeno a la solución de absorción para eliminar las oxosales que se pueden producir durante la combustión de la muestra halogenada con exceso de oxígeno; de manera que la solución final de absorción no contenga NaClO, ni NaClO₃, ni NaClO₄ y la única especie clorada presente sea NaCl.

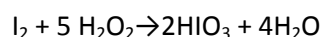
La oxidación del peróxido de hidrógeno está gobernada por la siguiente semirreacción, escrita en sentido de reducción como:

Tabla.7.5. Potencial normal de reducción del O₂ referido al electrodo de hidrógeno a 25°C

Semirreacción de reducción	E°
$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$	0,878 V

Cualquier sistema con un potencial normal de reducción más grande de +0,878 V, como el Br₂/2Br⁻ (E°= +1,078 V), el Cl₂/2Cl⁻ (E°= +1,358 V) o F₂/2F⁻ (E°= +2,866 V), oxida al H₂O₂ y se da la reducción del halógeno.

En el caso del I₂/2I⁻ (E°= +0,5355 V), el potencial es demasiado bajo para poder oxidar el peróxido de hidrógeno. De manera que las reacciones que tienen lugar no llevan a la formación de haluro, sino a especies de grado de oxidación más elevado. Como por ejemplo:



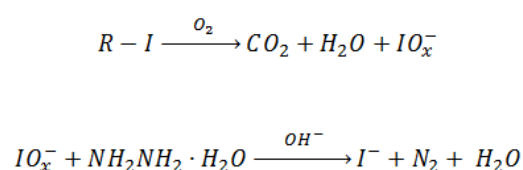
Por tanto, es necesario buscar otro compuesto capaz de oxidarse para reducir el yodo a yoduro. A continuación se presenta la semirreacción de reducción de nitrógeno a hidracina (tabla 7.6); este compuesto puede realizar esta función por su carácter reductor.

Tabla 7.6. Potencial normal de reducción del nitrógeno, referido al electrodo de hidrógeno a 25°C

Semirreacción de reducción	E°
$N_2 + 4H_2O + 4e^- \rightarrow N_2H_4 + 4OH^-$	-1,16 V

Así pues se propone sustituir el peróxido de hidrógeno por el hidrato de hidracina.

Las reacciones que tienen lugar durante la combustión oxidativa con hidrato de hidracina son:



Se vuelve a trabajar con la celda C-5011 y se hacen pruebas de recuperación de patrón con isoparafina y etanol como ayudantes de combustión. Como solución de absorción, se preparan distintos volúmenes de NaOH 0,25M + hidrato de hidracina al 50%. Se recoge la solución de absorción y se lavan bien las paredes de la celda, enrasando a 50 mL con agua Milli-Q.

Efectivamente, tal y como se muestra en la *tabla 7.7*, los resultados mejoran considerablemente trabajando a una concentración final de 50 mg/L de yoduro.

Tabla 7.7. Recuperaciones obtenidas del ácido 4-yodobenzoico sobre diversas soluciones de absorción

Solución de absorción	Recuperación (%)
10 mL NaOH 0,25M + 100µL NH ₂ NH ₂ ·H ₂ O 50%	65-71%
10 mL NaOH 0,25M + 200µL NH ₂ NH ₂ ·H ₂ O 50%	73-81%
10 mL NaOH 0,25M + 300µL NH ₂ NH ₂ ·H ₂ O 50%	73-83%
10 mL NaOH 0,25M + 400µL NH ₂ NH ₂ ·H ₂ O 50%	85-90%
20 mL NaOH 0,25M + 400µL NH ₂ NH ₂ ·H ₂ O 50%	89-97%
10 mL NaOH 0,25M + 500µL NH ₂ NH ₂ ·H ₂ O 50%	90-96%

Así pues, se escoge como solución de absorción 20 mL NaOH 0,25M + 400µL NH₂NH₂·H₂O al 50%, y se repiten las experiencias en estas últimas condiciones, pero programando la bomba de combustión para que no elimine los gases al finalizar la combustión y permita borbotear los gases, utilizando la estación de borboteo C-5030, por una segunda solución de absorción de 30 mL de NaOH 0,25M + 400 µL NH₂NH₂·H₂O al 50%. Finalmente se juntan las dos soluciones de absorción y se enrasan a 100 mL con agua Milli-Q. Se analizan las soluciones de 6

combustiones de patrón y se obtienen recuperaciones comprendidas entre 91-101%, por tanto se establece estas últimas condiciones como método final a validar.

7.2. Optimización del método cromatográfico

Para llevar a cabo la etapa de optimización del método cromatográfico de par iónico, se parte de la metodología descrita por Rafael Puig⁷⁰ para la determinación de aniones inorgánicos. Las condiciones cromatográficas se muestran en la *tabla 7.8*.

Tabla 7.8. Condiciones cromatográficas bibliográficas para la determinación de aniones inorgánicos por HPLC con par iónico

Modelo de cromatógrafo	Hewlett-Packard 1090 Liquid Chromatograph
Columna	Merck Lichrospher 100, RP-18, (125 x 4mm, 5µm)
Fase móvil	n-octilamina 0,01M a pH=6,2
Flujo	2mL/min
Volumen de inyección	10µL
Detección	UV 195 nm
Tiempo de cromatograma	15 min

El eluyente utilizado corresponde a una disolución de n-octilamina 0,01M, ajustada a pH=6,2 con H₃PO₄.

El cromatograma de la *figura 7.1*, correspondiente a una mezcla de 15 mg/L de yodato, bromuro, nitrato y yoduro, muestra que, utilizando las condiciones cromatográficas bibliográficas, se puede analizar el yoduro y a la vez determinar yodato, bromuros y nitratos, aniones que pueden estar presentes en la solución procedente de la combustión de la muestra. Otros aniones como los fluoruros, cloruros, y sulfatos, que también pueden estar presentes, no producirán señal con un detector de UV.

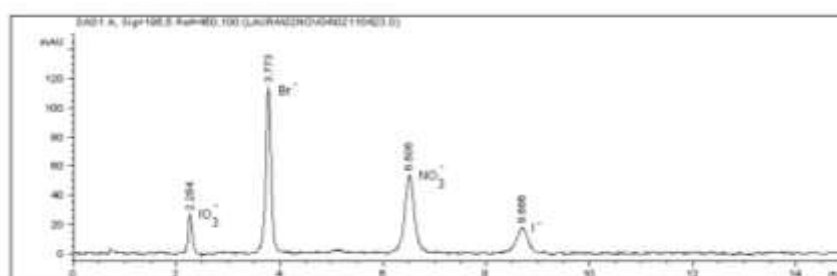


Figura.7.1. Cromatograma de 10µL de una mezcla de 15 mg/L de bromuro, yoduro, yodato, y nitrato a 2mL/min de n-octilamina 0,01M a pH=6,2 en una columna Merck Lichrospher 100, RP-18 (125 x 4 mm, 5µm)

En estas condiciones iniciales, el tiempo de retención resulta ser de 8,7 min para el yoduro y de 2,3 min para el yodato. Para disminuir el tiempo del cromatograma, se propone utilizar una

columna Merck Purospher STAR RP-18 que corresponde a una columna de fase reversa C-18 endcapped, con un tamaño de partícula de 3 μm y muy corta (3cm x 0,4cm).

En este caso, se obtiene el cromatograma de la *figura 7.2*, con la misma mezcla de aniones que el cromatograma anterior y reduciendo el flujo a 1,2 mL/min.

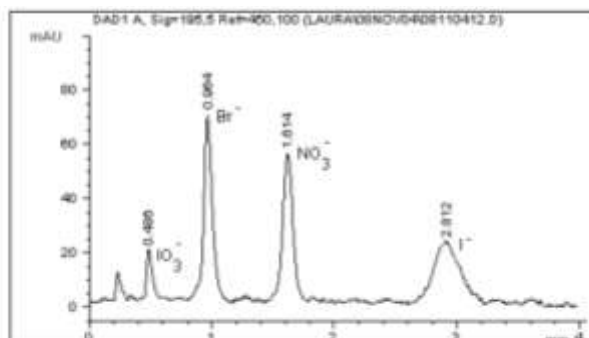


Figura 7.2. Cromatograma de 10 μL de una mezcla de 10 mg/L de bromuro, yoduro, yodato y nitrato a 1,2mL/min de *n*-octilamina 0,01M a pH=6,2, en una columna Merck Purospher RP-18 endcapped (3 x 0,4 cm, 3 μm)

Con las nuevas condiciones cromatográficas se consigue una reducción significativa del tiempo de retención del yoduro de 8,7 min a 2,8 min (reducción del 70%), sin perjudicar la selectividad ni la resolución de los picos de interés. Por ello se escogen estas nuevas condiciones para seguir optimizando el método.

A continuación, se comparan los resultados obtenidos al variar la longitud de onda de lectura del detector. En el cromatograma de la *figura 7.3* se presentan los resultados obtenidos al registrar los cromatogramas de la mezcla de aniones a 195 nm, 200nm, 210 nm y 227nm.

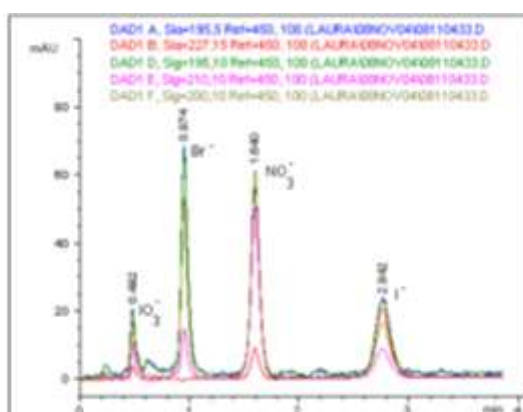


Figura 7.3. Cromatograma de 10 μL de una mezcla de 10 mg/L de bromuro, yoduro, yodato y nitrato a 1,2 mL/min de *n*-octilamina 0,01M a pH=6,2 en una columna Merck Purospher RP-18 endcapped (3 x 0,4 cm, 3 μm) a distintas longitudes de onda.

A pesar que la bibliografía consultada⁴⁵ propone 227nm como longitud de onda óptima para la determinación de yoduro, el cromatograma de la *figura 7.3* y el espectro de la *figura 7.4* muestran que a 195nm se obtiene una señal ligeramente mayor para la misma solución.

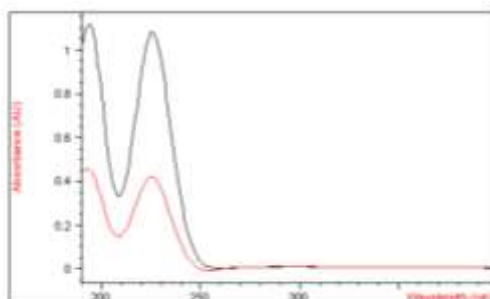


Figura 7.4. Espectro de 2 soluciones de yoduro en agua de distintas concentraciones

Posiblemente el máximo a 227nm es el recomendado por Weis J⁴⁵ por la mayor selectividad que ofrece una longitud de onda superior, pero al no observar interferencias en las soluciones analizadas se selecciona 195 nm como longitud de onda de trabajo.

Por último, incorporando los cambios del método inicial, se estudia el rango de linealidad, preparando patrones desde 5 mg/L hasta 1000 mg/L de yoduro.

La *figura 7.5* muestra la tendencia obtenida al representar el área respecto a la concentración de cada patrón. Se observa una relación lineal a concentraciones de hasta 250 mg/L de yoduro y una clara tendencia curva a concentraciones superiores, perdiéndose la proporcionalidad.

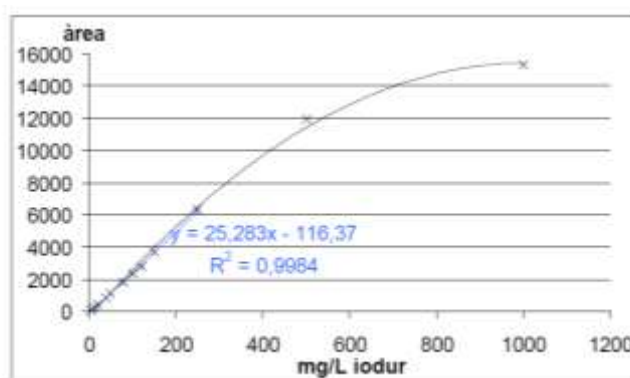


Figura 7.5. Representación del área (mAU·s) frente la concentración (mg/L) de diversas soluciones de patrón de KI para el estudio del margen de linealidad

Una vez optimizados los parámetros de la etapa de combustión y del método cromatográfico, en el apartado 7.3 se describe un resumen del procedimiento y se procede a su validación.

De manera más detallada en el Anexo 1 se incluye el procedimiento final, IQS-STANG-PNT-A-0093 (1R), de determinación de yodo, en residuos orgánicos con un contenido comprendido

entre 0,1% y 15% (p/p), por combustión en bomba calorimétrica y cuantificación por HPLC de par iónico en fase reversa y detección por UV.

7.3. Validación del procedimiento

La validación se realizará sobre muestras preparadas en el laboratorio de forma que incorporen un componente orgánico y un sustrato inorgánico. Para ello, se ha añadido ácido 4-yodobenzoico sobre una base de arena. De esta manera, se pretende cubrir un amplio rango de matrices de residuos orgánicos que además contengan componentes inorgánicos, como por ejemplo: residuos de reacción y destilación y lodos de tratamiento de efluentes. Las muestras se preparan a tres niveles de concentración (AD1, AD2, y AD3) de manera que se cubra todo el rango considerado.

Los aspectos más relevantes del procedimiento a validar se describen a continuación.

Equipos

- Bomba calorimétrica IKA C-5000
- Celda de descomposición IKA C-5011
- Estación de borboteo IKA C-5030
- Cromatógrafo Hewlett-Packard 1090 Liquid Chromatograph con detector de absorbancia UV

Patrón

- Patrón de ácido 4-yodobenzoico, Merck 98%

Procedimiento

Etapa de combustión

Pesar unos 0,5 g de muestra en un crisol de cuarzo. Añadir 0,1 g de isoparafina y 0,3 g de etanol como ayudante de combustión, de manera que la variación de temperatura del baño de agua donde se encuentra sumergida la celda de descomposición, esté comprendida entre 1,5-4°C. Introducir dentro de la celda de descomposición 20mL NaOH 0,25M y 400µL de hidrato de hidracina al 50%. Realizar la combustión de la muestra en la bomba calorimétrica, programada para que no elimine los gases después de la combustión. Una vez finalizada la combustión, utilizando la estación de borboteo, hacer pasar los gases a través una segunda solución de absorción (30mL NaOH 0,25M y 400µL de hidrato de hidracina al 50%). Finalmente abrir la celda y comprobar que toda la muestra haya quemado, sino se repite la combustión con nueva muestra. Recoger las dos soluciones de absorción en un matraz de 100 mL. Lavar con agua Milli-Q el crisol, la celda de descomposición, los electrodos y el recipiente de la estación de borboteo, añadir las aguas de lavado al matraz de 100 mL y enrasar. De la misma manera preparar un blanco de combustión utilizando 0,1g de isoparafina y 0,3 ml de etanol. El blanco de laboratorio se prepara sólo agua Milli-Q.

Preparación del patrón de combustión

Preparar un patrón de combustión siguiendo el mismo procedimiento que la muestra utilizando 50 mg de ácido 4-yodobenzoico. Diluir la solución 1:5.

Análisis por HPLC

Recta de calibrado

A partir de una solución madre de 1000 mg/L de yoduro, preparar las disoluciones de patrón de trabajo 5, 10, 20, 40, 50, 80, y 100 mg/L.

Condiciones cromatográficas

- *Fase móvil: diluir 1,3 g de n-octilamina en 1L de agua Milli-Q y ajustar el pH a 6,2 con ácido fosfórico al 85%. Filtrar con un filtro de membrana de nylon de 0,22µm. Desgasificar con helio durante 10 minutos.*
- *Columna: Merck Purospher RP-18 endcapped (3 x 0,4 cm, 3 µm)*
- *Detector UV: 195nm.*
- *Volumen de inyección: 10µL.*
- *Flujo: 1,2mL/min.*
- *Tiempo total de cromatograma: 4 minutos.*

Inyección de patrones, blancos y muestras

Filtrar una alícuota de cada disolución a través de un filtro de nylon de 0,45 µm . Dejar estabilizar la fase móvil por la columna al flujo de trabajo e inyectar la secuencia de patrones, muestras, blanco de laboratorio, blanco de combustión y patrón de combustión.

Cálculos

Calcular la concentración de yoduro en las soluciones de muestras y patrones por interpolación en la recta de calibrado obtenida.

Calcular la concentración de yodo en las muestras y la recuperación del patrón teniendo en cuenta, la concentración de la solución, el peso de muestra o patrón, el volumen de enrase y el factor de dilución.

Criterios de aceptación

La recuperación del patrón debe ser superior al 85%.

La validación del procedimiento desarrollado, se realiza mediante el estudio de la selectividad, la linealidad, la precisión, la exactitud, el límite de detección, el límite de cuantificación y la incertidumbre. A continuación se presentan los resultados obtenidos en la validación del procedimiento.

Las características de la validación son:

- Analito: yodo
- Matriz: residuos sólidos orgánicos que pueden contener componentes inorgánicos
- Técnica: combustión de la muestra en bomba calorimétrica con absorción de los gases de combustión y posterior cuantificación por par iónico y detección UV a 195 nm.
- Intervalo de concentración: entre 0,1 y 15% de yodo en el residuo

El patrón utilizado para preparar las muestras adicionadas es el ácido 4-yodobenzoico Merck con una riqueza del 98%.

Las muestras adicionadas se han preparado añadiendo, sobre una base de arena, la cantidad de ácido 4-yodobenzoico necesaria para cada nivel de concentración, además de isoparafina y etanol como ayudantes de combustión.

Los criterios de aceptación establecidos en esta Tesis Doctoral, son coherentes con los valores habituales para muestras medioambientales. A continuación se detallan, a modo de ejemplo, algunos valores habituales obtenidos en ejercicios de intercalibración o fijados en la legislación vigente.

En la norma UNE-EN 14582 se muestran los resultados de un estudio de intercomparación europeo de halógenos y azufre en residuos, con un CV_r comprendido entre 5% y 14% y un CV_R comprendido entre 15% y 40 % dependiendo del elemento y de la matriz. Por otra parte, en el Real Decreto 140/2003 ⁷¹, relativo a la calidad del agua de consumo, se fijan valores de exactitud y precisión para el valor paramétrico, de 10% y 25%, dependiendo del parámetro.

En relación a la incertidumbre, en algunos estudios de intercomparación de muestras medioambientales, se indican valores de incertidumbres expandidas ($K=2$), comprendidos entre 10% y 35%. Así mismo, en el Reglamento Metropolitano de vertido de aguas residuales se fijan incertidumbres expandidas ($K=2$) para el valor paramétrico, comprendidas entre 5% y 35%.

Por otra parte, aunque en este trabajo no se fijan criterios para el coeficiente de variación de los factores de respuesta, para un ajuste lineal de más de tres patrones, valores inferiores al 10% se consideran aceptables según la publicación de la EPA "Guide to Method Flexibility and Approval of EPA Water Methods" ⁷².

Los criterios de aceptación establecidos para cada uno de los parámetros de la validación del procedimiento desarrollado se muestran en la *tabla 7.9*.

Tabla 7.9. Criterios de aceptación establecidos para los parámetros de validación del procedimiento desarrollado para la determinación de yodo, por combustión y HPLC de intercambio iónico con detección por UV.

Parámetro de validación	Criterio de aceptación
Selectividad	No se detectan picos interferentes
Linealidad	$R^2 \geq 0,999$
Repetibilidad	$CV_r < 10\%$
Precisión intermedia	$CV_R < 15\%$
Exactitud	Recuperación 85-115%
Límite de cuantificación	Relación señal/ruido=10, No supere 0,1%
Incertidumbre ($K=2$)	<25%

Los parámetros de validación se determinan según el procedimiento descrito en el apartado 6.

Selectividad

La selectividad se estudia a partir de los ensayos del blanco, las muestras y las muestras adicionadas. No se debe detectar interferencias con la señal del analito de interés.

Los cromatogramas de las *figuras 7.6, 7.7 y 7.8* correspondientes a un blanco de combustión, a una muestra y a una muestra adicionada con ácido 4-yodobenzoico (AD3) muestran que el método es selectivo ya que no se detectan interferencias en el pico de yoduros ($t_r = 3,009$ min).

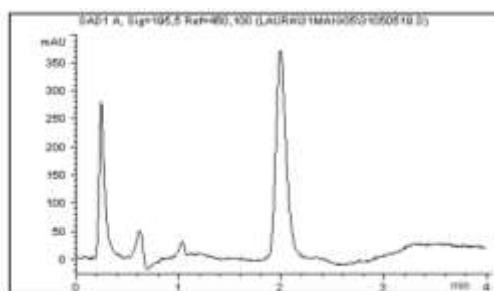


Figura 7.6. Cromatograma del blanco de combustión

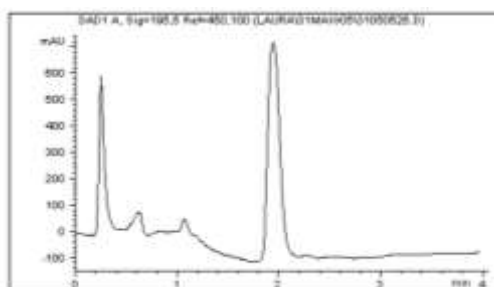


Figura 7.7. Cromatograma de la solución de combustión de una muestra (AD0)

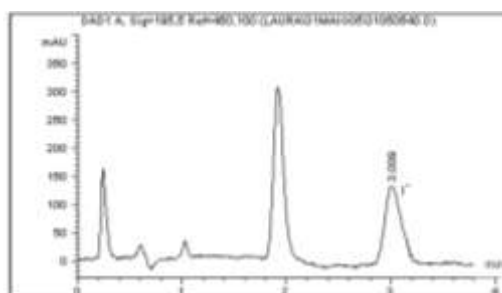


Figura 7.8. Cromatograma de la solución de combustión de una muestra adicionada con 15% de yodo en forma de ácido *p*-yodobenzoico.

Linealidad

Para el estudio de la linealidad del procedimiento desarrollado, se estudian 8 niveles de concentración en un margen comprendido entre 5 y 120 mg/L de yoduro, cada patrón se prepara una vez y se analiza por triplicado, con los que resulta un total de 24 determinaciones.

Con los resultados obtenidos se calcula el promedio de las áreas de cada nivel de concentración, la desviación estándar, el coeficiente de variación, el factor de respuesta (relación concentración/área), y el factor de respuesta promedio para cada nivel de concentración. Asimismo, se calcula el coeficiente de variación de los factores de respuesta global (*tabla 7.10*).

Tabla 7.10. Parámetros para la evaluación de la linealidad

Patrón (mg/L)	Áreas (mAU*s)	Promedio (mAU*s)	s (mAU*s)	CV (%)	fr (mg/L/ mAU*s)	fr medio (mg/L/ mAU*s)
5	115,246				0,0434	
5	110,068	112,65	2,59	2,30	0,0454	0,0444
5	112,650				0,0444	
10	215,955				0,0463	
10	209,211	211,68	3,71	1,75	0,0478	0,0472
10	209,885				0,0476	
20	429,186				0,0466	
20	430,140	428,12	2,71	0,63	0,0465	0,0467
20	425,044				0,0471	
40	894,198				0,0447	
40	896,570	894,31	2,20	0,25	0,0446	0,0447
40	892,169				0,0448	
50	1122,61				0,0445	
50	1134,50	1124,11	9,73	0,87	0,0441	0,0445
50	1115,21				0,0448	
80	1831,73				0,0437	
80	1804,59	1822,64	15,63	0,86	0,0443	0,0439
80	1831,60				0,0437	
100	2237,12				0,0447	
100	2253,62	2232,85	23,20	1,04	0,0444	0,0448
100	2207,81				0,0453	
120	2676,28				0,0448	
120	2637,82	2651,02	21,88	0,83	0,0455	0,0453
120	2638,97				0,0455	
					fr global	0,0452
					s	0,0012
					CV	2,6

Tal como se muestra en la *tabla 7.10*, el coeficiente de variación de los factores de respuesta es de 2,6%, inferior al 10%, lo que verifica que el método es lineal en el rango estudiado.

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Se ajusta una recta de regresión (concentración, área promedio) por el procedimiento de mínimos cuadrados y se calcula la pendiente, la ordenada en el origen y el coeficiente de determinación R^2 (figura 7.9).

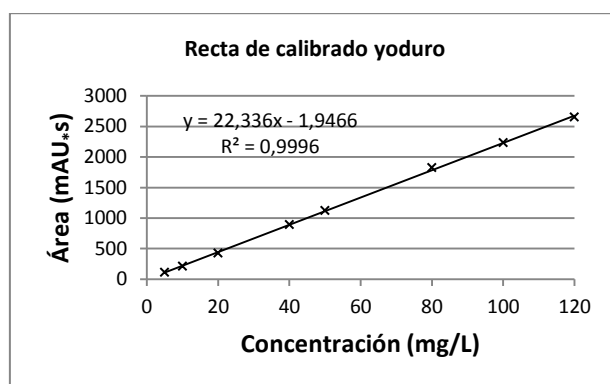


Figura 7.9. Representación de la recta de regresión área frente a la concentración de mg/L de yoduro

El test de Cochran, con un valor de G_{exp} de las áreas de 0,388 y un valor de G_{tablas} ($\alpha=0,05$, $K=8$, $n=3$) de 0,438, permite concluir que las varianzas son homogéneas.

Con el estudio del Análisis de la Varianza se calculan los estadísticos F_{1exp} y F_{2exp} . En la *tabla 7.11* se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 7.11. Resultados Análisis de la Varianza

FUENTE DE VARIACIÓN	Suma cuadrados (SQ)	Grados de libertad (Gdl)	Varianza	F_{exp}	F_{tablas}	
REGRESIÓN	19228475	1	19228475	39486	4,301	F_1
FALTA DE AJUSTE	7936	6	1323	7,62	2,741	F_2
ERROR EXPERIMENTAL	2778	16	174			
RESIDUAL	10713	22	487			
TOTAL	19239188	23				

Dado que $F_{1exp} = 39486$ es muy superior a $F_{1tablas} (\alpha=0,05, 1,22) = 4,301$ queda comprobado que la variable concentración es significativa y que la respuesta depende de la concentración. En consecuencia, en el modelo lineal ajustado queda demostrada la existencia de una pendiente distinta de cero.

No obstante el hecho de que $F_{2exp} = 7,62$ sea superior al $F_{2tablas} (\alpha=0,05, 6, 16) = 2,741$ indica una falta de ajuste del modelo lineal en el rango estudiado, lo que indica que se debería ajustar un polinomio de segundo grado o superior.

El test de la pendiente, con un valor de t_{exp} de 198 superior al valor crítico tabulado $t_{tablas(\alpha=0,05, n-2=22)}=2,07$, también permite asegurar que la pendiente es significativamente diferente de cero.

El test de proporcionalidad, con un t_{exp} de 0,26 inferior al valor crítico tabulado $t_{tablas(\alpha=0,05, n-2=22)}=2,07$, permite asegurar que la ordenada en el origen no es significativamente diferente de cero.

Por último, se calculan y representan los residuales frente a los valores de áreas calculados (figura 7.10). El valor de los residuales relativos promedio es inferior al 5% en las concentraciones de 5 a 20 mg/L e inferior o igual al 2% en el margen de concentraciones de 40 a 120 mg/L

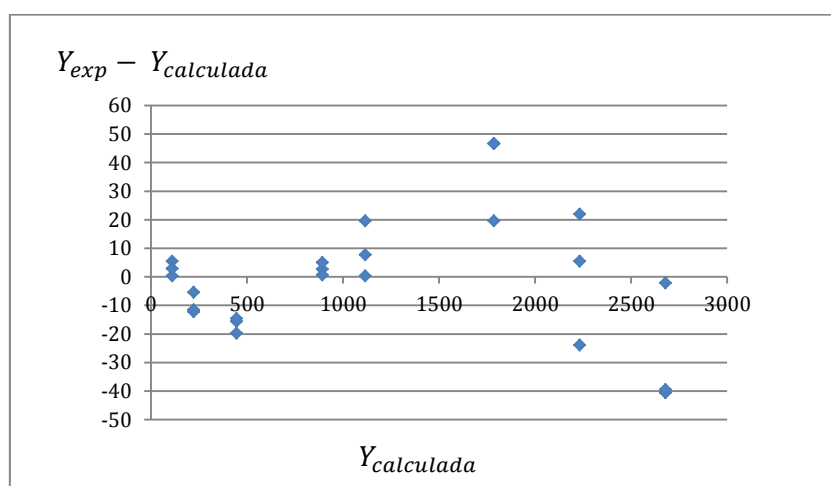


Figura 7.10. Representación de los residuales de las áreas frente a los valores de área calculados

La representación de los residuales confirma los resultados obtenidos con el análisis de varianza ya que no muestra una distribución totalmente aleatoria en el intervalo de concentración estudiado.

Los resultados obtenidos permiten concluir que se cumple la linealidad ya que se ha obtenido un coeficiente R^2 superior 0,999 y un coeficiente de variación de los factores de respuesta inferior a 10%. Además se cumple el test de la pendiente y el de la ordenada en el origen. El Análisis de la Varianza y la representación de los residuales indican que los datos se ajustarían mejor a un modelo más complejo, sin embargo se puede aceptar el modelo lineal porque el error del ajuste es aceptable, con un valor de residuales inferior al 5% en concentraciones bajas (entre 5 y 20 mg/L) e inferiores o iguales al 2% en concentraciones altas (superiores a 40 mg/L). El resto de parámetros indican que el ajuste es adecuado.

Estudio de la exactitud y precisión

Para el estudio de la exactitud y precisión se prepara por duplicado una muestra sin adicionar y 3 muestras adicionadas con ácido 4-yodobenzoico (AD1, AD2, AD3), a un nivel de concentración de 0,1% (p/p), 1% (p/p) y 15% (p/p) de yodo sobre la muestra. Esta preparativa y los correspondientes análisis se repiten durante 3 días. Con los resultados obtenidos de las 6 preparaciones (3 días por 2 preparaciones), se calculan las recuperaciones.

Para el estudio de la **exactitud**, se calcula la recuperación media por día y por nivel de concentración.

El estudio de la **repetibilidad** y la **precisión intermedia** se realiza a partir de los resultados obtenidos en el estudio de la exactitud, se calcula el CV_r y CV_R , para cada nivel de concentración.

Los resultados obtenidos se muestran en la *tabla 7.12*.

Tabla 7.12. Cálculo de la exactitud, repetibilidad y la precisión intermedia por nivel de concentración

Adición	Día 1	Día 2	Día 3	Resultados		
AD1 (0,1%)	94	93	95	R _{media}	94	
	92	97	93			
R	93	95	94			
s	1,4	2,8	1,4		CV _r	CV _R
CV%	1,5	3,0	1,5		2,1	1,9
AD2 (1%)	95	94	97	R _{media}	96	
	98	98	96			
R	97	96	97			
s	2,1	2,8	0,7		CV _r	CV _R
CV%	2,2	2,9	0,7		2,2	1,7
AD3 (15%)	100	100	99	R _{media}	100	
	99	103	101			
R	100	102	100			
s	0,7	2,1	1,4		CV _r	CV _R
CV%	0,7	2,1	1,4		1,5	1,5

Los valores obtenidos de exactitud están comprendidos entre 93% y 102%, cumpliendo el criterio de aceptación establecido (85%-115%).

Asimismo, los valores obtenidos para la repetibilidad (CV_r) y precisión intermedia (CV_R) son inferiores a los criterios de aceptación establecidos 10% y 15% respectivamente.

Estudio del límite de detección y cuantificación

Para el cálculo de los límites de detección y de cuantificación se utiliza el método de la relación señal/ruido. Se considera que los límites de detección y cuantificación son igual a las concentraciones del analito que proporcionan una señal 3 y 10 veces superiores al ruido de fondo, respectivamente. El resultado obtenido para el límite de detección es de 1,5 mg/L de yoduro que corresponde a 0,03% de yodo en la muestra, y para el límite de cuantificación es de 5 mg/L de yoduro, que corresponde a una concentración de 0,1% p/p de yodo en la muestra. En la *figura 7.11* se muestra el cálculo del límite de cuantificación.

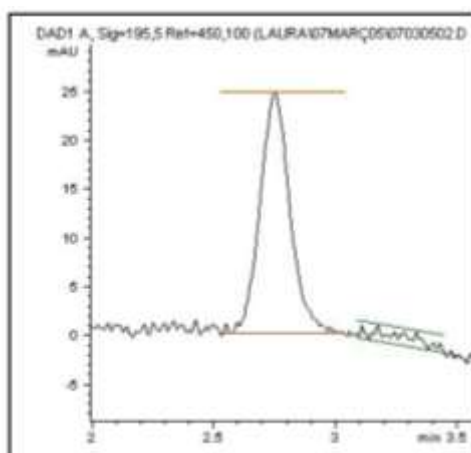


Figura 7.11. Cromatograma de 5 mg/L de yoduro, cálculo del LQ por el método de la relación señal/ruido

El límite de cuantificación establecido por el método de la relación señal/ruido se comprueba de forma experimental con el estudio de precisión y exactitud de la adición AD1 realizada al nivel de concentración de 0,1% de yodo en la muestra. Los resultados de precisión y exactitud obtenidos (*tabla 7.12*) cumplen los criterios de aceptación establecidos y por tanto permiten confirmar el valor del límite de cuantificación estimado por cálculo.

Estudio de la incertidumbre

A continuación se presentan los cálculos de la incertidumbre según el procedimiento indicado en el apartado 6.

El patrón de ácido 4-yodobenzoico tiene una pureza del 98%, de forma que $u_{\text{patrón}}$ es del 1,2%.

La incertidumbre del sistema instrumental se calcula a partir de los resultados obtenidos en el estudio de linealidad (*tabla 7.13*).

Tabla 7.13. Incertidumbre del sistema instrumental

Patrón	CV (%)	n	Residual (%)	u (%)
5	2,30	3	2,66	3,0
10	1,75	3	4,40	4,5
20	0,63	3	3,75	3,8
40	0,25	3	0,31	0,3
50	0,87	3	0,83	1,0
80	0,86	3	2,11	2,2
100	1,04	3	0,05	0,6
120	0,83	3	1,02	1,1

La incertidumbre de la muestra se calcula a partir de los resultados obtenidos en el estudio de la precisión y exactitud (tabla 7.14).

Tabla 7.14. Incertidumbre de la muestra

Adición	CV _R (%)	n	Residual (%)	u (%)
AD1	1,9	3	4,0	4,2
AD2	1,7	3	2,3	2,5
AD3	1,5	3	0,9	1,2

Finalmente se calcula la incertidumbre expandida asociada al procedimiento independientemente para cada nivel de concentración estudiado (AD1 (nivel bajo), AD2 (nivel medio), AD3 (nivel alto)) con una probabilidad del 95%. Los resultados se muestran en la tabla 7.15.

Tabla 7.15. Incertidumbre expandida asociada al procedimiento por nivel de concentración

Nivel de concentración yodo	u(%)	u _{exp} (%)
0,1%	6,3	12,5
1%	5,3	10,6
15%	4,8	9,7

Tal y como era de esperar, la incertidumbre es peor para el nivel bajo, aun así en todos los niveles de concentración se cumple el criterio de aceptación establecido (25%).

7.4. Discusión de resultados

Según se ha demostrado, la solución de absorción con H₂O₂ en medio alcalino, propuesta por algunos autores⁶⁹ para la determinación de halógenos y azufre, no permite una completa

reducción del yodo a yoduro, y, por tanto, no se obtiene una buena recuperación del yodo presente en la muestra.

Por el contrario, el hidrato de hidracina si es capaz de reducir el yodo a yoduro en una solución de absorción alcalina, y permite obtener recuperaciones cuantitativas de este halógeno después de combustionar el residuo en una bomba calorimétrica.

El método cromatográfico optimizado permite la cuantificación del yoduro con una reducción considerable del tiempo de análisis (de 15 a 4 min) respecto a las condiciones iniciales ensayadas y una disminución del volumen de fase móvil, ya que además, se trabaja a 1,2 ml/min en vez de los 2 mL/min iniciales.

En la validación del procedimiento desarrollado para la determinación de yodo en residuos orgánicos en el rango comprendido entre 0,1 y 15%, se ha comprobado que:

- El procedimiento es **selectivo**, ya que no se detectan interferencias de otros productos con el yoduro.
- El procedimiento presenta una **linealidad adecuada** en el rango de concentraciones comprendido entre 5 a 120 mg/L, obteniendo un coeficiente de determinación de 0,9996 y un coeficiente de variación de los factores de respuesta de 2,6%.
- El procedimiento es **preciso**, tal y como demuestran los coeficientes de variación obtenidos, comprendidos entre 1,5% y 2,2%.
- El procedimiento es **exacto** con unas recuperaciones comprendidas entre 93% y 102%, en todos los niveles estudiados.
- El procedimiento presenta un **límite de detección** de 1,5 mg/L correspondiente a 0,03% p/p en muestra) y un **límite de cuantificación** de 5 mg/L correspondiente a 0,1% (p/p) en muestra). Se ha comprobado experimentalmente que una muestra preparada a una concentración a nivel del límite de cuantificación presenta una recuperación y precisión satisfactoria.
- Las incertidumbres expandidas con una probabilidad del 95% en los distintos niveles de concentración estudiados están comprendidos entre 9,7 % y 12,5 %. La mayor aportación a la incertidumbre es debida al sistema instrumental.

El procedimiento cumple con los criterios de aceptación establecidos. Por tanto el procedimiento desarrollado es de aplicación para el análisis de yodo, en muestras de residuos orgánicos, por el método de combustión en bomba calorimétrica con absorción de

los gases de combustión y cuantificación por cromatografía líquida, en el rango de 0,1% a 15% (p/p) en muestra.

8. Determinación de cloro y azufre en residuos orgánicos por combustión y cromatografía iónica

En la bibliografía consultada para la determinación de cloro y azufre en muestras orgánicas, en general, se proponen métodos que incluyen una preparación de la muestra por combustión y una posterior determinación de los cloruros y sulfatos formados por cromatografía iónica o ICP-OES, o ICP-MS.

Tal y como se comenta en el apartado 5, aunque se han publicado numerosos artículos sobre la determinación de halógenos y azufre en muestras complejas, sólo se han encontrado algunos artículos en que se analizan estos elementos en muestras de residuos orgánicos.

Con el fin de disponer de procedimientos para determinar el contenido en cloro y azufre en muestras de residuos orgánicos con una técnica que permita igualmente la determinación simultánea de F, Cl, Br y S, se propone, diseñar un método para la determinación de Cl y S en residuos orgánicos por combustión en bomba calorimétrica y posterior determinación de los cloruros y sulfatos formados por cromatografía iónica.

Así pues, el procedimiento analítico para la determinación de cloro y azufre, de la misma manera que para el yodo, se puede dividir en 2 grandes etapas. La primera corresponde a la combustión del residuo orgánico e incluye todos los pasos hasta llegar a tener una solución inyectable por cromatografía, con todo el cloro y el azufre transformado en cloruros y sulfatos. La segunda etapa consiste en el análisis de esta disolución por cromatografía iónica con la cuantificación de los cloruros y sulfatos, que permitirá calcular el cloro y azufre total presentes en la muestra.

En el presente apartado se describe la puesta a punto y el estudio de los parámetros de calidad de dos procedimientos para la determinación de cloro y azufre en residuos orgánicos, por combustión en bomba calorimétrica y cromatografía iónica.

En uno de los procedimientos se utiliza la cromatografía iónica sin supresión de la conductividad y en el otro la cromatografía iónica con supresión de la conductividad.

8.1. Etapa de combustión

La primera etapa que corresponde a la combustión del residuo orgánico se diseñó en un trabajo previo del grupo de investigación, *Aplicacions de la bomba calorimétrica a la caracterització de residus incinerables*¹⁰. En dicho trabajo se estudiaron diferentes tipos de soluciones de absorción de los gases de combustión y se comprobó que la recuperación del cloro, bromo y azufre era óptima cuando se utilizaba como solución de absorción 10 mL de NaOH 0,25M + 200µL de H₂O₂ al 30%. La solución presenta una alcalinidad adecuada y se añade H₂O₂ para eliminar los oxoderivados que se pueden producir por la combustión de la muestra halogenada en una atmósfera con exceso de oxígeno. De esta manera la única especie clorada es NaCl y además asegura que todo el azufre que se descompone se convierte en Na₂SO₄.

8.2. Optimización del método cromatográfico sin supresión de la conductividad

8.2.1. Interferencia de los iones hidrogenocarbonato y carbonato

Para llevar a cabo la etapa de optimización del método cromatográfico, se parte de la metodología descrita por Rafael Puig⁷⁰ para la determinación de aniones inorgánicos en soluciones acuosas. Las condiciones cromatográficas se muestran en la *tabla 8.1*.

Tabla 8.1. Condiciones cromatográficas de partida para la determinación de aniones inorgánicos por cromatografía iónica sin supresión

Condiciones cromatográficas	
Modelo de cromatógrafo	Waters ILC-1
Columna	Waters IC-Pak Anion HR (75 x 4,6 mm, 6 µm)
Fase móvil	Borato 1,3 mM / gluconato 1,3mM (pH=8,5)
Flujo	1,0 mL/min
Volumen de inyección	100 µL
Detección	Conductimétrico WATERS 430
Tiempo de cromatograma	20 min

En la *figura 8.1* se muestra un cromatograma correspondiente a un patrón de 20 mg/L de los aniones cloruro, bromuro, nitrato, fosfato y sulfato. Los aniones bromuro, nitrato y fosfato se añaden a la disolución de los analitos de interés debido a que pueden estar presentes en la solución resultante de la combustión de las muestras.

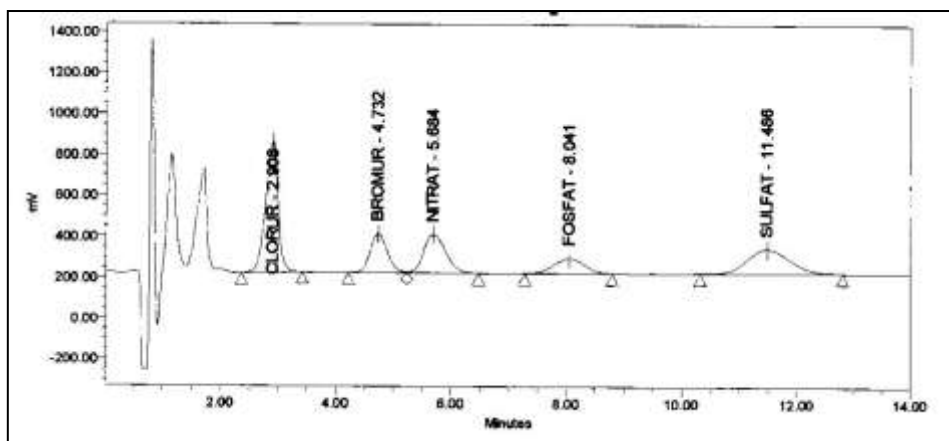


Figura 8.1. Cromatograma correspondiente a un patrón de 20 mg/L de los aniones Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}

Los gases formados en la combustión de la muestra en la bomba calorimétrica, presentan un contenido elevado de dióxido de carbono, este es absorbido en la solución alcalina y se forman aniones carbonato e hidrogenocarbonato en concentraciones muy superiores a la de los analitos de interés. La elevada concentración de los aniones carbonato e hidrogenocarbonato puede interferir en el análisis de cloruros por cromatografía iónica debido a que eluyen a tiempos de retención muy similares.

En la *figura 8.2* se muestra un cromatograma correspondientes a un patrón de 20 mg/L de los mismos aniones que el cromatograma anterior al que se ha añadido una mezcla de aniones carbonato y hidrogenocarbonato 24mM y 30mM respectivamente.

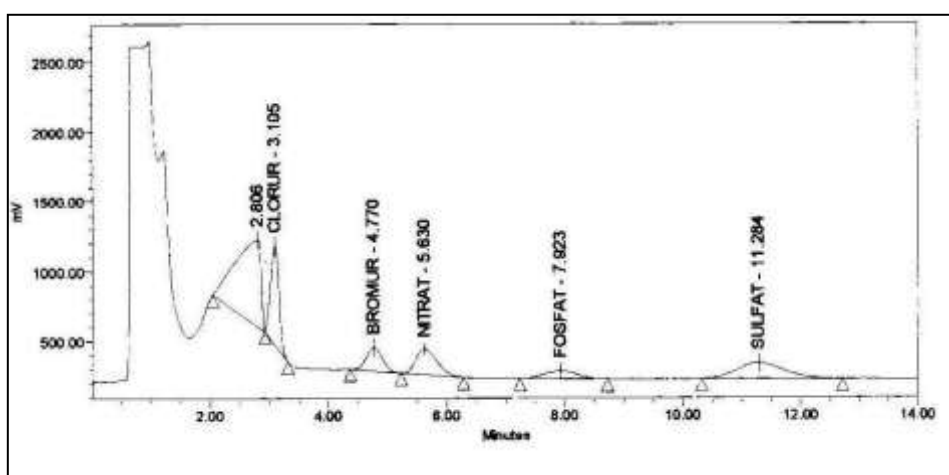


Figura 8.2. Cromatograma correspondiente a un patrón de 20 mg/L de los aniones Cl^- , Br^- , NO_3^- ; PO_4^{3-} , SO_4^{2-} y una mezcla de CO_3^{2-} , HCO_3^- 24mM y 30 mM respectivamente

Como se puede observar en la *figura 8.2*, el pico de cloruro puede quedar solapado con el pico de carbonato/hidrogenocarbonato si la concentración de estos últimos es elevada. Por el contrario los picos de los aniones bromuro y fosfato, presentan una buena resolución con los

picos de cloruro y sulfato, siempre y cuando su contenido no sea muy superior al contenido de los analitos de interés.

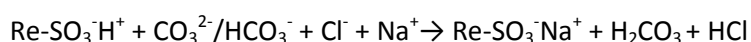
Para evitar el problema de la interferencia de los iones carbonato/hidrogenocarbonato en la determinación de cloruro, se plantean dos posibles soluciones:

- Purificación de la solución de absorción con una resina de intercambio iónico
- Optimización de las condiciones cromatográficas

8.2.2. Purificación de la solución de absorción con resinas de intercambio catiónico

Para solucionar el problema del solapamiento de los picos carbonato/hidrogenocarbonato y cloruros que se produce en las condiciones de trabajo establecidas, se cree oportuno hacer un tratamiento de las soluciones obtenidas después de la combustión de la muestra.

Lo que se pretende con el uso de una resina catiónica como la NRW-100 es que la resina intercambie su ion H^+ con el ion Na^+ de la sal sódica de los carbonatos y hidrogenocarbonatos y se forme ácido carbónico, según la reacción:



Con el uso de la resina se comprueba que se reduce la interferencia que provocan los iones carbonato y hidrogenocarbonato cuando se determina el cloruro. No obstante después de una serie de pruebas con patrones de cloruro y sulfato, se observa que una vez la solución ha sido tratada con la resina, la concentración de cloruro y sulfato aumenta.

Este hecho ya había sido observado en trabajos anteriores ⁷³, donde se comprobó que la contaminación era producida por la degradación del esqueleto que constituyen las resinas de intercambio iónico o por productos residuales del proceso de fabricación de la propia resina como los sulfatos inorgánicos.

Por consiguiente, se descarta la opción del uso de una resina catiónica, similar a la NRW-100, para la eliminación de la interferencia de carbonato y hidrogenocarbonato.

Como segunda opción se prueba unos cartuchos de extracción en fase sólida, Sep-Paks, OASIS MCX. Estos cartuchos contienen un sorbente de tamaño de partícula entre 30 μm y 60 μm con fase reversa y funcionalidades de intercambio iónico. En la *figura 8.3* se muestra la estructura del relleno del cartucho OASIS MCX.

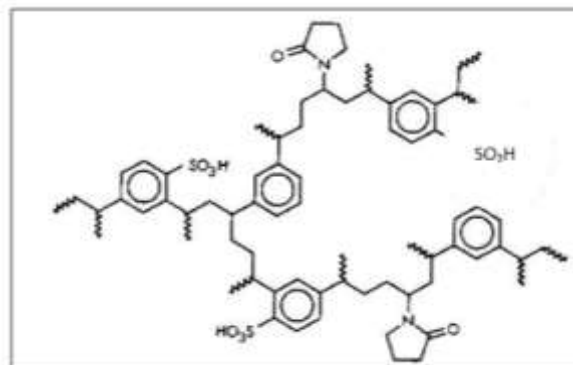


Figura 8.3. Estructura del relleno del cartucho OASIS MCX⁷⁴

Después de una serie de pruebas se lleva a la misma conclusión que para el caso de las resinas. Se consigue reducir la interferencia de los iones carbonato y hidrogenocarbonato pero se observa que la muestra se contamina con aniones cloruro y sulfato. Así pues, se descarta realizar una etapa de tratamiento de la solución obtenida después de la combustión y se propone modificar las condiciones cromatográficas, en concreto, el volumen de inyección, para eliminar la interferencia de los iones carbonato y hidrogenocarbonato.

8.2.3. Influencia del volumen de inyección

En cromatografía iónica es habitual trabajar con volúmenes de inyección de entre 25 μL y 100 μL , no obstante en el presente trabajo, debido a las características de la muestra, se propone realizar un estudio disminuyendo el volumen de inyección y estudiando la influencia en la resolución de los picos de carbonato/hidrogenocarbonato y cloruro.

En los cromatogramas de la *figuras 8.4 y 8.5*, correspondientes a un patrón de 5 mg/L de los aniones cloruro, bromuro, nitrato, fosfato y sulfato a diferentes volúmenes de inyección comprendidos ente 10 μL y 100 μL . Se puede observar que al aumentar el volumen de inyección disminuye la resolución de los picos de carbonato/hidrogenocarbonato y cloruro.

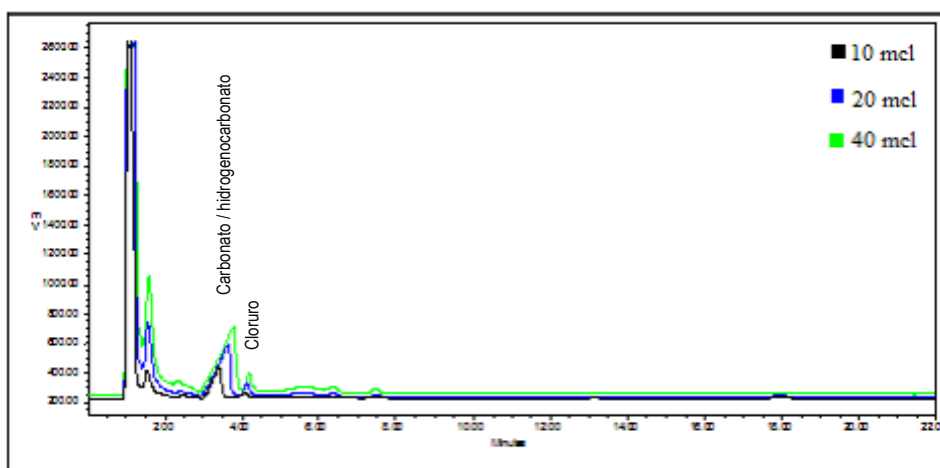


Figura.8.4. Cromatograma correspondiente a un patrón de 5 mg/L de los aniones Cl^- , Br^- , NO_3^- ; PO_4^{3-} , SO_4^{2-} y hidrógeno carbonato 30 mM, con volúmenes de inyección de 10, 20, y 40 μL .

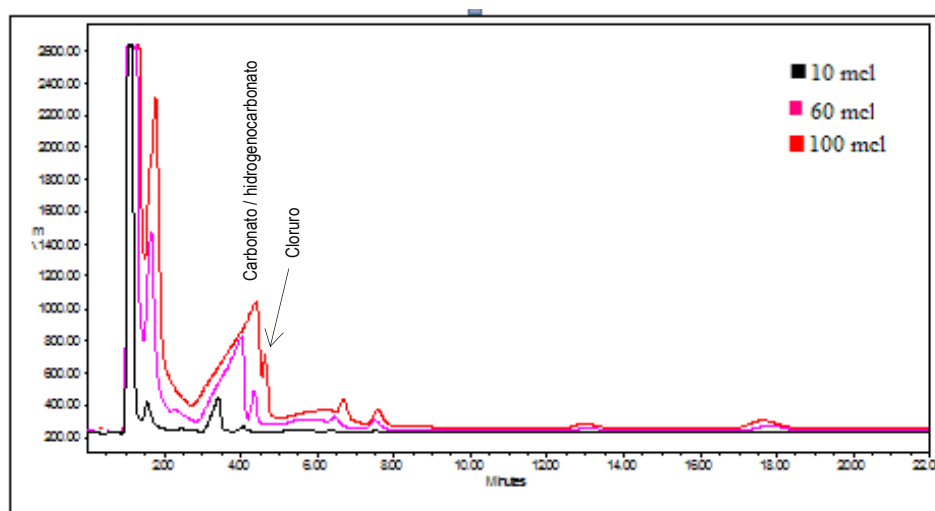


Figura.8.5. Cromatograma correspondiente a un patrón de 5 mg/L de los aniones Cl^- , Br^- , NO_3^- ; PO_4^{3-} , SO_4^{2-} y hidrógeno carbonato 30 mM, con volúmenes de inyección de 10, 50, y 100 μL .

Se puede apreciar que inyectando 10 μL no se presentan problemas de solapamiento de picos. Para confirmar este hecho, se calcula la resolución entre los picos cloruro y hidrogenocarbonato/carbonato, para los diferentes volúmenes de inyección (V_{inj}). En la *tabla 8.2* se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8.2. Resolución obtenida entre el pico de carbonato/hidrogenocarbonato y el pico de cloruro en función del volumen de inyección

V_{inj} (μL)	Resolución
10	2,0
20	1,1
40	0,6
50	0,5
60	0,4

Los resultados de la *tabla 8.2* muestran que la resolución disminuye de forma significativa al aumentar el volumen de inyección. Así mismo, se confirma que sólo es posible obtener una resolución adecuada, según valores recomendados por la AEFI⁶⁶, entre los picos de carbonato/hidrogenocarbonato y cloruro con un volumen de inyección de 10 µL. Así pues, se establece que el volumen de inyección que se utilizará en el presente trabajo para determinar el contenido de cloruros y sulfatos en las soluciones procedentes de la combustión de la muestra será de 10 µL.

A continuación, en la *figura 8.6* se puede observar el perfil cromatográfico para dos volúmenes de inyección, 10 µL y 100 µL, de un patrón de 50 mg/L de los aniones cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, fosfato y sulfatos.

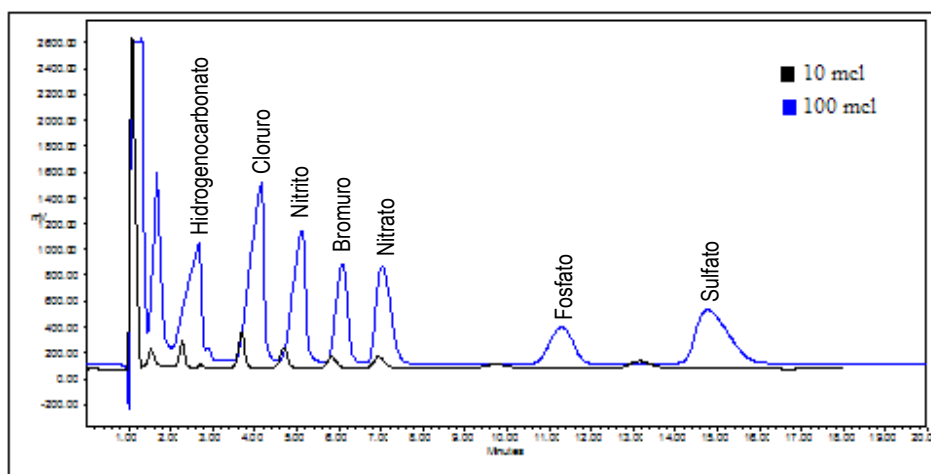


Figura 8.6. Cromatograma correspondiente a un patrón de 50 mg/L de los aniones Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} con volúmenes de inyección de 10 µL y 100 µL.

Comparando los dos perfiles se puede observar claramente la disminución de la sensibilidad que representa modificar el volumen de inyección de 100 µL a 10 µL por tanto, con el estudio de la linealidad, precisión, exactitud y límite de cuantificación debe comprobarse si dicho volumen permite determinar el cloro y el azufre cumpliendo los criterios de calidad establecidos en el margen de interés.

Una vez optimizados los parámetros del método cromatográfico, en el apartado 8.2.4 se describe un resumen del procedimiento y se procede al estudio de los parámetros de calidad.

8.2.4. Esquema detallado del procedimiento y estudio de los parámetros de calidad

El estudio de los parámetros de calidad del procedimiento diseñado se realiza sobre diferentes muestras, preparadas en el laboratorio, de forma que se cubra los niveles de concentración de

interés (AD1 0,1%, AD2 1% y AD3 15%), evaluando la selectividad, la linealidad, la exactitud, los límites de detección y cuantificación y la incertidumbre de los resultados.

La selección de las matrices para cada concentración se lleva a cabo de forma que se contemplen residuos líquidos o sólidos, de naturaleza mayoritariamente orgánica, así como con presencia de carga mineral.

- La preparación de la muestra AD1 se realiza añadiendo materiales de referencia de aceite mineral con cloro y con azufre sobre una base de isoparafina, correspondiente a una matriz de residuo líquido orgánico.
- La preparación de AD2 se realiza añadiendo los patrones de los analitos de interés sobre una mezcla de arena e isoparafina, correspondiente a una matriz de residuo con componentes orgánicos e inorgánicos.
- La preparación de AD3 se realiza añadiendo los patrones de los analitos de interés sobre una base de arena, correspondiente a una matriz de residuo con elevada carga mineral.

Los patrones, materiales de referencia y matrices utilizadas son los siguientes:

Materiales de referencia

Aceite mineral con un contenido en cloro del 1% (p/p), Merck

Aceite mineral con un contenido en azufre del 1% (p/p), Merck

Patrones

Ácido 4-clorobenzoico 98%, Merck

Benzotiazol 95%, Fluka

Matrices

Isoparafina Isopar L, Proquibasa

Arena, Sigma -Aldrich

A continuación se describen los aspectos más relevantes del procedimiento diseñado para la determinación de cloro y azufre por determinación de combustión de la muestra en bomba calorimétrica y posterior cuantificación del cloruro y sulfato por cromatografía iónica sin supresión, con detector de conductividad

Equipos

Bomba calorimétrica IKA C-5000

Celda de descomposición IKA C-5011

Cromatógrafo de líquidos Waters ILC-1 iónico con inyector automático Waters 717 plus Autosampler.

Procedimiento

Etapa de combustión

Pesar unos 0,7 g de muestra en un crisol de cuarzo. El contenido en cloro y azufre orgánico dentro del crisol ha de ser inferior a 70 mg y 35 mg respectivamente.

Si la muestra es volátil, pesar y quemar dentro de una cápsula de acetobutirato.

Si la muestra presenta un poder calórico bajo, mezclar con un ayudante de combustión de forma que se alcance una variación de temperatura durante la combustión, del baño de agua donde se encuentra sumergida la celda de descomposición, comprendida entre 1,5 y 4°C.

Introducir en la celda de descomposición la solución de absorción, 10 mL de NaOH 0,25M y 200 µL de H₂O₂ al 30%.

Realizar la combustión. Abrir la celda y comprobar que toda la muestra haya quemado, sino repetir la combustión con una nueva muestra. Recoger la solución de absorción en un matraz de 50 mL. Lavar con agua Milli-Q el crisol, la celda de descomposición y los electrodos, añadir las aguas de lavado al matraz de 50 mL y enrasar. Siguiendo el mismo procedimiento, preparar un blanco de combustión. Preparar un blanco de laboratorio sólo con agua Milli-Q.

Preparación patrón de combustión

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado para la muestra preparar un patrón de combustión con el patrón de cloro o azufre en aceite mineral al 1% (p/p)

Análisis per cromatografía iónica

Recta de calibrado

A partir de 3 soluciones madre: 1000 mg/L de nitrito, 1000mg/L de cloruro, sulfato y nitrato y 1000 mg/L de fluoruro, fosfato y bromuro, se preparan las disoluciones de patrón de trabajo de 5, 10, 20, 50 mg/L.

Condiciones cromatográficas

- Fase móvil:
 - Tampón concentrado: en un matraz de 1L añadir 500mL de agua Milli-Q, 16,0 g de gluconato sódico, 18,0 g de ácido bórico y 25,0 g de tetraborato sódico decahidratado, disolver, añadir 250 mL de glicerina y enrasar con agua Milli-Q.
 - Fase móvil de trabajo: tomar 20 mL de tampón concentrado e introducirlos en un matraz de 1L, añadir 120 mL de acetonitrilo y enrasar con agua Milli-Q. Filtrar la disolución con un filtro de membrana de nylon de 0,22 µm. Desgasificar con helio durante 10 minutos.
- Columna: Waters IC-Pak Anion HR (75 x 4,6 mm, 6µm)
- Detector: conductimétrico Waters 430
- Volumen de inyección: 10µL.
- Flujo: 1,0 mL/min.
- Tiempo de cromatograma: 20 minutos.

Inyección de patrones, blancos y muestras

Traspasar una alícuota de cada disolución a viales para la inyección automática.

Cálculos

Calcular la recta de calibrado con las áreas de los patrones, e interpolar en ella el valor del área de la muestra o del patrón. Calcular la concentración de cada anión en la muestra o patrón, a partir de la concentración de la solución, del volumen de enrase, del peso de muestra y del factor de dilución.

Criterios de aceptación

El rendimiento del patrón de combustión debe ser superior al 85%.

A continuación se presentan los resultados obtenidos, determinados según el procedimiento descrito en el apartado 6.

Los criterios de aceptación establecidos en el apartado 7, se toman como valor de referencia para evaluar los distintos parámetros.

Selectividad

La selectividad se estudia partir de los ensayos realizados en el estudio de exactitud, con una muestra sin adicionar y con la adición AD1 (nivel bajo, 0,1%), comprobando que los analitos (cloro, y azufre) son determinados con una exactitud y precisión adecuada.

Linealidad

Para el estudio de la linealidad del procedimiento desarrollado se estudian 6 niveles de concentración en un margen comprendido entre 5 y 80 mg/L de cloruro y sulfato, cada patrón se prepara una vez y se analiza por triplicado, con los que resulta un total de 18 determinaciones.

Con los resultados obtenidos se calcula el promedio de las áreas de cada nivel de concentración, la desviación estándar, el coeficiente de variación, el factor de respuesta (relación concentración/área), y el factor de respuesta promedio para cada nivel de concentración. Asimismo se calcula el coeficiente de variación de los factores de respuesta global (*tabla 8.3 y tabla 8.4*).

Tabla 8.3. Parámetros para la evaluación de la linealidad de los cloruros

Patrón (mg/L)	Áreas (mV*s)	Promedio (mV*s)	s (mV*s)	CV (%)	fr (mg/L/mV*s)	fr medio (mg/L/mV*s)
5	341454				1,46E-05	
5	321993	331525	9737	2,94	1,55E-05	1,51E-05
5	331129				1,51E-05	
10	637190				1,57E-05	
10	605538	614167	20146	3,28	1,65E-05	1,63E-05
10	599773				1,67E-05	
20	1265105				1,58E-05	
20	1249972	1238259	34240	2,77	1,60E-05	1,62E-05
20	1199699				1,67E-05	
40	2292165				1,75E-05	
40	2261757	2296368	36893	1,61	1,77E-05	1,74E-05
40	2335183				1,71E-05	
50	2996107				1,67E-05	
50	2921002	2975263	47410	1,59	1,71E-05	1,68E-05
50	3008681				1,66E-05	
80	4731717				1,69E-05	
80	4659785	4690820	36966	0,79	1,72E-05	1,71E-05
80	4680959				1,71E-05	
					fr global	1,65E-05
					s	8,36E-07
					CV (%)	5,1

Tabla 8.4. Parámetros para la evaluación de la linealidad de los sulfatos

Patrón (mg/L)	Áreas (mV*s)	Promedio (mV*s)	s (mV*s)	CV (%)	fr (mg/L/mV*s)	fr medio (mg/L/mV*s)
5	253078				1,98E-05	
5	253195	249642	6053	2,42	1,97E-05	2,00E-05
5	242653				2,06E-05	
10	435586				2,30E-05	
10	470291	461869	23245	5,03	2,13E-05	2,17E-05
10	479729				2,08E-05	
20	877883				2,28E-05	
20	783304	829537	47325	5,70	2,55E-05	2,42E-05
20	827424				2,42E-05	
40	1615145				2,48E-05	
40	1589095	1583320	35071	2,22	2,52E-05	2,53E-05
40	1545720				2,59E-05	
50	2069280				2,42E-05	
50	2082287	2084898	17074	0,82	2,40E-05	2,40E-05
50	2103127				2,38E-05	
80	3156515				2,53E-05	
80	3151504	3191150	64378	2,02	2,54E-05	2,51E-05
80	3265431				2,45E-05	
					fr global	2,34E-05
					s	2,06E-06
					CV (%)	8,8

Tal como se muestra en las *tablas 8.3 y 8.4*, los coeficientes de variación del factor de respuesta son de 5,1 y 8,8 inferiores al 10%, lo que verifica que el método es lineal en el rango estudiado.

Se ajusta una recta de regresión (concentración, área promedio) por el procedimiento de mínimos cuadrados y se calcula la pendiente, la ordenada en el origen y el coeficiente de determinación R^2 (*figuras 8.7 y 8.8*)

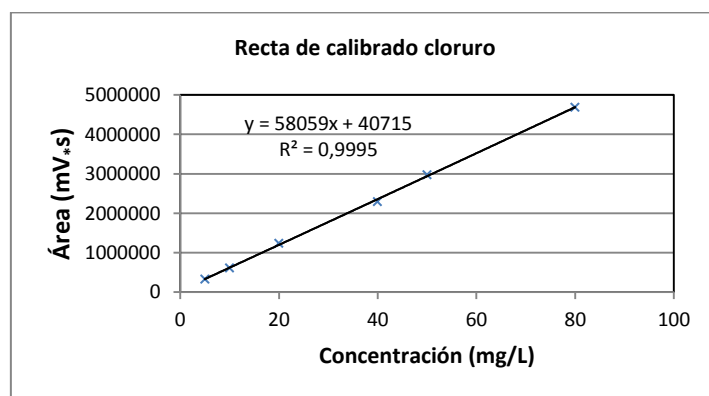


Figura 8.7. Representación de la recta de regresión de cloruros, área promedio frente a la concentración

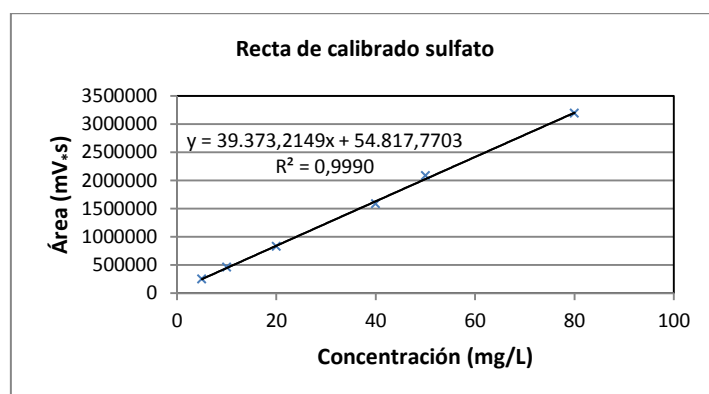


Figura 8.8. Representación de la recta de regresión de sulfato, área promedio frente a la concentración

El test de Cochran, para los cloruros con un valor de G_{exp} de las áreas de 0,3381 y un valor de G_{tablas} ($\alpha=0,05$, $K=6$, $n=3$) de 0,6161, permite concluir que las varianzas son homogéneas.

El test de Cochran, para los sulfatos con un valor de G_{exp} de las áreas de 0,4886 y un valor de G_{tablas} ($\alpha=0,05$, $K=6$, $n=3$) de 0,6161, permite concluir que las varianzas son homogéneas.

Con el estudio del Análisis de la Varianza se calculan los estadísticos F_{1exp} y F_{2exp} . En las *tablas 8.5 y 8.6* se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8.5. Resultados Análisis de la Varianza para el cloruro

FUENTE DE VARIACIÓN	Suma cuadrados (SQ)	Grados de libertad (Gdl)	Varianza	F _{exp}	F _{tablas}	
REGRESIÓN	4,07E+13	1	4,07E+13	19220	4,494	F ₁
FALTA DE AJUSTE	2,06E+10	4	5,14E+09	4,637	3,259	F ₂
ERROR EXPERIMENTAL	1,33E+10	12	1,11E+09			
RESIDUAL	3,38E+10	16	2,12E+09			
TOTAL	4,07E+13	17				

Dado que $F_{1exp} = 19220$ es muy superior a $F_{1tablas (\alpha=0,05, 1,22)} = 4,494$ queda comprobado que la variable concentración es significativa y que la respuesta depende de la concentración. En consecuencia, en el modelo lineal ajustado queda demostrada la existencia de una pendiente distinta de cero.

No obstante el hecho de que $F_{2exp} = 4,637$ sea superior al $F_{2tablas (\alpha=0,05, 6, 16)} = 3,259$ indica una falta de ajuste del modelo lineal en el rango estudiado y que los datos se ajustarían mejor con un modelo más complejo.

Tabla 8.6. Resultados Análisis de la Varianza para el sulfato

FUENTE DE VARIACIÓN	Suma cuadrados (SQ)	Grados de libertad (Gdl)	Varianza	F _{exp}	F _{tablas}	
REGRESIÓN	1,87E+13	1	1,87E+13	8236	4,494	F ₁
FALTA DE AJUSTE	1,94E+10	4	4,84E+09	3,424	3,259	F ₂
ERROR EXPERIMENTAL	1,70E+10	12	1,41E+09			
RESIDUAL	3,63E+10	16	2,27E+09			
TOTAL	1,87E+13	17	1,87E+13			

Dado que $F_{1exp} = 8236$ es muy superior a $F_{1tablas (\alpha=0,05, 1,22)} = 4,494$ queda comprobado que la variable concentración es significativa y que la respuesta depende de la concentración. En consecuencia, en el modelo lineal ajustado queda demostrada la existencia de una pendiente distinta de cero.

De igual forma que para los cloruros, el hecho de que $F_{2exp} = 3,424$ sea superior al $F_{2tablas (\alpha=0,05, 6, 16)} = 3,259$ indica una falta de ajuste del modelo lineal en el rango estudiado y que los datos se ajustarían mejor con un modelo más complejo.

A continuación se realiza el Test de la pendiente y el de la ordenada en el origen para cada anión, el resultado obtenido se muestra en las *tablas 8.7 y 8.8*.

Tabla 8.7. Resultados Test de la pendiente para la recta de calibración de cloruros y sulfatos

	t_{exp}	$t_{tablas}^{(1)}$	Test pendiente
Cloruro	138,64	2,12	Cumple
Sulfato	90,75	2,12	Cumple

(1) $t_{tablas(0,05, n-2=16)}$

Tabla 8.8. Resultados Test de la ordenada para la recta de calibración de cloruros y sulfatos

	t_{exp}	$t_{tablas}^{(1)}$	Test ordenada
Cloruro	2,27	2,12	No cumple
Sulfato	2,95	2,12	No cumple

(1) $t_{tablas(0,05, n-2=16)}$

El Test de la pendiente, para los dos aniones, presenta unos valores de t_{exp} superiores al valor crítico tabulado y permite asegurar que la pendiente es significativamente diferente de cero.

Por el contrario, en el Test de la ordenada en el origen, para los dos aniones, se obtiene que el t_{exp} es superior al valor crítico tabulado, lo que significa que el procedimiento presenta un sesgo y es necesario interpolar el resultado de cualquier muestra.

Por último en las *figuras 8.9 y 8.10* se representan los residuales frente a los valores de áreas calculados. El valor de los residuales relativos promedio, de los dos analitos, son inferiores al 5% en las concentraciones de 5 a 50 mg/L e inferiores o iguales al 2% en concentraciones superiores a 50mg/L, además como no se observa ninguna tendencia, se puede concluir que el ajuste realizado es adecuado.

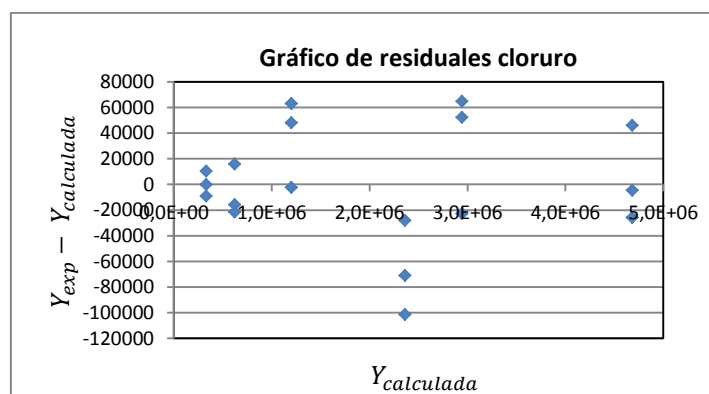


Figura 8.9. Representación de los residuales de cloruro, áreas frente a los valores de área calculados

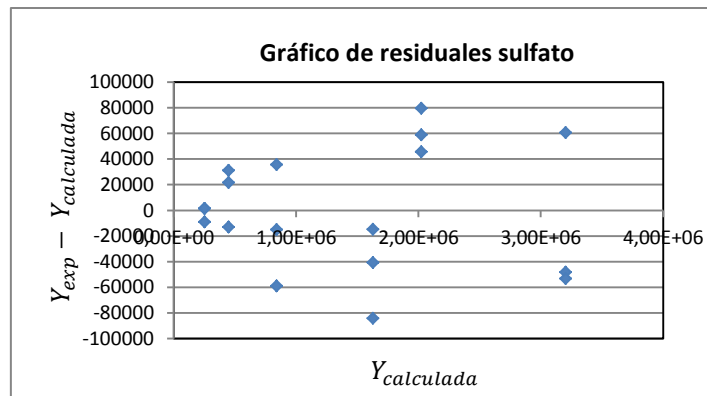


Figura 8.10. Representación de los residuales de sulfato, áreas frente a los valores de área calculados

Los resultados obtenidos permiten concluir que se cumple la **linealidad** para los cloruros y sulfatos en el margen establecido, ya que se ha obtenido un coeficiente R^2 superior o igual a 0,999 y unos coeficientes de variación de los factores de respuesta inferiores a 10%. Además se cumple el test de la pendiente y los gráficos de residuales no presentan ninguna tendencia.

El test de la ordenada en el origen indica que la ordenada en el origen es significativamente distinta de cero, es decir que los ajustes presentan un sesgo que se corrige con el término independiente de la ecuación.

El Análisis de la Varianza confirma que existe una pendiente distinta de cero, y aunque indica que los datos se ajustarían mejor a un modelo más complejo, se puede aplicar el modelo lineal ya que el error del ajuste es aceptable, con un valor de residuales inferior al 5% en concentraciones entre 5 y 50 mg/L e inferiores o iguales al 2% en concentraciones superiores a 50 mg/L.

Para el estudio de la **exactitud** se prepara una muestra sin adicionar y 3 muestras adicionadas (AD1, AD2, AD3), a un nivel de concentración de 0,1% (p/p), 1% (p/p) y 15% (p/p) de cloro y azufre. Esta preparativa y los correspondientes análisis se repiten durante 3 días.

Para cada preparación, se calcula la recuperación según el procedimiento desarrollado. Se comprueba la recuperación de los patrones de combustión en los tres niveles de concentración y se calcula la recuperación media para cada nivel de concentración.

A partir de las recuperaciones obtenidas de las 9 preparaciones (3 días por 3 preparaciones) se calcula la **repetibilidad** y la **precisión intermedia** para cada nivel de concentración.

Los resultados obtenidos se muestran en las *tablas 8.9 y 8.10*.

Tabla 8.9. Cálculo de la repetibilidad y la precisión intermedia del cloro por nivel de concentración

CLORO							
ADICIÓN	DIA 1	DIA 2	DIA 3	RESULTADOS			
AD1	77,2	92,5	103,7	R _{media}	92,6	CV _r	CV _R
	80,7	91,6	103,3				
	86,1	93,8	104,6				
R	81,3	92,6	103,9				
s	4,5	1,1	0,66			2,9	11
CV%	5,5	1,2	0,63				
AD2	101,9	83,4	97,9	R _{media}	94,5	CV _r	CV _R
	99,8	83,2	98,0				
	104,0	83,8	98,7				
R	101,9	83,5	98,2				
s	2,1	0,29	0,42			1,3	9,0
CV%	2,1	0,35	0,43				
AD3	82,7	74,9	77,9	R _{media}	78,3	CV _r	CV _R
	82,7	77,5	73,6				
	83,6	77,7	74,6				
R	83,0	76,7	75,4				
s	0,49	1,5	2,3			2,0	4,8
CV%	0,60	2,0	3,0				

Tabla 8.10. Cálculo de la repetibilidad y la precisión intermedia del sulfato por nivel de concentración

AZUFRE							
ADICIÓN	DIA 1	DIA 2	DIA 3	RESULTADOS			
AD1	94,2	103,7	107,2	R _{media}	100,9	CV _r	CV _R
	89,4	104,3	110,4				
	89,9	99,4	110,0				
R	91,2	102,4	109,2				
s	2,6	2,7	1,8			2,4	8,1
CV%	2,9	2,6	1,6				
AD2	124,9	108,9	108,3	R _{media}	113,3	CV _r	CV _R
	121,0	103,5	105,1				
	130,9	106,2	111,1				
R	125,6	106,2	108,2				
s	5,0	2,7	3,0			3,3	8,6
CV%	4,0	2,6	2,8				
AD3	104,2	92,0	93,1	R _{media}	95,1	CV _r	CV _R
	100,4	91,4	86,5				
	105,7	94,2	88,1				
R	103,4	92,5	89,2				
s	2,7	1,4	3,4			2,8	7,2
CV%	2,6	1,6	3,9				

Los valores obtenidos de exactitud (recuperación media diaria y global), tanto para el cloro como el azufre, solo cumplen los criterios de aceptación establecidos (85 y el 115%), para concentraciones en el nivel bajo estudiado.

Por el contrario, los valores obtenidos para la repetibilidad (CV_r) y precisión intermedia (CV_R), tanto para el cloro como el azufre, son inferiores a los criterios de aceptación establecidos.

Estudio del límite de detección y cuantificación

La estimación de los **límites de detección y cuantificación** (LD y LQ) se realiza por el método basado de la relación señal/ruido (LD= 3, y LD=10 veces la señal del ruido). En este caso, para calcular el ruido se mide la dispersión de las áreas del patrón de más baja concentración 5 mg/L y a partir de ella, interpolando se calcula el LD y LQ. Los resultados obtenidos se muestran en la *tabla 8.11*.

Tabla 8.11. Límites de detección y cuantificación estimados para el cloro y el azufre por combustión y cromatografía iónica sin supresión

	LD (mg/L)	LD muestra (mg/kg)	LQ (mg/L)	LQ muestra (mg/kg)
Cloro	0,51	36	1,7	120
Azufre	0,46	33	1,5	107

Los resultados de los LD y LQ en muestra se calculan considerando que se analiza 0,7 g de muestra y el volumen de enrase, tal como indica el procedimiento es de 50 mL.

No obstante, una vez establecido los LD y LQ por cálculo, se considera necesario hacer la comprobación experimental de los valores obtenidos, ya que el método utilizado sólo considera el ruido obtenido con la etapa del procedimiento cromatográfico.

En este caso, se ha comprobado experimentalmente que una muestra preparada a una concentración de 0,1% para los dos analitos, presenta una recuperación y precisión adecuada.

Estudio de la incertidumbre

Finalmente se calcula, según el procedimiento indicado en el apartado 6, la incertidumbre expandida asociada al procedimiento, independientemente para cada nivel de concentración estudiado (AD1 (nivel bajo), AD2 (nivel medio), AD3 (nivel alto)) con una probabilidad del 95%.

En las *tablas 8.12 y 8.13* se presentan los resultados obtenidos para la incertidumbre del cloro y del azufre

Tabla 8.12. Incertidumbre expandida para el cloro asociada al procedimiento por nivel de concentración

Cloro		
Nivel de concentración	u(%)	u _{exp} (%)
0,1%	11,4	22,9
1%	10,2	20,5
15%	14,7	29,4

Tabla 8.13. Incertidumbre expandida para el azufre asociada al procedimiento por nivel de concentración

Azufre		
Nivel de concentración	u(%)	u _{exp} (%)
0,1%	6,9	13,8
1%	15,7	31,5
15%	8,2	16,4

En este procedimiento, el factor que más contribuye a la incertidumbre es el sesgo. La adición a nivel más alto para el cloro y al nivel medio para el azufre son las que presentan un mayor sesgo y por tanto su incertidumbre es la peor.

Dado que los resultados de exactitud y de incertidumbre sólo cumplen los criterios de aceptación establecidos, para concentraciones en el nivel bajo estudiado, se decide seguir optimizando el procedimiento.

Los principales cambios que se proponen son utilizar la cromatografía iónica con supresión, para reducir o eliminar la posible interferencia del carbonato e hidrogenocarbonato sin necesidad de reducir el volumen de inyección y disminuir el contenido en halógenos y azufre, dentro de la celda de descomposición, para mejorar la recuperación.

8.3. Optimización del método cromatográfico con supresión de la conductividad

Tal como se indica en el apartado 5.2.2, la principal ventaja de la cromatografía iónica con supresión, es que el uso de la columna supresora permite eliminar la conductividad del eluyente y, por tanto, se obtiene una mejor sensibilidad. En este procedimiento interesa comprobar si la columna supresora reduce o elimina la interferencia del carbono inorgánico.

En la *tabla 8.14* se indican las condiciones cromatográficas que se van a utilizar, que son las habituales para el análisis de los aniones inorgánicos de interés en este trabajo.

Tabla 8.14. Condiciones cromatográficas del procedimiento para la determinación de cloro y azufre por combustión y cromatografía iónica con supresión

Condiciones cromatográficas	
Cromatógrafo iónico	Dionex ICS 2000
Columna	Dionex IonPac AS9HC (250 x 4 mm, 9 µm)
Precolumna	Dionex IonPac AG-HC (50 x 4 mm)
Columna supresora	Dionex ASRS 300 (4 mm)
Corriente supresora	45 mA
Temperatura columna	35°C
Fase móvil	Na ₂ CO ₃ 9mM
Flujo	1mL/min
Volumen de inyección	25µL
Detector	Conductimétrico
Temperatura celda de detección	35°C
Tiempo de cromatograma	25 min

En la *figura 8.11* se muestra un cromatograma de un patrón de 5mg/L de fluoruros, cloruros, nitritos, bromuros, nitratos, fosfatos y sulfatos analizado con cromatografía iónica utilizando las condiciones cromatográficas indicadas. Los iones fluoruro, bromuro, nitrato y fosfato se añaden a la disolución de los analitos de interés debido a que pueden estar presentes en la solución resultante de la combustión de las muestras. En este caso se ha añadido fluoruro, ya que puede estar presente y las condiciones cromatográficas utilizadas permiten su detección.

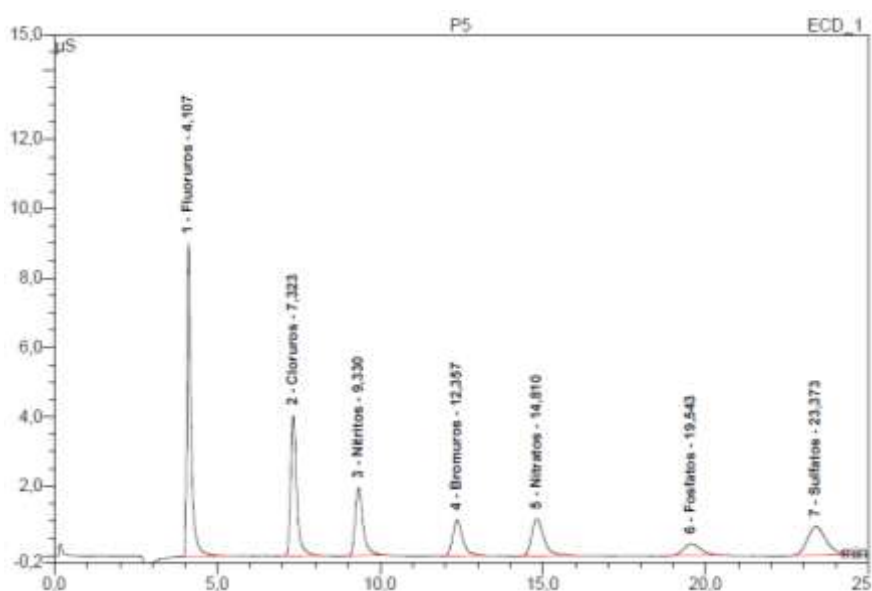


Figura 8.11. Cromatograma de un patrón de 5 mg/L de los aniones fluoruros, cloruros, nitritos, bromuros, nitratos, fosfatos y sulfatos con una columna Dionex IonPac AS9HC (250 x 4 mm, 9µm), columna supresora Dionex ASRS 300 (4 mm), flujo 1m/min y detector de conductividad

Inicialmente se estudian las curvas de calibración de cada anión con 7 niveles de concentración en un margen comprendido entre 1 y 100 mg/L, cada patrón se prepara una vez y se analiza por triplicado, con los que resulta un total de 21 determinaciones. En la *figura 8.12* se observa que la regresión lineal para los cloruros en el margen considerado no es adecuada, ya que se obtiene un coeficiente R^2 inferior a 0,999. La recta de calibrado para los sulfatos (*figura 8.12*), aunque tiene un coeficiente R^2 superior 0,999, presenta un gráfico de residuales (*figura 8.13*), que muestra que la distribución de residuales no es aleatoria e indica que, es más adecuado un ajuste con un modelo más complejo.

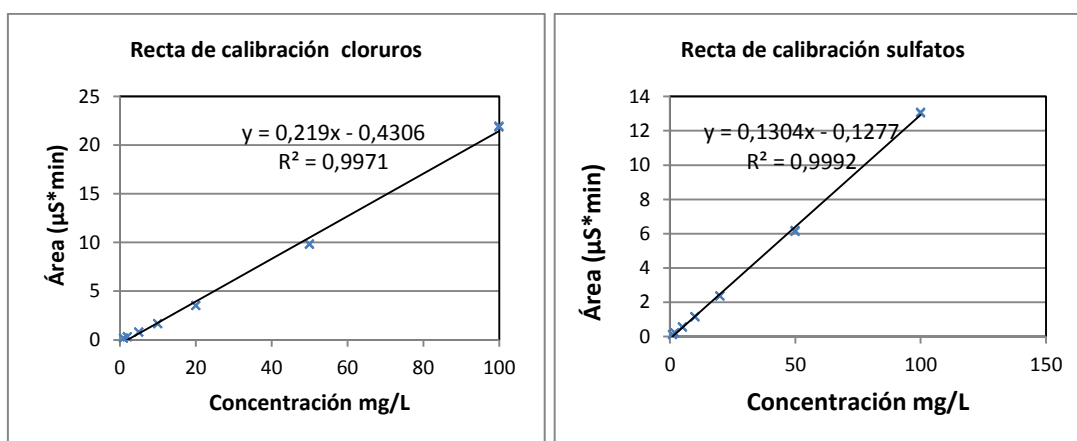


Figura 8.12. Rectas de calibración, área frente a la concentración, para los cloruros y sulfatos en en el rango de 1 a 100 mg/L

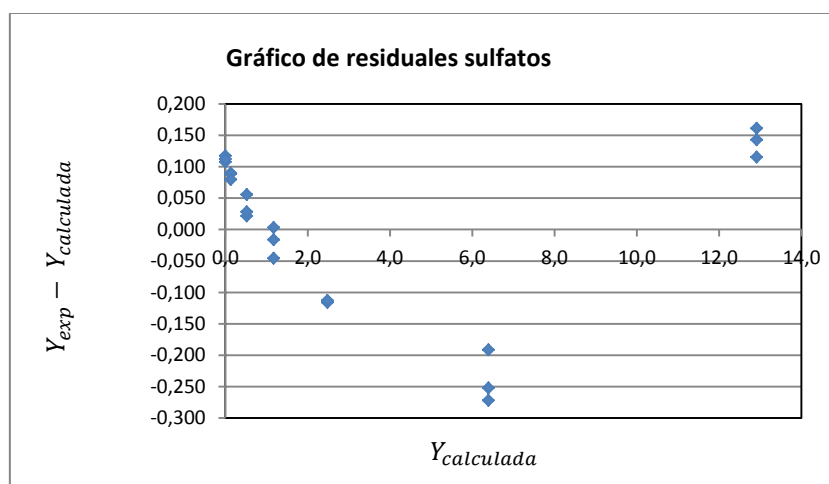


Figura 8.13. Gráfico de residuales para los sulfatos en en el rango de 1 a 100 mg/L

Por todos estos motivos se propone realizar el estudio de las curvas de calibración en un margen más corto (de 5 a 100 mg/L) y ajustar un polinomio de segundo grado.

En la *figura 8.14* se muestra la curva de calibración de cloruros y sulfatos en el margen de concentración comprendido entre 5 y 100 mg/L y en la *figura 8.15* los gráficos de residuales correspondientes.

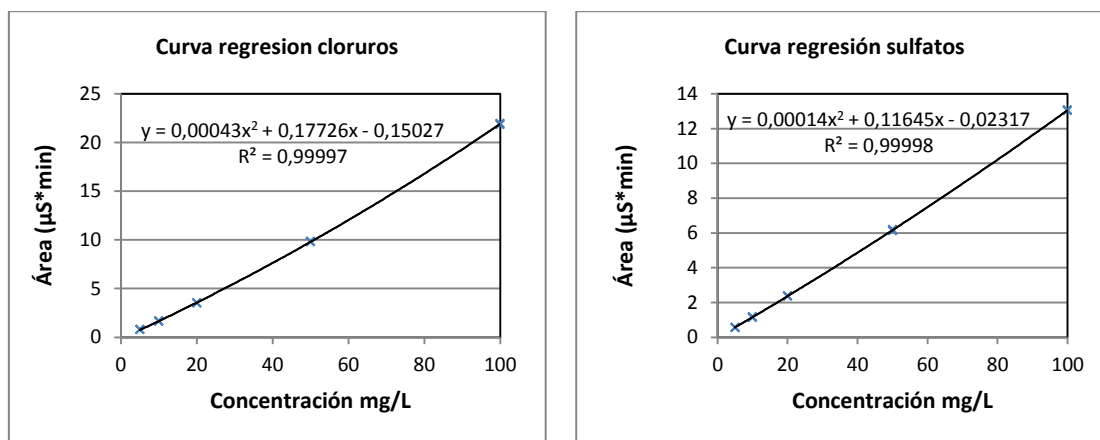


Figura 8.14. Curvas de calibración, área frente a la concentración, para los cloruros y sulfatos en el rango de 5 a 100 mg/L

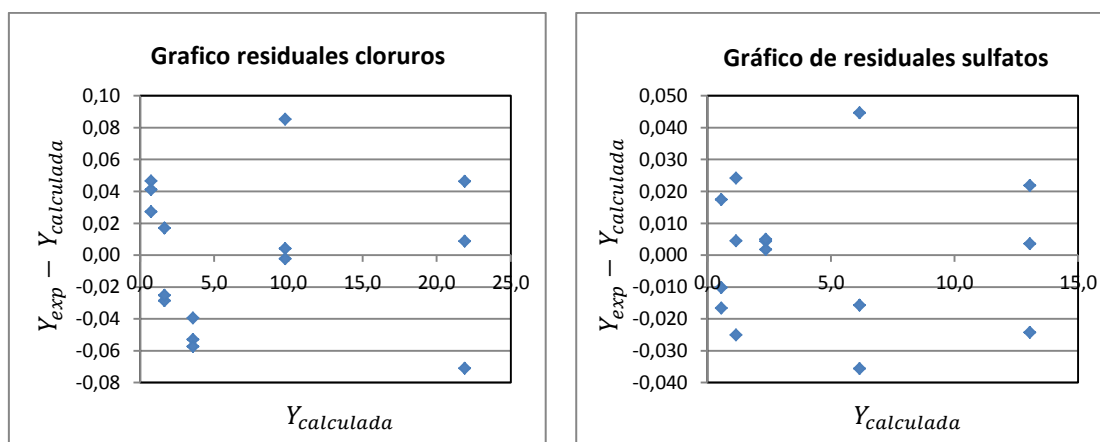


Figura 8.15. Gráficos de residuales para los cloruros y sulfatos en el rango de 5 a 100 mg/L

Los coeficientes R^2 obtenidos son muy superiores a 0,999 y los gráficos de residuales no presentan ninguna tendencia. Por tanto se propone considerar el margen de calibración de 5 a 100 mg/L y ajustar un polinomio de segundo grado.

Una vez se ha definido el rango de calibración, para comprobar si la técnica de la cromatografía iónica con supresión elimina la interferencia del carbonato y el hidrogenocarbonato sobre los cloruros se procede a analizar, con las nuevas condiciones cromatográficas, una solución de combustión de un material de referencia al nivel más bajo del rango de interés (0,1%).

El material de referencia utilizado corresponde a un aceite mineral de 0,92% de cloro y 0,35% de azufre (IKA 1.11) preparado con aceite de parafina a una concentración de 0,1% en cloro.

En la *figura 8.16* se muestra el cromatograma obtenido. Se observa que ha disminuido significativamente la interferencia de los carbonatos y los hidrogenocarbonatos sobre el pico de cloruros. No obstante, en general se observa la falta de simetría de los picos especialmente el de los cloruros que puede ser debida a que no se ha eliminado totalmente dicha interferencia.

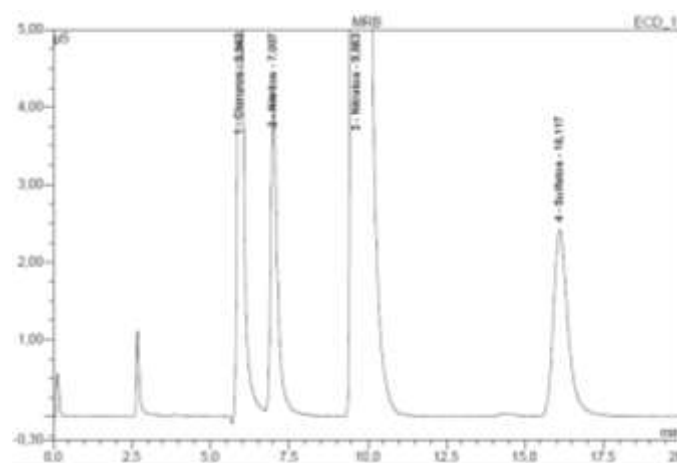


Figura 8.16. Cromatograma de la solución de combustión de aceite mineral con cloro y azufre a una concentración del 0,1% en cloro y 0,04% de azufre

Para estudiar la adecuación del procedimiento desarrollado, comprobando si la interferencia del carbonato/hidrogenocarbonato afecta a la cuantificación del cloruro en el rango de interés, se procede a estudiar los parámetros de calidad del procedimiento.

8.3.1. Esquema del procedimiento y estudio de los parámetros de calidad.

El estudio de los parámetros de calidad del procedimiento se lleva a cabo a niveles de concentración bajo y medio en cloro (0,1%, 1%) y azufre (0,1%, 0,5%), evaluando selectividad, el ajuste de las curvas de calibración, la exactitud, la precisión y la incertidumbre de los resultados.

El estudio se realiza sobre diferentes muestras preparadas en el laboratorio. La selección de la matriz se lleva a cabo de forma que se contemplen residuos líquidos o sólidos, de naturaleza mayoritariamente orgánica, así como con presencia de carga mineral. La preparación de las muestras AD1 (0,1% en cloro y azufre) y AD2 (0,86% en cloro y 0,45% en azufre) se realiza añadiendo el contenido adecuado de material de referencia sobre una base de suelo.

El material de referencia y la matriz utilizada son los siguientes:

Materiales de referencia

Aceite mineral con un contenido en cloro del 1% y de azufre del 0,52% (IKA 1.11)

Matriz

Suelo con un contenido en azufre del 0,08%

A continuación se describen los aspectos más relevantes del procedimiento para la determinación de cloro y azufre por combustión de la muestra en bomba calorimétrica y posterior cuantificación del cloruro y sulfato por cromatografía iónica con detector de conductividad.

Equipos

Bomba calorimétrica IKA C-5000

Celda de descomposición IKA C-5011

Cromatógrafo iónico Dionex ICS 2000 con Automostreador AS40

Procedimiento

Etapa de combustión

Pesar unos 0,7 g de muestra en un crisol de cuarzo. El contenido en cloro y azufre orgánico dentro del crisol ha de ser inferior a 9 mg y 5,5 mg respectivamente.

Si la muestra es volátil, pesar y quemar dentro de una cápsula de acetobutirato.

Si la muestra presenta un poder calórico bajo, mezclar con un ayudante de combustión de forma que se alcance una variación de temperatura durante la combustión comprendida entre 1,5 y 4K.

Introducir en la celda de descomposición la solución de absorción, 10 mL de NaOH 0,25M y 200 μ L de H₂O₂ al 30%

Realizar la combustión. Abrir la celda y comprobar que toda la muestra haya quemado, sino repetir la combustión con una nueva muestra. Recoger la solución de absorción en un matraz de 100 mL. Lavar con agua Milli-Q el crisol, la celda de descomposición y los electrodos, añadir las aguas de lavado al matraz de 50 mL y enrasar. Siguiendo el mismo procedimiento, preparar un blanco de combustión. El blanco de laboratorio se prepara sólo con agua Milli-Q.

Preparación patrón de combustión

En función de la concentración de la muestra se pesan 0,07 g, 0,3 g o 1,0 g del patrón de cloro y azufre en aceite y se analiza siguiendo el mismo procedimiento utilizado para la muestra.

Análisis per cromatografía iónica

Curva de calibrado

A partir de 3 soluciones madre: 1000 mg/L de nitrito, 1000mg/L de cloruro, sulfato y nitrato y 1000 mg/L de fluoruro, fosfato y bromuro, se preparan las disoluciones de patrón de trabajo de 5, 10, 20, 50, 100 mg/L. Obtener el ajuste de un polinomio de segundo grado de las áreas respecto a la concentración para cada anión.

Condiciones cromatográficas

- *Columna Dionex IonPac AS9HC (250 x 4mm, 9 μ m)*
- *Precolumna Dionex IonPac AG-HC (50 x 4mm)*
- *Columna supresora Dionex ASRS 300 (4 mm)*
- *Corriente supresora 45 mA*
- *Temperatura columna 35°C*

- *Temperatura celda 35°C*
- *Fase móvil Na₂CO₃ 9 mM*
- *Detector conductimétrico*
- *Volumen de inyección: 25 µL.*
- *Flujo: 1,0 mL/min.*
- *Tiempo de cromatograma: aprox.25 minutos.*

Inyección de patrones, blancos y muestras
Traspasar una alícuota de cada disolución a viales para la inyección automática.

Cálculos

Obtener la curva de calibrado con las áreas y la concentración de los patrones, e interpolar en ella el valor del área de la muestra o del patrón. Calcular la concentración de cada anión en la muestra o patrón, a partir de la concentración del anión en la solución de absorción, del volumen de enrase, del peso y del factor de dilución.

Criterio de aceptación

El rendimiento del patrón de combustión debe ser superior al 85%.

A continuación se presentan los resultados obtenidos determinados según el procedimiento descrito en el apartado 6.

Los criterios de aceptación establecidos en el apartado 7, se toman como valores de referencia para evaluar los diferentes parámetros.

Selectividad

La selectividad se estudia partir de los ensayos realizados en el estudio de exactitud con la muestra sin adicionar y con la adición AD1 (nivel bajo (0,1%), comprobando que los analitos (cloro, y azufre) son determinados con una exactitud y precisión adecuada.

Ajuste de las curvas de calibración

Para el estudio del ajuste de las curvas de calibración del procedimiento desarrollado se estudian 5 niveles de concentración en un margen comprendido entre 5 y 100 mg/L de cloruro y sulfato, cada patrón se prepara una vez y se analiza por triplicado, con los que resulta un total de 15 determinaciones.

Con los resultados obtenidos se calcula el promedio de las áreas de cada nivel de concentración, la desviación estándar, el coeficiente de variación, el factor de respuesta (relación concentración/área), y el factor de respuesta promedio para cada nivel de concentración. Asimismo se calcula el coeficiente de variación de los factores de respuesta global (*tabla 8.15 y tabla 8.16*).

Tabla 8.15. Parámetros para la evaluación de la linealidad de los cloruros

Patrón (mg/L)	Áreas (μS·min)	Promedio (μS·min)	s (μS·min)	CV (%)	fr (mg/L/μS·min)	fr medio (mg/L/μS·min)
5	0,7880				6,35	
5	0,7741	0,79	9,96E-03	1,27	6,46	6,37
5	0,7934				6,30	
10	1,6370				6,11	
10	1,6405	1,65	2,54E-02	1,53	6,10	6,05
10	1,6826				5,94	
20	3,5153				5,69	
20	3,5108	3,52	9,37E-03	0,27	5,70	5,68
20	3,5288				5,67	
50	9,7996				5,10	
50	9,7931	9,82	4,88E-02	0,50	5,11	5,09
50	9,8807				5,06	
100	21,8357				4,58	
100	21,9154	21,90	5,99E-02	0,27	4,56	4,57
100	21,9530				4,56	
					fr global	5,55
					s	0,68
					CV (%)	12,2

Tabla 8.16. Parámetros para la evaluación de la linealidad de los sulfatos

Patrón (mg/L)	Áreas (μS·min)	Promedio (μS·min)	s (μS·min)	CV (%)	fr (mg/L/μS·min)	fr medio (mg/L/μS·min)
5	0,5461				9,16	
5	0,5525	0,56	1,81E-02	3,23	9,05	8,94
5	0,5801				8,62	
10	1,1602				8,62	
10	1,1306	1,16	2,48E-02	2,14	8,84	8,65
10	1,1798				8,48	
20	2,3676				8,45	
20	2,3649	2,37	1,76E-03	0,07	8,46	8,45
20	2,3682				8,45	
50	6,1221				8,17	
50	6,1420	6,16	4,18E-02	0,68	8,14	8,12
50	6,2024				8,06	
100	13,0312				7,67	
100	13,0590	13,06	2,32E-02	0,18	7,66	7,66
100	13,0773				7,65	
					fr global	8,36
					s	0,48
					CV (%)	5,7

Tal como se muestra en las *tablas 8.15 y 8.16*, los coeficientes de variación del factor de respuesta son de 12,2 y 5,7, lo que confirma, especialmente en el caso de los cloruros, que es más adecuado un ajuste polinómico que lineal.

El ajuste de las curvas de calibración y los gráficos de residuales se muestran en el apartado 8.3.1. Los coeficientes R^2 obtenidos para los cloruros (0,99997) y los sulfatos (0,99998) cumplen ampliamente el criterio de aceptación establecido (0,999).

El test de Cochran, para los cloruros con un valor de G_{exp} de las áreas de 0,5275 y un valor de G_{tablas} ($\alpha=0,05$, $K=5$, $n=3$) de 0,6838, permite concluir que las varianzas son homogéneas.

El test de Cochran, para los sulfatos con un valor de G_{exp} de las áreas de 0,5413 y un valor de G_{tablas} ($\alpha=0,05$, $K=5$, $n=3$) de 0,6838, permite concluir que las varianzas son homogéneas.

Con el estudio del Análisis de la Varianza se calculan los estadísticos F_{1exp} y F_{2exp} . En *las tablas 8.17* y *8.18* se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8.17. Resultados Análisis de la Varianza para el cloruro

FUENTE DE VARIACIÓN	Suma cuadrados (SQ)	Grados de libertad (Gdl)	Varianza	F_{exp}	F_{tablas}	
REGRESIÓN	924	2	462	194311	3,739	F_1
FALTA DE AJUSTE	0,01	4	0,0037	2,194	3,838	F_2
ERROR EXPERIMENTAL	0,01	8	0,0017			
RESIDUAL	0,03	12	0,0024			
TOTAL	924	14				

Dado que $F_{1exp} = 194311$ es muy superior a $F_{1tablas} (\alpha=0,05, 2, 14) = 3,739$ queda comprobado que la variable concentración es significativa y que la respuesta depende de la concentración.

Dado que $F_{2exp} = 2,194$ es inferior a $F_{2tablas} (\alpha=0,05, 4, 8) = 3,838$ queda demostrada que el ajuste propuesto es adecuado.

Tabla 8.18. Resultados Análisis de la Varianza para el sulfato

FUENTE DE VARIACIÓN	Suma cuadrados (SQ)	Grados de libertad (Gdl)	Varianza	F_{exp}	F_{tablas}	
REGRESIÓN	321	2	161	294181	3,739	F_1
FALTA DE AJUSTE	0,00009	4	0,00002	0,0279	3,838	F_2
ERROR EXPERIMENTAL	0,00646	8	0,00081			
RESIDUAL	0,00655	12	0,00055			
TOTAL	321	14				

Dado que $F_{1exp} = 294181$ es muy superior a $F_{1tablas (\alpha=0,05, 2, 14)} = 3,739$ queda comprobado que la variable concentración es significativa y que la respuesta depende de la concentración.

Dado que $F_{2exp} = 0,0279$ es inferior a $F_{1tablas (\alpha=0,05, 4, 8)} = 3,838$ queda demostrada que el ajuste propuesto es adecuado.

Por último, se realiza el Test de la ordenada en el origen para cada anión, el resultado obtenido se muestra en la *tabla 8.19*.

Tabla 8.19. Resultado Test ordenada en el origen, del ajuste de las curvas de calibración de cloruro y sulfato por cromatografía iónica con supresión

	t_{exp}	$t_{tablas}^{(1)}$	Test ordenada en el origen
Cloruro	5,681	2,160	No cumple
Sulfato	1,827	2,160	No cumple

(1) $t_{tablas(0,05, n-2=13)}$

En el Test de la ordenada en el origen, para los cloruros, se obtiene que el t_{exp} es superior al valor crítico tabulado, lo que significa que el procedimiento presenta un sesgo y es necesario interpolar el resultado de cualquier muestra, por el contrario para los sulfatos se obtiene que el t_{exp} es inferior al valor crítico tabulada, por tanto, en este caso, la ordenada en el origen no es significativamente distinta de cero.

Los resultados obtenidos permiten concluir que el ajuste propuesto para cloruros y sulfatos es adecuado, en el margen de concentraciones considerado.

Para el estudio de la **exactitud** se prepara una muestra sin adicionar, 2 muestras adicionadas AD1 a los niveles de concentración de 0,1% (p/p) para cloro y azufre, y AD2 a los niveles de concentración de 0,86 y 0,45% (p/p) para cloro y azufre respectivamente. Esta preparativa y los correspondientes análisis se repiten durante 3 días. Para cada preparación, se calcula la recuperación según el procedimiento desarrollado y se calcula la recuperación media para cada nivel de concentración.

A partir de las recuperaciones obtenidas de las 6 preparaciones (3 días por 2 preparaciones) se calcula la **repetibilidad** y la **precisión intermedia** para cada nivel de concentración.

Los resultados obtenidos se muestran en las *tablas 8.20 y 8.21*.

Tabla 8.20. Cálculo de la repetibilidad y la precisión intermedia del cloro por nivel de concentración

CLORO								
ADICIÓN	DIA 1	DIA 2	DIA 3	RESULTADOS				
AD1	89,0	82,3	89,0	R_{media}				
	88,8	88,5	89,7					
	R	88,9	85,4				89,3	87,9
	s	0,1	4,4				0,5	CV_r
CV%	0,1	5,1	0,5		2,9	3,1		
AD2	90,6	90,1	91,6					
	90,1	91,2	95,2					
	R	90,4	90,7				93,4	91,5
	s	0,35	0,78				2,51	CV_r
CV%	0,38	0,86	2,69		1,7	2,1		

Tabla 8.21. Cálculo de la repetibilidad y la precisión intermedia del sulfato por nivel de concentración

AZUFRE								
ADICIÓN	DIA 1	DIA 2	DIA 3	RESULTADOS				
AD1	89,2	86,7	89,1	R_{media}				
	87,2	87,6	95,5					
	R	88,2	87,2				92,3	89,2
	s	1,4	0,6				4,5	CV_r
CV%	1,6	0,7	4,9		3,1	3,6		
AD2	94,0	93,3	103,5					
	95,3	98,2	95,4					
	R	97,4	95,7				99,4	96,6
	s	0,91	3,5				5,74	CV_r
CV%	0,96	3,66	5,77		4,1	3,9		

Los valores obtenidos de exactitud (recuperación media diaria y global), repetibilidad (CV_r) y precisión intermedia (CV_R), tanto para el cloro como el azufre, cumplen los criterios de aceptación establecidos (Recuperación 85-115%, $CV_r < 10\%$, $CV_R < 15\%$)

Estudio de la incertidumbre

Finalmente, se calcula según el procedimiento indicado en el apartado 6, la incertidumbre expandida asociada al procedimiento para cada nivel de concentración estudiado (AD1 (nivel bajo), AD2 (nivel medio), con una probabilidad del 95%.

En las *tablas 8.22 y 8.23* se presentan los resultados obtenidos para la incertidumbre del cloro y del azufre.

Tabla 8.22. Incertidumbre expandida para la determinación de cloro por nivel de concentración

Nivel de concentración cloro	$u(\%)$	$u_{exp}(\%)$
0,1%	10,0	20,1
1%	7,7	15,3

Tabla 8.23. Incertidumbre expandida para la determinación de azufre por nivel de concentración

Nivel de concentración azufre	u(%)	u _{exp} (%)
0,1%	8,3	16,5
0,5%	5,0	10,0

Los valores obtenidos de incertidumbre expandida (k=2) cumple los criterios de aceptación establecidos (25%).

8.4. Discusión de resultados

En la determinación de cloro y azufre, por combustión y cromatografía iónica sin supresión, se obtiene un contenido en carbonato/hidrogenocarbonato que interfiere en la determinación del cloruro, debido al solapamiento de los picos de carbonato/hidrogenocarbonato y cloruro, si se trabaja con el volumen de inyección habitual de 100µL.

El tratamiento de la solución obtenida en la combustión, con resinas de intercambio iónico o utilizando columnas OASIS, si bien reduce la interferencia de los aniones carbonato/hidrogenocarbonato, produce una contaminación de los aniones de interés, cloruro y sulfato.

El estudio de la influencia del volumen de inyección ha permitido observar que la resolución óptima entre los picos de carbonato/hidrogenocarbonato y cloruro se obtiene con un volumen de inyección de 10µL, por ello se ha establecido como volumen de inyección en el método para la determinación de cloro y azufre en residuos orgánicos por combustión y cromatografía iónica sin supresión.

En la estudio de los parámetros de calidad del procedimiento desarrollado para la determinación de cloro y azufre por combustión y cromatografía iónica sin supresión, en residuos orgánicos y en el rango comprendido entre 0,1 y 15%, se ha comprobado que:

- El procedimiento es **selectivo**, ya que no se detectan interferencias de otros picos con los de cloruro y sulfato.
- El procedimiento presenta una **linealidad adecuada**, para el cloruro y el sulfato, en el rango de concentraciones comprendido entre 5 a 80 mg/L, obteniendo un coeficiente de determinación de 0,9995 y 0,9990 y un coeficiente de variación de los factores de respuesta de 5,0 y 8,8%, respectivamente.

- El procedimiento es **preciso**, tal y como demuestran los coeficientes de variación obtenidos para la repetibilidad, comprendidos entre 1,3% y 2,9% para el cloro y 2,4 y 3,3% para el azufre, y los coeficientes de variación obtenidos para la precisión intermedia, comprendidos entre 4,8% y 11% para el cloro y 7,2 y 8,6% para el azufre.
- El procedimiento presenta un **límite de detección** estimado de 36 mg/kg para el cloro y 33 mg/kg para el azufre y un **límite de cuantificación** 120 mg/kg para el cloro y 107 mg/kg para el azufre. Se ha comprobado experimentalmente que una muestra preparada a una concentración de 0,1% presenta una recuperación y precisión adecuada.
- No obstante, el procedimiento no presenta una **exactitud**, ni una incertidumbre adecuada en todos los niveles de concentración considerados, por tanto se propone seguir optimizando el procedimiento.

Por otra parte, se ha comprobado que la cromatografía iónica con supresión mejora significativamente los resultados obtenidos respecto a los obtenidos con la cromatografía iónica sin supresión.

El estudio de las curvas de calibración obtenidas con la cromatografía iónica con supresión, a partir de los resultados de los coeficientes de determinación y los gráficos de residuales, concluye que el ajuste óptimo es un polinomio de segundo grado .

En el estudio de los parámetros de calidad del procedimiento desarrollado para la determinación de cloro y azufre por combustión y cromatografía iónica con supresión, en residuos orgánicos y en el rango comprendido entre 0,1% y 1% para cloro y 0,1% y 0,5% para el azufre se ha comprobado que:

- El procedimiento es **selectivo**, ya que no se detectan interferencias de otros picos con los de cloruro y sulfato.
- El procedimiento presenta unos **ajustes de curvas de calibración** adecuados para el cloruro y el sulfato, en el rango de concentraciones comprendido entre 5 a 100 mg/L, obteniendo un coeficiente de determinación de 0,99997 y 0,99998 y un coeficiente de variación de los factores de respuesta de 12 y 5,7%, respectivamente.
- El procedimiento es **exacto** con unas recuperaciones comprendidas entre 85,4 y 93,4 % para el cloro y 87,2 % y 99,4 % para el azufre.
- El procedimiento es **preciso**, tal y como demuestran los coeficientes de variación obtenidos para la repetibilidad, de 2,9 % y 1,7 % para el cloro y 3,1 % y 4,1 % para el azufre, y los

coeficientes de variación obtenidos para la precisión intermedia de 3,1 % y 2,1 % para el cloro y 3,6 % y 3,9 % para el azufre.

- Las **incertidumbres expandidas** con una probabilidad del 95% en los dos niveles de concentración estudiados corresponden a 20,1% y 15,3% para el cloro y 16,5% y 10,0% para el azufre. Las mayores aportaciones a la incertidumbre son debidas al sesgo, en los dos niveles considerados, para los dos analitos.

Los resultados obtenidos de exactitud y precisión a nivel bajo, para el cloro, demuestran que la interferencia observada en el pico de cloruros no afecta a la calidad de los resultados en el rango considerado.

Los resultados obtenidos para la exactitud, precisión e incertidumbre con el procedimiento cromatográfico con supresión, mejoran los resultados obtenidos con el procedimiento cromatográfico sin supresión.

Los resultados obtenidos en el estudio de los parámetros de calidad del procedimiento para la determinación de cloro y azufre con combustión y cromatografía iónica con supresión permiten suponer que el procedimiento es adecuado para la determinación de cloro y azufre en residuos orgánicos. No obstante antes de proceder a la validación, se decide optimizar el procedimiento, para incluir la determinación de flúor y bromo, así como ampliar el rango de aplicación.

9. Estudio comparativo de la determinación de flúor por cromatografía iónica o potenciometría, previa combustión

Una vez desarrollado los métodos para la determinación de cloro y azufre por combustión y cromatografía, se decide estudiar la posibilidad de determinar el flúor por el mismo procedimiento.

El método habitual para la determinación de flúor en muestras orgánicas consiste en una combustión y una determinación posterior por potenciometría. En la norma ASTM D3761-91⁷⁵, "*Standard Test Method for Total Fluorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion /Ion Selective Electrode Method*" la combustión se realiza en una bomba de oxígeno, los gases son absorbidos en 5 mL de una solución de NaOH 1M y la medida de fluoruro se realiza con un electrodo selectivo de membrana sólida.

Por ello, se decide realizar un estudio para adaptar el método cromatográfico a la determinación de flúor y posteriormente evaluar la influencia de la solución de absorción y la de la técnica utilizada para la determinación de los fluoruros.

9.1. Adaptación del procedimiento por combustión y cromatografía iónica para el flúor

En primer lugar es necesario verificar que el procedimiento diseñado para cloro y azufre, permiten el análisis de flúor.

A continuación se resumen las condiciones experimentales utilizadas:

Equipos

- Bomba calorimétrica IKA C-5000
- Celda de descomposición IKA C-5011
- Cromatógrafo iónico Dionex ICS 2000 con Automostreador AS40

Etapa de combustión

Pesar unos 0,5 g de una mezcla de patrón ácido 4-fluorobenzoico (13,56% (p/p) de flúor) y parafina en un crisol de cuarzo.

Introducir en la celda de descomposición la solución de absorción de 10 mL de NaOH 0,25M.

Realizar la combustión. Abrir la celda y comprobar que toda la muestra haya quemado, sino repetir la combustión con una nueva muestra. Recoger la solución de absorción en un matraz de 100 mL. Lavar con agua Milli-Q el crisol, la celda de descomposición y los electrodos, añadir las aguas de lavado al matraz de 100 mL y enrasar. Siguiendo el mismo procedimiento, preparar un blanco de combustión

Análisis per cromatografía iónica

Recta de calibrado

A partir de la soluciones madre: 1000 mg/L de fluoruro, fosfato y bromuro, se preparan las disoluciones de patrón de trabajo de 1, 5, 10, 20, 50, 100 mg/L. Obtener la recta de calibrado de las áreas respecto a la concentración para cada anión.

Condiciones cromatográficas

- Columna Dionex IonPac AS9HC (250 x 4 mm, 9µm)
- Precolumna Dionex IonPac AG-HC (50 x 4 mm)
- Columna supresora Dionex ASRS 300 (4 mm)
- Corriente supresora 45 mA
- Temperatura columna 35°C
- Temperatura celda 35°C
- Fase móvil: Na₂CO₃ 9 mM
- Detector: conductimétrico
- Volumen de inyección: 25µL.
- Flujo: 1,0 mL/min.
- Tiempo de cromatograma: 25 minutos.

Inyección de patrones, blancos y muestras

Traspasar una alícuota de cada disolución a viales para la inyección automática.

Cálculos

Obtener la recta de calibrado de las áreas frente a las concentraciones de los patrones y calcular la concentración de fluoruros en la solución de absorción por interpolación del valor del área. Calcular la concentración de fluoruros en la muestra o patrón, a partir de la concentración de fluoruros en la solución de absorción, el volumen de enrase, el peso de muestra o patrón y el factor de dilución.

La recta de calibrado, al inyectar siete patrones, por triplicado, en el rango comprendido entre 1 y 100 mg/L presenta un coeficiente R² de 0,9994 y un coeficiente de variación de los factores de respuesta de 7,9. Por ello el ajuste lineal establecido se considera aceptable.

El rango de trabajo se establece inicialmente entre 0,3 y 14%, preparando patrones de ácido 4-fluorobenzoico con aceite de parafina. Se comprueba que el patrón de 14% (equivalente a 70 mg de flúor, utilizando 0,5 g muestra) altera el interior de la celda de descomposición. Por tanto se define el rango de trabajo entre 0,3% y 7,6%.

Los resultados de recuperación, a tres niveles, bajo(0,3%), medio(1,4%) y alto (7,6%), cubriendo el rango establecido, se muestran en la tabla 9.1

Tabla 9.1. Recuperación patrones de ácido 4-fluorobenzoico con aceite de parafina, a tres niveles de concentración

	Solución absorción NaOH 0,25M			
	Recuperación (%)			CV (%)
Nivel Bajo (0,3%)	96,1	95,3	97,7	1,3
Nivel medio (1,4%)	95,7	97,3	102,5	3,6
Nivel alto (7,6%)	101,5	103,4	102,6	0,9

Estos resultados se consideran adecuados y se procede a hacer el estudio comparativo.

9.2. Estudio comparativo del método potenciométrico y de la cromatografía iónica

En el estudio comparativo se evalúa la influencia de tres factores: la técnica de análisis (cromatografía iónica/ potenciometría), la concentración de la solución de absorción (NaOH 0,25 M/1 M) y el nivel de concentración del material de referencia (bajo, medio y alto)

Antes de proceder a la descripción del conjunto de experiencias se describe brevemente el método para la determinación del fluoruro por potenciometría, que habitualmente se aplica en el grupo de investigación.

Equipos

- Potenciómetro
- Electrodo selectivo de fluoruros
- Electrodo de referencia Ag/AgCl

Preparación de la solución tampón TISAB: 500mL de agua Mili-Q, 57 mL de ácido acético glacial, 58 g de cloruro sódico y 0,30 g de citrato sódico. Agitar hasta disolución, dejar enfriar a temperatura ambiente y ajustar el pH entre 5,0 y 5,5 con NaOH 5M. Enrasar a 100mL con agua Milli-Q.

Etapa de combustión

Se realiza de forma similar a la descrita en el apartado 9.1

Análisis por potenciometría

Recta de calibrado

A partir de la solución madre de 1000 mg/L de fluoruro, preparar las disoluciones patrón de trabajo de 0,1, 1, 10, 100 mg/L. Tomar de cada patrón 50mL y añadir 50 mL de la solución tampón TISAB. Sumergir los electrodos, agitar y medir el potencial. Obtener la recta de calibrado del potencial respecto al logaritmo de la concentración.

Medida de las muestras

A 50 mL de la muestra o disolución de la muestra, añadir 50 ml de disolución tampón de TISAB., sumergir los electrodos y medir el potencial. Si es necesario diluir la muestra previamente.

Cálculos

Calcular la concentración de fluoruros en la solución de absorción por interpolación del valor del potencial. Calcular la concentración de fluoruros en la muestra, a partir de la concentración de fluoruros en la solución de absorción, el volumen de enrase, el peso de muestra y el factor de dilución.

Para realizar el estudio comparativo, se analiza el patrón, ácido 4-fluorobenzoico (13,56% (p/p) de flúor) y aceite de parafina, a los tres niveles de concentración establecidos (bajo, medio y alto), con las dos técnicas y utilizando las dos disoluciones de absorción, por triplicado, con lo que resulta un total de 36 experiencias.

Las dos disoluciones de absorción utilizadas corresponden a 10 mL de NaOH 0,25M y 5 mL de NaOH 1M.

En la *tabla 9.2* se muestran los resultados obtenidos de recuperación media para cada punto del conjunto de experiencias.

Tabla 9.2. Recuperación media para cada punto del conjunto de experiencias

	Método	Concentración NaOH	Patrón	Recuperación media (%)
1	Electrodo	0,25 M	Bajo	106,3
2	Electrodo	0,25 M	Medio	101,6
3	Electrodo	0,25 M	Alto	100,0
4	Electrodo	1 M	Bajo	104,4
5	Electrodo	1 M	Medio	102,0
6	Electrodo	1 M	Alto	98,4
7	Cromatografía	0,25 M	Bajo	96,4
8	Cromatografía	0,25 M	Medio	98,5
9	Cromatografía	0,25 M	Alto	102,5
10	Cromatografía	1 M	Bajo	97,6
11	Cromatografía	1 M	Medio	100,8
12	Cromatografía	1 M	Alto	99,3

Se realiza un estudio de Anova Multifactorial utilizando los valores recuperación media. Se considera como variable dependiente, la recuperación media, y como factores, el método, la concentración de NaOH y el nivel de concentración en muestras.

Tabla 9.3. Análisis de Varianza multifactorial sobre la recuperación media

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A:Método	25,8133	1	25,8133	2,89	0,1327
B:Conc NaOH	0,653333	1	0,653333	0,07	0,7944
C:Patrón	2,565	2	1,2825	0,14	0,8685
RESIDUOS	62,4183	7	8,9169		
TOTAL (CORREGIDO)	91,45	11			

La ANOVA descompone la variabilidad de la recuperación media en contribuciones debidas a los tres factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que ningún valor-P es menor que 0,05, ninguno de los factores tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la recuperación media.

9.3. Discusión de resultados

Se ha demostrado que una concentración del 14% de flúor en la muestra (equivalente a 70 mg de flúor, utilizando 0,5 g muestra) altera el interior de la celda de descomposición.

El diseño de experiencias planteado permite demostrar que la concentración de la solución de absorción, NaOH (0,25 M o 1 M), la técnica utilizada para la determinación de fluoruros (cromatografía iónica o potenciometría) o el nivel de concentración del material de referencia, no influyen en los resultados de recuperación obtenidos.

Se ha comprobado que el procedimiento diseñado para la determinación de cloro y azufre por combustión en bomba calorimétrica y posterior determinación por cromatografía iónica es adecuado para la determinación de flúor total en muestras orgánicas, en el rango de concentración de 0,3% a 7,6%.

10. Determinación simultánea de flúor, cloro, bromo y azufre, en residuos orgánicos por combustión y cromatografía iónica con supresión

Una vez se ha comprobado que el procedimiento diseñado para la determinación de cloro y azufre por combustión y cromatografía iónica con supresión, en muestras de residuos orgánicos en un rango comprendido entre 0,1% y 1%, es adecuado para la determinación de flúor en un rango de 0,3% a 7,6%, se propone desarrollar un nuevo procedimiento, que permita la determinación simultánea de los halógenos (flúor, cloro, bromo) y el azufre, y a la vez permita, ampliar el rango de aplicación.

Para ello, se procede al diseño de un procedimiento analítico que, de la misma forma que los procedimientos puestos a punto en apartados anteriores, se puede dividir en dos grandes etapas. La primera etapa corresponde a la combustión del residuo orgánico, obteniendo una solución inyectable por cromatografía, con todos los elementos transformados en una sola forma iónica, iones haluro para los halógenos e iones sulfatos para el azufre. La segunda etapa consiste en el análisis de esta disolución por cromatografía iónica con la cuantificación de los fluoruros, cloruros, bromuros y sulfatos que permitirá calcular el contenido total de los elementos presentes en el residuo.

En primer lugar se procede a la optimización de la etapa del análisis de los aniones formados en la combustión por cromatografía iónica con supresión, tomando como condiciones cromatográficas iniciales las establecidas en el apartado 8.3 y 9.

10.1. Interferencia de los iones carbonato y hidrogenocarbonato a bajas concentraciones de cloruros

Las condiciones en que se realiza la combustión de la muestra y la absorción de los gases de combustión hacen que la solución de absorción presente, además de los haluros y sulfatos correspondientes, un contenido elevado de iones carbonato y hidrogenocarbonato. La columna supresora permite eliminar la interferencia de los picos de carbonato y

hidrogenocarbonato. No obstante a concentraciones de cloruro bajas, inferiores a 5 mg/L (equivalente a 0,1%, utilizando 0,5g de muestra), con las condiciones cromatográficas establecidas en apartado 8.3, se observa la presencia de un pico junto al pico de cloruros, correspondiente a los aniones carbonato y hidrogenocarbonato, que pueden interferir en la cuantificación de los cloruros. En la *figura 10.1* se muestra el cromatograma de un blanco de combustión, donde se puede observar dicha interferencia. El pico correspondiente a los cloruros (tiempo de retención de 5,803 min.), habitualmente agudo y bien definido (*figura 10.4 A*) aparece superpuesto a un pico más ancho y no simétrico, correspondiente a los aniones carbonato/hidrogenocarbonato.

El blanco de combustión se obtiene mediante la combustión de aceite de parafina, absorción de los gases en la solución de absorción, 10 mL de NaOH 0,25 M con 200 μ L H₂O₂ y enrase con agua Milli-Q a 100 mL.

Los nitritos y nitratos que aparecen en el cromatograma de la *figura 10.1* están presentes en la solución, procedente de la combustión, debido a que en el proceso de combustión son generados a partir del aire residual presente dentro de la celda de descomposición.

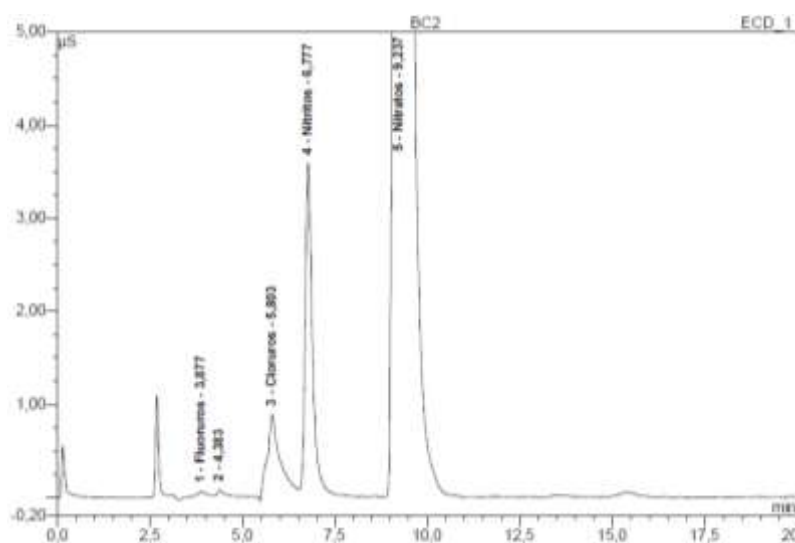


Figura 10.1. Blanco de combustión, utilizando como fase móvil Na₂CO₃ 9 mM

Para eliminar la interferencia de los carbonatos/hidrogenocarbonatos con los cloruros, en las soluciones de absorción obtenidas en la combustión, se propone utilizar el **módulo CRD 300** (Carbonate Removal Device), recientemente desarrollado por Dionex. Dicho módulo está diseñado para eliminar el CO₂ del eluyente, formado después de pasar por la columna supresora. Se pretende comprobar si también es apropiado para eliminar los carbonatos,

hidrogenocarbonatos o dióxido de carbono presentes en las soluciones obtenidas en la combustión de los residuos orgánicos.

10.1.1. Módulo CRD 300

El módulo CRD 300 consiste en una membrana permeable a los gases con un recubrimiento de silicona selectivo al gas CO₂. El módulo se instala entre la columna supresora y el detector.

El eluyente y la muestra separada por la columna fluyen y entran en la columna supresora. La columna supresora convierte los iones carbonato y hidrogenocarbonato en H₂CO₃ en equilibrio con CO₂. Cuando el eluyente y la muestra entran en el Dionex CRD 300, el dióxido de carbono fluye a través de la membrana permeable, con lo que se elimina el gas CO₂.

Al mismo tiempo, una solución alcalina regenerante fluye a contracorriente a través de la superficie exterior del dispositivo Dionex CRD 300 convirtiendo el CO₂ en iones CO₃²⁻ y eliminándolos por la salida del eluyente residual.

El módulo CRD 300 produce una disminución de la conductividad de fondo del eluyente con lo que se consiguen mejores límites de cuantificación, eliminación de picos negativos y un rango de linealidad más amplio.

Para instalar el módulo CRD 300, es necesario adaptar una bomba peristáltica al sistema cromatográfico ICS-2000, que permita impulsar la solución regenerante, según el esquema mostrado en la *figura 10.2*

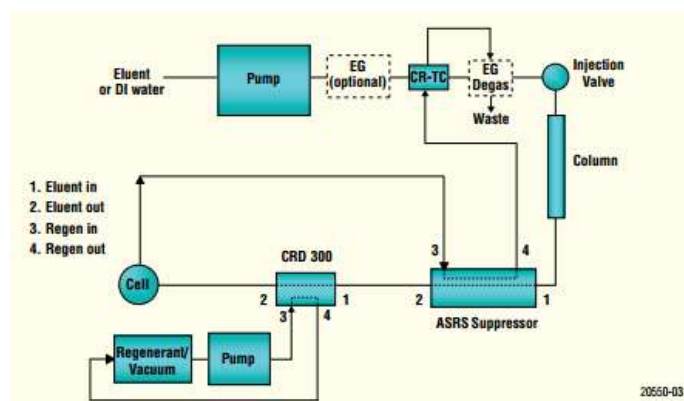


Figura 10.2. Esquema del sistema cromatográfico con el módulo CRD 300

Como solución regenerante se utiliza NaOH 0,2 M.

Con este diseño, se analizan disoluciones de un blanco de combustión con las condiciones cromatográficas indicadas en el apartado 8.3. El módulo CRD 300 reduce significativamente la interferencia del pico de carbonato/hidrogenocarbonato tal como se muestran en los cromatogramas de la *figura 10.3*.

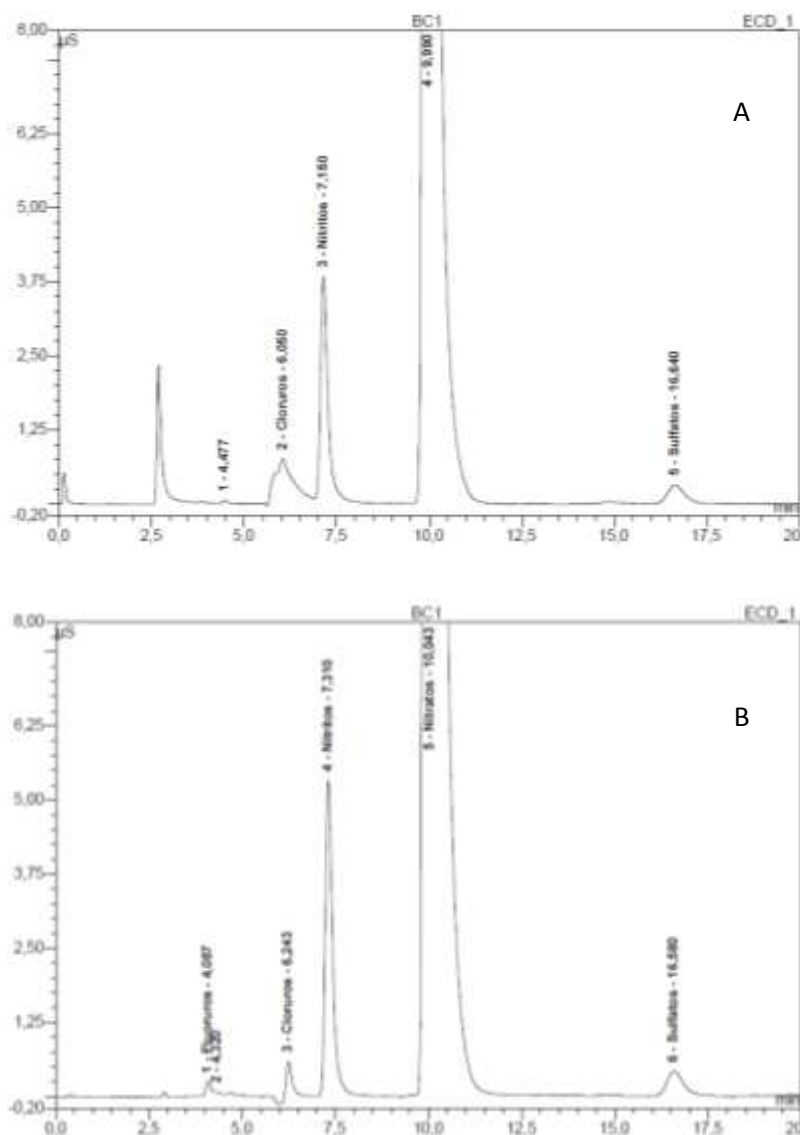


Figura 10.3. A) Cromatograma de un blanco de combustión sin el módulo CRD 300, B) Cromatograma de un blanco de combustión con el módulo CRD 300

Asimismo se comprueba que el uso de la CRD 300 aumenta la sensibilidad del procedimiento. En la *figura 10.4* se puede observar el aumento de señal que se obtiene con el patrón de 2 mg/L de F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- ; NO_3^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} al utilizar el módulo CRD 300.

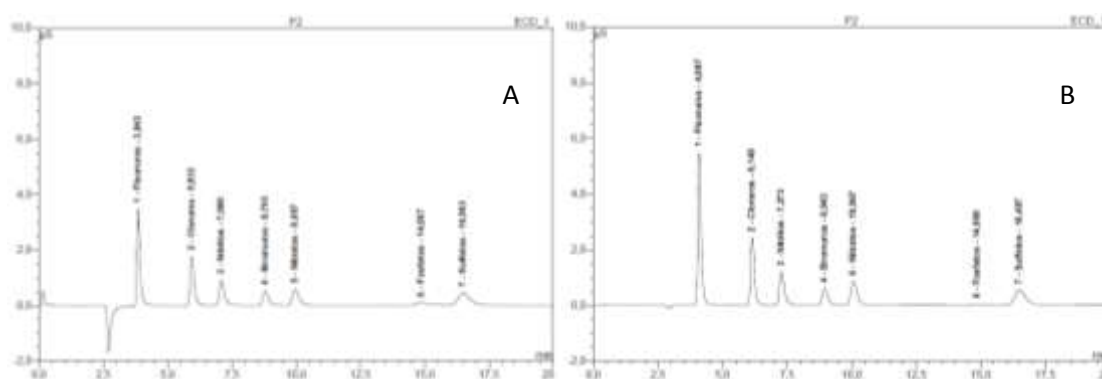


Figura 10.4. A) Cromatograma de un patrón de 2 mg/L de F, Cl, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ y SO₄²⁻ sin el módulo CRD 300, B) con el módulo CRD 300

No obstante, se observa que utilizando el módulo CRD 300, la repetibilidad de la señal obtenida en una misma secuencia de análisis, no es adecuada, con valores del coeficiente de variación superiores al 10%. Por tanto se descarta la opción del uso del módulo CRD 300.

10.1.2. Influencia de pH de la fase móvil

A la vista de los resultados obtenidos, se propone una nueva alternativa, **cambiar la composición fase móvil** para eliminar la interferencia de los aniones carbonato y hidrogenocarbonato.

La fase móvil utilizada en los apartados 8.3 y 9, corresponde a Na₂CO₃ 9mM y presenta un pH de 11,1. Se decide aumentar el pH de la fase móvil, para desplazar el equilibrio carbonato/hidrogenocarbonato hacia el carbonato y de esta manera conseguir un tiempo de retención del pico carbonato/hidrogenocarbonato mayor.

En la *figura 10.5* se muestran los cromatogramas de un blanco de combustión, utilizando la fase móvil de Na₂CO₃ 9 mM y una fase móvil de Na₂CO₃ 8mM /NaOH 1,5 mM que presenta un pH de 11,3.

Utilizando la Na₂CO₃ 8mM y NaOH 1,5 mM se consigue desplazar el pico de carbonato/hidrogenocarbonato a un tiempo de retención comprendido entre el de los picos de cloruro y nitrito. Se puede observar que el tiempo de retención del cloruro no varía al cambiar la fase móvil (5,9 min. con la fase móvil Na₂CO₃ 9mM y 5,9 min con la fase móvil Na₂CO₃ 8mM y NaOH 1,5 mM).

Para conseguir mejorar la separación del pico de carbonato/hidrogenocarbonato con el de cloruro, se aumenta ligeramente el pH de la fase móvil.

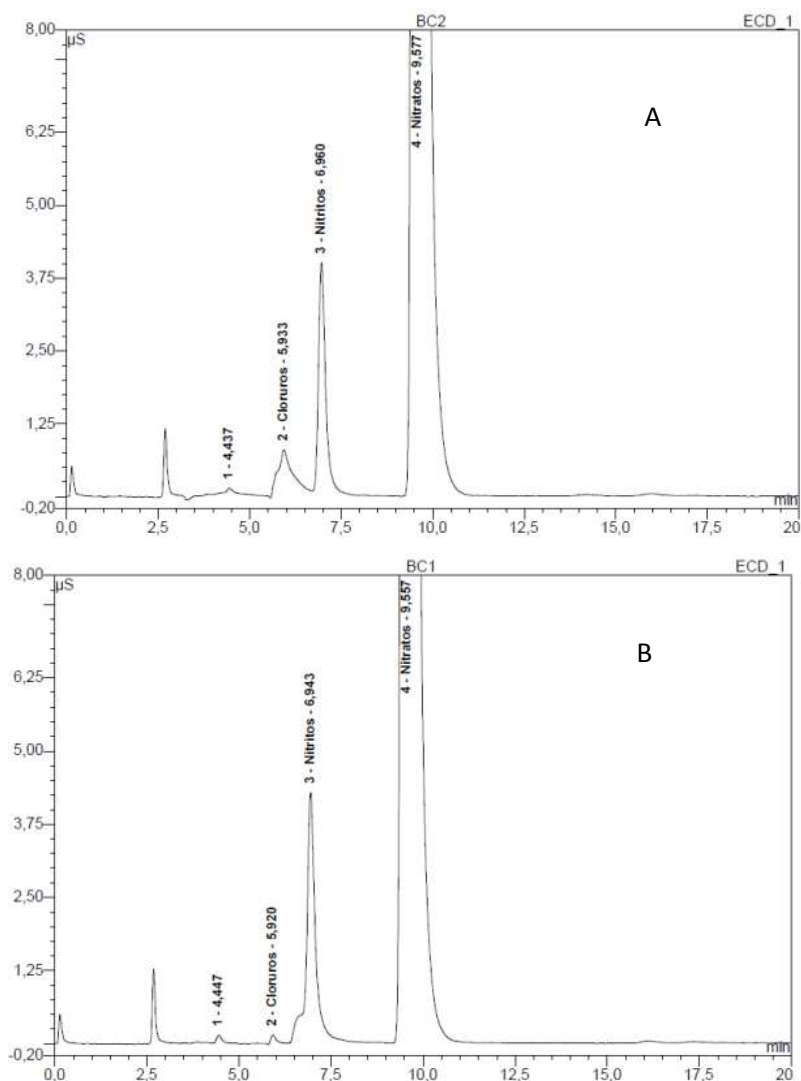


Figura.10.5. Cromatogramas de un blanco de combustión, utilizando como fase móvil A) Na_2CO_3 9 mM, B) Na_2CO_3 8mM / NaOH 1,5 mM

En la *figura 10.6* se muestra el cromatograma de un blanco de combustión, utilizando una fase móvil de Na_2CO_3 7mM / NaOH 3mM que presenta un pH de 11,5. Se puede observar que el pico de carbonatos/hidrogenocarbonato se ha desplazado y sale a un tiempo de retención muy similar al del pico de nitrito. En estas condiciones se elimina la interferencia de los carbonatos y hidrogenocarbonatos con los cloruros. Se selecciona esta última fase móvil para seguir optimizando el procedimiento.

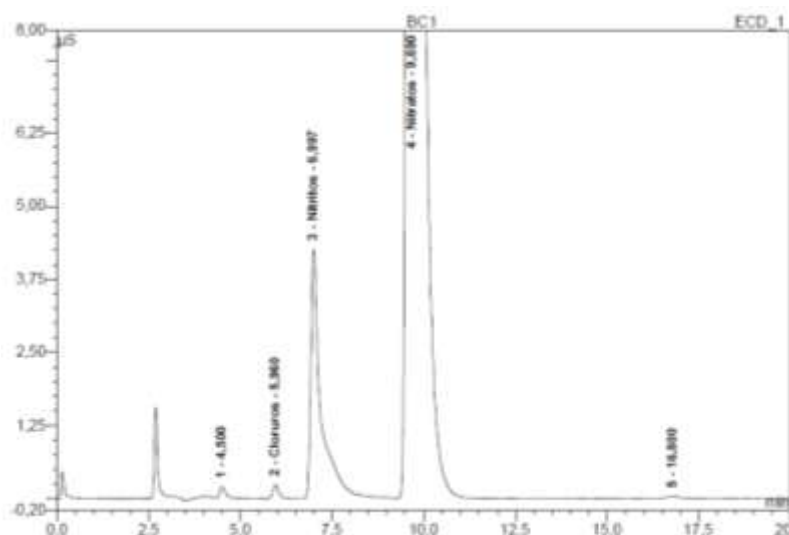


Figura.10.6. Cromatograma de un blanco de combustión, utilizando como fase móvil Na_2CO_3 7 mM / NaOH 3mM

10.2. Interferencia de los iones carbonato, hidrogenocarbonato, a bajas concentraciones de bromuro

En las condiciones cromatográficas seleccionadas la presencia de carbonato y hidrogenocarbonato no interfiere en la cuantificación del cloruro, no obstante si la solución de absorción presenta un nivel bajo de ion bromuro, el pico de carbonato/hidrogenocarbonato, que eluye junto al pico de nitrito, puede interferir en la cuantificación del bromuro. En la *figura 10.7* se muestran los cromatogramas correspondientes a las solución de combustión de una mezcla de materiales de referencia (0,92% cloro en aceite mineral, 0,35% azufre, IKA AOD 1.11 y IKA 0,55% flúor y 0,96% bromo en aceite mineral, AOD 1.12) y aceite de parafina, correspondiente a una concentración final de 0,01% en flúor, 0,01% en cloro y 0,02% en bromo. El contenido en azufre final, se desconoce debido a que el material de referencia AOD 1.12, no indica su concentración. Se observa que la cola del pico de nitritos producida por la presencia de carbonatos y hidrogenocarbonatos puede interferir en la determinación de bromuros.

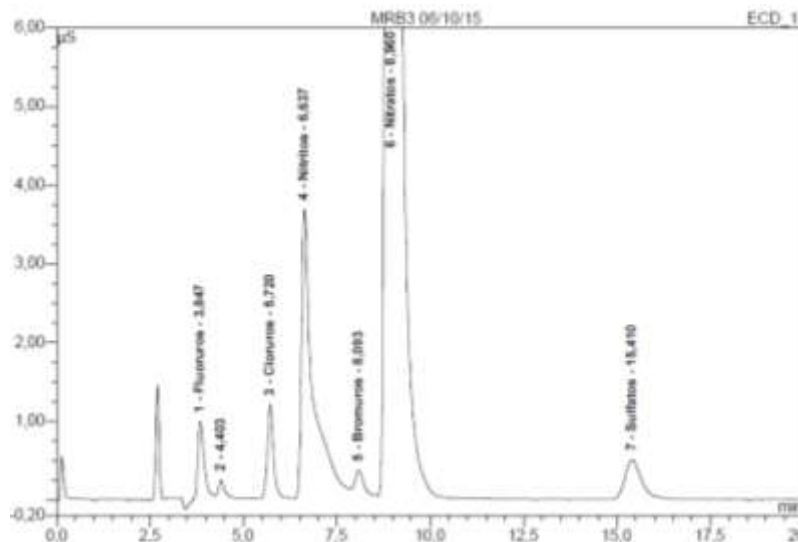


Figura.10.7. Cromatograma de una mezcla de aceites con 0,01% en flúor, 0,01% en cloro y 0,02% en bromo

Para solucionarlo se proponen 3 alternativas:

- Disminuir el contenido en nitritos, purgando la celda de descomposición con oxígeno, de esta manera se elimina el aire residual, disminuye el contenido en nitrógeno y en la combustión se forman menos nitritos y nitratos.
- Eliminar el gas CO₂ disuelto en la solución de combustión con ultrasonidos
- Eliminar el gas CO₂ disuelto en la solución de combustión por ebullición

En la *figura 10.8*, se muestra el cromatograma correspondiente a las soluciones de combustión de dos mezclas de aceites (con un contenido en flúor, cloro y azufre comprendo entre 0,01% y 0,03%), sin purga de oxígeno (MRB 29/09/15) y con purga de oxígeno (MBR 06/10/15).

En la solución de combustión con purga de oxígeno se observa una disminución del contenido en nitritos y nitratos y una ligera reducción de la interferencia de la cola del pico de nitrito sobre el pico de bromuros.

Se decide realizar las purgas de oxígeno y aplicar un tratamiento posterior a la solución de combustión tal como se indica a continuación.

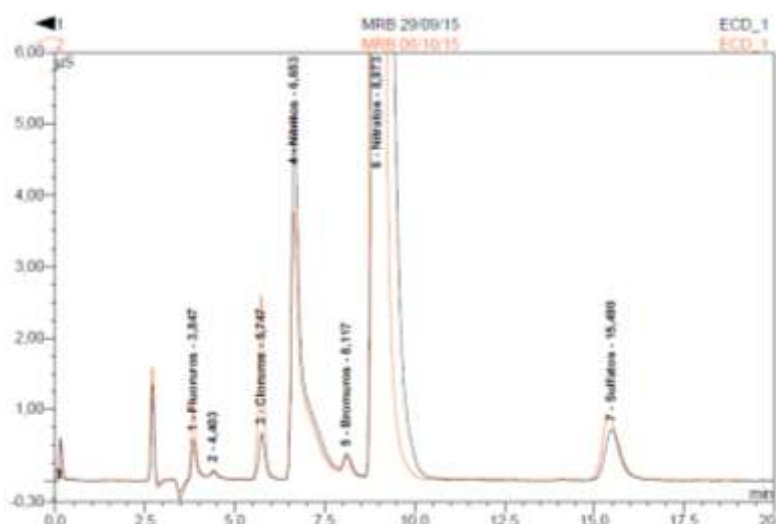


Figura.10.8- Cromatograma correspondiente a las soluciones de combustión de dos mezclas de aceites (con un contenido en flúor, cloro y azufre comprendido entre 0,01% y 0,03%), sin purga de oxígeno (MRB 29/09/15) y con purga de oxígeno (MRB 06/10/15)

En la *figura 10.9* se muestra el cromatograma correspondiente a la solución de combustión de otra mezcla de aceite con flúor, cloro, bromo y azufre (con un contenido comprendido entre 0,01 y 0,02%), tratada con ultrasonidos durante 1h (MRB 4 09/10/15) y a la solución hervida durante 10 min (MRB 4 9/10 ebullición). Se observa que la cola del pico de nitritos disminuye, debido a que se elimina en parte el contenido en carbono inorgánico. El proceso que consigue disminuir en mayor medida el contenido en carbono inorgánico es la ebullición.

Asimismo, en la *figura 10.9*, se muestra el cromatograma correspondiente a una solución de combustión de MRB 4 tratada con purga de O_2 y con ebullición, a un pH de 5 ajustado con ácido sulfúrico (MRB 4 9/10 ebullición pH 5). En este caso se observa que se elimina totalmente la interferencia debida a la presencia de carbono inorgánico.

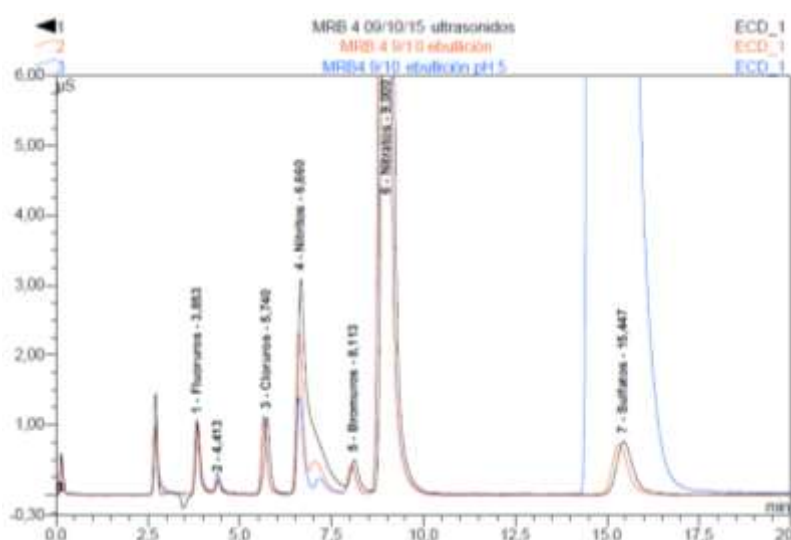


Figura.10.9. Cromatograma de una mezcla de aceites con flúor, cloro y bromo (con un contenido comprendido entre 0,01% y 0,02%), con ultrasonidos, con ebullición y con ebullición a pH 5.

Se repite los tres tratamientos con tres soluciones de absorción del material de referencia, en la *tabla 10.1* se muestran las áreas obtenidas correspondientes al pico de bromuro.

Tabla 10.1. Valores de las áreas del pico de bromuro de la solución de combustión de una mezcla de aceites con flúor, cloro, bromo, con un contenido comprendido entre 0,01% y 0,03%, sin tratamiento, tratada con ultrasonidos, con ebullición y con ebullición a pH 5

	Sin tratamiento	Ultrasonidos	Ebullición	Ebullición a pH 5
MRB 2 6/10/15	0,1094	0,0946	0,0798	0,0793
MRB 2 6/10/15	0,1147	0,0984	0,0826	0,0809
MRB 3 6/10/15	0,117	0,0946	0,0836	0,0848
MRB 3 6/10/15	0,1134	0,0984	0,0854	0,0842
MRB 4 9/10/15	-	0,1467	0,1195	0,1165
MRB 4 9/10/15	-	0,1418	0,1225	0,1158

A continuación para comprobar si los resultados de bromuros obtenidos con los tratamientos de ultrasonidos y ebullición son equivalentes a los obtenidos con la ebullición a pH 5, y por tanto libres de la interferencia de carbonatos/hidrogenocarbonatos, se realiza una prueba de contraste t para datos emparejados. Para ello, se comparan las diferencias (d) entre cada par de resultados y se comprueba si d media difiere significativamente de cero utilizando el estadístico t. Se obtiene que:

- los resultados obtenidos con el tratamiento de ultrasonidos son significativamente distintos a los obtenidos con la ebullición a pH 5.

- los resultados obtenidos con el tratamiento a ebullición no son significativamente distintos a los obtenidos con la ebullición a pH 5.

Por tanto, se selecciona el tratamiento de purga de oxígeno y ebullición, para muestras de residuos que presenten un contenido en bromo bajo.

Para comprobar si se produce el solapamiento de la cola del pico de nitritos o del pico de carbonato/hidrogenocarbonato, y bromuros, debido a la presencia de carbono inorgánico, se propone utilizar la relación entre la altura del pico de bromuro y la altura del valle entre el pico de bromuros y la cola de nitritos o el pico de carbonato/ hidrogenocarbonato (figura 10.10).

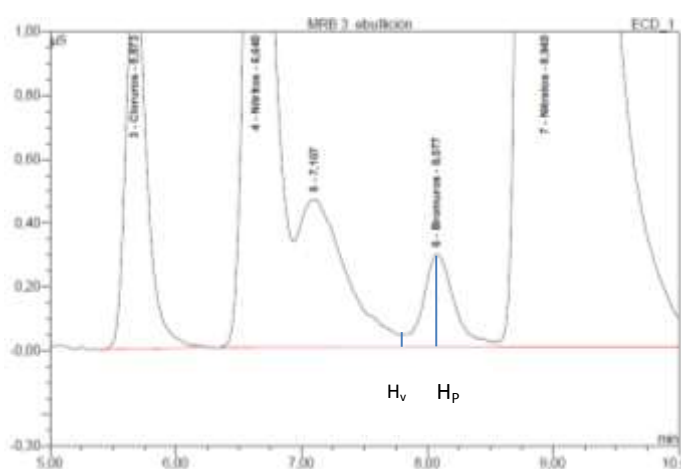


Figura.10.10 Cromatograma de la solución de combustión de una mezcla de aceites con flúor, cloro y bromo (con un contenido comprendido entre 0,01% y 0,02%), tratada a ebullición. El pico a un tiempo de retención de 7,107 corresponde al carbonato/hidrogenocarbonato, H_p corresponde a la altura del pico de bromuro y H_v a la altura del valle entre el pico de bromuro y el pico de carbonato/hidrogenocarbonato

En las soluciones tratadas a ebullición, con las que se ha demostrado que el solapamiento no interfiere en la cuantificación, esta relación es igual o superior a 4. Por tanto, cuando sea necesaria la cuantificación del pico de bromuros se debe comprobar que la relación H_p/H_v es igual o superior a 4.

10.3. Estudio de las curvas de calibración

Para el estudio de las curvas de calibración se preparan 11 soluciones en un margen comprendido entre 0,2mg/l y 80 mg/L, preparadas a partir de 3 soluciones madre de 1000 mg/L de Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻, de F⁻, Br⁻ y PO₄³⁻ y de NO₂⁻, cada uno de los patrones se prepara una vez y se analiza por triplicado.

El estudio se inicia ajustando una recta de calibrado con las concentraciones y las áreas obtenidas para el anión bromuro en el rango de concentraciones de 0,5mg/L a 80 mg/L. En la *figura 10.11* se observa que la regresión lineal para los bromuros en el margen considerado no es adecuada ya que presenta un coeficiente R^2 inferior a 0,999.

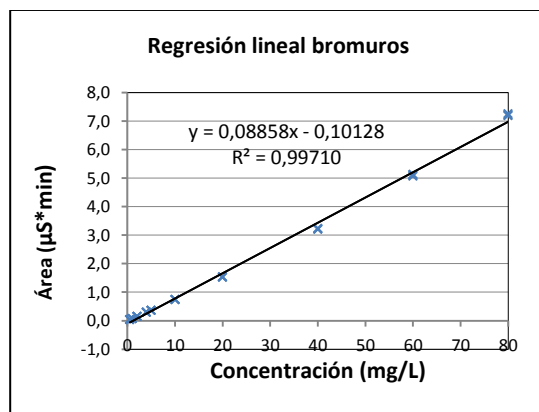


Figura 10.11. Recta de calibración, área frente a la concentración, para los bromuros en el rango de 0,5 a 80 mg/L

Se propone considerar dos rangos de regresión de 0,5 a 5mg/L y de 5 a 80 mg/L, en las *figuras 10.12* y *10.13*, se muestra la regresión lineal y polinómica para los dos rangos considerados. Se puede observar que en el rango bajo los dos ajustes presentan el mismo coeficiente R^2 y superior a 0,999, no obstante, en el rango alto sólo se consigue un ajuste adecuado con un polinomio de segundo grado

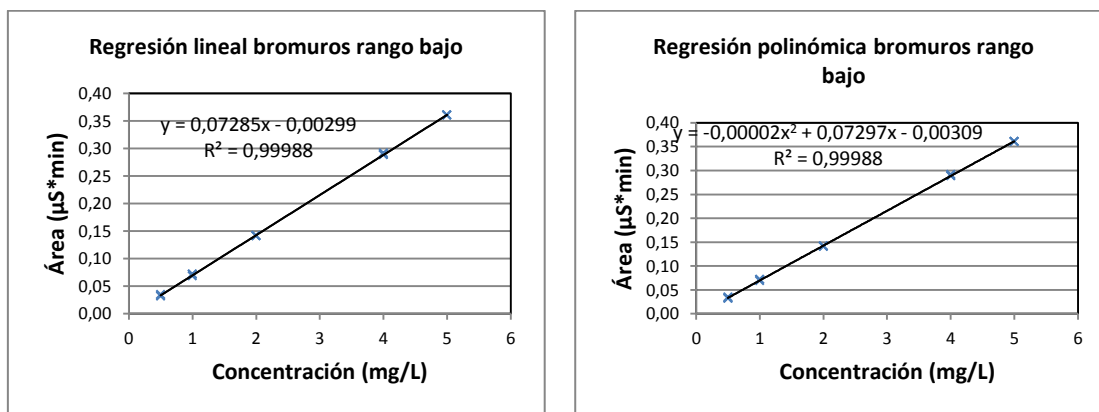


Figura 10.12. Ajuste lineal y polinómico del área frente a la concentración, para los bromuros en el rango de 0,5 a 5 mg/L

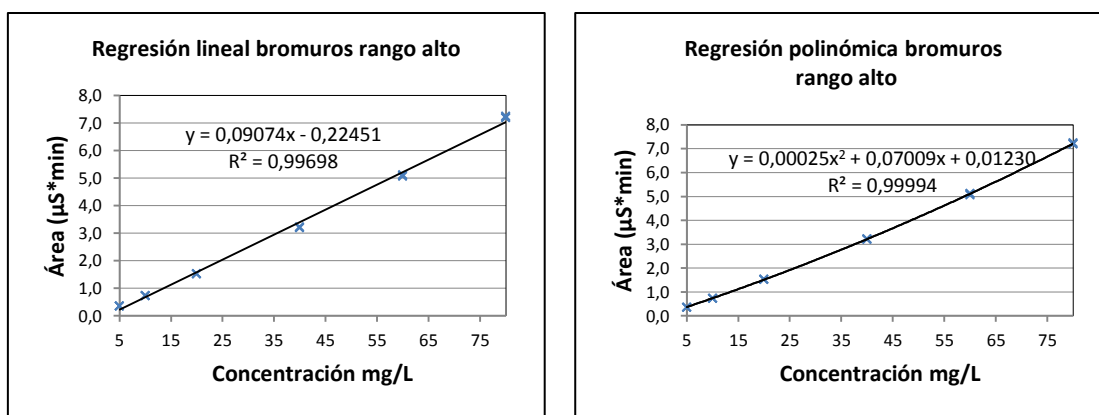


Figura 10.13. Ajuste lineal y polinómico del área frente a la concentración, para los bromuros en el rango de 5 a 80 mg/L

Por otra parte, los resultados obtenidos en el cálculo de residuales considerando los dos tipos de regresión (*tablas 10.2 y 10.3*) muestran que los valores de los residuales correspondientes al ajuste del polinomio de segundo grado son mejores en la mayoría de los puntos.

Tabla 10.2. Residuales para los bromuros en rango bajo con ajuste lineal y polinómico

Patrón (mg/L)	Área (µS·min)	Bromuros rango bajo			
		Área _{calc.} lineal (µS·min)	Residual (%)	Área _{calc.} polinomio (µS·min)	Residual %
0,5	0,0329	0,03343	3,50	0,03339	3,63
0,5	0,0321	0,03343	-3,98	0,03339	-3,85
0,5	0,0329	0,03343	-1,59	0,03339	-1,46
1	0,0688	0,06986	-1,51	0,06986	-1,51
1	0,0718	0,06986	2,78	0,06986	2,78
1	0,0717	0,06986	2,64	0,06986	2,64
2	0,1415	0,14271	-0,85	0,14276	-0,88
2	0,1418	0,14271	-0,64	0,14276	-0,67
2	0,1410	0,14271	-1,20	0,14276	-1,24
4	0,2886	0,28841	0,07	0,28844	0,05
4	0,2888	0,28841	0,14	0,28844	0,12
4	0,2915	0,28841	1,07	0,28844	1,06
5	0,3607	0,36126	-0,16	0,36122	-0,14
5	0,3609	0,36126	-0,10	0,36122	-0,09
5	0,3603	0,36126	-0,27	0,36122	-0,25

Tabla 10.3. Residuales para los bromuros en rango alto con ajuste lineal y polinómico

Patrón (mg/L)	Área ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Bromuros rango alto			
		Área _{calc.} lineal ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)	Área _{calc.} polinomio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)
5	0,3607	0,2292	57,39	0,3690	-2,24
5	0,3609	0,2292	57,48	0,3690	-2,18
5	0,3603	0,2292	57,22	0,3690	-2,34
10	0,7361	0,6829	7,80	0,7381	-0,26
10	0,7328	0,6829	7,31	0,7381	-0,71
10	0,7389	0,6829	8,21	0,7381	0,11
20	1,5318	1,5902	-3,67	1,5136	1,20
20	1,5214	1,5902	-4,33	1,5136	0,52
20	1,5389	1,5902	-3,23	1,5136	1,67
40	3,2318	3,4049	-5,08	3,2141	0,55
40	3,1986	3,4049	-6,06	3,2141	-0,48
40	3,2145	3,4049	-5,59	3,2141	0,01
60	5,1016	5,2197	-2,26	5,1138	-0,24
60	5,0659	5,2197	-2,95	5,1138	-0,94
60	5,1307	5,2197	-1,70	5,1138	0,33
80	7,2552	7,0344	3,14	7,2127	0,59
80	7,1929	7,0344	2,25	7,2127	-0,27
80	7,2107	7,0344	2,51	7,2127	-0,03

A continuación, en las *tablas de 10.4 a 10.9* se presentan los residuales para fluoruros, cloruros y sulfatos, con un ajuste lineal y polinómico, en los dos rangos de calibración considerados.

Tabla 10.4. Residuales para los fluoruros, en el rango bajo, con ajuste lineal y polinómico

Patrón (mg/L)	Área ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Fluoruros rango bajo			
		Área _{calc.} lineal ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)	Área _{calc.} polinomio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)
0,2	0,047	0,0379	23,89	0,0499	-5,77
0,2	0,0501	0,0379	32,06	0,0499	0,44
0,2	0,0496	0,0379	30,74	0,0499	-0,56
0,5	0,1221	0,1170	4,32	0,1218	0,27
0,5	0,1211	0,1170	3,46	0,1218	-0,56
0,5	0,1214	0,1170	3,72	0,1218	-0,31
1	0,2454	0,2489	-1,41	0,2438	0,67
1	0,2413	0,2489	-3,05	0,2438	-1,01
1	0,2456	0,2489	-1,33	0,2438	0,75
2	0,5028	0,5126	-1,91	0,4958	1,41
2	0,4970	0,5126	-3,04	0,4958	0,24
2	0,4965	0,5126	-3,14	0,4958	0,14
4	1,0369	1,0400	-0,30	1,0323	0,45
4	1,0239	1,0400	-1,55	1,0323	-0,81
4	1,0229	1,0400	-1,64	1,0323	-0,91
5	1,3256	1,3037	1,68	1,3167	0,68
5	1,3132	1,3037	0,73	1,3167	-0,26
5	1,3182	1,3037	1,11	1,3167	0,12

Tabla 10.5. Residuales para los fluoruros en rango alto con ajuste lineal y polinómico

Patrón (mg/L)	Área ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Fluoruros rango alto			
		Área _{calc.} lineal ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)	Área _{calc.} polinomio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)
5	1,3256	1,4280	-7,17	1,3148	0,82
5	1,3132	1,4280	-8,04	1,3148	-0,12
5	1,3182	1,4280	-7,69	1,3148	0,26
10	2,7973	2,8717	-2,59	2,8270	-1,05
10	2,7763	2,8717	-3,32	2,8270	-1,79
10	2,8114	2,8717	-2,10	2,8270	-0,55
20	5,8682	5,7592	1,89	5,8213	0,81
20	5,8151	5,7592	0,97	5,8213	-0,11
20	5,8747	5,7592	2,01	5,8213	0,92
40	11,7857	11,5341	2,18	11,6887	0,83
40	11,6652	11,5341	1,14	11,6887	-0,20
40	11,6875	11,5341	1,33	11,6887	-0,01
60	17,3533	17,3089	0,26	17,3947	-0,24
60	17,2642	17,3089	-0,26	17,3947	-0,75
60	17,4279	17,3089	0,69	17,3947	0,19
80	23,0755	23,0838	-0,04	22,9393	0,59
80	22,8816	23,0838	-0,88	22,9393	-0,25
80	22,9163	23,0838	-0,73	22,9393	-0,10

Tabla 10.6. Residuales para los cloruros en rango bajo con ajuste lineal y polinómico

Patrón (mg/L)	Área ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Cloruros rango bajo			
		Área _{calc.} lineal ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)	Área _{calc.} polinomio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)
0,5	0,0864	0,0815	6,03	0,0866	-0,21
0,5	0,0870	0,0815	6,77	0,0866	0,49
0,5	0,0846	0,0815	3,82	0,0866	-2,28
2	0,3392	0,3397	-0,14	0,3333	1,77
2	0,3332	0,3397	-1,91	0,3333	-0,03
2	0,3321	0,3397	-2,23	0,3333	-0,36
4	0,6836	0,6839	-0,05	0,6801	0,51
4	0,6755	0,6839	-1,23	0,6801	-0,68
4	0,6754	0,6839	-1,25	0,6801	-0,69
5	0,8703	0,8561	1,66	0,8612	1,06
5	0,8615	0,8561	0,63	0,8612	0,04
5	0,8547	0,8561	-0,16	0,8612	-0,75

Tabla 10.7. Residuales para los cloruros en rango alto con ajuste lineal y polinómico

Patrón (mg/L)	Área ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Cloruros rango alto			
		Área _{calc.} lineal ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)	Área _{calc.} polinomio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)
5	0,8703	0,4885	78,17	0,8463	2,83
5	0,8615	0,4885	76,37	0,8463	1,79
5	0,8547	0,4885	74,98	0,8463	0,99
10	1,8450	1,7118	7,78	1,8531	-0,44
10	1,8289	1,7118	6,84	1,8531	-1,31
10	1,8894	1,7118	10,38	1,8531	1,96
20	3,9507	4,1585	-5,00	3,9623	-0,29
20	3,9005	4,1585	-6,20	3,9623	-1,56
20	3,962	4,1585	-4,72	3,9623	-0,01
40	8,6063	9,0518	-4,92	8,5632	0,50
40	8,5034	9,0518	-6,06	8,5632	-0,70
40	8,5392	9,0518	-5,66	8,5632	-0,28
60	13,7115	13,9452	-1,68	13,6742	0,27
60	13,6218	13,9452	-2,32	13,6742	-0,38
60	13,8003	13,9452	-1,04	13,6742	0,92
80	19,3979	18,8386	2,97	19,2951	0,53
80	19,2308	18,8386	2,08	19,2951	-0,33
80	19,2088	18,8386	1,97	19,2951	-0,45

Tabla 10.8. Residuales para los sulfatos en rango bajo con ajuste lineal y polinómico

Patrón (mg/L)	Área ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Sulfatos rango bajo			
		Área _{calc.} lineal ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)	Área _{calc.} polinomio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)
0,5	0,0449	0,0488	-7,95	0,0517	-13,23
0,5	0,0520	0,0488	6,61	0,0517	0,49
0,5	0,0470	0,0488	-3,64	0,0517	-9,17
1	0,1183	0,1089	8,62	0,1089	8,62
1	0,1147	0,1089	5,31	0,1089	5,31
1	0,1121	0,1089	2,92	0,1089	2,92
2	0,2280	0,2292	-0,52	0,2255	1,12
2	0,2288	0,2292	-0,17	0,2255	1,47
2	0,2127	0,2292	-7,20	0,2255	-5,67
4	0,4770	0,4698	1,54	0,4675	2,03
4	0,4618	0,4698	-1,69	0,4675	-1,22
4	0,4622	0,4698	-1,61	0,4675	-1,14
5	0,5890	0,5900	-0,17	0,5930	-0,67
5	0,5972	0,5900	1,22	0,5930	0,71
5	0,5943	0,5900	0,72	0,5930	0,22

Tabla 10.9. Residuales para los sulfatos en rango alto con ajuste lineal y polinómico

Patrón (mg/L)	Área ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Sulfatos rango alto			
		Área _{calc.} lineal ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)	Área _{calc.} polinomio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Residual (%)
5	0,589	0,4276	37,74	0,6158	-4,36
5	0,5972	0,4276	39,66	0,6158	-3,03
5	0,5943	0,4276	38,98	0,6158	-3,50
10	1,2195	1,1487	6,17	1,2230	-0,29
10	1,2073	1,1487	5,11	1,2230	-1,28
10	1,2443	1,1487	8,33	1,2230	1,74
20	2,5287	2,5907	-2,39	2,4876	1,65
20	2,5177	2,5907	-2,82	2,4876	1,21
20	2,5391	2,5907	-1,99	2,4876	2,07
40	5,2511	5,4749	-4,09	5,2179	0,64
40	5,1768	5,4749	-5,44	5,2179	-0,79
40	5,1936	5,4749	-5,14	5,2179	-0,47
60	8,1931	8,3590	-1,98	8,2165	-0,28
60	8,1518	8,3590	-2,48	8,2165	-0,79
60	8,2442	8,3590	-1,37	8,2165	0,34
80	11,5543	11,2431	2,77	11,4833	0,62
80	11,4617	11,2431	1,94	11,4833	-0,19
80	11,4683	11,2431	2,00	11,4833	-0,13

Se puede observar que para los fluoruros, cloruros, en los dos rangos, y sulfatos rango alto se obtienen mejores resultados utilizando el polinomio de segundo grado. En el caso de los sulfatos de rango bajo, se obtienen resultados similares utilizando los dos tipos de regresión.

Por todos estos motivos se propone considerar 2 rangos de calibración y ajustar en cada rango un polinomio de segundo grado.

10.4. Optimización de la etapa de combustión

Para mejorar las recuperaciones obtenidas, se propone mantener en un baño de hielo durante 20 minutos la celda de descomposición, después de la combustión y hacer pasar los gases producidos en la combustión por una segunda solución de absorción, utilizando la estación de borboteo C-5030.

Para ello, se realiza la combustión de una mezcla de ácido 4-fluorobenzoico, 4-clorobenzoico, 4-bromobenzoico y sulfanilamida, equivalente a 8 mg de cada elemento (F, Cl, Br y S), utilizando como solución de absorción 10 mL de NaOH 0,25 M + 200 μL H_2O_2 30%. Una vez finalizada la combustión, en primer lugar se mantiene la celda sumergida en un baño de hielo durante 20 minutos y posteriormente, con la ayuda de la estación de borboteo (C-5030), se hacen pasar los gases a través de una solución de absorción de 30 mL de NaOH 0,0025M. Finalmente se juntan las dos soluciones de absorción y se enrasan a 100mL con agua Milli-Q y

se analizan con las condiciones cromatográficas establecidas en el método cromatográfico optimizado. En la *tabla 10.10* se muestran las recuperaciones obtenidas y se comparan con las obtenidas en la combustión de una mezcla equivalente de cloro y azufre sin baño de hielo y sin estación de borboteo.

Tabla 10.10. Comparación de la recuperación de un mezcla de ácido 4-fluorobenzoico, 4-clorobenzoico, 4-bromobenzoico y sulfonamida, equivalente a 8 mg de cada elemento, sin y con el tratamiento en baño de hielo y absorción de los gases en una segunda solución de absorción

	Recuperación (%)	
	Sin baño de hielo, ni estación de borboteo	Con baño de hielo y estación de borboteo
Flúor	-	95,7
Cloro	86,8	97,2
Bromo	-	99,1
Azufre	87,9	92,2

Los resultados obtenidos, muestran que la recuperación obtenida mejora, utilizando el baño de hielo y el lavado de gases, por una segunda solución de absorción mediante la estación de borboteo, por consiguiente se añade esta última etapa, al método final a validar.

10.5. Estudio de la influencia de la masa de muestra pesada

Para estudiar la influencia de la cantidad de muestra utilizada para realizar la determinación del contenido en halógenos y azufre, se analizan una muestra de residuo de aceite lubricante y una muestra de aceite mineral con masas diferentes. Los resultados del contenido en cloro y azufre de las muestras, analizadas utilizando masas distintas, se muestran en la tabla 10.11.

Tabla 10.11. Concentración de cloro y azufre de dos muestras con distintas masas

	Masa muestra (g)	Cl (%)	S (%)
Residuo de aceite lubricante	0,7003	0,12	0,69
Residuo de aceite lubricante	0,5006	0,12	0,68
Aceite mineral	0,00991	0,97	0,33
Aceite mineral	0,075	0,98	0,30
Aceite mineral	0,1082	0,97	0,32
Aceite mineral	0,293	0,94	0,30
Aceite mineral	0,5317	0,94	0,30
Aceite mineral	1,0018	0,99	0,31

Los resultados obtenidos muestran que si la masa de analito, se mantiene dentro de un rango definido (en este caso, 0,1 mg y 10 mg para el cloro y 0,03mg y 5 mg para el azufre) en la celda

de descomposición, el contenido en cloro y azufre es independiente de la cantidad de muestra analizada.

10.6. Estudio de estabilidad de la solución de combustión

Para realizar el estudio de estabilidad de las soluciones procedentes de la combustión del residuo, se preparan dos soluciones de combustión (nivel bajo, nivel alto) que contienen los analitos de interés a las concentraciones indicadas en la *tabla 10.12*.

Las soluciones se preparan a partir de la combustión de una mezcla de aceite mineral con cloro y azufre (0,92% y 0,35%, respectivamente), de patrones de ácido 4-fluorobenzoico y ácido 4-bromobenzoico y aceite de parafina (nivel bajo), y una mezcla de patrones de ácido 4-fluorobenzoico, ácido 4-cloro benzoico, ácido 4-bromobenzoico y sulfanilamida con aceite de parafina (nivel alto).

Las soluciones se mantienen en nevera hasta el momento del análisis.

Tabla 10.12. Concentración (mg/L) de cada analito en las soluciones de combustión para el estudio de la estabilidad

	Fluoruros	Cloruros	Bromuros	Sulfatos (Azufre)
Solución nivel bajo	0,6 mg/L	1,6 mg/L	1,1 mg/L	1,6 (0,5) mg/L
Solución nivel alto	75 mg/L	75 mg/L	75 mg/L	227 (75) mg/L

Se analizan antes de 24h horas, a los 6 días y a los 10 días de la preparación. Los resultados de recuperación obtenidos se presentan en las *tablas 10.13 y 10.14*.

Tabla 10.13. Estabilidad de la solución de combustión a nivel bajo

	Recuperación (%) Solución nivel bajo			
	Flúor	Cloro	Bromo	Azufre
<24 h	112,7	108,1	108,5	90,2
6 días	112,7	109,2	108,3	89,3
10 días	118,7	106,4	103,4	90,3

Tabla 10.14. Estabilidad de la solución de combustión a nivel alto

	Recuperación (%) Solución nivel alto			
	Flúor	Cloro	Bromo	Azufre
<24 h	98,9	97,7	95,1	98,0
6 días	99,2	97,8	96,0	97,8
10 días	95,4	94,8	93,8	94,3

Las recuperaciones obtenidas se puede considerar que no varían en los 6 primeros días con una discrepancia inferior o igual al 1%, no obstante a los 10 días se observa que la

recuperación de flúor, cloro bromo y azufre disminuyen en el nivel alto y en el nivel bajo aumenta la recuperación del flúor, baja la del cloro y bromo y el azufre no varía.

Por tanto se establece los 6 días como tiempo máximo de conservación de las soluciones de combustión en nevera.

La estabilidad de las muestras en el inyector automático se controla en cada análisis mediante la determinación en paralelo de una muestra de control de una masa de halógenos y azufre similar a la de las muestras analizadas.

10.7. Estudio de la influencia del blanco de combustión

El blanco de combustión obtenido, utilizando los reactivos indicados en el procedimiento para la determinación de cloro y azufre por cromatografía iónica con supresión, presenta cloruros y sulfatos con un contenido de 0,2 mg/L y 0,1 mg/L respectivamente, cuantificados por extrapolación en la curva de rango bajo. Los bromuros no se detectan y los fluoruros presentan un contenido muy inferior al de los cloruros y sulfatos.

Para disminuir la concentración de los analitos de interés en los blancos, se propone, utilizar reactivos con un contenido inferior en cloruros y sulfatos.

El hidrógeno peróxido 30% (Panreac, código 141076) utilizado en los procedimientos anteriores y con un contenido en cloruros de 50 mg/L, se ha sustituido por el hidrógeno peróxido 30% de Merck Suprapur, con código 107298, con un contenido en cloruros inferior a 0,3mg/L y en sulfatos inferior a 0,1 mg/L.

Por el contrario, no ha sido posible mejorar la calidad del hidróxido sódico (Merck p.a., código 106498) y del aceite de parafina (Sigma-ALdrich, código 18512) en relación al contenido de aniones de interés.

Utilizando el hidrógeno peróxido 30% de Merck, se consigue reducir el contenido en cloruros del blanco de combustión a 0,1 mg/L, mientras que el contenido en sulfatos se mantiene del mismo orden.

Los valores obtenidos corresponden a 10 mg/kg de cloro y 7 mg/kg de azufre (20 mg/kg de sulfatos), utilizando 1 g de muestra. Dado que los valores obtenidos pueden tener un efecto significativo en muestras con un contenido en cloro y azufre próximos al valor inferior del

rango establecido en el procedimiento (100 mg/kg para el cloro y 40 mg/kg para el azufre), se decide considerar el valor del blanco en el cálculo de la concentración final del analito.

Una vez diseñados los parámetros de la etapa de combustión y del método cromatográfico, en el apartado 10.8 se describe un resumen del procedimiento y se procede a su validación.

De manera más detallada en el Anexo 2, se incluye el procedimiento final en el formato habitual del laboratorio, IQS-STANG-PNT-A-0140 (1R), de determinación de flúor, cloro, bromo y azufre, en residuos orgánicos con un contenido comprendido 0,005% y 15% (p/p) para el flúor, 0,01% y 15% para el cloro y el bromo, y 0,004% y 15% para el azufre, por combustión en bomba calorimétrica y cuantificación por cromatografía iónica con supresión y detector de conductividad.

10.8. Esquema detallado del procedimiento y validación

A continuación se describe los aspectos más relevantes del procedimiento a validar.

Equipos

- Bomba calorimétrica IKA C-5000, con la celda de descomposición C-5012.
- Estación de borboteo IKA C-5030 (IQS-STANG-FF0074).
- Cromatógrafo iónico Dionex ICS-2000 con el automostreador AS40.
- Precolumna IonPac AG9-HC (50 x 4mm).
- Columna Dionex Ion PAC AS9HC (250 x 4 mm, 9 µm).
- Columna supresora ASRS 300 (4mm).

Patrones y materiales de referencia

- Material de referencia de cloro y azufre en aceite mineral IKA 1.11 aprox. 0,92% en cloro, 0,35% en azufre.
- Patrón de ácido 4-flúorbenzoico Aldrich 98,4%.
- Patrón de ácido 4-bromobenzoico Aldrich 99,9%.
- Patrón de ácido 4-clorobenzoico Supelco 99,9%.
- Patrón de sulfanilamida Sigma 100,5%.
- Patrón madre de Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ de 1000 mg/L.
- Patrón madre de NO₂⁻ de 1000 mg/L.
- Patrón madre de F⁻, PO₄³⁻, Br⁻ de 1000 mg/L.
- Patrón combinado de flúor y bromo (760 mg/kg F, 1600 mg/kg Br): se pesa un matraz de 25 mL con tapón, se introduce 0,1 g de patrón de ácido 4 fluorobenzoico y 0,07 g de patrón de ácido 4-bromobenzoico, se disuelve en aproximadamente 3 g de etanol, se enrasa con isoctano, se tapa y se pesa.

Muestras de control nivel bajo, medio y alto

- Muestra de control de nivel bajo (MCB): en un crisol de combustión se pesa 0,3 g de aceite de parafina, 0,01 g del material de referencia de cloro y azufre en aceite y 0,06g del patrón combinado de flúor y bromo.

- *Muestra de control de nivel medio (MCM): en un crisol de combustión se pesa 0,2 g de aceite de parafina, 0,11 g del material de referencia de cloro y azufre en aceite y 0,6 g del patrón combinado de flúor y bromo.*
- *Muestra de control de nivel alto (MCA): en un crisol de combustión se pesa 0,7 g de aceite de parafina, 0,056 g de ácido 4-fluorobenzoico, 0,033 g de ácido 4-clorobenzoico, 0,04 g de sulfanilamida y 0,019 g ácido 4-bromobenzoico.*

Patrones curva de calibrado baja

- *P0, 5: 5 mL de P10 a 100 mL con agua Milli-Q.*
- *P1: 1 mL de cada patrón madre P1000 a 1000 mL con agua Milli-Q.*
- *P2: 2 mL de cada patrón madre P1000 a 1000 mL con agua Milli-Q.*
- *P4: 2 mL de cada patrón madre P1000 a 500 mL con agua Milli-Q.*
- *P5: 5 mL de cada patrón madre P1000 a 1000 mL con agua Milli-Q.*

En la curva de calibración baja para los fluoruros también se incluye el patrón P0,2. P0,2: 2 mL de P10 a 100 mL con agua Milli-Q.

Patrones curva de calibrado alta

- *P5: 5 mL de cada patrón madre P1000 a 1000 mL con agua Milli-Q.*
- *P10: 5 mL de cada patrón madre P1000 a 500 mL con agua Milli-Q*
- *P20: 5 mL de cada patrón madre P1000 a 250 mL con agua Milli-Q*
- *P40: 2 mL de cada patrón madre P1000 a 50 mL con agua Milli-Q*
- *P60: 6 mL de cada patrón madre P1000 a 100 mL con agua Milli-Q*
- *P80: 2 mL de cada patrón madre P1000 a 25 mL con agua Milli-Q*

Patrones de control curvas de calibrado

- *Patrón de control de 0,5 mg/L: 10 mL de P5 a 100 mL con agua Milli-Q.*
- *Patrón de control de 5 mg/L: 5 mL de cada patrón madre P1000 a 1000 mL con agua Milli-Q.*
- *Patrón de control de 80 mg/L: 2 mL de cada patrón madre P1000 a 25 mL con agua Milli-Q.*

Preparación de la fase móvil

Para preparar la fase móvil (7 mM Na₂CO₃ – 3 mM NaOH), pesar 1,484 g Na₂CO₃ en un vaso de precipitados de 250 mL, disolver con agua Milli-Q, traspasar a un matraz de 2 L, añadir 6 mL de NaOH 1 M y enrasar con agua Milli-Q. Filtrar con el equipo de filtración a vacío con un filtro de nylon 0,22µm. Desgasificar con ultrasonidos durante 15 minutos. La solución se conserva durante 2 días.

Procedimiento

Etapa de combustión

En un crisol de combustión pesar entre 0,05g y 1g de muestra, dependiendo del contenido en halógenos y azufre. El contenido de cada uno de los halógenos y del azufre no debe superar los 8 mg en la alícuota pesada.

Si la muestra presenta un bajo poder calorífico, se puede añadir un mejorador de combustión como el aceite de parafina. La cantidad de mejorador de combustión se ajustará de forma que en la combustión se alcance una variación de temperatura durante la combustión, del baño de agua donde se encuentra sumergida la celda de descomposición comprendida entre 1,5 y 4°C.

Introducir en el fondo de la celda de descomposición la solución de absorción, que consiste en 10 mL de NaOH 0,25M y 200 μ L de H₂O₂.

Introducir en la estación de borboteo 30 mL de solución NaOH 0,0025M.

Realizar la combustión, realizando 2 purgas con oxígeno si se deben cuantificar los bromuros a nivel bajo.

Retirar la celda de descomposición de la bomba calorimétrica y mantenerla en un baño de hielo durante 20 minutos.

Conectar la celda de descomposición con la estación de borboteo y hacer pasar los gases a través de la solución de absorción de 0,0025M.

Abrir la celda de descomposición y comprobar que la muestra ha quemado correctamente. Sino repetir la combustión con una nueva alícuota.

Recoger las dos soluciones de absorción en un matraz aforado de 100mL (si se determina flúor el matraz debe ser de plástico)

Lavar el crisol y la pared interior de la celda de descomposición, los electrodos, la estación de borboteo con agua Milli-Q y añadir las aguas de lavado al matraz de 100mL. Enrasar con agua Milli-Q.

Preparar un blanco para cada muestra y patrón utilizando la misma cantidad de aceite de parafina que se ha utilizado con la muestra o patrón, de la misma forma que para las muestras.

En función de la concentración de la muestra, preparar la muestra de control MCB, MCM o MCA, de la misma forma que para las muestras.

En el caso que se deba cuantificar los bromuros a nivel bajo, es conveniente hervir la muestra para eliminar los carbonatos. Para ello tomar 10 mL de la solución de combustión y colocarlos en un vaso de precipitados de 50 mL. Hervir durante 10 minutos, sin llegar a sequedad. Traspasar la solución, a un matraz de 10 mL, lavar el vaso de precipitados con agua Milli-Q, y añadir las aguas de lavado al matraz, enrasar.

Guardar las soluciones de las muestras y patrones en la nevera.

Curvas de calibración

inyectar las soluciones patrón P0,2, P0,5, P1, P2, P4, P5, P10, P20, P40, P60 y P80 por duplicado en las condiciones cromatográficas siguientes: Realizar las curvas de calibración en las condiciones cromatográficas mostradas en la tabla 10.15

Tabla 10.15. Condiciones cromatográficas utilizadas en el procedimiento diseñado para la determinación simultánea de flúor, cloro, bromo y azufre

Condiciones cromatográficas	
Columna	Dionex IonPac AS9-HC (250 x 4mm, 9 μ m)
Precolumna	IonPac AS)HC (50 x 4mm)
Columna supresora	ASRS 4 mm
Volumen inyección	25 μ L
Flujo	1 mL/min
Temperatura celda	35°C
Temperatura columna	30°C
Corriente supresora	45 mA
Fase móvil	7 mM Na ₂ CO ₃ / 3 mM NaOH
Tiempo cromatograma	aprox. 30 minutos

Obtener el ajuste de un polinomio de segundo grado de las áreas respecto a la concentración en el rango bajo (0,5mg/L a 5 mg/L) y alto (5 mg/L a 80 mg/L) para cada anión. Para el flúor en el rango bajo añadir el patrón de 0,2 mg/L.

Las curvas de calibración se realizan con una periodicidad trimestral o cuando se observa que los patrones de control difieren en más del 10% del valor nominal. En el caso que no se cumpla comprobar el patrón y si este es correcto volver a preparar las curvas de calibración.

Quantificación por cromatografía iónica

Las soluciones de inyección corresponden a las soluciones obtenidas en la combustión de blancos, muestras y patrones. Si es necesario, diluir las soluciones obtenidas en la combustión hasta obtener una concentración máxima de 80 mg/l de halógenos o sulfatos.

Filtrar las soluciones de inyección a través de un filtro de nylon de 22µm, con la ayuda de una jeringa de plástico.

Los blancos de laboratorio (B1, B2; B3) corresponden a agua Milli-Q.

No es necesario filtrar los patrones de control y los blancos de laboratorio.

Traspasar una alícuota de blancos de laboratorio, patrones de control, blancos de combustión, muestras y patrones de combustión a viales para la inyección automática.

La secuencia recomendada es la siguiente:

- B1
- Patrón de control 0,5 mg/L
- Patrón de control 5 mg/L
- Patrón de control 80 mg/L
- B2
- BC Muestra 1
- Muestra 1(duplicado)
- BC Muestra 2
- Muestra 2 (duplicado)
- BC Muestra de control
- Muestra de control
- B3
- Patrón de control 0,5 mg/L
- Patrón de control 5 mg/L
- Patrón de control 80 mg/L
- B4

En función del número y del tipo de muestras la secuencia se puede modificar, añadiendo más muestras, más blancos de combustión entre muestras y/o muestras control a distintos niveles de concentración.

Cálculos

Por interpolación del área del pico de cada analito en las curvas de calibración correspondientes (rango bajo, rango alto), se obtiene el contenido en mg/L del analito en la solución de inyección.

Calcular la concentración de flúor, cloro, bromo y azufre de la muestra y el material de referencia a partir de la concentración del analito en la solución de inyección, la concentración del analito en el blanco de combustión, el factor de dilución, el volumen de enrase y el peso de la muestra.

Calcular la recuperación del material de referencia a partir de la masa de flúor, cloro, bromo y azufre de la muestra de control en el crisol de combustión obtenida y el valor nominal.

Criterios de aceptación

En los cromatogramas correspondientes al patrón de control de P5 se debe cumplir que la resolución entre los picos de cloruro y nitrito no sea inferior a 2,0.

En el caso que sea deba cuantificar los bromuros a nivel bajo, en los cromatogramas del material de referencia a nivel bajo y las muestras, se debe cumplir que:

- La relación entre la altura del pico de bromuros y la altura del valle entre el pico de nitritos o carbonatos/hidrogenocarbonatos y el de bromuros no sea inferior a 4,0. Si no se cumple debe hervirse la solución.
- La resolución entre el pico de bromuros y el pico de nitratos no debe ser inferior a 2,0.

La exactitud de los patrones de control P0, 5, P5 y P80 debe estar comprendida entre 90% y 110%.

La recuperación de las mezclas de control para cada analito debe estar comprendida entre 85 y 115 %.

La validación del procedimiento desarrollado se realiza mediante el estudio de la selectividad, linealidad, repetitividad, precisión intermedia, exactitud, LQ e incertidumbre.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la validación del procedimiento, determinados según el procedimiento descrito en el apartado 6

Las características de la validación son:

- Analito: flúor, cloro, bromo y azufre.
- Matriz: residuos líquidos orgánicos.
- Técnica: combustión de la muestra en bomba calorimétrica y posterior cuantificación del fluoruro, cloruro, bromuro y sulfato por cromatografía iónica con detector de conductividad.
- Intervalo de concentración: entre 0,005% y 15% (p/p) para el flúor y 0,01% y 15% para el cloro y el bromo y. 0,004% y 15% (p/p) para el azufre.

Preparación de las muestras a tres niveles de concentración

Para cubrir el rango de concentraciones establecido es necesario quemar una cantidad de halógenos y azufre comprendida entre 0,04 mg y 7,5 mg.

Para ello, se preparan muestras a tres niveles (bajo, medio y alto), añadiendo sobre una base de aceite de parafina, las cantidades necesarias de material de referencia o patrones, de forma que se obtengan las masas de cada analito indicadas en la *tabla 10.16*.

Tabla 10.16. Cantidades de analito en cada muestra preparada por nivel (bajo, medio y alto)

	Flúor	Cloro	Bromo	Azufre
Nivel bajo	0,05 mg	0,1 mg	0,1 mg	0,04 mg
Nivel medio	0,5 mg	1mg	1 mg	0,4 mg
Nivel alto	7,5 mg	7,5 mg	7,5 mg	7,5 mg

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Estas masas corresponderían a las concentraciones indicadas en la *tabla 10.17*, si se pesaran 1 g de muestra en el nivel bajo y medio y 0,05 g de muestra en el nivel medio y alto.

El peso de muestra de 1 g se selecciona ya que se trata de la masa máxima que se puede introducir dentro de la celda de descomposición y el peso de muestra de 0,05 g por corresponder al peso mínimo adecuado para una balanza de 0,1 mg de resolución.

El nivel medio corresponderá a dos concentraciones según el peso de muestra utilizado.

Tabla 10.17. Concentración de analito en cada muestra preparada por nivel (bajo, medio y alto)

Muestra	Peso	Flúor	Cloro	Bromo	Azufre
Nivel bajo	1 g	0,005 %	0,01 %	0,01 %	0,004 %
Nivel medio	1 g	0,05 %	0,1 %	0,1 %	0,04 %
Nivel medio	0,05 g	1 %	2 %	2 %	0,8 %
Nivel alto	0,05 g	15 %	15 %	15 %	15 %

La equivalencia de cantidades de analito a concentraciones, en función de la cantidad de muestra pesada, es posible ya que se ha comprobado que el resultado es independiente de la masa pesada, siempre y cuando la cantidad de analito, en la celda de descomposición, no supere los 10 mg.

Los criterios de aceptación establecidos se muestran en la *tabla 10.18*.

Tabla 10.18. Criterios de aceptación establecidos para los parámetros de validación del procedimiento diseñado

Parámetro de validación	Criterio de aceptación
Selectividad	Recuperación 85-115%, CV _r <10%
Ajuste curvas calibración	R ² ≥ 0,999
Repetibilidad	CV _r <10%
Precisión intermedia	CV _R <15%
Exactitud	Recuperación 85-115%
Límite de cuantificación	LD=3s, LQ=10s, No superior a 0,005% flúor, 0,01% cloro y bromo, 0,004% azufre%
Incertidumbre	<25%

Selectividad

La selectividad se demuestra a partir de los ensayos realizados con el blanco de combustión, (aceite de parafina) y con la muestra preparada a nivel bajo. El blanco de combustión y el MNB se preparan y analizan según el procedimiento desarrollado.

Los resultados obtenidos, mostrados en la *tabla 10.19*, cumplen los criterios de aceptación establecidos (*tabla 10.18*), con lo que se demuestra que la selectividad del procedimiento es adecuada.

Tabla 10.19. Recuperación de la muestra a nivel bajo (por triplicado), media y coeficiente de variación

	Recuperación (%) MNB			Media	CV%
Flúor	96,7	86,6	93,5	92,3	5,6
Cloro	90,0	93,7	91,3	91,7	2,0
Bromo	98,4	95,6	93,5	95,8	2,6
Azufre	92,6	93,2	90,0	91,9	1,9

Ajuste curvas de calibración

Para el estudio del ajuste de las curvas de calibración del procedimiento desarrollado se estudian 11 niveles de concentración para los fluoruros en un margen comprendido entre 0,2 y 80 mg/L y 9 niveles de concentración en un margen comprendido entre 0,5 y 80 mg/L para los cloruros, y 10 niveles de concentración para los bromuros y sulfatos. Cada patrón se prepara una vez y se analiza por triplicado, con los que resulta un total de 33 determinaciones para los fluoruros, 27 determinaciones para los cloruros y un total de 30 para el resto de aniones.

Para cada anión, se establecen dos rangos de calibración (rango bajo, rango alto).

Con los resultados obtenidos para cada anión y considerando los 2 rangos por separado, se calcula la desviación estándar, el coeficiente de variación de las áreas, los factores de respuesta medio para cada nivel de concentración y globalmente y el CV de los factores de respuesta. En las *tablas 10.20 a 10.27* se muestran los resultados obtenidos.

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Tabla 10.20. Datos curvas de calibración rango bajo fluoruros, desviación estándar, coeficiente de variación, y factor de respuesta promedio para cada nivel de concentración y global

Fluoruros rango bajo				
Patrón (mg/L)	Promedio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	s ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	CV %	fr medio (mg/L/ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$)
0,2	0,0489	0,0017	3,40	4,1
0,5	0,1215	0,0005	0,42	4,1
1	0,2441	0,0024	0,99	4,1
2	0,4988	0,0035	0,70	4,0
4	1,0279	0,0078	0,76	3,9
5	1,3190	0,0062	0,47	3,8
fr global				4,0
s				0,13
CV				3,4

Tabla 10.21. Datos curvas de calibración rango bajo cloruros, desviación estándar, coeficiente de variación, y factor de respuesta promedio para cada nivel de concentración y global

Cloruros rango bajo				
Patrón (mg/L)	Promedio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	s ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	CV %	fr medio (mg/L/ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$)
0,5	0,0860	0,0012	1,45	5,8
2,0	0,3348	0,0038	1,14	6,0
4	0,6782	0,0047	0,69	5,9
5	0,8622	0,0078	0,91	5,8
fr global				5,9
s				0,09
CV				1,5

Tabla 10.22. Datos curvas de calibración rango bajo bromuros, desviación estándar, coeficiente de variación, y factor de respuesta promedio para cada nivel de concentración y global

Bromuros rango bajo				
Patrón (mg/L)	Promedio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	s ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	CV %	fr medio (mg/L/ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$)
0,5	0,0332	0,0013	3,85	15,1
1	0,0708	0,0017	2,41	14,1
2	0,1414	0,0004	0,29	14,1
4	0,2896	0,0016	0,56	13,3
5	0,3606	0,0003	0,08	13,9
fr global				14,2
s				0,54
CV				3,8

Tabla 10.23. Datos curvas de calibración rango bajo sulfatos, desviación estándar, coeficiente de variación, y factor de respuesta promedio para cada nivel de concentración y global

Sulfatos rango bajo				
Patrón (mg/L)	Promedio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	s ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	CV %	fr medio (mg/L/ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$)
0,5	0,0480	0,0036	7,60	10,5
1	0,1150	0,0031	2,71	8,7
2	0,2232	0,0091	4,07	9,0
4	0,4670	0,0087	1,85	8,6
5	0,5935	0,0042	0,70	8,4
fr global				9,0
s				0,84
CV				9,3

Tabla 10.24. Datos curvas de calibración rango alto fluoruros, desviación estándar, coeficiente de variación, y factor de respuesta promedio para cada nivel de concentración y global

Fluoruros rango alto				
Patrón (mg/L)	Promedio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	s ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	CV %	fr medio (mg/L/ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$)
5	1,3190	0,006	0,47	3,8
10	2,7950	0,018	0,63	3,6
20	5,8527	0,033	0,56	3,4
40	11,7128	0,064	0,55	3,4
60	17,3485	0,082	0,47	3,5
80	22,9578	0,103	0,45	3,5
fr global				3,5
s				0,1
CV				3,9

Tabla 10.25. Datos curvas de calibración rango alto cloruros, desviación estándar, coeficiente de variación, y factor de respuesta promedio para cada nivel de concentración y global

Cloruros rango alto				
Patrón (mg/L)	Promedio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	s ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	CV %	fr medio (mg/L/ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$)
5	0,8622	0,008	0,91	5,8
10	1,8544	0,031	1,69	5,4
20	3,9377	0,033	0,83	5,1
40	8,5496	0,052	0,61	4,7
60	13,7112	0,089	0,65	4,4
80	19,2792	0,103	0,54	4,1
fr global				4,9
s				0,59
CV				12

Tabla 10.26. Datos curvas de calibración rango alto bromuros, desviación estándar, coeficiente de variación, y factor de respuesta promedio para cada nivel de concentración y global

Bromuros rango alto				
Patrón (mg/L)	Promedio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	s ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	CV %	fr medio (mg/L/ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$)
5	0,3606	0,000	0,08	13,9
10	0,7359	0,003	0,41	13,6
20	1,5307	0,009	0,58	13,1
40	3,2150	0,017	0,52	12,4
60	5,0994	0,032	0,64	11,8
80	7,2196	0,032	0,44	11,1
fr global				12,6
s				1,0
CV				8,0

Tabla 10.27. Datos curvas de calibración rango alto sulfatos, desviación estándar, coeficiente de variación, y factor de respuesta promedio para cada nivel de concentración y global

Sulfatos rango alto				
Patrón (mg/L)	Promedio ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	s ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	CV %	fr medio (mg/L/ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$)
5	0,5935	0,004	0,70	8,4
10	1,2237	0,019	1,54	8,2
20	2,5285	0,011	0,42	7,9
40	5,2072	0,039	0,75	7,7
60	8,1964	0,046	0,56	7,3
80	11,4948	0,052	0,45	7,0
fr global				7,8
s				0,51
CV				6,6

Los CV de los factores de respuesta globales para todos los analitos en los 2 rangos considerados, exceptuando los cloruros en rango alto son inferiores al 10 %, lo que indica que se podría ajustar una recta. Sin embargo se sigue proponiendo ajustar un polinomio de segundo grado ya a que los coeficientes R^2 y los valores de los residuales son mejores.

Para poder realizar el análisis de ANOVA se comprueba la homogeneidad de varianzas Se calcula el valor de G_{exp} por el test de Cochran y se compara con el valor tabulado (tabla 10.28).

Tabla 10.28. Test de Cochran con los datos de las curvas de calibración para el rango bajo y alto

	G_{exp}	G_{tablas}
Fluoruros RB	0,5037	0,6161 ⁽¹⁾
Cloruros RB	0,6149	0,7679 ⁽²⁾
Bromuros RB	0,3916	0,6838 ⁽³⁾
Sulfatos RB	0,4165	0,6838 ⁽³⁾
Fluoruros RA	0,4661	0,6161 ⁽¹⁾
Cloruros RA	0,4550	0,6161 ⁽¹⁾
Bromuros RA	0,4307	0,6161 ⁽¹⁾
Sulfatos RA	0,3915	0,6161 ⁽¹⁾

(1) G_{tablas} ($\alpha=0,05$, $K=6$, $n=3$)

(2) G_{tablas} ($\alpha=0,05$, $K=4$, $n=3$)

(3) G_{tablas} ($\alpha=0,05$, $K=5$, $n=3$)

Como en todos los casos, el valor experimental de G es inferior al valor tabulado, se puede concluir que los resultados obtenidos cumplen la homogeneidad de varianzas y en consecuencia puede calcularse la curva de regresión por el método de mínimos cuadrados.

Para cada anión y rango considerado, se ajusta una curva de regresión del área frente la concentración, y se calcula los coeficientes del polinomio de segundo grado y el coeficiente de determinación R^2 (figura 10.14).

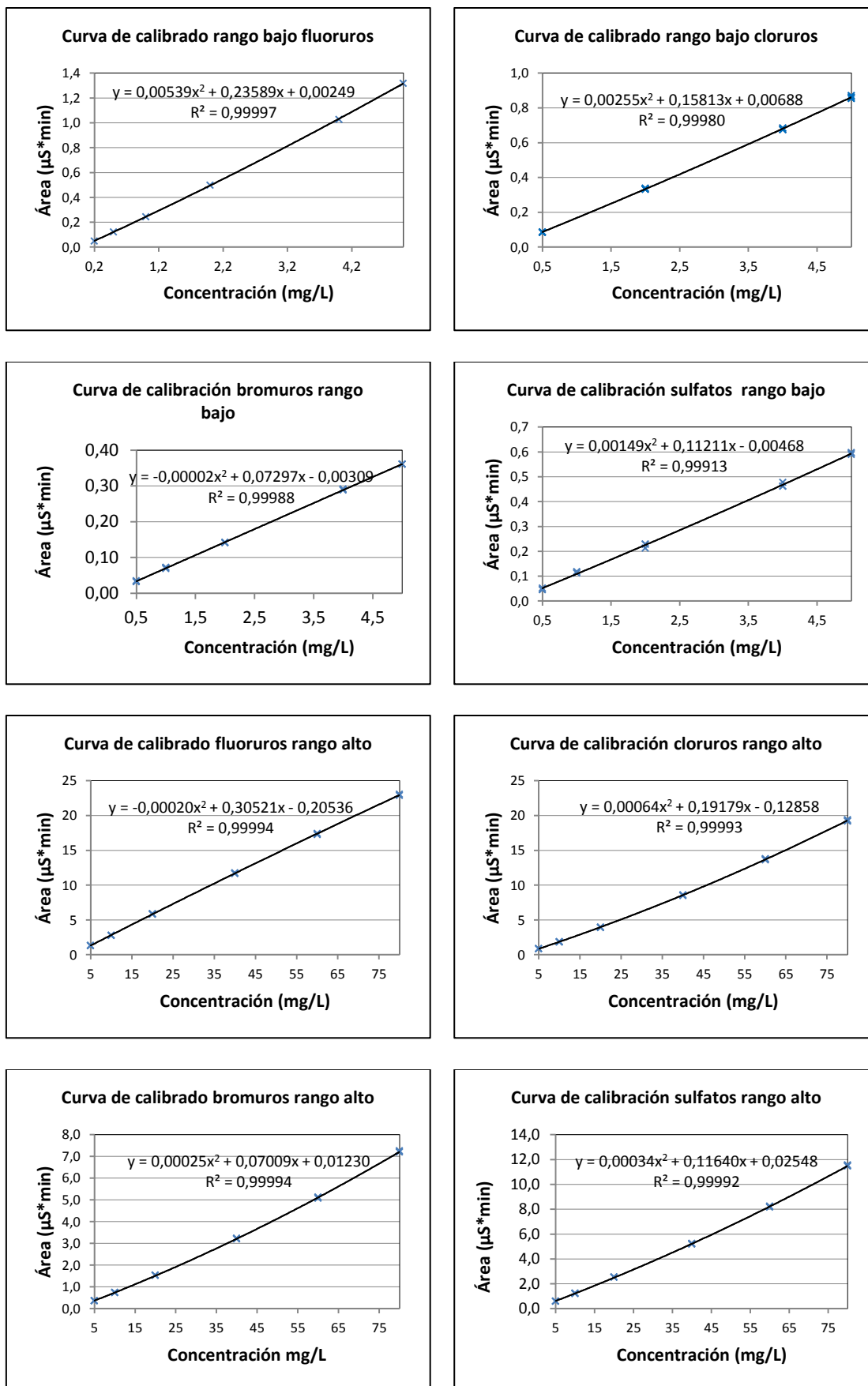
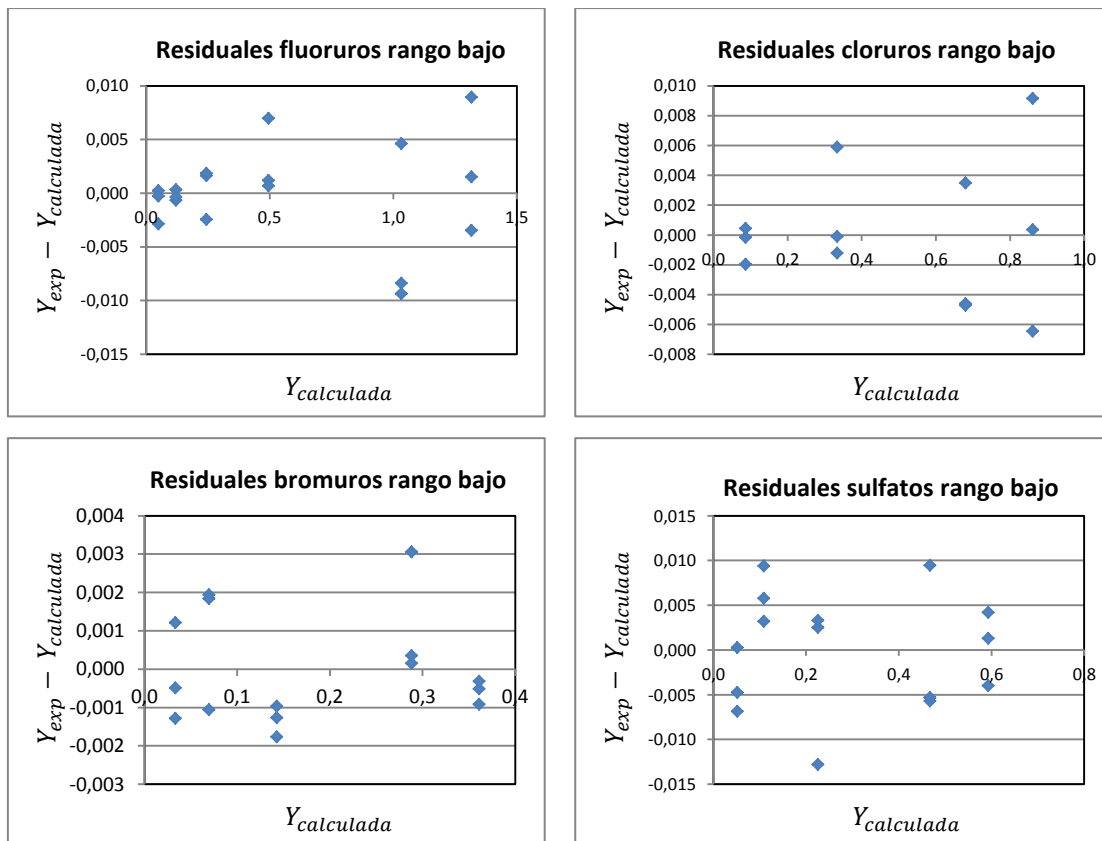


Figura 10.14. Curvas de calibración en el rango bajo del área frente a la concentración de anión en mg/L

Los coeficientes R^2 obtenidos (figura 10.14) son todos ellos superiores a 0,999 por tanto se considera que las curvas de regresión son adecuadas.

Para la evaluación de la curva ajustada, además del coeficiente R^2 , se calculan los residuales, el Análisis de la Varianza, y el Test de la ordenada en el origen.

En la figura 10.15 se representan los residuales (área experimental- área calculada) frente al valor del área calculada. En el caso de los cloruros tanto, rango bajo como alto, se observa que el residual absoluto crece al aumentar la concentración, no obstante se considera que el ajuste es adecuado ya que los valores de los residuales relativos promedio son muy bajos, inferiores al 2% en todos los puntos de los dos rangos. En el resto de analitos, como no se observa ninguna tendencia clara, se puede concluir que el ajuste realizado en todos los casos es adecuado.



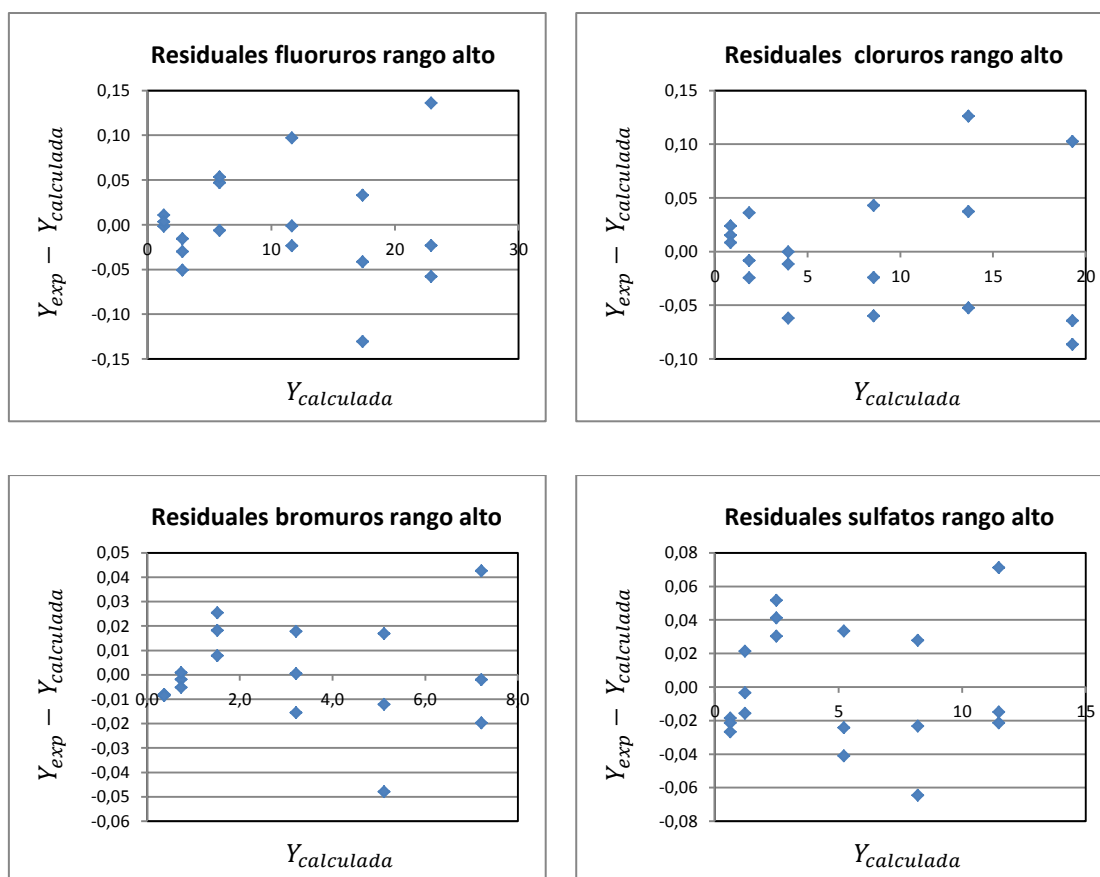


Figura 10.15. Gráficos de residuales en los rangos bajo y alto, para cada anión

A continuación, en la *tabla 10.29* se presentan los resultados obtenidos en el Análisis de la Varianza.

Tabla 10.29. Análisis de Varianza del ajuste de las curvas de calibración en el rango bajo y alto, para cada anión

	F_{1exp}	$F_{1tablas}$	F_{2exp}	$F_{2 tablas}$
Fluoruros RB	87982	3,592 ⁽¹⁾	1,703	3,490 ⁽⁴⁾
Cloruros RB	22028	3,982 ⁽²⁾	0,901	5,318 ⁽⁵⁾
Bromuros RB	51193	3,739 ⁽³⁾	2,664	3,863 ⁽⁶⁾
Sulfatos RB	6877	3,739 ⁽³⁾	1,311	3,863 ⁽⁶⁾
Fluoruros RA	135648	3,592 ⁽¹⁾	1,332	3,490 ⁽⁴⁾
Cloruros RA	108532	3,592 ⁽¹⁾	0,681	3,490 ⁽⁴⁾
Bromuros RA	121560	3,592 ⁽¹⁾	1,525	3,490 ⁽⁴⁾
Sulfatos RA	93763	3,592 ⁽¹⁾	2,488	3,490 ⁽⁴⁾

(1) $F_{1tablas}$ (0,05, 2, n-1=17)

(2) $F_{1tablas}$ (0,05, 2, n-1=11)

(3) $F_{1tablas}$ (0,05, 2, n-1=14)

(4) $F_{2tablas}$ (0,05, k-3=3, n-k=12)

(5) $F_{2tablas}$ (0,05, k-3=1, n-k=8)

(6) $F_{2tablas}$ (0,05, k-3=3, n-k=9)

Para los 4 aniones, en los 2 rangos considerados se cumple que $F_1 > F_{1tablas}$, y que $F_{2exp} < F_{2tablas}$, por tanto queda comprobado que la respuesta depende de la concentración y que los ajustes realizados son adecuados.

Por último se realiza el Test de la ordenada en el origen para cada anión y en cada rango, el resultado obtenido se muestra en la *tabla 10.30*.

Tabla 10.30. Test de la ordenada en el origen del ajuste de las curvas de calibración en el rango bajo y alto, para cada anión

	t_{exp}	t_{tablas}	Test ordenada
Fluoruros RB	0,988	2,131 ⁽¹⁾	Cumple
Cloruros RB	1,636	2,262 ⁽²⁾	Cumple
Bromuros RB	2,584	2,179 ⁽³⁾	No cumple
Sulfatos RB	0,867	2,179 ⁽³⁾	Cumple
Fluoruros RA	5,696	2,131 ⁽¹⁾	No cumple
Cloruros RA	3,721	2,131 ⁽¹⁾	No cumple
Bromuros RA	1,016	2,131 ⁽¹⁾	Cumple
Sulfatos RA	1,163	2,131 ⁽¹⁾	Cumple

(1) $t_{tablas(0,05, n-3=15)}$

(2) $t_{tablas(0,05, n-3=9)}$

(3) $t_{tablas(0,05, n-3=12)}$

Por último, en la *tabla 10.31* se presenta un resumen de los resultados obtenidos en el estudio de los ajustes de las curvas de calibración.

Tabla 10.31. Resumen del estudio del ajuste de las curvas de calibración, en el rango bajo y alto, para cada anión

	Rango (mg/L)	Cochran	R ²	CV fr (%)	Residuales	Anova	Test ordenada
Fluoruros RB	0,2 a 5	Cumple	0,99997	3,4	Cumple	Cumple	Cumple
Cloruros RB	0,5 a 5	Cumple	0,99980	1,6	Cumple	Cumple	Cumple
Bromuros RB	0,5 a 5	Cumple	0,99988	4,2	Cumple	Cumple	No cumple
Sulfatos RB	0,5 a 5	Cumple	0,99913	9,3	Cumple	Cumple	Cumple
Fluoruros RA	5 a 80	Cumple	0,99994	3,9	Cumple	Cumple	No cumple
Cloruros RA	5 a 80	Cumple	0,99993	12	Cumple	Cumple	No cumple
Bromuros RA	5 a 80	Cumple	0,99994	8,0	Cumple	Cumple	Cumple
Sulfatos RA	5 a 80	Cumple	0,99992	6,8	Cumple	Cumple	Cumple

Las curvas de calibrado ajustadas cumplen el test de la ordenada en el origen, exceptuando para los bromuros RB, los fluoruros RA y cloruros RA. Para las curvas que no cumplen es

necesario interpolar el resultado del análisis de cualquier muestra. De esta forma se obvia el sesgo del método.

Exactitud y precisión

Para el estudio de la exactitud y precisión se prepara tres muestras a tres niveles de concentración, con los cuales se cubre todo el margen de trabajo del procedimiento. La preparativa y los correspondientes análisis se realizan por triplicado y se repiten en dos sesiones de trabajo (día 1, día 2).

A continuación se indica los niveles de los patrones de combustión y su preparación:

MNB (muestra nivel bajo): 0,05 mg F, 0,1 mg Cl, 0,1 mg Br y 0,04 mg S (equivalente a 0,005% F, 0,01 % Cl, 0,01% Br y 0,004 %S, con 1g de muestra).

Preparación: en un crisol de combustión se pesa 0,3 g de aceite de parafina, 0,01 g del patrón combinado de cloro y azufre en aceite y 0,06g del patrón de flúor y bromo.

MNM (muestra nivel medio): 0,5 mg F, 1 mg Cl, 1mg Br y 0,4mg S (equivalente a 0,05 %F , 0,1% Cl, 0,1% Br, 0,04 %S, utilizando 1g de muestra) o (equivalente a 1% F, 2% Cl, 2% Br y 0,8% S, con 0,05g de muestra)

Preparación: en un crisol de combustión se pesa 0,2 g de aceite de parafina, 0,11 g del patrón combinado de cloro y azufre en aceite y 0,6 g del patrón combinado de flúor y bromo.

MNA (muestra nivel alto): 7,5 mg F, 7,5 mg Cl, 7,5 mg Br y de 7,5 mg S (equivalente a 15% de cada elemento, utilizando 0,05 g de muestra).

Preparación: en un crisol de combustión se pesa 0,7 g de aceite de parafina, 0,056 g de ácido 4-fluorobenzoico, 0,033 g de ácido 4-clorobenzoico, 0,04 g de sulfanilamida y 0,019 g ácido 4-bromobenzoico.

Se analizan las muestras preparadas según el procedimiento diseñado.

Para el estudio de la **exactitud** se comprueba la recuperación en los tres niveles de muestra preparada y se calcula la recuperación media para cada nivel de concentración.

A partir de las recuperaciones obtenidas se calcula la **repetibilidad**, la **precisión intermedia** para cada nivel de concentración según se indica en el apartado 7.4.

Los resultados obtenidos se muestran en las *tablas 10.32 a 10.35*.

Tabla 10.32. Exactitud, repetibilidad y precisión intermedia del flúor por nivel de concentración

		FLÚOR			
NIVEL	Día 1	Día 2	RESULTADOS		
MNB	96,7	95,7	R_{media}		
	86,6	98,1			
	93,5	105,1			
	92,3	99,6			
R	5,2	4,9	96,0	CV_r	CV_R
s	5,6	4,9		5,2	6,3
CV%					
MNM	86,8	90,4	R_{media}		
	85,9	91,4			
	88,2	90			
	87,0	90,6			
R	1,2	0,7	88,8	CV_r	CV_R
s	1,3	0,8		1,1	2,4
CV%					
MNA	93,5	91	R_{media}		
	90,6	86,8			
	89,7	98,4			
	91,3	92,1			
R	2,0	5,9	91,7	CV_r	CV_R
s	2,2	6,4		4,8	4,3
CV%					

Tabla 10.33. Exactitud, repetibilidad y precisión intermedia del cloro por nivel de concentración

		CLORO			
NIVEL	Día 1	Día 2	RESULTADOS		
MNB	90	97,2	R_{media}		
	93,7	90,9			
	91,3	107,8			
	91,7	98,6			
R	1,9	8,5	95,2	CV_r	CV_R
s	2,0	8,7		6,5	7,1
CV%					
MNM	98,2	99,3	R_{media}		
	97,3	97,8			
	101,1	101,8			
	98,9	99,6			
R	2,0	2,0	99,3	CV_r	CV_R
s	2,0	2,0		2,0	1,9
CV%					
MNA	101,4	93,7	R_{media}		
	104,5	91,3			
	96	98,4			
	100,6	94,5			
R	4,3	3,6	97,6	CV_r	CV_R
s	4,3	3,8		4,1	5,0
CV%					

Tabla 10.34. Exactitud, repetibilidad y precisión intermedia del bromo por nivel de concentración

		BROMO			
NIVEL	Día 1	Día 2	RESULTADOS		
MNB	98,4	99,1	R_{media}	96,5	
	95,6	94,1			
	93,5	98,4			
	R	95,8	97,2	CV_r	CV_R
s	2,5	2,7	2,7	2,5	
CV%	2,6	2,8			
MNM	98	99,2	R_{media}	99,8	
	103,7	99,3			
	97,2	101,5			
	R	99,6	100,0	CV_r	CV_R
s	3,5	1,3	2,7	2,4	
CV%	3,6	1,3			
MNA	96	92,8	R_{media}	93,6	
	94,4	91,1			
	92,4	95,1			
	R	94,3	93,0	CV_r	CV_R
s	1,8	2,0	2,0	2,0	
CV%	1,9	2,2			

Tabla 10.35. Exactitud, repetibilidad y precisión intermedia del azufre por nivel de concentración

		AZUFRE			
NIVEL	Día 1	Día 2	RESULTADOS		
MNB	92,6	92,2	R_{media}	92,3	
	93,2	86			
	90	99,6			
	R	91,9	92,6	CV_r	CV_R
s	1,7	6,8	5,4	4,8	
CV%	1,9	7,4			
MNM	87,3	90,1	R_{media}	88,4	
	85,8	91			
	86,0	89,4			
	R	86,6	90,2	CV_r	CV_R
s	1,1	0,8	1,1	2,4	
CV%	1,2	0,9			
MNA	95,2	90,2	R_{media}	92,7	
	91,2	91			
	91,9	96,6			
	R	92,8	92,6	CV_r	CV_R
s	2,1	3,5	3,1	2,8	
CV%	2,3	3,8			

Los resultados obtenidos demuestran que las recuperaciones medias por día y global para cada nivel de concentración, para todos los analitos, están comprendidas entre 86,6% y 100,6%, cumpliendo el criterio de aceptación establecido (85 y 115%), por tanto se confirma que procedimiento presenta una exactitud adecuada.

Tal y como era de esperar los coeficientes de variación correspondientes a la repetibilidad y precisión intermedia nivel bajo son los más altos. Aun así, presenta valores inferiores al criterio de aceptación establecido.

Los coeficientes de variación correspondientes a la repetibilidad y a la precisión intermedia para todos los niveles y analitos, cumplen los criterios de aceptación establecidos, por tanto se confirma que el procedimiento presenta una repetibilidad y precisión intermedia adecuada.

Límite de detección y cuantificación

Los LD y LQ estimados se establecen a partir de la desviación estándar del blanco de combustión, el LD teórico corresponde a 3s y el LQ teórico a 10s.

Para ello se analizan 5 blancos de combustión según el procedimiento diseñado. Los resultados obtenidos de las áreas se presentan en la *tabla 10.36*

Tabla 10.36. Cálculo de los límites de detección y cuantificación estimados para el flúor, cloro y azufre

	Áreas ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)		
	Flúor	Cloro	Sulfatos
BC1	0,0000	0,0269	0,0196
BC1	0,0000	0,0269	0,0196
BC2	0,0002	0,0235	0,0168
BC2	0,0002	0,0235	0,0168
BC3	0,0002	0,0222	0,0150
BC3	0,0002	0,0222	0,0150
BC4	0,0028	0,0345	0,0300
BC4	0,0028	0,0362	0,0325
BC5	0,0080	0,0196	0,0138
BC5	0,0103	0,0193	0,0168
Promedio	0,0025	0,0255	0,0255
s	0,0037	0,0058	0,0058
3s	0,0112	0,0174	0,0193
10s	0,0373	0,0580	0,0645

Los valores de 3 s y 10 s interpolados en las curvas de regresión rango bajo, y considerando que se utiliza 1 g de muestra, se muestran en la *tabla 10.37*.

Tabla 10.37. Límites de detección y cuantificación estimados para flúor, cloro y azufre

	Flúor	Cloro	Azufre
LD (mg/kg)	2,6	5,3	5,0
LQ (mg/kg)	14	31	18

Los LD y LQ del bromo se ha determinado a partir del método de la relación señal /ruido debido a que el blanco de combustión no presenta señal de bromuros.

Los valores obtenidos, se presentan en la *tabla 10.38*.

Tabla 10.38. Límites de detección y cuantificación estimados para el bromo

	Bromo
LD (mg/kg)	11
LQ (mg/kg)	37

Es conveniente realizar una comprobación experimental de que el análisis de muestras con una concentración cercana al LQ estimado conduce a los resultados esperados.

En este caso, se ha comprobado experimentalmente que una muestra preparada a una concentración de 50 mg/kg, de flúor, 100 mg/kg de cloro y bromo y 40 mg/kg de azufre presenta una recuperación y precisión adecuada, considerando que se analiza 1g de muestra.

Incertidumbre

Finalmente, a partir de la incertidumbre del material de referencia o del patrón utilizados para preparar las muestras y de la exactitud y de la repetibilidad obtenidas en la validación, se calcula la incertidumbre expandida asociada al procedimiento con una probabilidad del 95%, independientemente para cada nivel de concentración estudiado, según el procedimiento indicado en el apartado 6 (*tablas 10.39 a 10.42*).

Tabla 10.39. Incertidumbre expandida asociada al procedimiento para el flúor, por nivel de concentración

Nivel	FLÚOR	
	u(%)	u _{exp} (%)
Bajo (0,005%) (0,05 mg, 1g muestra)	6,1	12,2
Medio (0,05%) (0,5 mg, 1g muestra)	7,7	15,4
Medio (1%) (0,05mg, 0,05g muestra)	7,7	15,4
Alto (15%) (7,5 mg, 0,05g muestra)	5,9	11,9

Tabla 10.40. Incertidumbre expandida asociada al procedimiento para el cloro, por nivel de concentración

CLORO		
Nivel	u(%)	u _{exp} (%)
Bajo (0,01%) (0,1 mg, 1g muestra)	6,5	13,0
Medio (0,1%) (1 mg, 1g muestra)	2,4	4,7
Medio (2%) (1 mg, 0,05g muestra)	2,4	4,7
Alto (15%) (7,5 mg, 0,05g muestra)	4,4	8,8

Tabla 10.41. Incertidumbre expandida asociada al procedimiento para el bromo, por nivel de concentración

BROMO		
Nivel	u(%)	u _{exp} (%)
Bajo (0,01%) (0,1 mg, 1g muestra)	4,1	8,2
Medio (0,1%) (1 mg, 1g muestra)	2,7	5,5
Medio (2%) (1 mg, 0,05g muestra)	2,7	5,5
Alto (15%) (7,5 mg, 0,05g muestra)	4,8	9,6

Tabla 10.42. Incertidumbre expandida asociada al procedimiento para el azufre, por nivel de concentración

AZUFRE		
Nivel	u(%)	u _{exp} (%)
Bajo (0,004%) (0,04 mg, 1g muestra)	10,3	20,7
Medio (0,04%) (0,4 mg, 1g muestra)	8,0	16,0
Medio (0,8%) (0,4 mg, 0,05g muestra)	8,0	16,0
Alto (15%) (7,5 mg, 0,05g muestra)	4,9	9,9

En general el factor que más contribuye a la incertidumbre es el sesgo, exceptuando en el nivel bajo para el azufre, en que el factor que más contribuye es el sistema instrumental, debido al valor del residual del nivel de concentración de 0,5 mg/L.

Los valores obtenidos para la incertidumbre expandida asociada al procedimiento, con una probabilidad del 95%, para todos los analitos y para todos los niveles de concentración, cumplen el criterio de aceptación establecido.

10.9. Discusión de resultados

El módulo CRD 300 permite eliminar la interferencia de los aniones carbonato y hidrogenocarbonato con los cloruros, no obstante la estabilidad de la señal obtenida no es adecuada, presentado una variabilidad superior al 10% en una misma secuencia.

El cambio de fase móvil de Na₂CO₃ 9mM a Na₂CO₃ 7mM / NaOH 3 mM, permite desplazar el pico de carbonato y hidrogenocarbonato, sin variar el tiempo de retención de los aniones de interés, con lo que se consigue eliminar la interferencia del pico de carbonato/hidrogenocarbonato el pico del cloruro.

La purga con oxígeno de la celda de descomposición antes de la combustión permite disminuir la cantidad de nitrógeno en la celda de descomposición, por tanto disminuye el contenido en nitritos y nitratos de la solución de absorción, y se consigue una ligera reducción de la interferencia de la cola del pico de nitritos, sobre el pico de bromuros.

La ebullición de la solución de absorción permite disminuir la interferencia de los iones carbonato y hidrogenocarbonato sobre el pico de bromuros. La interferencia no afecta a la cuantificación de los bromuros siempre y cuando la relación entre la altura de pico del bromuro y la altura del valle entre los dos analitos sea superior a 4.

El enfriamiento de la celda de descomposición, después de la combustión, durante 20 minutos en un baño de hielo y el lavado de los gases a través de una segunda solución de absorción de 30 mL de NaOH 0,0025M, utilizando la estación de borboteo IKA C-5030, permite aumentar la recuperación de los analitos de interés.

Las soluciones procedentes de la combustión de las muestras o materiales de referencia presentan una estabilidad adecuada conservadas en nevera a una temperatura comprendida entre 2 y 8°C.

En la validación del procedimiento desarrollado para la determinación simultánea de flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos, en el rango comprendido entre 0,005 % y 15 % para el flúor, 0,01 % y 15 % para el cloro y el bromo, y 0,004 % y 15 % para el azufre, por combustión en bomba calorimétrica y cuantificación por cromatografía iónica con supresión y detector de conductividad, se ha comprobado que:

- El procedimiento es **selectivo**, ya que no se detectan interferencias de otros picos con el fluoruro, cloruro, bromuro y sulfato.
- El procedimiento presenta un **ajuste adecuado** con un polinomio de segundo grado en dos rangos de concentración, bajo y alto, cubriendo el rango de concentraciones comprendido entre 0,5 y 80 mg/L para el cloruro, bromuro y sulfatos y entre 0,2 y 80 mg/L para el fluoruro, obteniendo unos coeficientes de determinación comprendidos entre de 0,99913 y 0,99997.
- El procedimiento es **preciso**, tal y como demuestran los coeficientes de variación obtenidos, comprendidos entre 1,1 % y 6,5 % para la repetibilidad y entre 1,9 % y 7,1 % para la precisión intermedia.
- El procedimiento es **exacto** con unas recuperaciones comprendidas entre 86,6 % y 100,6 %.

- El procedimiento presenta un **límite de detección** estimado de 2,6 mg/kg para el flúor, 5,3 mg/kg para el cloro, 11 mg/kg para el bromo y 5,0 mg/kg para el azufre y un **límite de cuantificación** estimado de 14 mg/kg para el flúor, 31 mg/kg para el cloro, 37 mg/kg para el bromo y 18 mg/kg para el azufre. Se ha comprobado experimentalmente que una muestra preparada con un contenido de 0,05 mg de flúor, 0,1 mg de cloro y bromo y 0,04mg de azufre en la celda de descomposición (correspondiente a 50 mg/kg de flúor, 100 mg/kg de cloro y bromo y 40 mg/kg de azufre, con 1 g de muestra) presenta una recuperación y precisión adecuada.
- Las **incertidumbres expandidas** con una probabilidad del 95% en los distintos niveles de concentración estudiados están comprendidos entre 4,7% y 20,7%. La mayor aportación a la incertidumbre en el nivel bajo es debida al sesgo de la muestra, exceptuando para el azufre, en que el factor que más contribuye es el sistema instrumental, debido al valor del residual del nivel de concentración de 0,5 mg/L. La mayor aportación para el nivel medio y alto es debida al sesgo, exceptuando para el cloro y bromo en el nivel medio en que el factor que más contribuye es el sistema instrumental debido a la baja aportación del sesgo.

El método diseñado permite la determinación simultánea de flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos, con una exactitud, precisión y límites de detección y cuantificación estimados, del mismo orden que los publicados en bibliografía para algunos de los analitos, en otras matrices, utilizando las técnicas de combustión y cromatografía iónica.

Los límites de cuantificación experimentales del método diseñado permiten gestionar los residuos según la legislación vigente.

11. Aplicación de los métodos desarrollados a estudios de intercomparación entre laboratorios

El laboratorio de Análisis generales dispone de acreditación UNE-EN ISO 17025 y por tal motivo, desde 2003 participa de forma habitual en estudios comparativos entre laboratorios. Esta actividad ha permitido evaluar los métodos de análisis desarrollados en la presente Tesis Doctoral.

La participación supone el análisis por triplicado de muestras de diferente procedencia y nivel de concentración de los analitos de interés, como en este caso el cloro y el azufre.

Una vez finalizado el estudio, se dispone del informe emitido por el organizador que proporciona el valor de consenso, y la evaluación de los resultados entregados por cada

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

laboratorio como índice z , y el tratamiento estadístico correspondiente.

El índice z se calcula como la discrepancia entre el valor de laboratorio y el valor de consenso, normalizado por la desviación estándar de reproducibilidad de los participantes. Valores de índice z en valor absoluto inferiores a 1 se consideran resultados muy satisfactorios, valores entre 1 y 2 se consideran satisfactorios, entre 2 y 3 cuestionable y superiores a 3 no satisfactorios.

Tabla 11.1. Resultados obtenidos en los estudios comparativos entre laboratorios

Residuo	Analito	R ⁽¹⁾ (%)	CV ⁽²⁾ (%)	Valor consenso ⁽³⁾ (%)	Z	Repro ⁽⁴⁾ (%)	Procedimiento	Año
Aceite mineral	Cloro	0,57	2,0	0,56	0,49	5,8	Combustión/IC sin supresión	2003
Aceite mineral	Azufre	0,67	2,3	0,69	0,26	12,6	Combustión/IC sin supresión	2003
Aceite residual	Cloro	0,40	3,5	0,38	0,15	31,9	Combustión/IC sin supresión	2006
Aceite residual	Azufre	0,69	5,2	0,67	0,21	13,8	Combustión/IC sin supresión	2006
Aceite mineral	Cloro	0,69	0,0	0,68	0,1	15,3	Combustión/IC con supresión	2008
Aceite mineral	Azufre	0,67	0,87	0,66	0,15	13,6	Combustión/IC con supresión	2008
Aceite mineral	Cloro	0,47	4,3	0,65	1,5	18,5	Combustión/IC con supresión	2011
Aceite mineral	Azufre	0,64	2,7	0,66	0,18	16,7	Combustión/IC con supresión	2011
Aceite mineral	Cloro	1,07	1,9	1,17	0,67	13	Combustión/IC con supresión	2013
Aceite mineral	Azufre	0,71	4,2	0,04	0,72	19	Combustión/IC con supresión	2013
Biomasa	Cloro	0,12	4,9	0,12	0,07	33,0	Combustión/IC con supresión	2015
Biomasa	Azufre	0,06	0,0	0,06	0,00	50,0	Combustión/IC con supresión	2015

(1) Resultado promedio, (2) CV laboratorio participante, (3) Mediana robusta laboratorios participantes, (4) Reproducibilidad: CV robusto laboratorios participantes

Los resultados obtenidos por el laboratorio han sido satisfactorios o muy satisfactorios en todos los ejercicios realizados. Es de destacar los buenos resultados obtenidos en el último ejercicio de intercomparación mostrado en la tabla, con una $z=0,07$ para el cloro y $0,00$ para el azufre, realizado con el último método diseñado para la determinación simultánea de halógenos y azufre. Por otra parte, cabe destacar que se presentan los valores de reproducibilidad (Repro), para evaluar la dispersión de los resultados presentados por los laboratorios participantes. En la determinación de cloro y azufre valores superiores al 20% se consideran elevados, posiblemente debido a la naturaleza de la muestra y a que algunos

laboratorios están dando resultados cercanos o inferiores al límite de cuantificación del procedimiento aplicado.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral se deducen las conclusiones que se detallan a continuación.

En relación al procedimiento diseñado para la determinación de yodo en muestras de residuos sólidos orgánicos, se puede destacar que:

- Se ha comprobado que el hidrato de hidracina es capaz de reducir el yodo a yoduro en una solución de absorción alcalina, y permite obtener recuperaciones cuantitativas de este halógeno después de combustionar el residuo en una bomba calorimétrica.
- El método cromatográfico desarrollado, permite la cuantificación del yoduro con un tiempo retención de tan sólo 2,8 min, gracias a la utilización de una columna de 3 μm y muy corta (3cm x 0,4cm), lo que permite una alta productividad y un bajo consumo de fase móvil.
- El procedimiento desarrollado por cromatografía de par iónico en fase inversa con detector UV, permite la determinación de yodo en muestras de residuos sólidos orgánicos, en los límites de interés entre 0,1% y 15%, con buena exactitud y precisión.

En relación a los procedimientos diseñados para la determinación de cloro y azufre por cromatografía iónica:

- Debido a la presencia de carbonato/hidrogenocarbonato, el procedimiento desarrollado por cromatografía iónica sin supresión, sólo es aplicable inyectando volúmenes pequeños, este hecho limita la sensibilidad del procedimiento. No ha sido posible eliminar la interferencia del carbonato/hidrogenocarbonato mediante el tratamiento preinyección con resinas de intercambio iónico debido a la contaminación de cloruros y sulfatos que introducen.
- El estudio de los parámetros de calidad del procedimiento desarrollado para la determinación de cloro y azufre por combustión y cromatografía iónica sin supresión, en residuos orgánicos y en el rango comprendido entre 0,1% y 15%, permite comprobar que el procedimiento es selectivo, lineal y preciso. Por el contrario, sólo presenta una exactitud e incertidumbre adecuadas para concentraciones correspondientes al nivel bajo estudiado (0,1%).
- En el estudio de las curvas de calibración obtenidas con la cromatografía iónica con supresión, a partir de los resultados de los coeficientes de determinación y los gráficos de residuales, se concluye que el ajuste óptimo es un polinomio de segundo grado.
- El estudio de los parámetros de calidad del procedimiento desarrollado para la determinación de cloro y azufre por combustión y cromatografía iónica con supresión, en residuos orgánicos, con un rango comprendido entre 0,1% y 1% para el cloro y 0,1% y 0,5%

para el azufre, permite comprobar que el procedimiento es selectivo, exacto y preciso, presentando una incertidumbre adecuada en todos los niveles de concentración considerados.

En relación al procedimiento diseñado para la determinación simultánea de flúor, cloro, bromo y azufre en muestras de residuos líquidos orgánicos, se puede destacar que:

- El conjunto de experiencias realizado demuestra que los resultados de flúor obtenidos al aplicar el procedimiento desarrollado para la determinación de cloro y azufre por cromatografía iónica con supresión, son equivalentes a los obtenidos mediante potenciometría. Asimismo, se ha demostrado que en la etapa de combustión, la masa del analito no debe superar los 38 mg ya que de lo contrario se produce el deterioro del interior de la celda de descomposición.
- La utilización del módulo CRD (Carbonate Removal Device) permite la eliminación de la interferencia de carbonato/hidrogenocarbonato, sin embargo no resulta aplicable debido al empeoramiento en la precisión de los resultados.
- El cambio de fase móvil de Na_2CO_3 9mM a Na_2CO_3 7mM/ NaOH 3 mM, permite desplazar el pico de carbonato y hidrogenocarbonato, sin variar el tiempo de retención de los aniones de interés, con lo que se consigue eliminar la interferencia de dichos aniones carbonato/hidrogenocarbonato sobre el cloruro.
- El método desarrollado en el presente trabajo para la determinación simultánea de flúor, cloro, bromo y azufre en residuos líquidos orgánicos, en los rangos de interés, mediante combustión en bomba calorimétrica y cuantificación por cromatografía iónica con supresión y detector de conductividad, ha proporcionado valores de exactitud y precisión satisfactorios en todos los niveles de concentración considerados. Así pues, este procedimiento permite caracterizar los residuos líquidos orgánicos, en relación a su contenido en halógenos y azufre, y tomar las medidas necesarias para su correcta gestión según la legislación vigente.

Los resultados obtenidos en estudios comparativos entre laboratorios de análisis de cloro y azufre, en residuos de aceite mineral, aceite residual y biomasa, utilizando los métodos desarrollados en este trabajo, han sido plenamente satisfactorios.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Elias Castells, X. (2009). Reciclaje de Residuos Industriales. Residuos Sólidos Urbanos Y Fangos de Depuradora (2a edición).Madrid: Díaz de Santos.
- (2) The World Bank (2012). What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management. http://siteresources.worldbank.org/INTURBANDEVELOPMENT/Resources/336387-1334852610766/What_a_Waste2012_Final.pdf [Consulta 04/10/2015].
- (3) Directiva 2008/98/EC del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas (DOUE L núm. 312, 22-11-2008, pág. 3-22).
- (4) Decisión Nº 1386/2013/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2013, relativa al Programa General de Acción de la Unión en materia de Medio Ambiente hasta 2020 «Vivir bien, respetando los límites de nuestro planeta» (DOUE L núm 354, 28-12-2013, pág. 171-200).
- (5) Eurostat. Waste statistics-Statistics Explained (2015). http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics/es [Consulta 28-08-2105].
- (6) Eurostat. Municipal waste statistics-Statistics Explained (2015). http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Municipal_waste_statistics [Consulta 28-08-2015].
- (7) Agència de Residus de Catalunya (2015). Balanç de les dades estadístiques de residus municipals de l'any 2014. Generalitat de Catalunya-Departament de territori i Sostenibilitat. http://estadistiques.arc.cat/ARC/estadistiques/dades_2014.pdf. [Consulta 28-08-2015].
- (8) Elias Castells, X. (2005). Tratamiento y Valorización Energética de Residuos. Díaz de Santos.
- (9) Rodríguez Jiménez, J. J.; Irabien Gulías, Á (2013). Gestión sostenible de los residuos peligrosos. Madrid: Síntesis, S.A.
- (10) Duran L. (1999) Aplicacions de La Bomba Calorimètrica a La Caracterització de Residus Incinerables. TFC realizado en el Instituto Químico de Sarrià y dirigido por L. Margarit Roig.
- (11) Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación). (DOUE L, núm. 334, 17-12-2010, pág. 17-119).
- (12) Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. (BOE, núm. 251, 19-10-2013, pág. 85173-85276).
- (13) Ley 5/2013, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación y la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. (BOE, núm. 140, 12-06-2013, pág. 44257-44288).
- (14) Decret 323/1994, de 4 de novembre, pel qual es regulen les instal•lacions d'incineració de residus i els límits de les seves emissions a l'atmosfera. (DOGC, núm. 1986, 16-12-1994, pág. 8200-8205).
- (15) Decret 80/2002, de 19 de febrer, regulador de les condicions per a la incineració de residus. (DOGC, núm. 3594, 13-3-2002, pág. 4627-4628).

- (16) Shriver, Atkins(2008). Química Inorgánica (4a edición).México: McGraw-Hill.
- (17) Lide D.R. (2004). Handbook of Chemistry and Physics(85th ed). CRC Press.
- (18) Organosulfur compounds _ Article about Organosulfur compounds by The Free Dictionary. <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Organosulfur+compounds> [Consulta 13-09-2015].
- (19) Ponikvar M, Stibilj V, Žemva B. Daily dietary intake of fluoride by Slovenian Military based on analysis of total fluorine in total diet samples using fluoride ion selective electrode. Food Chem. 2007;103(2):369-374.
- (20) Pereira JSF, Mello P a., Moraes DP, et al. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. Spectrochim Acta Part B At Spectrosc. 2009;64(6):554-558.
- (21) Fernández-Sánchez LM, Bermejo-Barrera P, Fraga-Bermudez JM, Szpunar J, Lobinski R. Determination of iodine in human milk and infant formulas. J Trace Elem Med Biol. 2007;21 Suppl 1:10-3.
- (22) Picoloto RS, Doneda M, Flores ELM, Mesko MF, Flores EMM, Mello P a. Simultaneous determination of bromine and iodine in milk powder for adult and infant nutrition by plasma based techniques after digestion using microwave-induced combustion. Spectrochim Acta Part B At Spectrosc. 2015;107:86-92.
- (23) Fecher PA, Goldmann I, Nagengast A. Determination of iodine in food samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after alkaline extraction. J. Analytical Atomic Spectrometry. 1998;13:977-982.
- (24) Maichin GKB, Hasse PFS, Schramel P. Iodine determination in biological materials Options for sample preparation and final determination. Fresenius J. Anal. Chem. 1998, 362: 508-513.
- (25) Błażewicz A, Orlicz-Szczęsna G, Szczęsny P, Prystupa A, Grzywa-Celińska A, Trojnar M. A comparative analytical assessment of iodides in healthy and pathological human thyroids based on IC-PAD method preceded by microwave digestion. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci. 2011;879(9-10):573-8.
- (26) Błażewicz A, Klatka M, Dolliver W, Kocjan R. Determination of total iodine in serum and urine samples by ion chromatography with pulsed amperometric detection - studies on analyte loss, optimization of sample preparation procedures, and validation of analytical method. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci. 2014;962:141-6.
- (27) Noguchi Y, Zhang L, Maruta T, Yamane T, Kiba N. Simultaneous determination of fluorine, chlorine and bromine in cement with ion chromatography after pyrolysis. Anal Chim Acta. 2009;640(1-2):106-9.
- (28) Nunes TS, Muller CC, Balestrin P, et al. Determination of chlorine and sulfur in high purity flexible graphite using ion chromatography (IC) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) after pyrohydrolysis sample preparation. Anal Methods. 2015;7(5):2129-2134.
- (29) Peng B-X, Wu D-S. Simultaneous Rapid Determination of Halogens in Clay Using Pyrohydrolysis Combined with Ion Chromatography. Chinese J Anal Chem. 2013;41(10):1499-1504.

- (30) Schöniger W. Die mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Verbindungen. *Mikrochim Acta*. 1056.
- (31) Scientech Corporation. <http://www.scientech.com.tw/CH/product/sa/elementar/Mikro.asp> [Consulta 30-08-2015].
- (32) Flores ÉMM, Barin JS, Mesko MF, Knapp G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview and recent applications. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*. 2007;62(9):1051-1064.
- (33) SW-846 On-line/Test Methods/Wastes/US EPA. Method 5050 Bomb preparation method for solid waste. EPA, 1994. <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/> [Consulta 05-10-2014].
- (34) UNE-EN 14582:2007 Combustión con oxígeno en sistemas cerrados y métodos de determinación. AENOR, 2007.
- (35) IKA-werke calorímetros. http://www.ika-werke.eu/owa/ika/catalog.accessory_data?iProduct=8803300&iProductgroup=330&iSubgroup=1&iCS=1 [Consulta 30-08-2015].
- (36) Zhang S, Zhao T, Wang J. Determination of fluorine, chlorine and bromine in household products by means of oxygen bomb combustion and ion chromatography. *J. Chromatogr. Science* 2013,51 :65-69.
- (37) Miyake Y, Kato M, Urano K. A method for measuring semi- and non-volatile organic halogens by combustion ion chromatography. *J Chromatogr A*. 2007;1139(1):63-9.
- (38) Miyake Y, Yamashita N, So MK, et al. Trace analysis of total fluorine in human blood using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach for the determination of known and unknown organofluorine compounds. *J Chromatogr A*. 2007;1154(1-2):214-21.
- (39) Paar A. Product Information Microwave-induced Oxygen Combustion (MOC). http://www.s-prep.com/B83IE28A_Microwave-induced_Oxygen_Combustion.pdf [Consulta 30-08-2015].
- (40) Skoog DA, James Holler F, Nieman TA (2001) *Principios de Análisis Instrumental* (5a ed.). Madrid: McGRAW-Hill.
- (41) Wittmer DP, Nuessle NO, Haney WG. Simultaneous analysis of tartrazine and its intermediates by reversed phase liquid chromatography. *Anal Chem*. 1975;47(8):1422-1423.
- (42) Sobrevias i Bonells L. (2006). Determinació de iode total en mostres orgàniques per cromatografia de parell iònic prèvia combustió en bomba calorimètrica. TFC realizado en el Instituto Químico de Sarrià y dirigido por Dr. F. Broto y L. Margarit.
- (43) Horvath C, Melander W, Molnar I, Molnar P. Enhancement of retention by ion-pair formation in liquid chromatography with nonpolar stationary phases. *Anal Chem*. 1977;49(14):2295-2305.
- (44) Hoffman NE, Liao JC. Reversed phase high performance liquid chromatographic separations of nucleotides in the presence of solvophobic ions. *Anal Chem*. 1977;49(14):2231-2234.
- (45) Weis J. (2004). *Hanbook of Ion Chromatography* (3rd ed.). WILEY-VCN.
- (46) Iskandarani Z.; Pietrzyk D.J. Ion Interactiion Chromatography of Inorganic Anions on a Adsorbent in the Presence of Tetraalkylammonium Salts. *Anal. Chem*. 1982;54:2427-2431.

- (47) Small H, Stevens TS, Bauman WC. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Anal Chem.* 1975;47(11):1801-1809.
- (48) Scientific TT, Suppressor ER, Ers TD, et al. Thermo Scientific Dionex Eluent Suppressors for Ion Chromatography. 1975. http://www.dionex.com/en-us/webdocs/114797-PS_Eluent-Suppressors%20for%20IC-PS70690.pdf [Consulta 22-08-2015].
- (49) Self Regenerating Suppressor 300 Manual ASRS / CSRS 300 https://people.ok.ubc.ca/jambail/chem311/notes%20files/MANUAL_ASRS300_CSRS300_V31.pdf [Consulta 22-08-2015].
- (50) Tswett MS. Chapter 3 Chromatography. 1948. <https://ujdigispace.uj.ac.za/bitstream/handle/10210/400/Chapter3.pdf?sequence=3> [Consulta 22-08-2015].
- (51) Thermo T, Dionex S. Thermo Scientific Dionex IonPac AS9-SC and AS9-HC Anion-Exchange Column. http://www.dionex.com/en-us/webdocs/114797-PS_Eluent-Suppressors%20for%20IC-PS70690.pdf [Consulta 22-08-2015].
- (52) Haddad PR, Jackson PE, Shaw MJ. Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection. 2003;1000:725-742.
- (53) Błażewicz A. A review of spectrophotometric and chromatographic methods and sample preparation procedures for determination of iodine in miscellaneous matrices. Ed by Jamal Uddin. 2012;(978-973-51-0664-7):371-398. <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/37668.pdf>. [Consulta 06-08-2015].
- (54) Bier, D; Rendl, J; Ziemann, M; Freystadt, D; Reiners C. Methodological and analytical aspects of simple methods for measuring iodine in urine. Comparison with HPLC and Technicon Autoanalyser II. *Exp. Clin. Endocrinol. Diabetes.* 1998;106.
- (55) Watanabe N, Tanikawa N, Oikawa T, Inoue S, Fukuyama J. Improved quartz furnace method for chlorine and sulfur determination in municipal solid waste. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2003;5(1):69-76.
- (56) Pereira JSF, Diehl LO, Duarte F a, et al. Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion. *J. Chromatogr. A.* 2008;1213(2):249-52.
- (57) Flores EMM, Mesko MF, Moraes DP, et al. Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique. *Anal. Chem.* 2008;80(6):1865-70.
- (58) Moraes DP, Pereira JSF, Diehl LO, et al. Evaluation of sample preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination. *Anal. Bioanal. Chem.* 2010;397(2):563-70.
- (59) Revel'skii I a., Afanas'eva EL, Fedoseeva M V., Leont'eva S a., Kapinus EN, Revel'skii a. I. A new method for the simultaneous and highly sensitive determination of the total content of F-, Cl-, Br- and S-organic compounds in products of oil refining. *Pet. Chem.* 2010;50(5):348-351.
- (60) Šucman E, Bednář J. Determination of fluoride in spices using microwave induced oxygen combustion. *Acta Vet. Brno.* 2012;81(3):319-323.

- (61) Šucman E, Bednář J. Determination of Fluoride in Plant Material using Microwave Induced Oxygen Combustion. *Czech J. Food Sci.* 2012;30(5):438-441.
- (62) Muller ALH, Mello P a., Mesko MF, et al. Bromine and iodine determination in active pharmaceutical ingredients by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 2012;27(11):1889.
- (63) Tinggi U, Schoendorfer N, Davies PSW, Scheelings P, Olszowy H. Determination of iodine in selected foods and diets by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Pure Appl. Chem.* 2012;84(2):291-299.
- (64) Barbosa JTP, Santos CMM, dos Santos Bispo L, et al. Bromine, Chlorine, and Iodine Determination in Soybean and its Products by ICP-MS After Digestion Using Microwave-Induced Combustion. *Food Anal. Methods.* 2012;6(4):1065-1070.
- (65) Pereira LSF, Frohlich AC, Duarte F a., Burrow R a., Muller EI, Flores EMM. Determination of halogens and sulfur in pitch from crude oil by plasma-based techniques after microwave-induced combustion. *J. Anal. At. Spectrom.* 2015;30(8):1822-1827.
- (66) AEFI (Asociación Española de farmacéuticos de la industria) (2001). Validación de Métodos Analíticos. Barcelona: AEFI.
- (67) Quintela M, Báguena J, Gotor G, Blanco MJ, Broto F. Estimation of the Uncertainty Associated with the Results Based on the Validation of Chromatographic Analysis Procedures: Application to the Determination of Chlorides by High Performance Liquid Chromatography and of Fatty Acids by High Resolution Gas Chr. *J. Chromatogr. A.* 2012; 1223:107-117.
- (68) Quintela M, Báguena J, Broto F, Margarit L, Blanco M. J. Optimización y revalidación del análisis de nitrógeno por el método Kjeldahl en muestras de taurina. *Afinidad.* 2009; LXVI, 541:200-205.
- (69) Albrich, H.; Müller M. Simultaneous-Halogen-and-Sulfur-Determination.pdf. *LaborPraxis* 9. 1995.
- (70) Rafael Puig i Campabadal. Determinació d'ànions inorgànics per Cromatografia líquida iònica. 1990. TFC realizado en el Instituto Químico de Sarrià y dirigido por Dr. L. Comellas i Riera.
- (71) Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero , por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. (BOE, núm. 45, 21-02-2003, pág. 7228-7245).
- (72) Epa US, Office OW (1996). Guide to Method Flexibility and Approval of EPA Water Methods. http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/guide-method-flexibility-approval-epa-water-methods_draft-1996.pdf [Consulta 13-09-2015].
- (73) Vallhonrat i Matalonga R. Quantificació de productes de degradació de resines d'intercanvi iònic. 1993. TFC realizado en el Instituto Químico de Sarrià y dirigido por Dr. L. Comellas i Riera.
- (74) Boonjob W, Sklenářová H, Lara FJ, García-Campaña AM, Solich P. Retention and selectivity of basic drugs on solid-phase extraction sorbents: application to direct determination of β -blockers in urine. *Anal Bioanal Chem.* 2014;406(17):4207-15.
- (75) ASTM D3761-91. Total Fluorine in Coal by Oxygen Bomb Combustion/Ion Selective Electrode Method. *ASTM Annual Book of Standards, Vol. 05.05* (1993).

ANEXOS

Determinació del contingut en iode total en residus sòlids orgànics per cromatografia de parell iònic prèvia combustió en bomba calorimètrica

REDACTAT PER:

DATA:

REVISAT PER:

DATA:

APROVAT PER:

DATA:

DATA D'ENTRADA EN VIGOR:

DISTRIBUÏT PER:

CÒPIES CONTROLADES:

Paper: STANG

Suport informàtic:

APLICABLE:

OBJECTIU:

Determinació del contingut en iode de mostres sòlides orgàniques amb un contingut en iode comprès entre 0,1 i 15% (p/p).

FONAMENT:

Combustió oxidativa de mostres orgàniques, amb la posterior absorció dels productes de combustió sobre una dissolució d'hidròxid sòdic i hidrat d'hidrazina. Després, es quantifica el iodur generat a la solució d'absorció per cromatografia líquida de parell iònic.

REFERÈNCIES:

- Procedimiento general para la caracterización de las muestras de residuos sólidos, líquidos orgánicos, aguas, residuos líquidos acuosos y lixiviados (IQS-STANG-PNT-A-0000).
- Manual d'instruccions de la bomba calorimètrica, model IKA C-5000.
- Instruccions d'ús de la bomba calorimètrica (IQS-STANG-USO-I-0024).
- HP1090 Liquid Chromatograph with HP-85B Personal Computer. Operator's Handbook.
- Instruccions d'ús del cromatògraf de líquids HP1100 (IQS-CROMA-USO-I-0045).
- Instruccions d'ús del Software Agilent ChemStation.

INSTRUMENTS I EQUIPS:

- **Combustió de la mostra**
 - Sistema calorimètric IKA C-5000 (IQS-STANG-FI0079). Model que conté la cel·la de descomposició amb un panell de control i el sistema refrigerant C-5001.
 - Gresol de quars.
 - Fil d'ignició de platí.
 - Fil de cotó.
 - Instal·lació de gas: oxigen.
 - Estació de bombolleig IKA C-5030.
- **Determinació de iodur per cromatografia**
 - Cromatògraf Hewlett-Packard 1090 Liquid Chromatograph (IQS-CROMA-FI0105), amb injector automàtic i detector d'absorbància UV.
 - Sistema de tractament de dades cromatogràfiques HP ChemStation for LC (IQS-CROMA-FI0030 o similar).

MATERIAL FUNGIBLE:

- **Anàlisi cromatogràfic per HPLC. Preparació de la fase mòbil**
 - Sistema de filtració de fase mòbil per HPLC, Ø 47mm; vidraFOC, ref. 682-D/10 o similar.
 - Embut de 300mL; vidraFOC, ref. 682-B/1 o similar.
 - Suport amb placa porosa de vidre H-40/38; vidraFOC, ref. 682-D/2 o similar.
 - Pinça; vidraFOC, ref. 1.548/5 o similar.
 - Matràs de 1000mL M-40/38; vidraFOC, ref. 682-D/2 o similar.
 - Bomba de buit (IQS-CROMA-FI0552 o similar).

- Filtre de membrana de nylon; Teknokroma, 0,45µm, 47mm, ref. TR-200140 (IQS-CROMA-FR-0065) o similar.
- pHímetre potenciomètric; Crison, micropH 2001 (IQS-STANG-FI-0005 o similar).
- **Anàlisi cromatogràfic per HPLC**
 - Columna LichroCART® 30-4 Purospher® STAR RP-18 endcapped (3µm); Merck, ref. 130336 (IQS-CROMA-FF3104) o similar.
- **Anàlisi cromatogràfic per HPLC. Preparació de la mostra a injectar**
 - Filtres de xeringa de nylon; Teknokroma, 0,45µm, 25mm, ref. TR-200100 (IQS-CROMA-FR0066) o similar.
 - Xeringues de plàstic.
 - Vials de vidre; Ingeniería Analítica, ref. LP11090356 o similar.
 - Taps d'encapsulat amb septe de PTFE; Hewlett-Packard 5181-1210 o similar.

REACTIUS I PATRONS:

- **Combustió de la mostra**
 - Etanol absolut; Scharlau, qualitat per a anàlisi, ref. 8920 (IQS-STANG-FR-0160).
 - Isoparafina (IQS-STANG-FR-0239 o similar).
 - Solució d'hidròxid sòdic; [NaOH]= 0,25M (IQS-STANG-FR0005). Dissoldre 1,0g ± 0,2g d'hidròxid sòdic en lleties Panreac (IQS-CROMA-FR-0099) en 100mL d'aigua Milli-Q.
 - Solució d'hidrat d'hidrazina 50%. Diluir 125mL d'hidrat d'hidrazina 80% Panreac (per a anàlisi, ref. 121349.1211) a 200mL amb aigua Milli-Q.
 - Oxigen, puresa 3,5 (IQS-STANG-FS00521).
 - Àcid p-iodobenzoic; Merck, qualitat per a síntesi, ref. 8.18513.0025 (IQS-STANG-FS-0120 o similar).
- **Determinació de iodur per cromatografia**
 - Aigua Milli-Q (IQS-CROMA-FI0503).
 - n-Octilamina; qualitat per a síntesi (mín. 98%), Merck, ref. 806917 (IQS-CROMA-FR-002).
 - Àcid fosfòric al 85%; qualitat per a anàlisi, Merck, ref. 1.00573.1000 (IQS-CROMA-FR-0225).
 - Heli; puresa 5,0, Abelló Linde, ref. 74139/5906 o similar (IQS-CROMA-FR0076).
 - Iodur potàssic; Panreac, ref. 14152 (IQS-STANG-FR-0360).

PROCEDIMENT:

- **Combustió de la mostra**
 1. Es pesen exactament uns 0,5g de mostra (0,1g si la mostra conté peròxids) en un gresol de quars. S'hi afegeixen 0,1g d'isoparafina i 0,3g d'etanol com a ajudants de combustió, perquè la variació de temperatura durant la combustió sigui de 1,5-4°C.
 2. S'introdueix la solució d'absorció, que consisteix en 20ml NaOH 0,25M i 400µl d'hidrat d'hidrazina al 50%, al fons de la cel·la de descomposició.

3. Es realitza la combustió (veure IQS-STANG-USO-I-0024), amb la següent modificació:
 - Des del panell de control del sistema calorimètric, s'accedeix a MENÚ, se selecciona CONFIGURACIÓ i s'entra a PARÀMETRES, on es marca amb una creueta l'opció de DESCOMPOSICIÓ.
4. Un cop finalitzada la combustió, com que s'ha suprimit la descomposició automàtica del recipient, s'ha de despressuritzar a fora del calorímetre. Amb l'ajuda de l'estació de bombolleig, es fan passar els gasos de combustió per una segona solució d'absorció (30mL NaOH 0,25M i 400µl d'hidrat d'hidrazina al 50%).
5. Finalment, s'obre la cel·la de descomposició i es comprova que tota la mostra ha cremat. Si no ha cremat tota la mostra, es repeteix la combustió amb una nova presa de mostra.
6. Es recullen les dues solucions d'absorció en un matràs aforat de 100mL.
7. Es renta amb aigua el gresol, la paret exterior del gresol, la paret interior de la cel·la de descomposició, els elèctrodes i el recipient de recuperació de gasos.
8. S'afegeixen les aigües de rentat al matràs i s'enrasa a 100mL amb aigua.
9. Es guarda la mostra combustionada a la nevera (IQS-STANG-FI0044) fins el moment de l'anàlisi.

- **Determinació de iodur per cromatografia**

10. Recepció de la mostra combustionada
11. Preparació dels patrons

Es prepara una dissolució patró mare (anomenada P0) de 1000mg/L de iodur, per la qual cosa es pesen exactament uns 130mg KI i s'enrasen a 100mL amb aigua. Es guarda a la nevera en ampolla de plàstic protegit de la llum i té una caducitat d'una setmana.

- 11.1. Preparació de les dissolucions patró de treball

A partir de la dissolució patró de 1000mg/L de iodur (P0), es preparen diàriament les dissolucions patró de treball per a un marge de concentracions comprès entre 5mg/L i 100mg/L.

L'esquema de dilucions és el següent:

NOM DEL PATRÓ	CONCENTRACIÓ	PREPARATIVA
P5	5mg/L de iodur	1mL P0/200mL aigua Milli-Q
P10	10mg/L de iodur	1mL P0/100mL aigua Milli-Q

P20	20mg/L de iodur	2mL P0/100mL aigua Milli-Q
P40	40mg/L de iodur	2mL P0/50mL aigua Milli-Q
P50	50mg/L de iodur	5mL P0/100mL aigua Milli-Q
P80	80mg/L de iodur	20mL P0/250mL aigua Milli-Q
P100	100mg/L de iodur	10mL P0/100mL aigua Milli-Q

12. Preparació del blanc de laboratori

El blanc de laboratori és aigua Milli-Q.

13. Preparació del blanc de combustió

El blanc de combustió es prepara seguint exactament el mateix procediment utilitzat per a la combustió de la mostra, però sense cremar mostra ni patró; és a dir, al gresol s'hi posen únicament 0,1g d'isoparafina i 0,3g d'etanol. El volum final d'entràs és de 100mL amb aigua.

14. Preparació del patró combustionat

El patró combustionat de iode es prepara seguint el mateix procediment de combustió. Es pesen exactament uns 50mg d'àcid p-iodobenzoic al gresol de quars i es cremen amb 0,1g d'isoparafina i 0,3g d'etanol. Després, es recullen les dues solucions d'absorció i les aigües de rentat en un matràs aforat de 100mL, s'enrasa amb aigua i es prepara una dilució de 10mL d'aquesta solució final a un volum de 50mL amb aigua.

15. Anàlisi per HPLC

15.1. Preparació de la fase mòbil (n-octilamina 0,01M)

Es dissolen 1,3g de n-octilamina en 1 litre d'aigua i s'ajusta el pH de la solució resultant a 6,2 amb unes gotes d'àcid fosfòric al 85%.

Es filtra la dissolució en un sistema de filtració per a fases mòbils i tampons amb un filtre de membrana de nylon de 0,22µm.

Es desgasifica amb corrent d'heli durant 10 minuts.

15.2. Condicions cromatogràfiques

- Columna: MERCK LichroCART® 30-4 Purospher® STAR RP-18 endcapped (3µm) o similar.
- Detecció UV: 195nm.
- Volum d'injecció: 10µL.
- Flux: 1,2mL/min.
- Temps total de cromatograma: 4 minuts.

16. Preparació dels vials a injectar

Per a la preparació dels vials a injectar, es filtra una alíquota de cada dissolució a través d'un filtre de nylon de 0,45µm de tamany de porus, amb l'ajuda d'una xeringa, s'introdueix en un vial per a la injecció automàtica de l'equip d'HPLC i s'encapsula.

17. Injecció de la seqüència de patrons, mostres, blanc de laboratori, blanc de combustió i patró combustionat

Després de deixar establir la fase mòbil per la columna al flux de treball almenys durant 1 hora, es procedeix a la comprovació del sistema amb l'assaig d'idoneïtat i, si es compleixen els criteris establerts a l'apartat de càlculs, es prossegueix amb l'anàlisi.

La seqüència d'injecció recomanada és la següent:

- Assaig d'idoneïtat:
 - blanc de laboratori
 - P5
 - P100 (5 injeccions)

- Anàlisi:
 - Patrons de calibratge per duplicat:
 - P5
 - P10
 - P20
 - P40
 - P50
 - P80
 - P100
 - Blanc de combustió
 - Mostres per duplicat
 - Patró combustionat per duplicat
 - Blanc de laboratori
 - Patrons de control per duplicat:
 - P5
 - P10
 - P20
 - P40
 - P50
 - P80
 - P100

CÀLCULS:

- ♦ A partir de les injeccions del test d'idoneïtat:
 - S'assegura la no presència de pics interferents al cromatograma del blanc de laboratori.
 - Es verifica que la relació senyal/soroll és com a mínim de 10 amb el cromatograma del patró P5.

- Amb els 5 cromatogrames consecutius del patró P100, es comprova la repetibilitat a partir del coeficient de variació de les àrees, que no ha de ser superior al 5%. També es verifica que el coeficient de variació del temps de retenció del iodur no sigui superior al 2%.
- ♦ A partir de les injeccions de les solucions patró de calibratge, s'ajusta una recta per regressió lineal d'àrea vs concentració (mg/L).

Primerament, es calcula la concentració de la dissolució patró mare (C_{mare}):

$$C_{mare} = \frac{P_{KI} \cdot R}{0,1}$$

C_{mare} : concentració del patró mare en mg/L de iodur

P_{KI} : pes de patró (iodur potàssic) en mg

R : riquesa del patró (iodur potàssic) en tant per u de iode

Llavors, la concentració de cada solució patró de treball es calcula de la següent manera:

C_p : concentració del patró de treball en mg/L de iodur

$$C_p = \frac{C_{mare} \cdot d}{V}$$

d : volum de patró mare transferit per a la dilució en mL

V : volum d'enràs final del patró en mL

La concentració de iodur a la solució de mostra injectada (C_m) es calcula interpolant l'àrea del pic corresponent al iodur de la mostra a la recta obtinguda.

Finalment, es troba el percentatge de iode a la mostra amb la següent fórmula:

I (%): percentatge de iode a la mostra

$$I(\%) = \frac{C_m \cdot 10}{P_m}$$

C_m : concentració de iodur a la mostra en mg/L

P_m : pes de mostra en mg

- ♦ Si l'àrea del iodur d'alguna injecció de mostra és superior a la del patró P100, es prepara la dilució que es cregui convenient per tal que la mostra injectada tingui una concentració compresa entre el P5 i el P100. La mostra, una vegada realitzada la dilució correcta, s'injecta per duplicat.
- ♦ El rendiment obtingut a l'analitzar el patró combustionat ha de ser com a mínim del 85 % i es calcula amb la següent expressió, on C_{pc} correspon a la concentració interpolada a la recta de calibratge per a l'àrea del pic de iodur de la solució injectada de patró combustionat:

$Rendiment$ (%): percentatge de recuperació de iode

$$Rendiment(\%) = \frac{C_{pc}}{\frac{P_{\acute{a}c} \cdot R_{\acute{a}c}}{0,5}} \cdot 100$$

C_{pc} : concentració de iodur en mg/L

$P_{\acute{a}c}$: pes de patró (àcid p-iodobenzoic) en mg

$R_{\acute{a}c}$: riquesa del patró en tant per u de iode

- ♦ Es comprova que les àrees dels patrons de control del final de la seqüència no varien més d'un 10% respecte a les àrees obtingudes per als patrons de calibratge.

DADES ESTADÍSTIQUES:

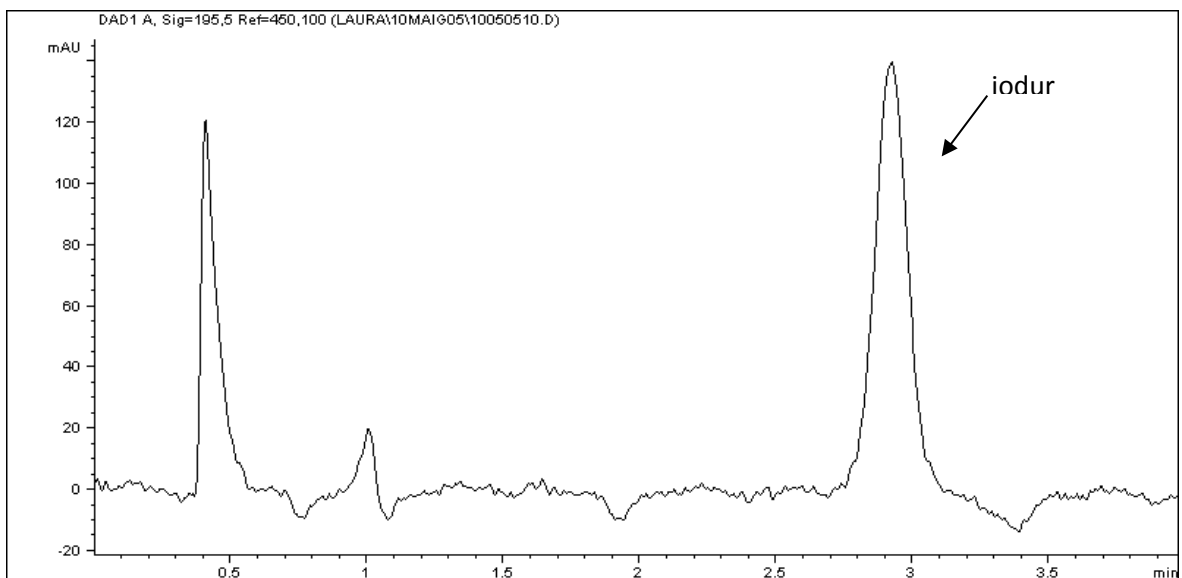
Paràmetre	Criteri d'acceptació
Linealitat	$R^2 \geq 0,999$
Repetibilitat	$CV_r < 10\%$
Exactitut	85-115%

OBSERVACIONS:


- Tot el material ha d'estar perfectament net amb aigua Milli-Q.
- La solució d'hidròxid sòdic utilitzada per absorbir els gasos de combustió es prepara setmanalment.

CROMATOGRAMA:

Tot seguit es mostra un cromatograma obtingut per al patró P50, treballant a les condicions descrites.



Cromatograma d'un patró de 50mg/L de iodur


	Determinación del contenido en flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos por cromatografía iónica previa combustión en bomba calorimétrica	IQS-STANG-PNT-A-0140 Revisión: 1R
		Página 1 de 11

Redactado por:	Revisado por:	Aprobado por:	Aprobado por:
Fecha:	Fecha:	Fecha:	Fecha:

Distribuido por:	COPIAS CONTROLADAS: <input type="checkbox"/> AG
	Archivo en Soporte informático en:
Fecha:	

Fecha entrada en vigor:	Sustituye a: NA	Sustituido por:
Fecha próxima revisión:		Firma y Fecha:


EJEMPLAR NO REPRODUCIBLE SIN LA AUTORIZACIÓN DE IQS

	Determinación del contenido en flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos por cromatografía iónica previa combustión en bomba calorimétrica	IQS-STANG-PNT-A-0140 Revisión: 1R
		Página 2 de 11

INDICE

1.	OBJETO.....	3
2.	FUNDAMENTO.....	3
3.	REFERENCIAS.....	3
4.	DEFINICIONES.....	3
5.	EQUIPOS.....	3
6.	REACTIVOS/PATRONES/MATERIAL DE REFERENCIA.....	4
6.1.	Listado.....	4
6.2.	Preparación.....	4
7.	PROCEDIMIENTO.....	5
7.1.	Curvas de calibración.....	5
7.2.	Combustión de blancos, muestras y muestras control.....	6
7.3.	Cuantificación por cromatografía iónica.....	7
7.4.	Cálculos.....	8
7.4.1.	Muestras control.....	8
7.4.2.	Muestras.....	10
7.5.	Criterios de aceptación.....	10
8.	DATOS ESTADÍSTICOS DE LA VALIDACIÓN.....	11
9.	OBSERVACIONES.....	11
10.	HISTORIAL DEL DOCUMENTO.....	11

ANEXOS	TÍTULO	TIPO	INDEPENDIENTE
Anexo 1	Plantilla de hoja de cálculo para la determinación de flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos	Excel	Si

	Determinación del contenido en flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos por cromatografía iónica previa combustión en bomba calorimétrica	IQS-STANG-PNT-A-0140 Revisión: 1R <hr/> Página 3 de 11
---	--	--

1. OBJETO

Determinación del contenido en flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos con un contenido superior a 50 mg/kg para el flúor, a 100 mg/kg para el cloro, 100 mg/kg para el bromo y 40 mg/kg para el azufre.

Los haluros y los sulfatos insolubles presentes en la muestra original o producidos durante la etapa de combustión no se determinan.

2. FUNDAMENTO

Combustión oxidativa de los residuos orgánicos y absorción de los productos de combustión sobre una solución de hidróxido sódico e hidrógeno peróxido. Posterior cuantificación del flúor, cloruro, bromuro y sulfato generado en la solución de absorción per cromatografía iónica.

3. REFERENCIAS

- IQS-STANG-PNT-A-0000 "Procedimiento general para la caracterización de la muestras de residuos sólidos, líquidos orgánicos, aguas, residuos líquidos acuosos y lixiviados".
- IQS-QA-GEN-0701 "Procedimiento de solicitud de análisis".
- IQS-STANG-USO-I-0024 "Instrucciones d'ús de la bomba calorimétrica IKA C-5003"
- IQS-STANG-USO-I-0069 "instrucciones de uso del Cromatógrafo Iónico ICS-2000"
- IQS-STANG-PNT-C-0086 "Confirmación metrológica del cromatógrafo iónico"

4. DEFINICIONES

Contenido en flúor: corresponde a la suma del contenido en flúor como compuesto orgánico o inorgánico que puede ser convertido a fluoruros por combustión y luego absorbido o disuelto en una solución acuosa.


Contenido en cloro: corresponde a la suma del contenido en cloro como compuesto orgánico o inorgánico que puede ser convertido a cloruros por combustión y luego absorbido o disuelto en una solución acuosa.

Contenido en bromo: corresponde a la suma del contenido en bromo como compuesto orgánico o inorgánico que puede ser convertido a bromuros por combustión y luego absorbido o disuelto en una solución acuosa.

Contenido en azufre: corresponde a la suma del contenido en flúor como compuesto orgánico o inorgánico que puede ser convertido a sulfatos por combustión y luego absorbido o disuelto en una solución acuosa.

5. EQUIPOS

- Balanza analítica (IQS-STANG-FI0137) o equivalente.
- Balanza analítica (IQS-STANG-FI0093) o equivalente.
- Equipo de purificación de agua sistema Milli-Q (IQS-STANG-FI0091) o equivalente.

	Determinación del contenido en flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos por cromatografía iónica previa combustión en bomba calorimétrica	IQS-STANG-PNT-A-0140 Revisión: 1R
		Página 4 de 11

- Bomba calorimétrica IKA C-5000 (IQS-STANG-FI0079), con la celda de descomposición C-5012 o equivalente.
- Estación de borboteo IKA C-5030 (IQS-STANG-FF0074) o equivalente.
- Cromatógrafo iónico Dionex ICS-2000 (IQS-STANG-FI0089) con el automostreador AS40 o equivalente.
- Precolumna IonPac AG9-HC (50 x 4 mm) (IQS-STANG-FF0066) o equivalente.
- Columna Dionex Ion PAC AS9HC (250 x 4 mm, 9 μ m) (IQS-STANG-FF0065) o equivalente.
- Columna supresora ASRS 300 (4mm) (IQS-STANG-FF0060) o equivalente.
- Equipo de filtración a vacío (IQS-STANG-FF0075) o equivalente.
- Ultrasonidos (IQS-STANG-FI0099) o equivalente.


6. REACTIVOS/PATRONES/MATERIAL DE REFERENCIA

6.1 Listado

- Agua Milli-Q (IQS-STANG-FR0139) o equivalente.
- Hidróxido sódico (IQS-STANG-FR0329) o equivalente.
- Peróxido de hidrógeno al 30% (IQS-STANG-FR0657) o equivalente.
- Ayudante de combustión, aceite de parafina (IQS-STANG-FR0581) o equivalente.
- Yoduro potásico (IQS-STANG-FR0360) o equivalente.
- Almidón (IQS-STANG-FR0157) o equivalente.
- Oxígeno pureza 3.5 (IQS-STANG-FR0521) o equivalente
- Material de referencia de cloro y azufre en aceite (IQS-STANG-FS0120) o equivalente
- Patrón de ácido 4-flúorbenzoico (IQS-STANG-FS0119) o equivalente.
- Patrón de ácido 4-bromobenzoico (IQS-STANG-FS0118) o equivalente.
- Patrón de ácido 4-clorobenzoico (IQS-STANG-FS0173) o equivalente.
- Patrón de sulfanilamida (IQS-STANG-FS0174) o equivalente.
- Etanol (IQS-STANG-FR0654) o equivalente.
- Isooctano (IQS-STANG-FR0074) o equivalente.
- Carbonato sódico anhidro (IQS-STANG-FR0259) o equivalente.
- Patrón madre de Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ de 1000 mg/L (IQS-STANG-FS0139) o equivalente.
- Patrón madre de NO₂⁻ de 1000 mg/L (IQS-STANG-FS0086) o equivalente.
- Patrón madre de F⁻, PO₄³⁻, Br⁻ de 1000 mg/L (IQS-STANG-FS0138) o equivalente.

6.2 Preparación

- Hidróxido sódico 0,25N: disolver 2,5 g de hidróxido sódico en agua Milli-Q y diluir a 250 mL. Preparar diariamente.
- Hidróxido sódico 0,0025N: diluir 1 mL de NaOH 0,25N a 100 mL con agua Milli-Q. Preparar diariamente.
- Disolución de yoduro potásico 10% (p/v) (IQS-STANG-FR0164): disolver 10 g de yoduro potásico en agua Milli-Q y diluir a 100 mL.
- Disolución de almidón al 1% (IQS-STANG-FR0195): disolver 1 g de almidón en agua fría. Añadir 90 mL de agua hirviendo y agitar hasta obtener una disolución transparente.
- Patrón combinado de flúor y bromo (760 mg/kg F, 1600 mg/kg Br): se pesa un matraz de 25 mL con tapón, se introduce 0,1 g de patrón de ácido 4 fluorobenzoico y 0,07 g

	Determinación del contenido en flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos por cromatografía iónica previa combustión en bomba calorimétrica	IQS-STANG-PNT-A-0140 Revisión: 1R
		Página 5 de 11

de patrón de ácido 4-bromobenzoico, se disuelve en aproximadamente 3 g de etanol, se enrasa con isooctano, se tapa y se pesa.

- Muestra de control de nivel bajo (MCB): en un crisol de combustión se pesa 0,3 g de aceite de parafina, 0,01 g del material de referencia de cloro y azufre en aceite y 0,06g del patrón combinado de flúor y bromo.
- Muestra de control de nivel medio (MCM): en un crisol de combustión se pesa 0,2 g de aceite de parafina, 0,11 g del material de referencia de cloro y azufre en aceite y 0,6 g del patrón combinado de flúor y bromo.
- Muestra de control de nivel alto (MCA): en un crisol de combustión se pesa 0,7 g de aceite de parafina 0,056 g de ácido 4-fluorobenzoico, 0,033 g de ácido 4-clorobenzoico, 0,04 g de sulfanilamida y 0,019 g ácido 4-bromobenzoico.
- Patrones curva de calibrado baja
 - P0,5: 5 mL de P10 a 100 mL con agua Milli-Q.
 - P1: 1mL de cada patrón madre P1000 a 1000 mL con agua Milli-Q.
 - P2: 2 mL de cada patrón madre P1000 a 1000 mL con agua Milli-Q.
 - P4: 2 mL de cada patrón madre P1000 a 500 mL con agua Milli-Q.
 - P5: 5 mL de cada patrón madre P1000 a 1000 mL con agua Milli-Q.


En la curva de calibración baja para los fluoruros también se incluye el patrón P0,2.

- P0,2: 2 mL de P10 a 100 mL con agua Milli-Q.
- Patrones curva de calibrado alta
 - P5: 5 mL de cada patrón madre P1000 a 1000 mL con agua Milli-Q.
 - P10: 5 mL de cada patrón madre P1000 a 500 mL con agua Milli-Q
 - P20: 5 mL de cada patrón madre P1000 a 250 mL con agua Milli-Q
 - P40: 2 mL de cada patrón madre P1000 a 50 mL con agua Milli-Q
 - P60: 6 mL de cada patrón madre P1000 a 100 mL con agua Milli-Q
 - P80: 2 mL de cada patrón madre P1000 a 25 mL con agua Milli-Q
- Patrón de control de 0,5 mg/L: 10 mL del patrón de 5mg/L a 100 mL con agua Milli-Q.
- Patrón de control de 5 mg/L: 5 mL de cada patrón madre P1000 a 1000 mL con agua Milli-Q.
- Patrón de control de 80 mg/L: 2 mL de cada patrón madre P1000 a 25 mL con agua Milli-Q.
- Fase móvil (7 mM Na₂CO₃ / 3 mM NaOH): pesar 1,484 g Na₂CO₃ en un vaso de precipitados de 250 mL, disolver con agua Milli-Q, traspasar a un matraz de 2 L, añadir 6 mL de NaOH 1 N y enrasar con agua Milli-Q. Filtrar con el equipo de filtración a vacío con un filtro de nylon 0,22µm. Desgasificar con ultrasonidos durante 15 minutos. La solución se conserva durante 2 días.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Curvas de calibración

- Realizar las curvas de calibración según IQS-STANG-PNT-C-0086 en las condiciones cromatográficas siguientes:

	Determinación del contenido en flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos por cromatografía iónica previa combustión en bomba calorimétrica	IQS-STANG-PNT-A-0140 Revisión: 1R
		Página 6 de 11

Parámetros cromatográficos	
Columna	Dionex IonPac AS9-HC (250 x 4 mm, 9 µm)
Precolumna	IonPac AS)HC (50 x 4mm)
Columna supresora	ASRS 4 mm
Volumen inyección	25 µL
Flujo	1 mL/min
Temperatura celda	35°C
Temperatura columna	30°C
Corriente supresora	45 A
Fase móvil	7 mM Na ₂ CO ₃ / 3 mM NaOH
Tiempo cromatograma	aprox. 30 minutos


Las curvas de calibración se realizan con una periodicidad trimestral o cuando se observa que los patrones de control difieren en más del 10% del valor nominal. En el caso que no se cumpla comprobar el patrón y si este es correcto volver a preparar las curvas de calibración.

7.2 Combustión de blancos, muestras y muestras control

- Poner en funcionamiento la bomba calorimétrica según IQS-STANG-USO-I-0024.
- Antes de proceder a la combustión comprobar si la muestra contienen peróxidos para evitar riesgos de explosión durante la combustión. Para realizar el análisis de peróxidos se procede como se indica a continuación:
 - A una alícuota de la muestra (por ej. 2 g) añadir 1 mL de la solución de yoduro potásico.
 - Añadir unas gotas de la solución de almidón

Si la fase acuosa se vuelve azul, indica la presencia de peróxidos. En este caso la cantidad máxima que se puede tomar para el análisis es de 0,1g.


- En un crisol de combustión pesar entre 0,05g y 1g de muestra, dependiendo del contenido en halógenos y azufre. El contenido de cada uno de los halógenos y del azufre no debe superar los 8 mg en la alícuota pesada.
- Si la muestra presenta un bajo poder calorífico, se puede añadir un ayudante de combustión como el aceite de parafina. La cantidad de ayudante de combustión se ajustará de forma que en la combustión se alcance una variación de temperatura comprendida entre 1,5 y 4K.
- Introducir en el fondo de la celda de descomposición la solución de absorción, que consiste en 10 mL de NaOH 0,25 N y 200 µL de H₂O₂.
- Introducir en la estación de borboteo 30 mL de solución NaOH 0,0025N.
- Realizar la combustión según IQS-STANG-USO-I-0024.
- Retirar la celda de descomposición de la bomba calorimétrica y mantenerla en un baño de hielo durante 20 minutos.
- Conectar la celda de descomposición con la estación de borboteo y hacer pasar los gases a través de la solución de absorción de 0,0025N.
- Abrir la celda de descomposición y comprobar que la muestra ha quemado correctamente. Sino repetir la combustión con una nueva alícuota.
- Recoger las dos soluciones de absorción en un matraz aforado de 100mL (si se determina flúor el matraz debe ser de plástico)
- Lavar el crisol y la pared interior de la celda de descomposición, los electrodos, la estación de borboteo con agua Milli-Q y añadir las aguas de lavado al matraz de 100mL. Enrasar con agua Milli-Q.

	Determinación del contenido en flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos por cromatografía iónica previa combustión en bomba calorimétrica	IQS-STANG-PNT-A-0140 Revisión: 1R
		Página 7 de 11

- Preparar un blanco para cada muestra y patrón utilizando la misma cantidad de aceite de parafina que se ha utilizado con la muestra o patrón, de la misma forma que para las muestras.
- En función de la concentración de la muestra, preparar la muestra control MCB, MCM o MCA, de la misma forma que para las muestras.
- En el caso que se deba cuantificar los bromuros a nivel bajo (100-200 mg/kg), es conveniente hervir la muestra para eliminar los carbonatos. Para ello tomar 10 mL de la solución de combustión y colocarlos en un vaso de precipitados de 50 mL. Hervir durante 10 minutos, sin llegar a sequedad. Traspasar la solución, a un matraz de 10 mL, lavar el vaso de precipitados con agua Milli-Q, y añadir las aguas de lavado al matraz, enrasar.
- Guardar las soluciones de las muestras y patrones en la nevera.

7.3 Cuantificación por cromatografía iónica

- Las **soluciones de inyección** corresponden a las soluciones obtenidas en la combustión de blancos, muestras y patrones. Si es necesario diluir las soluciones obtenidas en la combustión hasta obtener una concentración máxima de 80 mg/l de fluoruro, cloruros, bromuros y sulfatos.
- Filtrar las soluciones de inyección a través de un filtro de nylon de 22µm, con la ayuda de una jeringa de plástico.
- Preparar los patrones de control tal como se indica en el apartado de 6.2. No es necesario filtrarlos antes de inyectar.
- Los blancos de laboratorio (B1, B2; B3) corresponden a agua Milli-Q.
- Poner en funcionamiento el cromatógrafo iónico según IQS-STANG-USO-I-0069, con las condiciones cromatográficas indicadas en el apartado 7.1.
- Traspasar una alícuota de blancos de laboratorio, patrones de control, blancos de combustión, muestras y muestras de control a viales para la inyección automática
- La secuencia recomendada es la siguiente:
 - B1
 - Patrón de control 0,5 mg/L
 - Patrón de control 5 mg/L
 - Patrón de control 80 mg/L
 - B2
 - BC Muestra 1
 - Muestra 1(duplicado)
 - BC Muestra 2
 - Muestra 2 (duplicado)
 - BC Muestra control
 - Muestra control
 - B3
 - Patrón de control 0,5 mg/L
 - Patrón de control 5 mg/L
 - Patrón de control 80 mg/L
 - B4

	Determinación del contenido en flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos por cromatografía iónica previa combustión en bomba calorimétrica	IQS-STANG-PNT-A-0140 Revisión: 1R
		Página 8 de 11

En función del número y del tipo de muestras la secuencia se puede modificar, añadiendo más muestras, más blancos de combustión entre muestras y/o muestras control a distintos niveles de concentración.

7.4 Cálculos

La concentración de flúor, cloro, bromo y azufre de la muestra y la muestra se calcula utilizando la hoja de cálculo del anexo 1.

Se debe especificar:

- Patrones: **Áreas de los patrones de las curvas de calibrado** de rango bajo y de rango alto.
- Patrones de control: **Áreas de los patrones de control para cada analito P0,5, P5 y P80.**
- Blancos de combustión: **áreas de cada analito.**
- Muestras de control: **pesos y áreas para cada analito, volumen de enrase (100mL) y factor de dilución.**
- Muestras: **peso y áreas para cada analito, volumen de enrase y factor de dilución.**
- Patrón combinado de flúor y bromo: **pesos del ácido 4-fluorobenzoico, del ácido 4-bromobenzoico, tara matraz de 25 mL y matraz de 25 mL lleno.**
- **Riqueza patrones de ácido 4 fluorobenzoico, ácido 4-clorobenzoico, ácido 4-bromobenzoico y sulfanilamida.**
- **Riqueza material de referencia de cloro y azufre.**

7.4.1 Muestras control

Por interpolación del área del pico de cada analito en las curvas de calibración correspondientes (rango bajo, rango alto), se obtiene el contenido en mg/L del analito en la solución de inyección (conc. sol. iny.)

La masa obtenida de analito, halógeno, X (mg) de la muestra de control en el crisol de combustión se obtiene según:

$$X (mg) = \left(Conc. sol. iny. \left(\frac{mg}{L} \right) * f - Conc. BC \left(\frac{mg}{L} \right) \right) * V enrase (mL) * \frac{1}{1000}$$

La masa obtenida de analito, azufre de la muestra de control en el crisol de combustión se obtiene según:


$$S (mg) = \left(Conc. sol. iny. \left(\frac{mg}{L} \right) * f - Conc BC \left(\frac{mg}{L} \right) \right) * V enrase (mL) * \frac{32,06}{96,06} * \frac{1}{1000}$$

siendo:

Conc. sol. iny, concentración solución de inyección

f, factor de dilución

Conc. BC, concentración del blanco de combustión

	Determinación del contenido en flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos por cromatografía iónica previa combustión en bomba calorimétrica	IQS-STANG-PNT-A-0140 Revisión: 1R
		Página 9 de 11

El cálculo de las **recuperaciones** de las muestras de control se realiza según se indica a continuación:

– Muestra control de nivel bajo y medio

La concentración nominal de cada analito en el patrón combinado de flúor y bromo (%) se calcula según:

$$\frac{\text{Peso } \acute{\text{a}}\text{c 4fluorobenzoico o 4bromobenzoico} * \left(\frac{\text{contenido te\acute{o}rico del analito}}{100}\right) * \left(\frac{\text{riqueza fabricante}}{100}\right)}{(\text{peso matraz lleno} - \text{peso tara matraz})} * 100$$

La concentración nominal de cada analito en el material de referencia de azufre y cloro es la indicada por el fabricante.

La masa nominal de cada analito de la muestra de control en el crisol de combustión se calcula según:

$$\begin{aligned} & \text{Masa nominal analito en el crisol de combustión (mg)} \\ & = \text{peso patrón combinado flúor y bromo o material de ref. cloro y azufre (g)} \\ & * \frac{\text{Conc. nominal analito patrón comb. de flúor y bromo o material de ref. de cloro y azufre (\%)}}{100} * 1000 \end{aligned}$$

La **recuperación (R%)** de cada analito se calcula según:


$$R(\%) = \frac{\text{Masa obtenida de analito en muestra de control en el crisol combustión (mg)}}{\text{Masa nominal de analito en muestra de control en el crisol de combustión (mg)}} * 100$$

– Muestra control de nivel alto

$$R(\%) = \frac{\text{Masa obtenida analito muestra de control en el crisol de combustión (mg)}}{\text{Peso patrón (g)} * \frac{\text{contenido te\acute{o}rico del analito en el patrón (\%)}}{100} * \frac{\text{riqueza (\%)}}{100} * 1000} * 100$$

El contenido teórico para cada analito corresponde a:

Patrón	Analito	Contenido teórico
ácido 4-fluorobenzoico	flúor	13,56
ácido 4-clorobenzoico	cloro	22,69
ácido 4-bromobenzoico	bromo	39,75
sulfanilamida	azufre	18,62

	Determinación del contenido en flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos por cromatografía iónica previa combustión en bomba calorimétrica	IQS-STANG-PNT-A-0140 Revisión: 1R
		Página 10 de 11

7.4.2 Muestras

De la misma manera que para las muestras control (ver apartado 7.4.1), por interpolación del área del pico de cada analito en las curvas de calibrado correspondientes (rango bajo o rango alto), se obtiene el contenido en mg/L del analito en las soluciones de inyección.

El **contenido en halógenos** en las muestras se obtiene según la ecuación:

$$X (\% p/p) = \left(\text{Conc. sol. iny.} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) * f - \text{Conc. BC} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \right) * \frac{V \text{ enrase (mL)}}{\text{peso muestra (g)}} * \frac{1}{10000}$$

El **contenido en azufre** en las muestras se obtiene según:

$$S (\% p/p) = \left(\text{Conc. sol. iny.} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) * f - \text{Conc BC} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \right) * \frac{V \text{ enrase (mL)}}{\text{peso muestra (g)}} * \frac{32,06}{96,06} * \frac{1}{10000}$$

Los resultados se expresará en mg/kg o en % p/p.

7.5 Criterios de aceptación

- En los cromatogramas correspondientes al patrón de control de P5 se comprueba que la resolución entre los picos de cloruro y nitrito no es inferior a 2,0.
- En el caso que sea deban cuantificar los bromuros, en los cromatogramas de las muestras de control y las muestras, se comprueba que:
 - La relación entre la altura del pico de bromuros y la altura del valle entre el pico de nitritos y el de bromuros no es inferior a 4,0. Si no se cumple debe hervirse solución de la muestra tal como se indica en el apartado 7.2.
 - La resolución entre el pico de bromuros y el pico de nitratos no es inferior a 2,0.
- Se comprueba que la exactitud de los patrones de control P0,5, P5 y P80 está comprendida entre 90 y 110%. El patrón P5 debe cumplir el criterio de aceptación utilizando tanto la curva baja como la alta.
- La recuperación en la muestra de control para cada analito debe estar comprendido entre 85 % y 115 %.

	Determinación del contenido en flúor, cloro, bromo y azufre en residuos orgánicos por cromatografía iónica previa combustión en bomba calorimétrica	IQS-STANG-PNT-A-0140 Revisión: 1R
		Página 11 de 11

8. DATOS ESTADÍSTICOS DE LA VALIDACIÓN

Parámetro	Criterio aceptación
Selectividad	No se deben observar interferencias
Curva de calibración	$R^2 \geq 0,999$
Repetibilidad	$CV_r < 10\%$
Precisión intermedia	$CV_r < 15\%$
Exactitud	85 % - 115 %
Incertidumbre	$\leq 25\%$

Nota: el resultado de un análisis podrá expresarse como: $x \pm [(u_{exp} * x) / 100]$, donde $u_{exp} = u * 2$. Para n replicados, el resultado promedio podrá expresarse como: $x_{media} \pm [(u_{exp} * x_{media}) / (100 * \sqrt{n})]$.

9. OBSERVACIONES

- Todo el material debe estar perfectamente limpio con agua Milli-Q.

10. HISTORIAL DEL DOCUMENTO

ÚLTIMAS REVISIONES	MOTIVOS DEL CAMBIO
	No aplica