

Cuantificación de Halogenuros por Ionometría con Electrodo Selectivo de Iones

Puelles, M.M.; Acosta, O.H.; Ilgisonis, A.; Schwartz, M.; Borinsky, M.

Instituto Nacional de Tecnología Industrial – Centro de Química
Avda. Gral. Paz 5445, CP: B1650WAB, San Martín, Buenos Aires, Argentina. puelles@inti.gov.ar

Introducción

La espuma de poliuretano es un material plástico poroso que se forma por la reacción química entre un polioli y un isocianato. Existen múltiples variantes dependiendo de las propiedades y usos del producto final, desde bloques de espuma elástica para colchones, como aislante térmico o relleno en la construcción, hasta espumas casi rígidas para la automoción, juguetería, calzados, envases, etc.

Una importante propiedad aplicada a la industria de la construcción es su alta capacidad aislante debido a la baja conductividad térmica del gas ocluido en su estructura. Sin embargo como todo material orgánico presenta la desventaja de ser fácilmente combustible. Durante muchos años se desarrollaron formulaciones con diferentes aditivos para estudiar el comportamiento del plástico frente a una fuente de ignición.

Estas sustancias conocidas como retardantes de llama son agregadas al material para suprimir, reducir o demorar la propagación de la llama una vez iniciada la combustión. Se caracterizan por el agregado de un elemento químico que le otorga su efectividad: bromo, cloro, fósforo, aluminio, cobre, magnesio y nitrógeno entre los más importantes. La demanda de retardantes de llama modernos ha cambiado considerablemente durante los últimos años: además de la efectividad en caso de incendio, deben acompañar el aumento de los requisitos de seguridad industrial, no ser nocivos para el medio ambiente y los seres vivos. Es decir, los gases tóxicos que pudieran desprenderse durante la combustión deben reducirse lo máximo posible para cumplir con los valores permitidos por las Normas Ambientales, que cada vez son más estrictas.

El objetivo fue, utilizando como referencia la Norma AFNOR NF X70-100, realizar el análisis de algunos gases provenientes de la degradación térmica del material plástico: dióxido de carbono, monóxido de carbono, cianuro de hidrógeno, dióxido de azufre, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y fluoruro de hidrógeno. Luego el desafío fue desarrollar un método analítico confiable para la cuantificación de los halogenuros de hidrógeno disueltos en medio acuoso.

Método experimental

El análisis comenzó con la generación de los gases de combustión en un horno tubular a 600°C y su aspiración con una bomba a un caudal constante de 2,2 l/min hacia los frascos burbujeadotes.

La captación de bromuro y cloruro de hidrógeno se realizó por burbujeo en agua destilada y la de fluoruro de hidrógeno en solución de hidróxido de sodio.

Se utilizó la ionometría como método de cuantificación de bromuro, cloruro y fluoruro en bajas concentraciones. El potencial medido con electrodos selectivo de iones se relaciona directamente con la actividad de los iones en solución según lo describe la Ecuación de Nerst.

Equipo: Ionómetro Thermo-Orion, modelo 710A+, medidor de pH/ISE con lectura de concentración directa y sensibilidad de 0.1mV, equipado con electrodos de membrana selectiva a iones, ionplus, con referencia incorporada, mínimo potencial de unión líquida y rápida respuesta (Ver Fig. 1).

Estabilidad del potencial: Para asegurar condiciones estables de medición, se optimizaron distintos parámetros: temperatura, velocidad de agitación, fuerza iónica, pH, agentes complejantes, tiempo de equilibrio de intercambio iónico en la membrana, eliminación de gases, adherencias, depósito de sales y contaminantes de electrodos.

Reactivos: Buffer acetato de sodio, bromato de sodio, ácido nítrico, nitrato de níquel, ajustador de la fuerza iónica, CDTA.

Soluciones patrón: Estándares de referencia de 1000ppm de bromuro, yoduro y fluoruro.

Interferencias: Las muestras eran soluciones complejas debido a la presencia de numerosas sustancias provenientes de la combustión. Estas interferencias de matriz fueron controladas por dos métodos: agregado patrón o tratamiento de las mismas. El ión bromuro fue tratado con un agente oxidante, los iones cianuro y sulfuro, con un metal de transición complejante y el ión OH- ajustando el pH con un buffer.



Fig1: Ionómetro Thermo-Orion, modelo 710A+

Resultados

Se realizaron curvas de calibración en escala semilogarítmica utilizando soluciones patrón a partir de estándares de referencia de 1000ppm de bromuro, cloruro y fluoruro (Ver Fig. 2, 3 y 4). Se obtuvieron buenos coeficientes de regresión lineal para los rangos de concentración medidos.

Se evaluó la precisión del método como desviación estándar relativa porcentual, RSD%, en condiciones de repetibilidad y la exactitud como porcentaje de recuperación, R%, utilizando muestras fortificadas. Se obtuvieron buenos resultados. (Ver Tabla 1).

Anión	RSD %	R %
Bromuro	2.5	95
Cloruro	2.6	102
Fluoruro	-----	100

Tabla 1: Precisión y Exactitud para la determinación de bromuro, cloruro y fluoruro

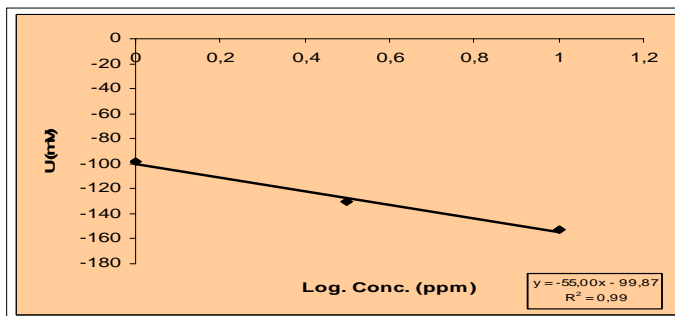


Fig. 2: Curva de Calibración para Bromuro

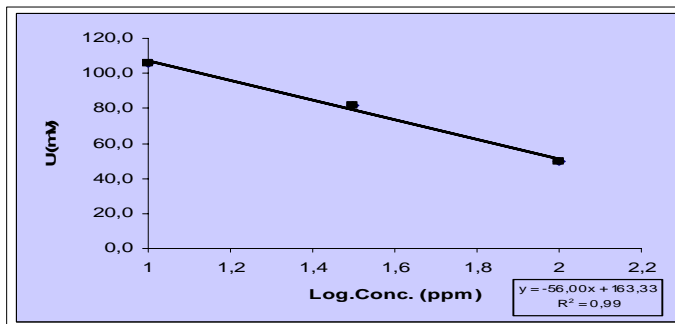


Fig. 3: Curva de Calibración para Cloruro

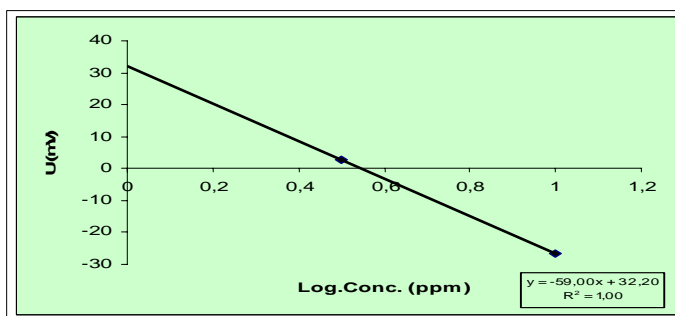


Fig. 4: Curva de Calibración para Fluoruro

Conclusiones

La ionometría resulta una metodología adecuada para cuantificar cloruro, bromuro y fluoruro en este tipo de soluciones acuosas complejas, en forma selectiva, confiable, rápida y relativamente económica en comparación con otras técnicas como la Espectrofotometría UV-visible o la Cromatografía Iónica.

Referencias

- [1] Association Française de Normalisation, AFNOR NF X 70-100, "Essais de comportement au feu- Analyse des effluents gazeux- Méthodes d'analyses des gaz provenant de la dégradation thermique".
- [2] American Society for Testing & Materials, ASTM D1246-05 "Standard Test Method for Bromide Ion in Water".
- [3] American Society for Testing & Materials, ASTM D1179-04 "Standard Test Methods for Fluoride Ion in Water".
- [4] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20thEd, 4500-F "Ion Selective Electrode Method".
- [5] Thermo Electron Corporation, Orion Aplus Benchtop pH and pH/ISE Meters Instruction Manual and Orion Electrode Instruction Manual- Modelo710A+.