

Unidad de
**ESPECTROSCOPIA
NIR/MIR (NIR)**

PERSONAL

Almudena García Díaz

Juan García Olmo

**CONTACTO Unidad
ESPECTROSCOPIA NIR / MIR
(NIR)**

Edf. Ramón y Cajal, Torre Este,
3ª Planta.

Campus de Rabanales

14014-Córdoba

Teléfono: 957 21 8098

E-Mail: nir@uco.es

www.uco.es/investigacion/portal/scai

ADMINISTRACIÓN

Edf Ramón y Cajal, Torre Este,
1ª Planta

Campus de Rabanales

14014-Córdoba

Teléfono: 957 21 8080

E-Mail: scai@uco.es

www.uco.es/investigacion/portal/scai

OBJETIVO

Determinación de azufre elemental (S) en muestras de origen inorgánico. El análisis elemental de S proporciona un medio para la rápida determinación de éste en matrices orgánicas e inorgánicas, así como, en una amplia variedad de tipos de muestras (sólidos, líquidos y muestras viscosas) en los campos de la agricultura, alimentos, productos químicos, medio ambiente, productos farmacéuticos y energía.

EQUIPAMIENTO DISPONIBLE

El SCAI dispone en la actualidad para la determinación elemental de S del instrumento EuroVector Elemental Analyzer EA3000 (EuroVector SpA, Milan, Italia). Se basa en la combustión total de la muestra a analizar, separación cromatográfica de la mezcla de gases generados y su posterior cuantificación.

En dicho equipo se puede determinar además y de forma simultánea carbono, hidrógeno y nitrógeno a partir de pequeñas cantidades de muestra (entre 0,5 y 10 mg).

Este instrumento está equipado con el software Callidus ver 5.1 para poder realizar el control de equipo, análisis de muestras, procesado de los resultados así como gestión y conservación de los datos obtenidos y obtenidos.



Imagen 1. Analizador elemental EA 3000

PROCEDIMIENTO

Para de llevar a cabo el análisis de las muestras se ha de calibrar previamente el instrumento con un material de referencia que presente un contenido conocido de S. En el caso de la determinación de S se utiliza BBOT (2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene) como material de referencia, con un contenido en S del 7,44%.

Tras introducir varias alícuotas de dicho patrón que eliminen restos de muestras previas y acondicionen el equipo, se analizan varias muestras del material de referencia de diferente peso con las que podamos construir una recta de calibración. Dicha calibración correlaciona el área estimada del pico cromatográfico correspondiente al S con la cantidad de S presente en dicha muestra. De esta forma, Callidus permite el cálculo automático del porcentaje de S en muestras desconocidas, comparándolo con la composición conocida del elemento en el material estándar de referencia utilizado en el procedimiento de calibración.

Una vez que se ha realizado la recta de calibración, las muestras, previamente secadas y trituradas finamente, se pesan en una cápsula de estaño (Sn) haciendo uso de una microbalanza. Adicionalmente, a cada una de ellas se le añade una pequeña cantidad de pentóxido de vanadio (V_2O_5) para facilitar la completa combustión del S [2]. Después, la cápsula de Sn con la muestra y V_2O_5 se sella para evitar la entrada de aire.

Al introducirse la cápsula con la muestra en el interior del equipo, se produce su combustión en un reactor a una T^a de $1000^{\circ}C$ y en una atmósfera enriquecida en oxígeno. En este proceso de combustión, el S se convierte en dióxido de azufre (SO_2) que es arrastrado fuera de la cámara de combustión por helio (gas portador e inerte) a través de una columna de vidrio empacada con un catalizador de oxidación y cobre como agente reductor. Después, los gases pasan a través de una trampa absorbente para eliminar agua, finalizando la mezcla en una columna cromatográfica que realiza la separación de la mezcla de gases y su posterior cuantificación de la señal mediante un detector de conductividad térmica (TCD) a una T^a de $90^{\circ}C$.

La cantidad de S presente en las muestras analizadas se obtienen en porcentaje en peso, siendo los límites de detección para este análisis alrededor de 0,2% de S en muestra.

RESULTADOS

La calibración se llevó a cabo mediante regresión lineal, en un intervalo entre 10.000 y 35.000 unidades de área de pico de S (area S). El modelo lineal obtenido fue:

$$\text{cantidad S } (\mu\text{g}) = 0,0068 \times \text{área S} + 3,0016.$$

presentando un coeficiente de correlación (R) de 0,9998.

**Unidad de
ESPECTROSCOPIA
NIR/MIR (NIR)****PERSONAL**

Almudena García Díaz

Juan García Olmo

**CONTACTO Unidad
ESPECTROSCOPIA NIR / MIR
(NIR)**Edf. Ramón y Cajal, Torre Este,
3ª Planta.

Campus de Rabanales

14014-Córdoba

Teléfono: 957 21 8098

E-Mail: nir@uco.eswww.uco.es/investigacion/portal/scai**ADMINISTRACIÓN**Edf Ramón y Cajal, Torre Este,
1ª Planta

Campus de Rabanales

14014-Córdoba

Teléfono: 957 21 8080

E-Mail: scai@uco.eswww.uco.es/investigacion/portal/scai

La imagen 2 muestra la sección del cromatograma correspondiente al pico de S obtenido en una muestra de síntesis química con alto contenido en S (58,7%). Dicho pico presenta una clara simetría con un máximo a tiempo de retención de 270 segundos permitiendo con ello una fácil integración.

La imagen 3 muestra la sección de cromatograma correspondiente al pico de S obtenido en una muestra con bajo contenido en S (0,31%), en este caso, una muestra de suelo. A diferencia de la imagen anterior, el pico obtenido presenta una intensidad máxima mucho menor, con un tiempo de retención de 273 segundos y conservando su simetría, lo que facilita que se pueda realizar una integración fiable.

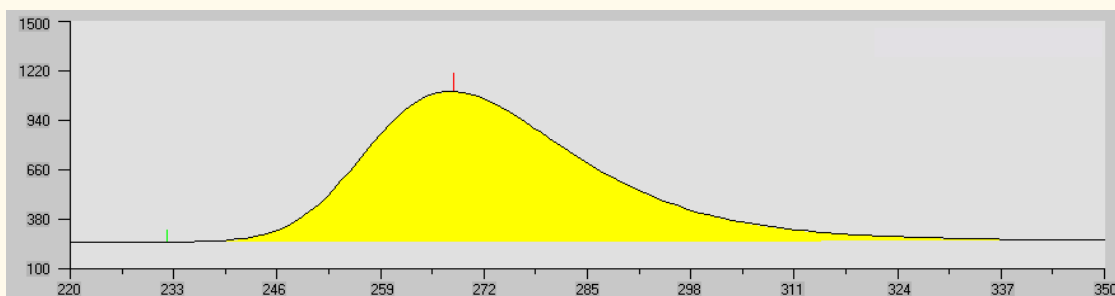


Imagen 2. Cromatograma de una muestra con un alto contenido en azufre.

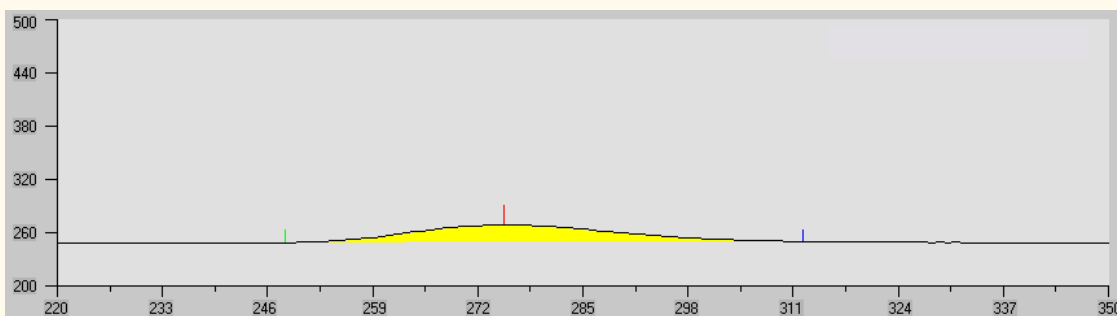


Imagen 3. Cromatograma de una muestra con un bajo contenido en azufre

La fiabilidad de los resultados obtenidos se corroboró introduciendo una alícuota de BBOT como muestra desconocida, comprobando que el contenido de S estimado para dicha muestra se encontraba dentro del intervalo de confianza recomendado para este elemento por este método de análisis.

Por todo ello, es posible determinar de forma exacta y precisa el contenido en S en muestras de origen inorgánico mediante análisis elemental por combustión.

ÁREAS DE APLICACIÓN

- Análisis del contenido total de S en muestras de origen químico, agrario y alimentario.

FINANCIACIÓN

Equipo adquirido con cargo al Proyecto: IE09_UCO_26104 "Renovación de equipamiento NIRS de la Unidad de espectroscopía NIR/MIR" correspondiente a la Convocatoria 2009 - Incentivos para la mejora de infraestructuras y equipamiento de los Agentes del Sistema Andaluz del Conocimiento, cofinanciado con Programa Operativo FEDER Andalucía 2007-2013.





SCAI

SERVICIO CENTRAL
DE APOYO A
LA INVESTIGACIÓN

**Unidad de
ESPECTROSCOPIA
NIR/MIR (NIR)**

PERSONAL

Almudena García Díaz

Juan García Olmo

**CONTACTO Unidad
ESPECTROSCOPIA NIR / MIR
(NIR)**

Edf. Ramón y Cajal, Torre Este,
3ª Planta.

Campus de Rabanales

14014-Córdoba

Teléfono: 957 21 8098

E-Mail: nir@uco.es

www.uco.es/investigacion/portal/scai

ADMINISTRACIÓN

Edf Ramón y Cajal, Torre Este,
1ª Planta

Campus de Rabanales

14014-Córdoba

Teléfono: 957 21 8080

E-Mail: scai@uco.es

www.uco.es/investigacion/portal/scai

Determinación de azufre en muestras de origen inorgánico mediante análisis elemental por combustión

REFERENCIAS

1. Cereal protein analysis via Dumas method: standardization of a micro-method using the EuroVector Elemental Analyser. Serrano, S., Rincón, F. and García-Olmo, J. Journal of Cereal Science 58, 1 (2013) 31-36. D.O.I.: 10.1016/J.JCS.2013.04.006.
2. Use of Vanadium Pentoxide in Combustion Method for Sulfur in Refractory Materials. D. B. Hagerman. and R. A. Faust. Analytical Chemistry 27, 12 (1955) 1970-1972. D.O.I.: 10.1021/ac60108a035.
3. CHNS elemental analysis in agricultural and chemical samples by using a combustion method. Unidad de Espectroscopia NIR/MIR. SCAI. Universidad de Córdoba. <https://www.uco.es/investigacion/portal/normativa-documentacion-e-impresos>

