



Application Note AN-CIC-035

Alogeni e zolfo nei campioni solidi secondo EN 17813

Analisi rapida con la cromatografia ionica a combustione (CIC)

Gli alogenuri organici costituiscono uno dei più grandi gruppi di inquinanti ambientali [1] e dovrebbero essere monitorati, soprattutto durante lo smaltimento dei rifiuti (ad esempio, legislazione UE 2000/76/CE e 99/31/CE). La preparazione del campione è fondamentale per la successiva analisi degli alogeni. Questa fase è suscettibile di errori sistematici, contaminazione e perdita di analiti dovuta a volatilizzazione o adsorbimento [2]. La combustione piroidrolitica è un metodo adatto per decomporre sia materiale inorganico che organico [2,3]. Gli alogeni vengono separati in modo efficiente dalla matrice, abbassando gli effetti della matrice e i limiti di

rilevamento [2,4,5]. La cromatografia ionica di combustione (CIC) combina le fasi di decomposizione piroidrolitica, adsorbimento di alogeni e zolfo in soluzione e la loro successiva analisi mediante cromatografia ionica [6,7]. Questo metodo è preferito e convalidato per la determinazione diretta simultanea di fluoro, cloro, bromo e zolfo nei solidi secondo EN 17813:2023. Questa nota applicativa si concentra sull'analisi di solidi (ad esempio, fanghi, terreno, legno) e polimeri con CIC utilizzando un robusto tubo ceramico che estende la durata dei materiali di consumo per campioni contenenti elevate quantità di metalli alcalini e/o metalli alcalino-terrosi.

PROCEDURA

Questa nota applicativa descrive l'approccio sperimentale per la determinazione di alogeni e zolfo tramite combustione piroidrolitica ossidativa seguita

da cromatografia ionica secondo EN 17813:2023. Il set di dati di convalida completo dello standard ISO è pubblicato sulla pagina web di VITO NV, Belgio [8].

CAMPIONI

Cinque diversi tipi di campioni (ad esempio, combustibile solido recuperato (SRF), legno, fanghi, terreno e un polimero) sono stati analizzati con CIC

per il loro contenuto di fluoro, cloro, bromo e zolfo. Sono state eseguite quattro repliche indipendenti per lo studio di convalida.

PREPARAZIONE CAMPIONE

I solidi sono stati pre-essiccati a 105 °C e macinati fino a ottenere una granulometria inferiore a 250 µm. Il materiale macinato è stato essiccato una seconda volta a 105 °C per due ore prima di essere pesato nei recipienti di combustione. A seconda del tipo, tra 25

mg e 50 mg di ciascun campione sono stati pesati in apposite tazze di ceramica (SRF: 50 mg, legno: 50 mg, fango: 30 mg, terreno: 30 mg e polimero: 25 mg). La procedura complessiva di preparazione del campione è simile a quella della norma EN 17813:2023.

ANALISI CIC

Il forno TEI utilizzato in questo studio ha due zone di temperatura (T1, T2), offrendo maggiore flessibilità per quanto riguarda il gradiente di temperatura a cui è esposto il campione. Ciò consente l'uso di un metodo analitico per varie matrici come polimeri, fanghi e terreno. La temperatura finale in cui è avvenuta la combustione in presenza di argon e ossigeno era di 1050 °C.

Per la combustione piroidrolitica, un flusso d'acqua è essenziale in quanto converte gli alogeni nella loro

forma idrogenata (**Figura 1**). Gli alogeni (fluoro, cloro, bromo) e lo zolfo vengono volatilizzati nella fase di combustione, trasportati nella soluzione di assorbimento (perossido di idrogeno) con un flusso di gas argon/ossigeno e trasferiti nella fase liquida (**Figura 1**). I Dosino garantiscono una precisa gestione automatizzata dei liquidi, ad esempio il trasferimento del campione acquoso nell'IC per l'analisi o la fornitura di acqua essenziale per la combustione piroidrolitica.



Figura 1. Schema del sistema CIC. Il campione viene introdotto nel forno (a destra), dove viene esposto a calore, acqua, argon e ossigeno per la combustione pirolitica. La soluzione di assorbimento viene aggiunta direttamente ai gas di combustione all'uscita del forno. Tutta la gestione dei liquidi del campione, dell'acqua ultrapura e della soluzione di assorbimento viene eseguita utilizzando Dosinos. Ciò consente anche un monitoraggio del volume molto preciso. Un'aliquota del campione (5–200 µL) viene trasferita a una colonna di preconcentrazione per l'eliminazione della matrice utilizzando acqua ultrapura. Il flusso di eluente rilascia gli ioni analita adsorbiti per la separazione sulla colonna di separazione A Supp 19 - 150/4.0, seguita da soppressione sequenziale e rilevamento della conduttività. Il processo CIC completo è completamente automatizzato e controllato dal software cromatografico MagIC Net.

La configurazione in ceramica dello strumento TEI CIC consente condizioni di combustione stabili e prolunga la durata dei materiali di consumo che sono più robusti contro alte concentrazioni di metalli alcalini e/o metalli alcalino-terrosi (rispetto ai materiali di consumo in quarzo, ad esempio tubi di combustione, barchette e tazze).

La separazione cromatografica ionica degli anioni studiati è stata ottenuta sulla colonna ad alta capacità Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 in combinazione con A Supp 19 Guard/4.0. È stato utilizzato un eluente standard di carbonato/bicarbonato, preparato automaticamente da un concentrato fatto in casa con il modulo di produzione eluente 941.

La calibrazione automatica del sistema con la tecnica di iniezione a ciclo parziale intelligente Metrohm

(MiPT) è stata eseguita utilizzando standard inorganici per fluoruro, cloruro, bromuro e solfato (soluzioni standard da 1 g/L, TraceCert® di Sigma-Aldrich). A seconda della concentrazione del campione, si consiglia una calibrazione alta-bassa. Sono stati eseguiti due intervalli di calibrazione (calibrazione bassa 0,0125–0,500 mg/L, necessaria per quantificare fluoruro e bromuro nel campione di legno, e calibrazione alta 0,125–5,000 mg/L per il resto dei campioni). MagIC Net assegna automaticamente la calibrazione corretta in base alla concentrazione dell'analita e calcola la concentrazione in mg/L. Con risultati speciali definiti dall'utente, le concentrazioni finali nei campioni sono state calcolate automaticamente (in mg/kg, **Equazione 1**) e riepilogate in un report.

I controlli delle prestazioni sono stati eseguiti con standard di controllo qualità inorganici sul lato IC (iniezione diretta) e con un materiale CRM solido (ERM-EC681m, polietilene (elementi, livello elevato)) che è, tra gli altri elementi, certificato per il contenuto di cloro, bromo e zolfo. Inoltre, sono stati eseguiti dei campioni vuoti per

qualificare il sistema e per verificare anche l'influenza minima del carryover e dei valori di fondo elevati. A causa dell'ampio intervallo di concentrazione dei campioni, è stata eseguita un'analisi con diversi volumi di iniezione utilizzando MiPT per garantire che tutte le concentrazioni di analiti misurate rientrassero nella calibrazione.

RISULTATI

Fluoruro, cloruro, bromuro e solfato sono stati determinati in meno di 20 minuti (Figura 2). Le concentrazioni del campione (Tabella 1) sono state calcolate secondo l'Equazione 1. La formula è stata predefinita nel software MagIC Net, consentendo il riepilogo dei risultati finali in mg/kg nel rapporto finale.

Le concentrazioni di fluoro variavano da 14 mg/kg (legno) a 559 mg/kg (suolo), le concentrazioni di cloro erano da 351 mg/kg (polimero) a 7676 mg/kg (SRF), il bromo era da 9 mg/kg (legno) a 1304 mg/kg (polimero) e lo zolfo è stato trovato da 189 mg/kg (suolo) a 8672 mg/kg (fango). Le deviazioni standard relative (RSD) inferiori all'11% rivelano una buona riproducibilità dei materiali solidi.

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

Equation 1.

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

Tabella 1. risultati del contenuto di fluoro, cloro, bromo e zolfo determinato nel combustibile solido recuperato (CSS), nel legno, nei fanghi, nel terreno e in un polimero mediante combustione piroidrolitica utilizzando CIC

Sample	Fluorine		Chlorine		Bromine		Sulfur	
	avg. conc. [mg/kg]	RSD [%]	avg. conc. [mg/kg]	RSD [%]	avg. conc. [mg/kg]	RSD [%]	avg. conc. [mg/kg]	RSD [%]
SRF	79.3	5.7	7676	11.0	455	26	714	3.0
Wood	13.5	8.5	522	9.2	8.60	10	406	5.4
Polymer	Not detected	—	351	2.6	1304	2.4	616	2.2
Soil	559	2.4	772	2.9	340	4.3	189	3.1
Sludge	256	4.9	3213	3.3	40.4	2.4	8672	2.2

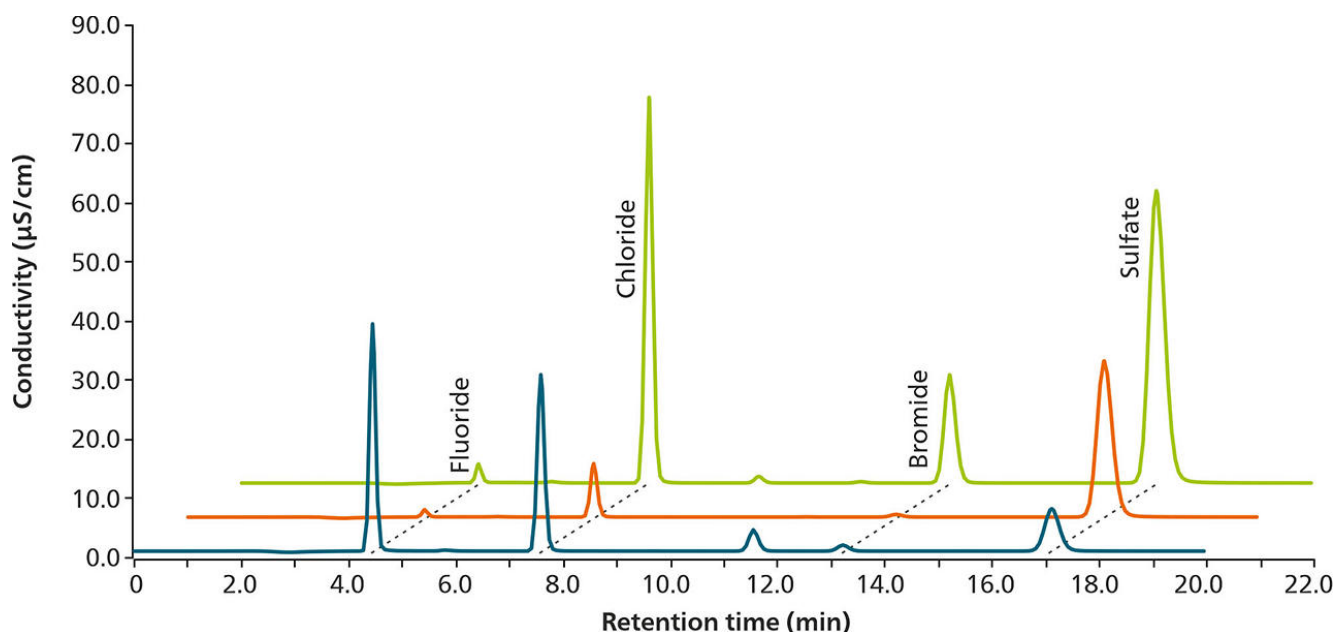


Figura 2. Sovrapposizione del cromatogramma di un campione di terreno (blu), campione di fango (arancione) e campione di legno (verde). La separazione di fluoruro, cloruro, bromuro e solfato è stata ottenuta su una colonna Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 utilizzando l'eluente standard carbonato/bicarbonato. Utilizzando una portata di 0,7 mL/min, tutti i picchi dell'analita sono stati eluiti entro 20 minuti e rilevati utilizzando la conduttività soppressa sequenziale.

CONCLUSIONE

La cromatografia ionica a combustione è una tecnica analitica semplice per determinare alogeni e zolfo in matrici ambientali e solide. La configurazione in ceramica è particolarmente adatta per l'analisi CIC di matrici campione con elevate quantità di metalli alcalini e/o metalli alcalino-terrosi. Con la configurazione in ceramica, la robustezza dell'analisi e la durata dei materiali di consumo vengono notevolmente migliorate. La facilità d'uso è ulteriormente migliorata dalla possibilità di iniettare diversi volumi di campione, a seconda della

concentrazione dell'analita nei campioni, per garantire che questi rientrino nell'intervallo di calibrazione.

Nel complesso, gli utenti di questa intera procedura convalidata traggono vantaggio da una gestione semplice e standardizzata, dalla determinazione precisa degli analiti, dalla produzione automatica dell'eluente, dalla calibrazione e dal calcolo dei risultati, dalla bassa manutenzione e da una configurazione mono-produttore.

RIFERIMENTI

1. Häggblom, M. M.; Bossert, I. D. Halogenated Organic Compounds - A Global Perspective. In *Dehalogenation: Microbial Processes and Environmental Applications*; Häggblom, M. M., Bossert, I. D., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2003; pp 3–29. https://doi.org/10.1007/0-306-48011-5_1.
2. Oliveira, D. K.; Cauduro, V. H.; Flores, E. L. M.; et al. Pyrohydrolysis as a Sample Preparation Method for the Subsequent Halogen Determination: A Review. *Analytica Chimica Acta* **2024**, 1288, 342054. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.342054>.
3. Picoloto, R. S.; Cruz, S. M.; Mello, P. A.; et al. Combining Pyrohydrolysis and ICP-MS for Bromine and Iodine Determination in Airborne Particulate Matter. *Microchemical Journal* **2014**, 116, 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.05.002>.
4. Pereira, L. S. F.; Pedrotti, M. F.; Vecchia, P. D.; et al. A Simple and Automated Sample Preparation System for Subsequent Halogens Determination: Combustion Followed by Pyrohydrolysis. *Analytica Chimica Acta* **2018**, 1010, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.01.034>.
5. *The F, Cl, Br and I Contents of Reference Glasses BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, GSD-1G, GSE-1G, NIST SRM 610 and NIST SRM 612 - Marks - 2017 - Geostandards and Geoanalytical Research - Wiley Online Library*. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/gr.12128> (accessed 2024-03-19).
6. Reber, I. *History of Metrohm IC – Part 6*. <https://www.metrohm.com/en/discover/blog/20-21/history-of-metrohm-ic---part-6.html> (accessed 2024-03-19).
7. Frenzel, W. Sample Preparation Techniques for Ion Chromatography - an Overview. In *Sample Preparation Techniques for Ion Chromatography*, Monograph 8.108.5070; Metrohm AG: Herisau, CH.
8. Vanhoof, C. *Validation of PrEN 17813 Environmental Solid Matrices – Determination of Halogens and Sulfur by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion Followed by Ion Chromatography*; Validation report 2023/SCT/2936; VITO: Mol, Belgium, 2023; p 32.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Metrosep A Supp 19 - 150/4.0

Proprietà di separazione eccezionali ed elevata capacità: queste le caratteristiche che fanno risaltare la famiglia di prodotti Metrosep A Supp 19 rispetto al portfolio di colonne. Questa famiglia di prodotti si contraddistingue per le migliori simmetrie dei picchi e selettività, nonché per l'elevata stabilità termica, meccanica e chimica che la rende estremamente robusta e stabile a portate e pressioni più elevate.

La variante da 150 mm rappresenta la colonna standard per la cromatografia anionica, dal momento che riesce a risolvere in sicurezza la maggior parte delle applicazioni ed è molto versatile. Data la sua elevata capacità, la colonna di separazione Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 è particolarmente adatta anche alle applicazioni complesse con matrici impegnative. Viste le sue eccezionali proprietà di separazione, la colonna Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 è utilizzabile in una gamma molto ampia di applicazioni, tra cui:

- Determinazione di anioni standard (fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, fosfato e solfato) nei più svariati campioni d'acqua;
- Determinazione di anioni standard e acidi organici con matrici di campione complesse, come ad es. campioni ambientali e alimentari;
- Determinazione di anioni standard e acidi organici nell'acqua di alimentazione delle caldaie, per garantire il funzionamento sicuro delle centrali elettriche;
- Determinazione di anioni standard nei campioni farmaceutici.



Metrosep A PCC 2 HC/4.0

Per l'arricchimento anionico e l'eliminazione della matrice. L'ampliamento del letto denso aumenta la capacità delle due colonne di arricchimento, interamente realizzate in PEEK. L'elevata capacità viene richiesta soprattutto quando gli effetti matrice possono causare un sovraccarico della colonna di arricchimento oppure quando devono essere analizzati campioni con elevata forza ionica.



Metrohm Combustion IC manuale - Ceramica

Il pacchetto Metrohm Combustion IC manuale - Ceramica consente l'analisi di alogeni e zolfo in campioni combustibili di ogni genere grazie alla digestione per combustione in linea (piroidrolisi) con successiva determinazione mediante cromatografia ionica (Combustion IC). Comprende tutti i componenti necessari, come il Combustion Oven (TEI) di Trace Elemental Instruments (2.0136.0600), il tubo di combustione in ceramica (6.07311.110), il 920 Absorber Module, il 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg e il software MagIC Net. All'occorrenza, il pacchetto Metrohm Combustion IC può essere completato con uno dei seguenti autocampionatori: Autosampler CIC (TEI), Liquid Autosampler CIC (TEI) o GLS Sampler CIC (TEI).



Solid Autosampler CIC (TEI)

Il Solid Autosampler CIC (TEI) è utilizzato per l'analisi automatizzata di campioni solidi utilizzando la Combustion IC. Può essere usato in combinazione con i Boat Introduction Module (6.07311.010 o 6.07311.020). Un rack dei campioni per solidi N. 1 (6.07312.010) e un coperchio per il rack dei campioni sono già inclusi.



941 Eluent Production Module

Il 941 Eluent Production Module consente la produzione automatica di un eluente. Consente il funzionamento continuo senza intervento manuale e garantisce tempi di ritenzione stabili. È compatibile con tutti gli strumenti Metrohm IC e viene controllato da Magic Net.