

THÈSE

Présentée en cotutelle internationale à

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ET

L'UNIVERSITÉ CENTRAL DE VENEZUELA

Ecole doctorale de sciences exactes et de leurs applications

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Discipline : Chimie analytique, Environnement et matériaux.

Par

Mauro MARTINEZ

Soutenue le 21 Janvier 2013.

NOUVELLE UTILISATION DE L'ABLATION LASER DANS L'ANALYSE DE PÉTROLE ET DE SES DÉRIVÉS.

Thèse en cotutelle dirigée par Brice Bouyssiere, José Chirinos et Manuel Caetano

Après avis de Rapporteurs :

M. Jorge Ruiz Encinar	Professeur, Université de Oviedo, Oviedo (España).
M. José Todoli	Professeur, Université de Alicante, Alicante (España).

Devant la commission d'examen formée de :

M. Brice Bouyssiere	Maître de conférence, Université de Pau et des Pays de l'Adour
M. Manuel Caetano	Professeur, Universidad Central de Venezuela.
M. Alberto Fernandez	Professeur, Universidad Central de Venezuela.
M. Pierre Giusti	Ingénieur de Recherche, TOTAL SA
M. Garcia Nacho	Professeur, Université de Oviedo, Oviedo (España).
M. Vincent Piscitelli	Professeur, Universidad Central de Venezuela.

- 2013 -

Agradecimientos.

Primero quisiera agradecer a los directores de este trabajo Dr. José Chirinos, Dr. Manuel Caetano y Dr. Brice Bouyssiere quienes plantearon unas ideas iniciales y llegaron a convertirse en este trabajo de investigación, con el financiamiento por parte del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela (CDCH-UCV-PI- 03-00-6637-2007), el Consejo Regional de Aquitaine (20071303002PFM) y FEDER (31486/08011464). Al igual que agradezco al Dr. Jimmy Castillo y Dr. Hervé Carrier por permitirme participar en el “Proyecto de Cooperación de Postgrado (PCP) caracterización fisicoquímica, agregación y estabilidad de asfáltenos, agregación y estabilidad a alta presión y temperatura” (PCP-2009000036) entre la Universidad Central de Venezuela (UCV) y la Université de Pau et des Pays de l’Adour (UPPA).

También les debo agradecer a mis padres Ana y Mauro que junto con mis hermanos Carlos y Gabriel que me han apoyado en todos los proyectos que hasta el momento me he conseguido. A mí querida Karina que también me apoyo y ayudo durante este proyecto, gracias por tus consejos y por guía editorial.

A todos mis amigos y compañeros de trabajo en la UCV y por su puesto a mis amigos y compañeros de Pau que de alguna manera me prestaron ayuda, criticas, consejos

Resumen.

El análisis elemental de crudos y sus derivados tiene una gran importancia para la industria petrolera y para la conservación del ambiente, ya que sus matrices contienen un conjunto de elementos metálicos (V, Ni, Fe, etc.) y no metálicos (S, N, Cl, etc) que tienen un gran impacto en los procesos de refinación y combustión. La cuantificación de estos elementos se ha convertido en materia de estudio frecuente en muchos laboratorios analíticos. Actualmente, existen métodos de referencia para la cuantificación de estos elementos usando técnicas espectroscópicas tales como plasma inductivamente acoplado (ICP), vaporización electrotérmica (ETV), análisis de activación de neutrones (NAA), para metales y algunos no metales, y también técnicas potenciométricas para no metales, como halógenos. Estas metodologías, aunque han sido validadas, contemplan procedimientos que consumen mucho tiempo, no permiten plantear buenas estrategias de calibración y en algunos casos requieren el uso de estándares organometálicos costosos y contaminantes. En este trabajo se plantea el uso de nuevas metodologías de cuantificación para el análisis elemental del crudo y sus derivados, usando técnicas sensibles, rápidas, sencillas y de bajo impacto ambiental. La primera propuesta efectuada es el encapsulado de la muestra de crudo dentro de una matriz sólida de xerogel, con la ventaja consecuente de permitir la preparación de estándares de calibración usando soluciones acuosas de concentración conocida encapsuladas a través del mismo procedimiento. Esta metodología fue validada usando LA ICP MS HR y LIBS, obteniéndose límites de detección de $0,7 \text{ ng g}^{-1}$ para Ni, $0,8 \text{ ng g}^{-1}$ para V y $1,5 \text{ ng g}^{-1}$ para S, con una reproducibilidad entre el 1 – 3%. La segunda propuesta planteada fue el análisis de especiación de moléculas asociadas a V, Ni y S por cromatografía de capa fina y su seguimiento por LA ICP MS HR, lográndose la diferenciación de familias de moléculas asociadas a estos elementos presentes

en las diferentes fracciones de crudo y la muestra matriz del mismo. Se obtuvieron límites de detección para Ni y V de 18 ng g^{-1} and 23 ng g^{-1} respectivamente. El uso de estas metodologías permitió el análisis en menos tiempo que algunos protocolos de análisis sistematizados y generando además un menor impacto sobre el ambiente.

Résumé.

L'analyse du pétrole et de ses dérivés est d'une grande importance pour l'industrie pétrolière et l'environnement. Cette matrice contient un ensemble de métaux (V, Ni, Fe, etc) et de non-métaux (S, N, Cl, etc) qui ont un impact important au cours du raffinage et des procédés de combustion. La quantification de ces éléments est devenue un sujet important dans de nombreux laboratoires d'analyse. À l'heure actuelle, il existe des méthodes standards pour la quantification de ces éléments à l'aide des techniques spectroscopiques telles que le plasma à couplage inductif (ICP), la vaporisation électrothermique (ETV), l'analyse par activation neutronique (NAA), des métaux et des non-métaux, et des techniques potentiométriques pour les non-métaux tels que les halogènes. Ces méthodes, bien qu'elles soient validées, présentent des étapes de préparations fastidieuses, des difficultés concernant l'étalonnage et, dans certains cas, nécessitent l'utilisation de standards organométalliques coûteux. De ce fait, cette étude aborde le développement de nouvelles techniques de dosage pour l'analyse élémentaire dans le pétrole et ses dérivés en utilisant des méthodes sensibles, rapides et faciles à mettre en oeuvre. La première technique développée concerne l'utilisation de xérogel solide pour piéger ou encapsuler la matrice organique, ce qui permet de réaliser un étalonnage à l'aide de solutions aqueuses de concentration connue. Cette technique d'encapsulation

d'une huile dans un xérogel a été validée par analyse LA ICP MS HR et LIBS et les limites de détection ainsi obtenue sont de 0,7 ng g⁻¹ pour Ni, 0,8 ng g⁻¹ pour V et 1,5 ng g⁻¹ S, avec une reproductibilité entre 1 à 3%. L'analyse de spéciation des molécules associées à V, Ni et S a également été abordée par chromatographie sur couche mince et suivie d'une analyse par LA ICP MS HR. Il a ainsi été possible de différencier des familles de molécules associées à ces éléments dans différentes fractions de pétrole brut. Les limites de détection de cette technique sont pour Ni et V respectivement de 18 ng g⁻¹ et 23 ng g⁻¹. Ces techniques ainsi développées, tout en prenant moins de temps de préparation, génèrent aussi moins de déchet dans l'environnement.

Abstract

Elemental analysis of crude oil and its derivatives is of great importance for the crude oil industry and environmental conservation, since their matrices contain a set of metallic (V, Ni, Fe, etc.) and nonmetallic elements (S, N, Cl, etc) which have a large impact on refining and combustion processes. Quantification of these elements has become common subject matter in many analytical laboratories. Currently, there are standard methods for the quantification of these elements using spectroscopic techniques such as inductively coupled plasma (ICP), electrothermal vaporization (ETV), neutron activation analysis (NAA), for metals and some non-metals, and potentiometric techniques non-metals such as halogens. These methods, although have been validated, provide time-consuming procedures, do not allow good calibration strategies and in some cases require the use of expensive and polluting organometallic standards. In this work, new quantification methods for elemental analysis of oil and its derivatives are proposed by using sensitive, quick, easy and low environmental

impact techniques. The first idea that arises is the encapsulation of the crude oil sample within a solid xerogel matrix, with the consequent advantage of allowing the preparation of calibration standards using aqueous solutions of known concentration encapsulated through the same procedure. This methodology was validated using LA ICP MS HR and LIBS. Detection limits of 0.7 ng g^{-1} for Ni, 0.8 ng g^{-1} for V and 1.5 ng g^{-1} S, with reproducibility between 1 to 3% were obtained. The second proposal was the molecular speciation associated with V, Ni and S by thin layer chromatography and monitored by LA ICP MS HR. A differentiation in molecular families associated with these elements was found, between different fractions of crude and the same sample matrix. Detection limits for Ni and V of 18 ng g^{-1} and 23 ng g^{-1} , respectively, were found. It was also observed that the use of these methods of analysis were less time consuming than some systematic analysis protocols and generate a lower environmental impact.

Tabla de contenidos.

Agradecimientos.....	i
Resumen.	iii
Résumé.....	iv
Abstract.....	v
Tabla de contenidos.....	vii
Lista de Figuras.	xiii
Lista de Tablas.....	xvii
Lista de Abreviaturas.	xix
Capítulo 1. Introducción.....	1
Capítulo 2. Revisión bibliográfica.....	3
2.1. Crudo.....	3
2.1.1. Presencia de metales y heteroátomos en crudo y su problemática en la industria petrolera.....	4
2.2. Técnicas y metodologías para la determinación de elementos metálicos en Crudos.	7
2.2.1. Técnicas de análisis de crudo y sus derivados.....	8
2.2.1.1. Análisis directo de crudo usando espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito (DS GF AAS).....	8
2.2.1.2. Análisis de crudos usando activación de neutrones (NAA).	9
2.2.1.3. Plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de emisión atómica (ICP OES) o con espectrometría de masas (ICP MS).....	10

2.2.1.3.1. Sistema de introducción de muestra en los sistemas de ICP OES/MS.	16
2.2.1.3.1.1. Nebulización de la muestra.....	17
2.2.1.3.1.1.1. Nebulización Ultrasónica	17
2.2.1.3.1.1.2. Micronebulización.	17
2.2.1.3.1.2. Vaporización electrotérmica (ETV).	18
2.2.1.3.1.3. Acoplamiento de sistemas de cromatografía líquida como sistemas de introducción de muestras.....	19
2.2.1.3.1.4. Ablación Láser (LA).....	21
2.2.1.4. Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).....	25
2.2.2. Preparación de la muestra para el análisis por ICP OES / MS.	29
2.2.2.1. Digestión húmeda.....	30
2.2.2.2. Digestión por combustión.....	31
2.2.2.3. Dilución de la muestra en solventes orgánicos.....	31
2.2.2.4. Emulsificación.....	32
2.3. Xerogel.....	34
2.3.1. Proceso de formación de sol-gel.....	35
2.3.2. Uso de xerogeles en LA ICP MS y LIBS.	37
2.4. Justificación.....	39
Capítulo 3. Objetivos.	41
3.1. Objetivos generales.....	41
3.2. Objetivos específicos.	41
Capítulo 4. Materiales y metodologías.	43
4.2. Instrumentos.	43
4.2.1. Sistema de espectrometría de masas de sector magnético con doble enfoque y fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP MS HR) con ablación láser como sistema de introducción de muestra (LA).....	43
4.2.1.1. Ablación Láser	43
4.2.1.2. Espectrometría de masas de sector magnético con doble enfoque y fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP MS HR).....	43

4.2.2. Espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS).....	45
4.1. Materiales y reactivos.....	47
4.1.1. Preparación de xerogeles.....	47
4.1.2. Análisis de crudo por cromatografía de capa fina (TLC).	47
4.2. Metodologías.....	48
4.2.1. Encapsulado de muestras en xerogel.	48
4.2.1.1. Preparación del xerogel.....	48
4.2.1.2. Optimización del secado del xerogel.....	50
4.2.1.3. Molienda y comprimido de las muestras.	50
4.2.2. Uso de xerogeles para el análisis elemental de crudo por ablación láser acoplado al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución y por espectroscopia de plasma inducido por láser.	51
4.2.2.1. Análisis elemental de muestras de crudo encapsulado en xerogel por ablación láser acoplado al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución.	51
4.2.2.2. Análisis elemental de crudo encapsulado en xerogel por espectroscopia de plasma inducido por láser.	51
4.2.3. Aplicación de la cromatografía de capa fina y la ablación láser acoplada al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución para el análisis de especies de V, Ni y S presentes en el crudo.	52
4.2.3.1. Fraccionamiento SARA de las muestras.	52
4.2.3.2. Separación analítica usando TLC.....	53
4.2.3.3. Análisis elemental de crudo luego de la separación por TLC usando ablación láser acoplado al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución de muestras de crudo encapsulado en xerogel.....	54

Capítulo 5. Resultados y Discusión.....	55
5.1. Encapsulado de crudo en xerogeles de Zr.....	55
5.1.1. Preparación de las muestras encapsuladas en xerogel.....	55
5.1.1.1. Optimización del secado del xerogel.....	57
5.1.1.1.1. Análisis de la variabilidad presente en la fabricación de comprimidos de xerogel.	57
5.1.1.1.2. Análisis de la variabilidad presente en la metodología de secado de xerogeles.	58
5.2. Uso de xerogeles para el análisis elemental de crudo por ablación láser acoplado al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución.	60
5.2.1. Optimización de las condiciones del sistema de LA ICP MS HR.	60
5.2.1.1. Optimización del flujo de Ar como gas auxiliar del plasma.	61
5.2.1.2. Optimización de la energía del láser.	62
5.2.1.3. Efecto del tamaño del cráter de ablación.	63
5.2.1.4. Estudio de la velocidad de barrido.	64
5.2.2. Análisis de la señal y curvas de calibración.	65
5.2.2.1. Calibración con estándares externos.	66
5.2.2.1. Calibración con estándar interno.	67
5.2.3. Sensibilidad, límite de detección, precisión y rango dinámico lineal.	72
5.2.4. Análisis de muestras de crudo.	74
5.3. Uso de xerogeles para el análisis elemental de crudo por espectroscopia de plasma inducido por láser.....	74
5.3.1. Selección de la línea de emisión atómica de trabajo.....	76
5.3.2. Optimización de las variables de detección temporales de la ICCD.	79
5.3.3. Optimización de las condiciones de ablación.	81
5.3.4. Análisis de la señal y curvas de calibración.	82
5.3.5. Sensibilidad, límite de detección, precisión y rango dinámico lineal.	84

5.3.6. Análisis de estándares orgánicos y muestras de crudo.....	85
5.4. Aplicación de la cromatografía de capa fina y la ablación láser acoplada al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución para el análisis de especies de V, Ni y S presentes en el crudo.....	87
5.4.1. Optimización de las condiciones del sistema de LA ICP MS HR.	87
5.4.1.1. Optimización del flujo de Ar como gas auxiliar del plasma.	88
5.4.1.2. Optimización de la energía del láser.	88
5.4.1.3. Efecto del tamaño del cráter de ablación.	89
5.4.2. Estudio de la velocidad de barrido.	90
5.4.3. Rendimiento analítico del uso de placas de TLC y LA ICP MS HR.	91
5.4.4. Cromatografía de capa fina sobre crudo.	92
5.4.5. Comparación de cromatogramas de capa fina de aceite crudo y sus fracciones SARA por TLC LA ICP MS HR.	93
Capítulo 6. Conclusiones.	99
Capítulo 7. Perspectivas.	101
Bibliografía.....	103
Anexos.	113

Lista de Figuras.

Figura 1. Molécula de (a) porfirina, (b) grupo hemo y (c) clorofila.	4
Figura 2. Esquema de métodos usados para la determinación de metales y no metales en crudo.	8
Figura 3. Esquema de la interfaz entre el plasma y la entrada al sistema de selección.	13
Figura 4. Modelo esquemático del sistema de cuadrupolo.	14
Figura 5. Configuración típica del sistema ICP MS HR.	16
Figura 6. Diseño del nebulizador modificado DF-5 [48].	18
Figura 7. Grafico de barras para la concentración de Fe, Mg, Si, Al y Ca en carbón obtenidas con LIBS con 355 nm y 1064 nm, y también con espectroscopia de absorción atómica.	28
Figura 8. Representación esquemática del proceso de producción del sol-gel.	37
Figura 9. Sistema de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).	46
Figura 10. Fotografía del sistema de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) construido en el laboratorio.	46
Figura 11. Diagrama esquemático para la preparación de las muestra de xerogel a base de a) Propóxido de Zirconio y b) Tetraetilortosilano.	49
Figura 12. Procedimiento de separación SARA.	53
Figura 13. Separación en la plaza de gel de sílice de los crudos y sus fracciones SARA para la detección elemental por LA ICP MS HR.	54

Figura 14. A la derecha se puede ver el resultado luego de encapsular los estándares de 250 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de V, Ni e Y, y a la izquierda el sólido obtenido luego de encapsular una muestra de crudo de Carabobo en el xerogel de Zr.....	56
Figura 15. Xerogel de Zr luego del encapsulado de una muestra de Carabobo al salir del secado (derecha) y luego de la molienda (izquierda).....	57
Figura 16. Efecto del Ar como gas auxiliar sobre la intensidad de la señal de los isótopos de ^{51}V y ^{60}Ni usando 0,45 mJ de energía del láser, 200 μm de tamaño de cráter y 80 $\mu\text{m s}^{-1}$ de velocidad de escaneo lineal.....	62
Figura 17. Efecto de la energía del láser sobre la intensidad de señal para los isótopos de ^{51}V y ^{60}Ni usando un comprimido multielemental de xerogel de Zr.	63
Figura 18. Efecto del tamaño del cráter sobre la intensidad de señal para los isótopos de ^{51}V y ^{60}Ni usando un comprimido multielemental de xerogel de Zr.	64
Figura 19. Análisis de la velocidad de barrido sobre la superficie del comprimido de estándar de 50 $\mu\text{g/g}$	65
Figura 20. Señal obtenida por el detector para los diferentes isótopos analizados..	66
Figura 21. Señal obtenida luego del procesamiento matemático para cada isótopo analizado.....	67
Figura 22. Curvas de Calibración directa para ^{32}S , ^{51}V y ^{60}Ni	69
Figura 23. Curvas de calibración de estándar interno (^{115}In) para ^{32}S , ^{51}V y ^{60}Ni	71
Figura 24. Espectro de emisión atómica obtenido para el comprimido Zr con crudo encapsulado.	77
Figura 25. Ventana de observación para la línea en 341,25 nm de Ni (I).....	77
Figura 26. Ventana de observación para las líneas en 438,23 nm de V (I).	78
Figura 27. Ventana de observación para las líneas en 408,51 nm de Y (I).	78

Figura 28. Superficie de respuesta para el análisis de la variación de los tiempos de espera de la cámara ICCD.....	81
Figura 30. Curvas de calibración de estándar interno (Y) para V y Ni.....	84
Figura 31. Efecto del Ar como gas auxiliar sobre la intensidad de la señal de los isótopos de ^{51}V y ^{60}Ni usando 0,45 mJ de energía del láser, 200 μm de tamaño de cráter y 80 $\mu\text{m s}^{-1}$ de velocidad de escaneo lineal.....	88
Figura 32. Efecto de la energía del láser sobre la intensidad de señal para los isótopos de ^{51}V y ^{60}Ni usando una placa de TLC impregnada de disolución orgánica multielemental.....	89
Figura 33. Efecto del tamaño del cráter sobre la intensidad de señal para los isótopos de ^{51}V y ^{60}Ni usando una placa de TLC impregnada de disolución orgánica multielemental.....	90
Figura 34. Perfil de la señal del cromatograma para diferentes velocidades de barrido 20, 40, 80 y 100 $\mu\text{m s}^{-1}$	91
Figura 35. Placas de cromatografía de capa fina y perfiles cromatográficos obtenidos con LA ICP MS HR para crudos de diferentes orígenes.	93
Figura 36. Placas de TLC y el perfil cromatográfico obtenido con LA ICP MS HR para el crudo de Europa y sus fracciones SARA.	95
Figura 37. Placas de TLC y el perfil cromatográfico obtenido con LA ICP MS HR para el crudo de África y sus fracciones SARA.	96
Figura 38. Placas de TLC y el perfil cromatográfico obtenido con LA ICP MS HR para el crudo Carabobo y sus fracciones SARA.....	97
Figura 39. Placas de TLC y el perfil cromatográfico obtenido con LA ICP MS HR para el crudo Venezuela Oriental y sus fracciones SARA.....	98

Lista de Tablas.

Tabla 1. Constitución elemental del crudo [2, 3].....	3
Tabla 2. Ejemplos de interferencias y poder de resolución requerido.....	15
Tabla 3. Resultados obtenidos por el análisis de crudo en placas de TLC por LA ICP MS HR.....	24
Tabla 4. Lista de elementos cuantificados en residual de crudo árabe.	27
Tabla 5. Concentraciones obtenidas usando 1064 y 355 nm para generar la ablación.	28
Tabla 6. Parámetros de trabajo del LA-ICP-SFMS.....	44
Tabla 7. Propiedades de las muestras de crudo estudiadas.	47
Tabla 8. Análisis de varianza para la señal de V en tres comprimidos de una muestra de crudo Carabobo filtrada y secada en estufa.	58
Tabla 9. Análisis de varianza para la señal de V en tres comprimidos de una muestra de crudo Carabobo secada bajo tres modalidades diferentes: secado en estufa, por rotoevaporación y filtrada y secada en estufa.....	59
Finalmente, las condiciones de trabajo óptimas empleadas para el análisis elemental de crudo, usando xerogeles, por ablación láser con plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución (LA ICP MS HR), se pueden resumir en la tabla 10.....	65
Tabla 10. Parámetros de ablación optimizados para el análisis de comprimidos de Zr por LA ICP MS HR.....	65

Tabla 11. Figuras de mérito analíticas para la calibración directa y la calibración con estándar interno obtenidas con el uso de estándares encapsulados en xerogeles de Zr.	70
Tabla 12. Comparación de figuras analíticas de mérito obtenidas para los comprimidos de xerogel por LA-ICP-SF-MS (X-Zr), la absorción de disoluciones orgánicas estándares en placas de gel de sílice (PGS) y análisis por introducción directa de disoluciones orgánicas (DO).	73
Tabla 13. Análisis de muestras de crudo usando la metodología de comprimidos de xerogel.	75
Tabla 14. Análisis de muestras de crudo usando la metodología de comprimidos de xerogel.	75
Tabla 15. Líneas de emisión con mayor probabilidad de ocurrencia para el Ni y V..	76
Tabla 16. Factores y condiciones experimentales.	79
Tabla 17. Análisis de Varianza de los parámetros obtenidos del ajuste del modelo a la data.....	80
Tabla 18. Análisis de Varianza para la regresión.	81
Tabla 19. Figuras de mérito analíticas para la calibración con estándar interno obtenidas con el uso de estándares encapsulados en xerogeles de Zr.	83
Tabla 20. Resultados del análisis de los estándares orgánicos NIST y diferentes muestras de crudo.....	86

Lista de Abreviaturas.

AAS	Espectroscopia de absorción atómica
AC	Corriente alterna
ASTM	Asociación Americana para la Prueba de Materiales
col.	Colaboradores
DC	Corriente continua
DER	Desviación estándar relativa.
DER	Desviación estándar relativa
DIHEN	Nebulizador de inyección directa de alta eficiencia.
DS-GF AAS	Espectroscopia de absorción atómica en horno de grafito con muestreo directo.
Eh – pH	Eh: Potencial redox.
ETV	Vaporización electrotérmica.
GF AAS	Espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito.
GPC	Cromatografía de permeación en gel.
HCl	Acido clorhídrico
HPLC	Cromatografía líquida de alto rendimiento.
HPTLC	Cromatografía de capa fina de alto rendimiento.

ICP	Plasma inductivamente acoplado
ICP MS	Plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas
ICP OES	Espectroscopia de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado.
ID ICP MS	Dilución isotópica con plasma inductivamente acoplado y espectrometría de masas
IR	Infrarrojo
L min ⁻¹	Litros por minuto
LA	Ablación Láser
LA ICP MS HR	Plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas de alta resolución
LA IPC MS	Ablación láser acoplada a un sistema de plasma inductivamente acoplado con un detector de espectrometría de masa.
LIBS	Espectroscopia de plasma inducido por láser.
LOD	Limite de detección
m/e	Relación masa-carga.
MS HR	Espectrometría de masas de alta resolución
NAA	Activación de neutrones.
Nd: YAG	Niobidio YAG

ng g ⁻¹	Nanogramos por gramo
NH ₃	Amoniaco
O ₂	Oxigeno molecular
PEI	Polietilenimin.
pg g ⁻¹	Picogramos por gramo
Psi	Libras por pulgada cuadrada (pounds force per square inch)
PTFE	Politetrafluoroetileno.
PTFE	Politetrafluoroetilenp
Rayos γ	Rayos gamma
Rf	Distancia de migración de analito / distancia de migración de la fase móvil
RF	Radio frecuencia.
SARA	Saturado, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.
SDT	Sólidos disueltos totales.
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaños.
TLC	Cromatografía de capa fina.
Uma	Unidades de masa atómica.
UTLC	Cromatografía de capa fina de capa ultradelgada.
W	Vatios (Watts)

$\mu\text{g g}^{-1}$	Micrógramos por gramo
$\mu\text{L min}^{-1}$	Micrólitros por minuto
Mm	Micrómetros
μm^2	Micrómetros cuadrados
μSEC	Microcomatografía de exclusión por tamaño.

Capítulo 1. Introducción.

En los últimos años se ha explorado el campo del análisis cuantitativo usando técnicas espectroscópicas como la de plasma con acoplamiento inductivo con espectrometría de masas y ablación láser como sistema de introducción de muestra (LA ICP MS) y la espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS), ya que como técnicas analíticas generan resultados en tiempos muy cortos y permite hacer análisis multielemental simultáneo. De igual manera, gracias a que esta técnica necesita un tratamiento leve de muestra, puede ser potencialmente muy útil para el análisis cuantitativo de metales pesados en crudo y sus derivados. Los límites de detección reportados para la mayoría de los metales en LA ICP MS están entre 2 y 15 ng g⁻¹ y en LIBS están entre 1 y 10 µg g⁻¹, esto permitiría determinar los metales más importantes, como por ejemplo V y Ni, en las muestras de crudos y sus derivados ya que se encuentran en concentraciones por encima del límite de detección.

Existe muy poca bibliografía sobre las aplicaciones de la técnica de LA ICP MS y LIBS en crudos y sus derivados, estas muestras presentan una matriz muy compleja de analizar, y aunque son líquidas por su alta viscosidad puede tener un comportamiento semejante a un sólido a temperatura ambiente. El que no se pueda contar con estándares certificados es otra limitación importante para el análisis de crudo, esto conduce en algunos casos a la cuantificación de metales aplicando el uso de metodologías como adición estándar o estándar interno, dependiendo del comportamiento del analito, ya que hoy en día no se cuenta con estándares comerciales para el análisis directo de crudo. Recientemente se ha reportado un gran avance en la preparación de materiales de sol-gel con diferentes tipos de sustancias encapsuladas, tales como catalizadores, proteínas, ADN, enzimas, etc., y esta metodología puede ser de gran utilidad para estas muestras de crudo y este modo de análisis puede facilitar el trabajo al momento de encontrar estándares para la calibración de los analitos ya que se pueden usar

estándares de vidrio o estos pueden ser preparados. En este sentido, esta investigación pretende optimizar un método para trabajar con el crudo de manera sólida, encapsulándolo en una matriz de sol-gel para su posterior análisis elemental empleando LA ICP MS y LIBS.

Otro aspecto muy importante es que en los últimos años ha ganado terreno la investigación del comportamiento de diferentes especies con un contenido metálico y grupos funcionales con heteroátomos en el crudo, por lo que existe un gran interés en conocer la concentración de ciertos elementos y en que tipo de especies se encuentran presentes. Esto ha llevado al estudio del acoplamiento de técnicas de cromatografía líquida con sistemas de detección como ICP MS en pro de poder cuantificar estas diferentes especies y así poder evaluar su comportamiento durante los procesos de extracción, transporte, tratamiento y refinación, y de igual manera estudiar su impacto en el ambiente y en la salud. Esto ha llevado al uso de técnicas como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) o permeación por gel (GPC) acoplado con sistemas como IPC MS para la determinación de metaloporfirinas y grandes grupos de moléculas con grupos funcionales de S, N y O. Sin embargo, dado la complejidad que puede llegar a tener el crudo en algunos casos, es recomendable un fraccionamiento del mismo previo a cualquier análisis para evitar la precipitación de especies macromoleculares, como los asfáltenos, dentro de las columnas cromatográficas. Este problema se minimiza si se usa la cromatografía de capa fina (TLC), debido a que pueden usarse diferentes tipos de solvente sin el temor de que alguna fracción precipite, ya que cada placa luego de la separación y el análisis es desechada, lo que permite realizar estudios de polaridad dentro de las estructuras moleculares del crudo. En ese sentido, en esta investigación persigue usar la técnica de TLC para separar por polaridad las especies en el crudo y sus fracciones, y usar la técnica de LA ICP MS para la determinación de los componentes metálicos y azufrados encontrados en el frente de elución.

Capítulo 2. Revisión bibliográfica.

2.1. Crudo.

El Crudo es una mezcla compuesta principalmente por hidrocarburos, pequeñas cantidades de compuestos orgánicos de S, N, O, y cantidades aún más pequeñas de compuestos que contienen elementos metálicos como Fe, Ni y V (ver tabla 1) [1-3]. En general, los constituyentes del crudo se pueden clasificar en dos grandes grupos: la fracción volátil y la fracción relativamente no volátil. La primera de ellas incluye especies que contienen hasta cinco átomos de carbono y los diferentes isómeros que éstas puedan formar. La segunda, representa a las especies que contienen desde seis átomos de carbono en adelante y es mucho más compleja que la anterior, ya que comprende mayor cantidad de isómeros para cada una de ellas a medida que aumenta la longitud de las cadenas carbonadas.

Tabla 1. Constitución elemental del crudo [2, 3].

Elemento	Concentración %
C	84,5
H	13,0
S	1,5
N	0,5
O	0,5
Metales	< 0,1

La última fracción o grupo de componentes es a su vez clasificado en compuestos saturados (parafinas y naftenos), aromáticos, resinas y asfáltenos. En orden creciente de polaridad pueden ordenarse de la siguiente forma: Saturados < Aromáticos < Resinas < Asfáltenos. Esta clasificación ha sido denominada SARA por las siglas de sus componentes y se refiere a la obtención de dichas fracciones por la combinación de la precipitación de los asfáltenos inducida por la adición de un solvente, y la obtención de las demás fracciones a partir de los máltenos (especies que quedan en solución una vez precipitados los asfáltenos), mediante una cromatografía de adsorción con una columna empacada con gel de sílice, haciendo extracciones con solventes

de diferentes polaridades.

2.1.1. Presencia de metales y heteroátomos en crudo y su problemática en la industria petrolera.

Desde el punto de vista analítico el crudo es visto como una matriz compleja donde los heteroátomos y metales pueden estar asociados tanto a compuestos inorgánicos como a compuestos orgánicos. La determinación de estas especies es de gran importancia en los estudios ambientales y los efectos de estas especies sobre la salud, en acciones correctivas y de mejoramiento de crudo en la industria petrolera, y en los estudios geoquímicos de maduración, migración e identificación [4-6].

Las primeras formas orgánicas identificadas que están asociadas con los metales presentes en el crudo fueron las porfirinas. Estas se encuentran compuestas por un anillo tetrapirrólico, algunos sustituyentes y un átomo metálico en el centro que principalmente es de V, Fe (II) o Ni (II). Su estructura, como se muestra en la figura 1, es similar a la de la clorofila y al grupo Hemo de la Hemoglobina.

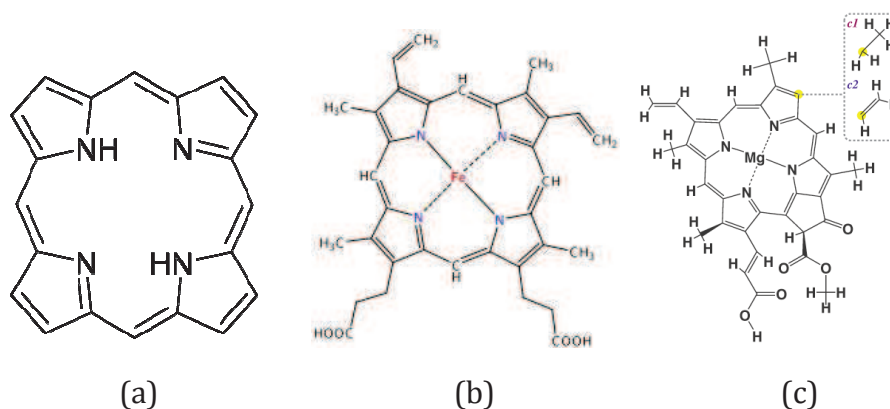


Figura 1. Molécula de (a) porfirina, (b) grupo hemo y (c) clorofila.

Se presume que las metilporfirinas son derivados de la clorofila - *a*, que luego de la pérdida del Mg^{2+} en la interfase agua-sedimentos, absorbe Ni^{2+} y VO^{2+} bajo ciertas condiciones de Eh - pH (Eh: potencial redox). Las metilporfirinas resultantes son muy estables producto de un alto efecto

quelato por parte de la porfirina, lo cual, se ve reflejado en las altas constantes de formación de complejos con estos metales y puesto que sus concentraciones son relativamente altas en crudos pesados, como los crudos de Venezuela, estos compuestos han podido ser identificados usando métodos espectroscópicos. Adicionalmente se ha observado que la relación de V/Ni es una constante en crudos de la misma roca madre, y esta relación depende de la edad geológica de las rocas, por lo que conocer las concentraciones de estos en el crudo y hallar su relación es de gran utilidad ya que se puede usar para efectos de localizar las fuentes del mismo [7]. La identificación de formas orgánicas de metales diferentes a V y Ni en el crudo es difícil debido a sus bajas concentraciones. En la actualidad y gracias al acoplamiento de técnicas cromatográficas con técnicas espectroscópicas altamente sensibles se han podido cuantificar porfirinas de Co, Cr, Ti, Mo, y Zn [7].

La presencia de compuestos órgano-metálicos en el crudo representa un grave problema en los procesos de hidrotratamiento, ya que estos se descomponen y se depositan en la sección superior del lecho del catalizador. Una vez depositados, estos metales contribuyen a la pérdida de sitios activos en el catalizador, ya que obstruyen la entrada de los poros del mismo y su superficie externa, simulando una corteza que impide el acceso al interior del catalizador donde reside la mayor área superficial. Estos depósitos metálicos no pueden ser removidos para la regeneración del catalizador, requiriendo su sustitución y generando enormes pérdidas para la industria [8]. Lo que obliga a la industria petrolera a supervisar las concentraciones de los metales en crudo durante los diferentes procesos de transporte, refinación y mejoramiento de crudos, para así poder minimizar las pérdidas económicas y los efectos sobre el medio ambiente.

La presencia de heteroátomos también es un problema en la industria petrolera. Por ejemplo, uno de los heteroátomos que podemos conseguir en el crudo y con frecuencia es el contaminante principal del mismo es el S, el cual, se encuentra generalmente en la forma de tioles, sulfuros, disulfuros,

derivados de tiofeno, dibenzotiofeno y alquilos de estas moléculas, también puede estar presente en forma de H_2S , dependiendo de la procedencia del crudo [9, 10]. Se han identificado algunos problemas con el proceso de refinación, como la corrosión y la inestabilidad, estos pueden ser relacionados a la presencia de compuestos de S en el crudo. También, la presencia de S en los combustibles contribuye a la emisión de gases tóxicos (SO_x), que dan lugar a la contaminación ambiental, aumento del efecto invernadero, formación de lluvia ácida y problemas de salud. Por esta razón, muchos países han promulgado normativas ambientales que requieren una reducción del nivel de S en los combustibles y en el crudo, por lo tanto, los productores están buscando procesos eficaces de eliminación de S [9-11], así como también, los métodos de análisis capaces de detectar S en concentraciones bajas. De esta manera el seguimiento de las concentraciones de S desde la extracción del crudo hasta la venta del mismo o de sus derivados es de gran importancia en la industria petrolera.

El Cl es otro heteroátomo que presenta una gran problemática en la industria petrolera, este normalmente no presenta una procedencia natural en la mayoría de los crudos ya que viene como contra ion de algunos surfactantes que se agregan durante la extracción y el transporte de crudo, y que termina asociado normalmente como cloruro (Cl^-) con iones de Na y, en menor medida, de Ca y Mg [9]. Sin embargo, durante el procesamiento de crudo, los cloruros se pueden convertir en HCl gaseoso, que da lugar a la contaminación de la atmósfera y también lo que lo convierte en una de las principales fuentes de corrosión en la refinerías y tanques de hidrotratamiento. Para reducir la corrosión debido a este ácido, se inyectan compuestos alcalinos (por ejemplo, NH_3) al sistema, lo que resulta en la contaminación de los productos de crudo y el envenenamiento de catalizadores. Además, cuando se hace la adición de NH_3 al sistema se genera cloruro de amonio, generando depósitos sólidos que pueden dañar los tubos y reactores [9, 11-13]. Esto muestra que también existe una razón para que la

industria petrolera se inquiete en conocer de manera muy precisa la concentración de Cl en el crudo e intente mantener esta en un valor mínimo.

El aumento en la demanda actual de combustibles fósiles ha creado la necesidad de incrementar el procesamiento en las refinerías de crudos cada vez más pesados. Por otro lado, las restricciones ambientales impuestas, exigen mejorar la calidad de estos crudos, disminuyendo su concentración de heteroátomos, olefinas, aromáticos y metales presentes. Por esta razón, se han desarrollado numerosas metodologías para el análisis y cuantificación de dichos elementos en el crudo.

2.2. Técnicas y metodologías para la determinación de elementos metálicos en Crudos.

En los últimos 50 años el estudio de las concentraciones de metales y no metales presentes en el crudo ha sido de gran relevancia y año tras año podemos observar que va cobrando un mayor interés al ver el incremento de trabajos que en esta área han sido publicados [14, 15]. Por ejemplo, podemos observar que se han desarrollado algunos protocolos para el análisis directo de metales y no metales en crudo [16-18], incluyendo especiaciones y análisis de isótopos (especialmente usando dilución isotópica) [19-22]; el uso de digestiones ácidas de alta eficiencias (digestión en un recipiente cerrado y a altas temperaturas) [23, 24], en algunos casos combinados con soluciones ácidas diluidas [25]; métodos de combustión [24, 26]; y otras alternativas para la preparación de la muestra, como el uso de microemulsiones [27-30].

En la actualidad el análisis de las muestras de crudo puede hacerse a través de diferentes metodologías. En algunos casos se utilizan técnicas donde se pueden analizar las muestras directamente sin ningún tipo o un mínimo de tratamiento previo, como lo son espectroscopia de rayos X, análisis de activación de neutrones (NAA), espectroscopia de absorción atómica en horno de grafito con muestreo directo (DS GF AAS) o la ablación láser (LA) combinada a un sistema de plasma inductivamente acoplado con un detector de espectrometría de emisión atómica (ICP OES) o un detector de

espectroscopia de masa (ICP MS). En otros casos, el proceso de preparación de la muestra se lleva a cabo por medio de la digestión de la matriz orgánica, descomponiendo esta y obteniendo finalmente una solución acuosa, la cual puede ser analizada posteriormente usando diferentes técnicas analíticas. Cada uno de estos métodos, que se resumen en la figura 2, poseen ventajas y desventajas a la hora de emplearlos para analizar los elementos presentes en el crudo, por lo cual estudiaremos de manera general las consecuencias, bien sean positivas o negativas, del uso de una u otra técnica así como también los trabajos que se han realizado en torno a este tema.

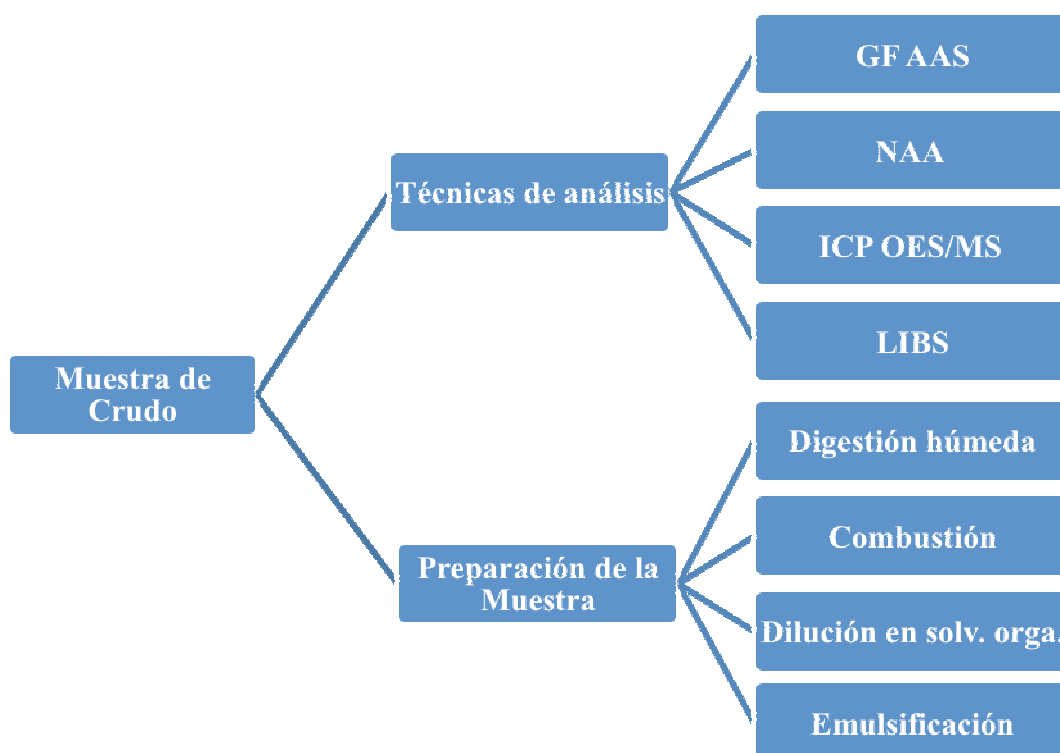


Figura 2. Esquema de métodos usados para la determinación de metales y no metales en crudo.

2.2.1. Técnicas de análisis de crudo y sus derivados.

2.2.1.1. Análisis directo de crudo usando espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito (DS GF AAS).

Entre las técnicas disponibles para el análisis directo de los elementos traza en el crudo y sus productos, se encuentra la espectroscopia de

absorción atómica con horno de grafito (GF AAS), la cual se ha aplicado con éxito en los últimos años [31-36]. En esta técnica pequeños volúmenes de muestra (alrededor de 5 μL) se introduce dentro de un cilindro de grafito, al cual se le aplica una diferencia de potencial que produce su calentamiento desde la temperatura ambiente hasta unos cuantos miles de grados en unos pocos segundos, este calentamiento se puede realizar en varias etapas para poder tener un proceso de vaporización de la muestra adecuado, ya que este proceso dependerá de los elementos que se analicen, y del tipo de muestra que se trate. Luego los átomos vaporizados dentro del tubo absorben la radiación proveniente de una lámpara del mismo elemento que se analiza, y el decaimiento en esta señal es el que se correlaciona con la concentración del elemento en la muestra.

Esta técnica tiene la ventaja de que la etapa de tratamiento previo de la muestra se puede minimizar o incluso puede ser excluida. Por consiguiente, la generación de residuos se puede reducir considerablemente y se puede obtener un alto rendimiento de la muestra [37]. Además, los bajos límites de detección hacen de esta técnica la adecuada para el análisis elemental de ultratrazas en muestras de crudo. No obstante, un inconveniente relacionado con el análisis de GF AAS es que el análisis multielemental está limitado al tipo de lámpara y de la configuración de equipo usado, se debe realizar un exhaustivo procedimiento de optimización (las temperaturas de atomización y el uso de modificadores químicos) y se puede encontrar desviaciones debido al efecto matriz.

2.2.1.2. Análisis de crudos usando activación de neutrones (NAA).

Hoy en día el NAA es considerado como una técnica para el análisis de metales y no metales en crudo, una ventaja de esta técnica es el análisis multielemental y la posibilidad de hacer el análisis directamente sobre la muestra usando un mínimo de muestra y sin una preparación previa de la misma [38, 39].

En el análisis de NAA una pequeña muestra del material a analizar se expone a un flujo de neutrones térmicos provenientes de un reactor, y en este paso algunos de los núcleos estables pueden absorber uno o varios neutrones, muchos de estos núcleos ahora radiactivos se desintegran generando la emisión posterior de fotones de rayos γ . Estos son característicos de cada desintegración particular, y por tanto, analizando los rayos γ emitidos por la muestra "activada", es posible determinar los elementos presentes mediante determinación de la energía de los rayos γ , y también se puede determinar su concentración mediante las intensidades medidas. El método de NAA no es destructivo, puesto que, aparte de una pequeña actividad inducida (que disminuye con el tiempo), la muestra queda intacta tras el análisis.

Dentro de las desventajas del análisis usando NAA tenemos que algunos resultados reportados señalan que en el caso de ciertos elementos, como los de tierras raras, usados como biomarcadores, los límites de detección no son los adecuados para la determinación de los mismos y que además presenta ciertas interferencias que disminuyen su potencial uso. Adicionalmente y una de las mayores desventajas es el elevado costo del equipo y la generación elevada de desechos radioactivos, por lo que no es la primera opción de análisis a elegir [40, 41].

2.2.1.3. Plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de emisión atómica (ICP OES) o con espectrometría de masas (ICP MS).

El plasma inductivamente acoplado con espectrometría de emisión atómica (ICP OES) y el plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas (ICP MS) se han establecido como las principales técnicas de análisis de crudo y sus derivados debido a su capacidad multielemental y sus figuras de mérito analíticas. Sin embargo, ambas técnicas presentan diferencias significativas en las figuras de mérito analíticas que cada una de ellas posee y la elección de una de las dos dependerá de los elementos a analizar y sus niveles de concentración.

En general, en la espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado la muestra es introducida en forma de aerosol o vapor de la muestra, ya sea por nebulización, vaporización electrotérmica o ablación láser. Una vez que el aerosol o vapor de la muestra se introduce en la antorcha del ICP, esta se desolvata completamente y los elementos en el aerosol se convierten primero en átomos gaseosos y luego ionizados al final del plasma. En este punto dadas las elevadas temperaturas del plasma estos átomos e iones son excitados y en su proceso de relajación a su estado fundamental emiten una radiación particular de la transición que están realizando. Toda la radiación proveniente del plasma es llevada hacia un sistema dispersor, generalmente un monocromador, donde la radiación es separada en las diferentes longitudes de onda del espectro electromagnético y luego estas son recolectadas por un detector, frecuentemente una ICCD, donde se reconstruye esta información y se realiza el análisis de las señales provenientes del plasma. De esta manera, se relaciona la intensidad o área de las diferentes líneas iónicas o atómicas de los elementos, con la concentración presente en la muestra.

La espectroscopia de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP OES) es recomendada por la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM) para realizar análisis de muestras de crudo luego de una dilución apropiada con xileno [42]. Esta técnica tiene como ventaja la capacidad de detección multielemental de metales y que las interferencias espectrales de las especies de Ar y C son menos críticas en esta técnica, ya que se han podido minimizar modificando la altura de observación del plasma y usando sistemas de detección ópticos cada vez más modernos. Sin embargo, los inconvenientes básicos en esta técnica son su pobre sensibilidad y los límites de detección en xileno son de $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Además del problema del elevado grado de dilución que requiere la muestra para mantener estables las condiciones instrumentales de operación. Una significativa mejora en los límites de detección para muchos de estos elementos se puede alcanzar al reemplazar el sistema de detección OES por el MS.

La Espectrometría de Masas con fuente de Plasma acoplado inductivamente o ICP-MS, también es una técnica analítica utilizada para la determinación elemental en crudo. Esta presenta diferentes ventajas sobre otras técnicas de análisis elemental antes mencionadas, en las que podemos incluir:

- Los límites de detección, para la mayoría de elementos, son iguales o mejores que los obtenidos por GF AAS.
- Un mayor rendimiento que GF AAS.
- La capacidad de manejar matrices simples y complejas con un mínimo de interferencias de la matriz, debido a la alta temperatura de la fuente ICP.
- Capacidad de detección superior al ICP OES utilizando la misma muestra
- La capacidad de obtener información isotópica.

Algunas características importantes del plasma de argón en ICP MS son las siguientes:

- La descarga de argón, con una temperatura de alrededor de 6000-10000 ° K, es una excelente fuente de iones
- Los iones formados por la descarga del ICP son típicamente iones positivos, M^+ o M^{+2} , por lo tanto, los elementos que prefieren formar iones negativos, tales como Cl, I, F, etc, son muy difíciles de determinar a través de ICP-MS
- Las capacidades de detección pueden variar con la técnica de introducción de la muestra utilizada, en la medida en que diferentes técnicas permitirán que diferentes cantidades de muestra alcancen el plasma ICP.
- La capacidad de detección variará con la matriz de la muestra, la cual puede afectar el grado de ionización que se producirá en el plasma o permitirá la formación de especies que pueden interferir con la determinación de los analitos.

En el ICP MS la muestra es típicamente introducida como un aerosol, ya sea por aspiración de un líquido puro o una solución en un nebulizador o usando un láser para convertir directamente muestras sólidas en un aerosol (ablación). Una vez que el aerosol de la muestra se introduce en la antorcha del ICP, esta se desolvata completamente y los elementos son convertidos primero en átomos gaseosos neutros y luego en átomos gaseosos ionizados al final del plasma.

Una vez que los elementos en la muestra se convierten en iones, son llevados al espectrómetro de masas a través de los conos de la interfaz. La región de interfaz en el ICP-MS transmite los iones que viajan en una corriente de argón a presión atmosférica (1-2 torr) a la región de baja presión del espectrómetro de masas ($<1 \times 10^{-5}$ torr). Esto se hace a través de la región de vacío intermedio creado por los dos conos de interfaz, el muestreador (sampler) y el separador (skimmer) como se puede observar en la figura 3.

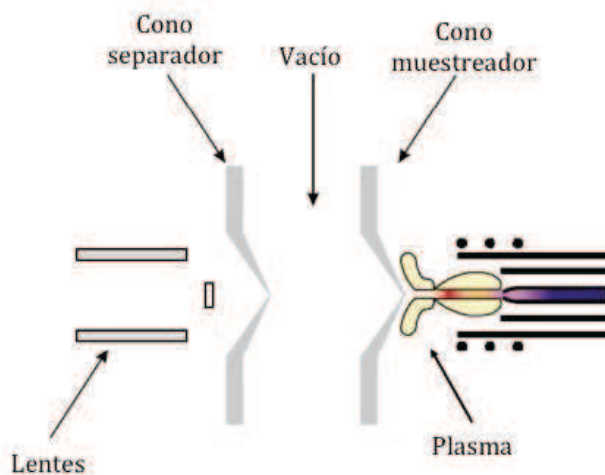


Figura 3. Esquema de la interfaz entre el plasma y la entrada al sistema de selección.

El ICP MS tiene algunas limitaciones en cuanto a la cantidad de sólidos disueltos totales permitidos en las muestras. Generalmente, se recomienda que las muestras no tengan más de 0,2% de sólidos disueltos totales (SDT) para un mejor rendimiento y estabilidad del instrumento. Si se introducen

muestras con niveles muy altos de SDT, los orificios en los conos eventualmente se bloquean, causando una disminución de la sensibilidad y de la capacidad de detección y a la larga se requerirá que el sistema se pare por mantenimiento. Esta es la razón por la cual muchos tipos de muestras deben diluirse antes de ser introducidas en el ICP-MS.

Los iones positivos provenientes del ICP son centrados por las lentes electrostáticas del sistema, que también tienen una carga positiva, y enfocados sobre la rendija de entrada del espectrómetro de masas en donde, los iones se separan por su relación masa-carga. El sistema de lentes depende del tipo de ICP MS, siendo el de una sola lente el más simple y pudiendo contener hasta 12 lentes de iones los más complejos. Cada sistema óptico de iones está diseñado específicamente para trabajar con la interfaz y el diseño de espectrómetro de masa del instrumento. El tipo de espectrómetro de masas utilizado con mayor frecuencia es el filtro de masas cuadrupolar. En este tipo, 4 barras (de aproximadamente 1 cm de diámetro y 15-20 cm de largo) están dispuestas como se muestra en la Figura 4.

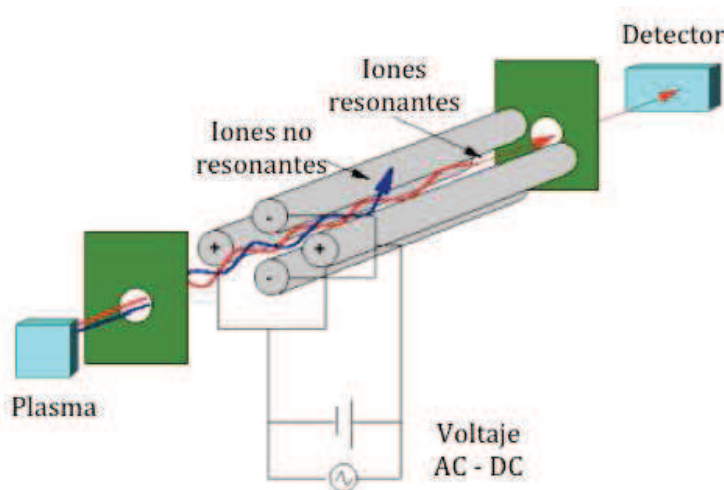


Figura 4. Modelo esquemático del sistema de cuadrupolo.

En un filtro de masas cuadrupolar, tensiones AC y DC se aplican en forma alterna a pares opuestos de las varillas. Estos voltajes se alternan rápidamente junto con un campo de radio frecuencia. El resultado es que se establece un filtro electrostático que permite que solamente los iones de una

relación masa-carga (m/Z) específica pasen a través de las barras del detector en un instante dado. Así, el filtro de masa cuadrupolo es realmente un filtro secuencial, cuyos ajustes específicos son cambiados para cada relación m/Z a la vez. Sin embargo, las tensiones en las barras se pueden cambiar a una velocidad muy rápida. El resultado es que el filtro de masas cuadrupolar puede separar hasta 2400 unidades de masa atómica (uma) por segundo. Esta velocidad es la razón por la cual se considera a menudo que el ICP MS cuadrupolo tiene propiedades de análisis simultáneo multi-elementales. La posibilidad de filtrar los iones por su relación masa-carga permite al ICP MS suministrar información isotópica, ya que isótopos diferentes del mismo elemento tienen diferentes masas.

Los espectrómetros de masas de cuadrupolo utilizados en ICP MS tienen resoluciones entre 0,7 - 1,0 uma. Esto es suficiente para la mayoría de las aplicaciones rutinarias. Sin embargo, en algunos casos, esta resolución no es suficiente para separar las interferencias moleculares o isobáricas que se superponen al isótopo elemental de interés. La tabla 2 muestra algunas interferencias que ocurren comúnmente y que dificultan la determinación de ultratrazas de varios elementos importantes, particularmente en matrices específicas. El poder de resolución (R) de un espectrómetro de masas se calcula como $R = m / (|m_1 - m_2|) = m / \Delta m$, donde m_1 es la masa de una especie o isótopo y m_2 es la masa de la especie o isótopo de la cual debe ser separado, m es la masa nominal.

Tabla 2. Ejemplos de interferencias y poder de resolución requerido.

Analito	Interferencia	$ \Delta m $	M	R
^{24}Mg (23.9845)	$^{12}\text{C}_2$ (23.995)	0.0105	24	2286
^{28}Si (27.9769)	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (27.9949)	0.0180	28	1556
^{44}Ca (43.9550)	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (43.9893)	0.0343	44	1283
^{52}Cr (51.9900)	$^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}$ (51.9618)	0.0282	52	1844
^{60}Ni (59.9302)	$^{12}\text{C}_2^{36}\text{Ar}$ (59.9670)	0.0368	60	1630
^{75}As (74.92160)	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ (74.93123)	0.00963	75	7788
^{52}Cr (52.94065)	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$ (52.96081)	0.02016	53	2629
^{56}Fe (55.93494)	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ (55.957290)	0.02235	56	2505
^{40}Ca (39.96259)	^{40}Ar (39.96238)	0.00021	40	190476
^{87}Sr (86.90889)	^{87}Rb (86.90912)	0.00029	87	300000

El uso de espectrómetros de masas de alta resolución (MS HR) o de sectores magnéticos, se ha vuelto más común en ICP MS, permitiendo al usuario eliminar o reducir el efecto de las interferencias debidas a la superposición de masas. La Figura 5 muestra una configuración típica instrumental utilizada en alta resolución ICP MS HR [43]. En este tipo de instrumento, se utiliza un sector magnético y un sector eléctrico para separar y enfocar los iones. El sector magnético es dispersivo con respecto a la energía de los iones y a su masa, y enfoca todos los iones con ángulos de movimiento divergentes procedentes de la rendija de entrada del espectrómetro. El sector eléctrico es dispersivo sólo a la energía de iones y los iones se centran sobre las rendijas de salida. Tal disposición se denomina espectrómetro de masas de alta resolución de doble enfoque.

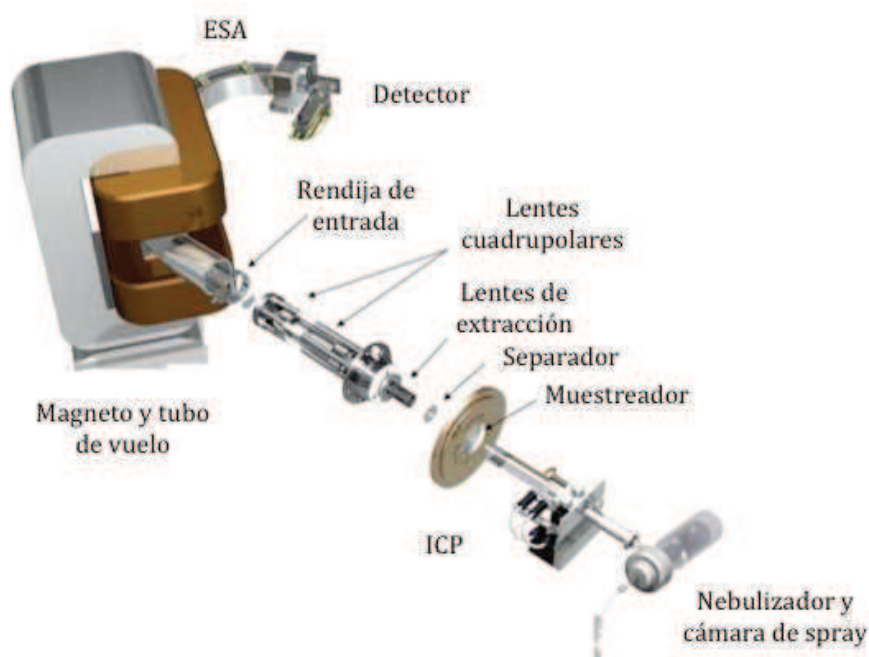


Figura 5. Configuración típica del sistema ICP MS HR.

2.2.1.3.1. Sistema de introducción de muestra en los sistemas de ICP OES/MS.

El sistema de introducción de la muestra dentro de la fuente del plasma de ICP es uno de los pasos más importantes durante el análisis ya sea con ICP OES o ICP MS, ya que la exactitud, la precisión, la sensibilidad y la

reproducibilidad presentan una dependencia directa con las variaciones que se puedan hacer al equipo en esta parte. Por esa razón, se han estudiado diferentes formas de introducir muestras ya sean líquidas: usando micronebulización, nebulización ultrasónica o vaporización electrotérmica, o haciendo un muestreo directo de la muestra usando de igual forma vaporización electrotérmica o ablación láser.

2.2.1.3.1.1. Nebulización de la muestra.

Para reducir el efecto del solvente, una alternativa que se ha ido promoviendo consiste en usar micronebulizadores que pueden ser combinados con sistemas de desolvatación, estos unidos con ICP OES/MS. Los nebulizadores que comúnmente se emplean son los nebulizadores ultrasónicos (USN), MicroMist® concéntrico, el micro nebulizador y el nebulizador de inyección directa de alta eficiencia (DIHEN) [44-47].

2.2.1.3.1.1.1. Nebulización Ultrasónica.

La nebulización ultrasónica combina la eficiencia de la nebulización con la desolvatación del aerosol orgánico, que puede ser usado para la introducción de solventes orgánicos dentro del plasma [47] aunque el riesgo de perder la membrana de desolvatación debido a la interacción entre esta y los solventes evita el uso de esta metodología para análisis de crudo y sus fracciones.

2.2.1.3.1.1.2. Micronebulización.

Una interesante alternativa como sistema de introducción de muestra es el uso de un nebulizador de alta eficiencia de inyección directa (DIHEN) debido a su ventaja en la eficiencia del transporte de la muestra hasta el plasma. Sin embargo, las grandes cantidades de solvente y analito que se introducen en el plasma resultan en el deterioro de las condiciones de excitación del mismo, las propiedades de ionización y en un incremento de las interferencias espectrales [19]. No obstante, se ha reportado una metodología donde se utilizan flujos de 30 $\mu\text{L min}^{-1}$ junto con un volumen muerto muy bajo en la cámara de spray para la introducción continua de

xileno en el ICP MS usando un nebulizador como el que se muestra en la figura 6 [48-50].

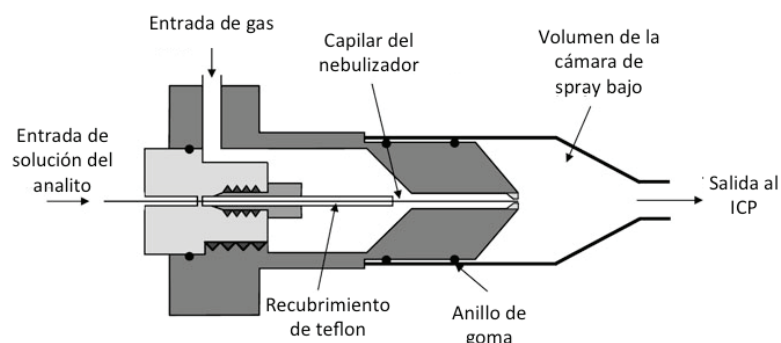


Figura 6. Diseño del nebulizador modificado DF-5 [48].

2.2.1.3.1.2. Vaporización electrotérmica (ETV).

La vaporización electrotérmica (ETV) es un método muy útil para la introducción de muestras de crudo al sistema de ICP-MS [51, 52]. El proceso es similar al mencionado en el análisis por absorción atómica usando horno de grafito, ya que la muestra es introducida de igual forma a un pequeño cilindro de grafito, donde es vaporizada por el calentamiento del cilindro cuando se le hace pasar una diferencia de potencial a este, pero al momento que la muestra es vaporizada esta se transporta hasta el plasma del ICP con ayuda de una corriente de Ar. Con un programa de temperatura apropiado, la matriz orgánica puede ser eliminada durante la etapa de vaporización antes de introducir el analito en el plasma. Las ventajas de la ETV en comparación con nebulización directa de solución son: la minimización de la formación de carbono en el componente del equipo y la reducción de interferencias poliatómicas, aunado a la mejora de la eficiencia del transporte y el uso de pequeños volúmenes de muestras. Sin embargo, la limitación de la introducción de muestras por ETV es la señal transitoria que se obtiene, lo que reduce el número de elementos que se pueden determinar simultáneamente por ICP-MS.

2.2.1.3.1.3. Acoplamiento de sistemas de cromatografía líquida como sistemas de introducción de muestras.

Los avances en la instrumentación y el enfoque no sólo en el análisis elemental total, sino también en la identificación de las especies de los elementos ha llevado a los analistas a mejorar los métodos de especiación [53]. Al igual que con otras matrices, el reto principal radica en el aislamiento de las especies químicas sin cambiar su composición. Una estrategia requiere la elección apropiada de los reactivos y el uso de condiciones suaves durante el tratamiento de la muestra para evitar la conversión o la pérdida de especies volátiles. Para el análisis de especiación en el crudo, la complejidad de la matriz de la muestra puede hacer que la identificación de los componentes individuales sea muy difícil [19].

La cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), cromatografía de permeación en gel (GPC) y cromatografía en columna se han utilizado previamente para el fraccionamiento de crudo [54]. El uso de la SEC se recomienda para la separación de compuestos polares, no polares y con una dispersidad de alto peso molecular en las muestras de crudo. El método de exclusión por tamaños utiliza fases móviles que constan de disolventes orgánicos (o tampones) con geles porosos para la separación de macromoleculares, la separación se produce de acuerdo al tamaño de la molécula (volumen hidrodinámico) e independientemente de la composición química [55]. La retención se determina por el tamaño molecular relativo al tamaño de poro, mientras que la elución se determina por la exclusión total o permeación [55]. El crudo se disuelve con frecuencia o se diluye con xileno o tetrahidrofurano, y el mismo disolvente se usa como la fase móvil. La elección del gel de empaquetamiento es determinada por su intervalo de exclusión y tamaño de poro, que deben ser ambas mayores a los analitos [19]. Este método de separación se ha utilizado para obtener distribuciones de peso molecular en el crudo [16, 54, 55] que puede ser correlacionada con los compuestos presentes en cada fracción.

También una nueva alternativa es la micro cromatografía de exclusión de tamaño (μ SEC) acoplado a ICP MS HR. Como muestra Pohl y col. en su trabajo, utilizaron esta metodología para medir la distribución de algunos metales en función de la fracción de masa molecular [17]. El método propuesto proporciona una aproximación elegante para el control del peso molecular de la distribución de los complejos elementales. La ventaja principal de este trabajo fue la reducción de la carga de disolvente en el plasma, que es un reto para el análisis de muestras orgánicas utilizando ICP MS.

Dadas las ventajas de simplicidad, economía, facilidad de operación y la necesidad de sólo pequeñas cantidades de disolvente, la cromatografía de capa fina (TLC) se usa ampliamente en varios campos para separar o purificar mezclas de compuestos químicos y biológicos. Debido a que una placa nueva se utiliza en cada separación, el "efecto memoria", problema que está presente en muchas otras técnicas cromatográficas no se produce en la separación por TLC, lo que hace que se utilice a menudo para el análisis directo de muestras crudas con procedimientos mínimos de purificación. Debido a que se realiza en condiciones ambientales, esta técnica es uno de los métodos de separación más adecuados para análisis de alto rendimiento. Por ejemplo, muchas muestras se pueden observar en una placa de TLC mientras se separan simultáneamente o muchas placas pueden ser analizadas en un tanque que contiene la misma fase móvil.

Las fases estacionarias para TLC son típicamente una capa fina orgánica o inorgánica, tal como el gel de sílice, gel de sílice-alquilo (C8 o C18), celulosa, alúmina, o polímero monolítico recubierto en una placa de metal, plástico o láminas de vidrio, y las fases móviles para el análisis de TLC son normalmente soluciones orgánicas que abarcan una amplia gama de polaridad o relaciones hidrofóbicas [56-60]. La separación de los compuestos sobre una placa de TLC se cuantifica en términos del valor de R_f (distancia de migración de analito / distancia de migración de la fase móvil) [16].

A diferencia de la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), la TLC es una técnica cromatográfica simple y rápida, pero su eficiencia de separación es generalmente baja. Normalmente, en la cromatografía de capa fina la capa de fase estacionaria tiene entre 200- 250 μm de espesor y un tamaño de partícula entre los 25 μm . Ahora, la cromatografía de capa fina de alto rendimiento (HPTLC) utiliza como fase estacionaria partículas de gel que tienen diámetros pequeños (4-6 μm) repartidas en una capa de 100 μm de espesor, lo que aumenta el número de interacciones con las moléculas de analito. La cromatografía de capa ultra delgada (UTLC) utiliza una fase estacionaria más delgada, de 10 μm o menos, para reducir la difusión lateral de los analitos [58].

Después de la separación TLC, los compuestos aislados en la placa se visualizan y, en algunos casos, son caracterizados. Los puntos de muestra se detectan generalmente mediante pulverización o inmersión de la placa de TLC de manera que los analitos estén en contacto con reactivos químicos o biológicos, que entonces reaccionan o interaccionan con los grupos funcionales de las moléculas de analito. Aunque los métodos ópticos y espectroscópicos se pueden utilizar para detectar sensiblemente las manchas de la muestra en términos de su color visible, la absorción UV y el espectro de excitación de fluorescencia, estos métodos no son integrales y los tipos de detecciones están limitados por las propiedades químicas y ópticas de los analitos. Incluso si los valores de R_F y las características espectroscópicas de la muestra y el estándar son compatibles, la capacidad para determinar la estructura molecular del analito por estas técnicas de detección siguen siendo bajos. Por esta razón, sigue siendo un reto acoplar o enlazar la separación de TLC con las técnicas de detección más eficientes para una mejor caracterización.

2.2.1.3.1.4. Ablación Láser (LA).

La ablación láser es el resultado de la interacción entre un haz de un láser pulsado de alta densidad de potencia ($> 10^8 \text{ W/cm}^2$) con la materia sólida,

líquida o gaseosa. Esta interacción se forma de manera caótica, por lo que no hay un mecanismo único que explique este fenómeno [61, 62]. Cuando el haz del láser es focalizado sobre la superficie de la muestra, esta absorbe toda la radiación en una área muy pequeña y dado que esta no tiene la capacidad de disipar dicha radiación a la misma velocidad con la que la radiación interactúa, se sobrecalienta y comienza a vaporizarse. Si la cantidad de radiación que llega es lo suficientemente elevada esta puede llegar a explotar como respuesta a la interacción, dicha explosión es mejor conocida como ablación por el láser. Durante los primeros picosegundos de la ablación el material continúa muy caliente con temperaturas por encima de los 10.000 K, esto genera la vaporización, atomización y hasta la ionización del material removido por la muestra, generando con este un micro plasma sobre la superficie. En el acoplamiento de ablación láser con ICP MS, el material removido es transportado hasta el plasma donde se termina de ionizar para luego pasar al sistema de separación y detección. Esto tiene como ventaja que la muestra puede ser líquida o sólida y de igual manera puede realizarse un muestreo sobre la misma, con muy poca pérdida, ya que la ablación se considera una metodología de introducción de muestra no destructiva.

Dadas las ventajas que presentan los análisis directos con LA ICP MS, se ha estudiado la posibilidad de realizar análisis directo de crudo por esta técnica [16, 20, 63-65]. En estos estudios se pueden encontrar diferentes estrategias de calibración, usando adición de estándar y estándar interno [16, 65] o ya sea usando diluciones isotópicas [20, 63, 64].

En algunos casos la muestra se ha transportado hasta el plasma con un mínimo de tratamiento, solo agregándole el estándar interno. Ricard y col. [65] trabajaron con un láser IR de femtosegundos a frecuencias superiores a 1KHz, no pudieron evitar el fraccionamiento de la muestra debido a los procesos ablativos y no pudieron disminuir el efecto de la matriz, aunque usaron estándar interno. Sin embargo, se encontraron límites de detección bastante bajos como de 5 ng g⁻¹ para V, 8 ng g⁻¹ para Ni, 1 ng g⁻¹ para Co, 7 ng g⁻¹ para As, y una buena correlación entre los valores determinados por la

técnica y los valores reales de las muestras analizadas, entre las que se encontraban el estándar NIST 1634c y dos muestras de crudo Venezolano.

También se ha planteado la cuantificación de diferentes elementos metálicos en crudo usando LA ICP MS HR, con una estrategia bastante novedosa, donde disolvían el crudo primero en un solvente orgánico, y luego dejaban reposar pequeños cuadros de placas de gel de sílice de cromatografía de capa fina en esta solución para que esta se adsorbiera en las placas de gel de sílice. Se probaron diferentes tiempos de adsorción, como variable de optimización. El mismo tratamiento se le realizó a los estándares de calibración usando estándares orgánicos disueltos de la misma manera. Se encontraron muy buenos límites de detección, al igual que una buena correlación entre los valores de concentración obtenidos por esta metodología y los valores de concentración de los estándares de validación, como se ve en la tabla 3; una reproducibilidad entre el 1 – 5 % según el elemento analizado y una linealidad entre 0,998. También vale destacar lo rápido que pueden hacerse las determinaciones, así como el que se pueden tratar un gran número de muestras en muy poco tiempo.

Otra metodología que se ha desarrollado es la estrategia de cuantificación usando diluciones isotópicas [20, 63, 64], como por ejemplo, Boulyga y col. desarrollaron un método para la determinación directa de Cl, S, Hg, Pb, Cd, U, Br, Cr, Cu, Fe y Zn en muestras de polvo de carbón mediante la aplicación de dilución isotópica en el plasma acoplado inductivamente a espectrometría de masas (ID ICP MS) con ablación láser para introducción en el plasma de la muestra [63]. Usando un ICP MS sector de campo magnético con una resolución de masa de 4.000 y un sistema de alta frecuencia de ablación láser proporcionó una sensibilidad, límites de detección, y precisión significativamente mejor en comparación con un sistema de ablación láser convencional acoplado con un cuadrupolo ICP MS. La sensibilidad oscila desde aproximadamente 590 cps para ^{35}Cl a más de 6×10^5 cps para ^{238}U para 1 μg de elementos traza en 1 g de muestra de carbón. Los límites de detección fueron de 450 ng g^{-1} para Cl, 18 ng g^{-1} para el S, 9,5 pg g^{-1} para Hg y

0,3 pg g⁻¹ para U. Los análisis de los elementos minoritarios y traza en cuatro materiales de referencia certificados (BCR-180, el BCR-331, SRM 1632c, el SRM 1635) dieron con muy buena exactitud, y con una error del 5 % con respecto a valores certificados y la precisión obtenida era menor de 10% en relación la desviación estándar para la mayoría de los elementos.

Tabla 3. Resultados obtenidos por el análisis de crudo en placas de TLC por LA ICP MS HR.

Elemento	LA ICP MS	Valor certificado	Diferencia al valor certificado
NIST 1084 a			
Ag	80,2 ± 2,0	101,4 ± 1,5	- 21
Ba	< 72	-- b	
Cd	< 0,5	-- b	
Co	< 0,6	-- b	
Cr	105,4 ± 3,8	94,8 ± 0,8	+ 7,1
Cu	101,98 ± 14,0	100,0 ± 1,9	+ 1,8
Hg	< 5	-- b	
Mn	7,0 ± 1,0	-- b	
Mo	98,5 ± 6,2	100,3 ± 1,4	- 1,8
Ni	96,9 ± 5,3	99,7 ± 1,6	- 2,8
Pb	98,3 ± 8,8	101,1 ± 1,3	- 2,8
Sn	108,3 ± 8,2	97,2 ± 2,6	+ 11
V	103,8 ± 8,2	95,9 ± 9,4	+ 8,2
Zn	13,1 ± 0,1	--b	

^b valores no certificados.

Como ya se mencionó el uso en conjunto de TLC con otras técnicas para una detección y caracterización más eficiente, es uno de los retos que se tiene hoy en día. Actualmente no existen gran cantidad de trabajos donde se estudie en conjunto la separación por TLC y la detección por LA ICP MS. Sin embargo, se puede hacer referencia al uso de TLC acoplado a ICP MS usando un dispositivo de extracción, que permite una recuperación casi completa de los compuestos separados por TLC en un corto tiempo, volúmenes pequeños y sin contaminación [66]. Usando este nuevo sistema se separaron y analizaron diferentes agentes de contraste de rayos X yodados. De esta manera, el análisis de especiación de yodo se llevó a cabo con las

desviaciones entre los valores esperados y las concentraciones medidas entre 3,2 a 16,6% en muestras de orina dopadas con estos compuestos.

También se ha implementado el uso de TLC con polietilenimina (PEI) celulosa y LA ICP MS como un método de diagnóstico rápido para la especiación de arsénico [67]. Se ha demostrado que el procedimiento propuesto es capaz de la separación de picogramos de arsenito (As (III)), arseniato (As (V)), ácido monometilarsónico (MMA) y ácido dimetilarsínico (DMA), mientras arsenobetaína (ASB) y arsenocolina (ASC) prácticamente se mantuvieron en el punto de aplicación de la muestra de la placa de TLC, lo que permite su separación del resto de los compuestos, pero no permite separar el uno del otro. El procedimiento de separación por TLC sólo requiere aproximadamente 20 min analizando hasta 8 muestras simultáneamente, mientras que el protocolo de LA ICP MS sólo necesita un par de minutos por cromatograma de muestra. Estos resultados muestran la versatilidad que se puede encontrar al usar en conjunto una técnica de separación cromatográfica como TLC y un sistema de análisis y detección como LA ICP MS, que hasta el momento no ha sido aprovechada.

2.2.1.4. Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).

La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) surge de la idea de poder analizar espectroscópicamente una pequeña pluma de plasma que se forma durante el proceso de ablación láser, que se mencionó en el apartado anterior.

En LIBS un haz de láser pulsado es focalizado por debajo de la superficie de la muestra y como respuesta a la interacción radiación-materia se forma un micro plasma, en este los electrones e iones se recombinan y enfrían mientras la temperatura del plasma disminuye. En este punto, las emisiones atómicas e iónicas características del plasma pueden ser medidas. La composición del plasma generado por el láser viene dada en función del material extraído o vaporizado (sólido, líquido o gaseoso) y esto hace que la técnica de LIBS tenga el potencial para acceder a una información

analíticamente muy útil, sobre virtualmente cualquier material y bajo cualquier condición en la que se pueda formar un plasma por un láser [68].

Como técnica de análisis químico se le pueden atribuir varias ventajas [61]: 1) los análisis de materiales en diferentes estados: sólido, líquido en reposo o un flujo continuo de este, gaseoso o en forma de aerosol, 2) es necesario realizar poco o ningún tratamiento previo a la muestra, 3) existe la posibilidad de hacer un análisis multi-elemental simultáneo, 4) se pueden analizar pequeñas cantidades de muestra y es prácticamente no destructiva, ya que el área de focalización del haz de láser es muy pequeña (alrededor de los μm^2), 5) se pueden hacer análisis estratigráficos de superficies y 6) la información de los análisis se obtiene de forma rápida, lo que es un gran atractivo para trabajos de campo. Sin embargo, LIBS presenta también ciertas desventajas [61] como por ejemplo, el que no existen estándares certificados para los diferentes tipos de muestras que se pueden analizar y una de las interferencias más importantes es el efecto matriz y la baja precisión, dependiendo de la homogeneidad de la muestra.

No es mucha la variedad de trabajos donde se utilice directamente el análisis vía LIBS para la determinación de metales pesados en crudos. Sin embargo, se ha reportado el uso de un sistema LIBS muy sencillo para analizar crudo directamente sin ningún tratamiento [69]. Para la generación del plasma usaron un láser Q-switched Nd: YAG (Spectra physics Model GCR 100), a 1064 nm y para la detección de la señal de emisión fue usado un espectrómetro LIBS2000+ (OceanOptics). En este trabajo estudiaron el efecto del tiempo de retraso en el sistema de detección y así poder hacer la acumulación de la mayor información posible; de esta manera se encontró que aproximadamente 4,5 μs era el tiempo necesario para acumular información del plasma. También estudiaron el efecto de la energía del pulso láser para ver como afectaba esta la intensidad de la señal, y se encontró una relación lineal entre el incremento de energía y el de la señal. Otro de los puntos importantes de este trabajo fue la cuantificación de Ca, Fe, Mg, Cu, Zn, Na, Ni, K y Mo con LIBS y la comparación de estos resultados con una

cuantificación hecha por ICP OES; junto con la cuantificación, también reportaron límites de detección de los elementos analizados en esta matriz, como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Lista de elementos cuantificados en residual de crudo árabe.

Elemento	Longitud de onda (nm)	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentración LIBS ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentración ICP ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Ca	422,6	14	74,9	67,5
Fe	567,9	9	177	170
Mg	518,3	6	20	14
Cu	521,8	3,5	5	2,1
Zn	492,4	5	6	4,28
Na	589,5	10	21	16
Ni	480,6	11	51,6	46,5
Mo	553,5	2	3,18	2,5

También se ha estudiado la capacidad de LIBS como herramienta de control de calidad en una planta termoeléctrica, haciendo caracterización y cuantificación del carbón usado para la combustión [70]. El montaje experimental estaba compuesto por un láser Nd:YAG (Quantel, modelo Brilliant B), un espectrómetro (Oriel) con una cámara ICCD (Andor) y un porta muestra para los carbones. Se trabajó con el primer y tercer armónico del láser (1064 y 355 nm) para ver que longitud de onda podía remover mayor material y por ende generar mayor señal. También realizaron el proceso de ablación en modo “estático” y “dinámico” obteniendo que en el modo estático la ablación se realizara sobre un punto, mientras que el modo “dinámico” la ablación se realizaba sobre una línea ya que la muestra iba cambiando de posición en el eje XY con el tiempo. Los resultados obtenidos con LIBS se compararon con el análisis químico realizado sobre los carbones usando espectroscopia de absorción atómica. La tabla 5 muestra que para el uso de 1064 nm la reproducibilidad de los datos es similar, y esto se ve reflejado en los valores de desviación estándar que para este caso son menores que para 355 nm. La figura 7 muestra un gráfico de barras en el que se observan los valores medidos con LIBS a 1064 y 355 nm y los valores medidos con absorción atómica como valores de referencia. En general, los

valores obtenidos por LIBS son muy parecidos a los obtenidos por absorción atómica, no obstante, la exactitud que se tiene con el uso de UV en pulso láser es mucho mayor como se puede ver en la figura ya que el valor de concentración obtenido es muy similar al de referencia, en contraste con el uso de 1064nm.

Tabla 5. Concentraciones obtenidas usando 1064 y 355 nm para generar la ablación.

Elemento	x (SD) 1064 nm	x (SD) 355 nm
Fe	2,04 (0,02)	1,87 (0,16)
Mg	0,34 (< 0,01)	0,40 (0,02)
Si	9,66 (0,14)	10,76 (0,93)
Al	5,92 (0,12)	6,77 (0,82)
Ca	1,06 (0,01)	1,28 (0,05)

x = promedio concentración de 5 análisis en %.
SD = desviación estándar de 5 análisis.

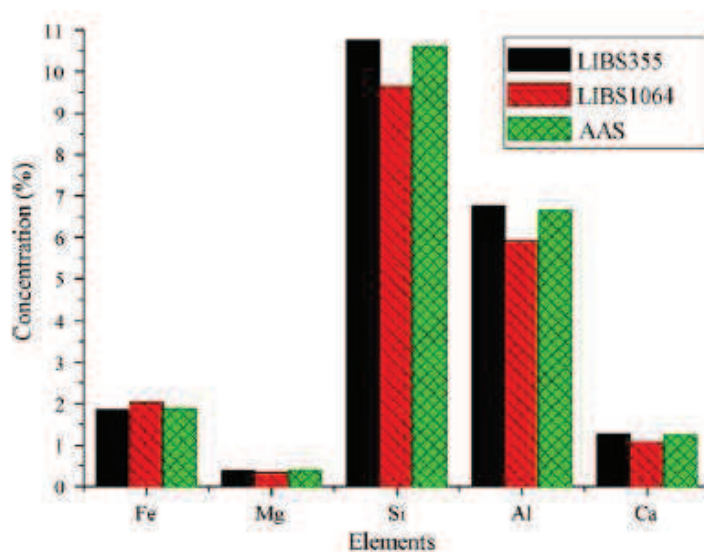


Figura 7. Grafico de barras para la concentración de Fe, Mg, Si, Al y Ca en carbón obtenidas con LIBS con 355 nm y 1064 nm, y también con espectroscopia de absorción atómica.

Li y col. [71] intentaron mejorar la precisión en el análisis elemental de carbón usando espectroscopia de plasma inducido por láser, debido a la importancia que este tipo de análisis multielemental puede tener en la

industria. Este trabajo muestra una fuerte dependencia de la precisión con las condiciones experimentales; tales como parámetros de preparación de muestra, distancia entre la muestra y la lente colectora de la emisión de la muestra, modo en que se realiza el análisis sobre la muestra y el ambiente atmosférico. En este trabajo encontraron una DER para las líneas de emisión atómica menores al 10% usando los parámetros de optimización estudiados y en las curvas de calibración de los elementos metálicos estudiados se observó una correlación alta como por ejemplo de 0,995 para el Mg II 279,9 nm y de 0,981 para Ca II 393,4 nm.

También en 2009 Gondal y col., estudiaron la determinación de 13 elementos traza en asfaltenos incluyendo Co, Fe, V, Ni, Pb, P, Mo, Ca, Si, Ti, Mn, Cd, Cu [72]. Para este propósito, se utilizó un láser de Nd: YAG a 1064 nm para determinar la concentración de estos elementos traza presentes en cuatro muestras de asfaltenos derivados de crudos de Arabia Saudita. La concentración determinada con la configuración LIBS de diferentes metales traza presentes en las mismas muestras también se midió utilizando una técnica estándar, tal como ICP, y los resultados obtenidos con LIBS no variaron mucho de resultados obtenidos por ICP OES.

2.2.2. Preparación de la muestra para el análisis por ICP OES / MS.

Dentro de un análisis elemental la preparación de la muestra es considerada el paso crítico y dependiendo de cómo se realice está tendremos diferentes ventajas o desventajas que afectaran el resultado final. En el caso de realizar una digestión, es importante tomar en cuenta el agente oxidante en la fase líquida (HNO_3 , H_2O_2) o en la fase gaseosa (aire, O_2) ya que el uso de una fase líquida o de una fase gaseosa durante la digestión hace que se clasifique en una digestión húmeda y una digestión por combustión, respectivamente. También podemos preparar la muestra mediante la dilución de esta en solventes orgánicos, método que ha sido muy estudiado en los últimos años.

2.2.2.1. Digestión húmeda.

La digestión de crudo se puede mejorar realizando está dentro de un envase cerrado y así incrementar la eficiencia del proceso de digestión y el tiempo en el que se realiza la misma. Esta metodología de digestión de matrices orgánicas provee un rendimiento sobre los efectos de sinergia que se ven en la presión y temperatura que incrementan los puntos de ebullición de los ácidos. Otro factor, es que los sistemas cerrados se encuentran esencialmente aislados del ambiente del laboratorio, lo que minimiza los riesgos de contaminación y mejora la detección de elementos a niveles trazas. Otra ventaja de los sistemas cerrados es que se disminuyen las pérdidas de especies volátiles que pueden llevarse a cabo durante una digestión en un recipiente abierto.

Aunque ya se mencionaron las ventajas del uso de métodos de digestión en sistemas cerrados, aun se siguen usando métodos más tradicionales de digestión en sistemas abiertos [73-75], esto tiene como desventaja que la temperatura máxima de digestión dependerá del punto de ebullición del ácido utilizado, en algunas ocasiones se pueden utilizar mezclas de HNO_3 y H_2SO_4 para aumentar la temperatura de digestión. Sin embargo, la presencia de altas concentraciones de sulfato en la solución final puede generar interferencias en la determinación de algunos elementos metálicos [76, 77].

Uno de los primeros sistemas desarrollados para la digestión húmeda en sistemas cerrados fue el dispositivo de tubos Carius que utiliza ácido nítrico concentrado a temperaturas entre los 250-300°C para así realizar la digestión del material orgánico [78]. En el sistema, la muestra y el ácido son mezclados en una ampolla de vidrio, la cual se sella y luego se calienta en un horno alrededor de unas 10 horas, en donde la presión interna puede llegar a los 100 bar lo que incrementa la eficiencia de la digestión.

Recientemente se ha estudiado el uso de un sistema digestión asistida por microondas en varias etapas [24, 79] en donde la muestra se coloca junto con HNO_3 concentrado en un envase cerrado dentro de un horno de microonda y

allí se realiza la digestión en tres etapas partiendo de 100 W de potencia y 100 psi de presión hasta los 200 W y 300 psi. El proceso dura alrededor de una hora y una vez finalizado y enfriada la solución se agrega H_2O_2 al 30% (v/v) y se diluye con agua destilada para su posterior análisis por una técnica espectroscópica. En esta metodología se utilizan recipientes de politetrafluoroetileno (PTFE) cerrados que son mucho más seguros que las ampollas de vidrio y disminuyen el riesgo de absorción dentro del recipiente lo que puede significar la pérdida de analito durante la digestión.

2.2.2.2. Digestión por combustión.

La combustión en recipientes abierto ha sido utilizada extensamente en la descomposición de muestras que tienen un alto contenido de carbono, y la generación de cenizas usando una mufla es el método de combustión más utilizado dentro de este tipo de preparación de muestra. Para la digestión de crudo, el sistema consiste en un crisol de platino o cuarzo que puede contener entre 1 y 20 g de muestra, la cual es calentada a una temperatura alrededor de 500°C. Luego del calentamiento, el residuo inorgánico que se obtiene se re-disuelve usando ácidos concentrados [7, 80]. Este procedimiento es el que recomienda la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM international) en la norma ASTM D 5863 con la subsecuente determinación por espectrometría atómica de ciertos metales en la muestra [42]. Actualmente este método se sigue utilizando, pero el proceso de digestión en la mufla requiere de algunas horas, lo que limita este tipo de análisis a un análisis de rutina, también hay que sumar el riesgo de contaminación y pérdida de elementos volátiles que ha sido reportado para la determinación de ciertos metales y especialmente para los no metales [32, 81].

2.2.2.3. Dilución de la muestra en solventes orgánicos.

La disolución del crudo en solventes orgánicos para facilitar su introducción en los sistemas de análisis ha sido otra metodología a la que se le ha concedido gran atención en los últimos años. Existe una considerable

cantidad de trabajos donde el ICP MS es utilizado en combinación con algunos sistemas especiales incluyendo micronebulizadores que pueden o no estar asociados a sistemas de desolvatación [17, 44-46, 48, 82, 83]. Sin embargo, la introducción de muestras disueltas en solventes orgánicos dentro de, por ejemplo, un ICP MS es una difícil tarea por las siguientes razones: (1) interferencias poliatómicas por la formación de iones de carbono, (2) deposición de carbono en las interfaces y en los lentes iónicos, (3) disminución de la sensibilidad y en la transmisión de iones, (4) posible efecto matriz como consecuencia de introducir solvente orgánicos, y (5) posible perturbación en la excitación del plasma. Los aspectos claves para la disminución de estos efectos es la disminución en el uso de solventes orgánicos que se introducen al plasma y optimizar la relación de O₂/Ar con que se alimenta el plasma [16, 17, 44, 45, 84, 85].

Un aspecto importante con respecto a esta estrategia de trabajo es la preparación de estándares analíticos para la cuantificación de los analitos. Para ello, son usados estándares en base de aceite que contienen los analitos disueltos en este, los cuales se pueden encontrar fácilmente. Otro aspecto importante, es la introducción de O₂ (aproximadamente 0,1 L min⁻¹) como gas auxiliar en combinación con el Ar durante las medidas con el ICP MS, esto promueve la combustión de la muestra en el plasma minimizando la deposición de carbono en los lentes e interfase. Otra estrategia para disminuir la deposición de carbono durante análisis de rutina un poco más agresiva para el equipo, es la introducción de un flujo de O₂ elevado durante las mediciones y una alta potencia en la radio frecuencia (RF) (alrededor de 1500 W), así también se puede lograr minimizar el efecto matriz [17].

2.2.2.4. Emulsificación.

La introducción directa del crudo en técnicas convencionales de espectroscopia atómica (p.e. AAS, ICP OES e ICP MS) no es una tarea sencilla debido a problemas con la alta viscosidad de las muestras. Sin embargo, la generación de emulsiones o micro emulsiones representa una simple y

rápida estrategia de pre-tratamiento de la muestra. Una emulsión se obtiene cuando dos líquidos inmiscibles son mezclados y agitados hasta formar una emulsión agua – aceite (W/O) o aceite – agua (O/W), la estabilidad de estas emulsiones es promovida por los surfactantes que comúnmente son usados, reduciendo la tensión superficial del medio y/o la tensión interfacial. Entonces una micro-emulsión es un tipo de emulsión donde las gotas formadas son mucho más pequeñas que en una emulsión común (entre 5 y 100nm) y cuando la luz pasa a través de ella la dispersión de luz es muy poca y en apariencia parece una solución transparente. De esta manera una solución blancuzca (emulsión) o una solución transparente (micro-emulsión) pueden ser preparadas al mezclar agua, aceite y uno o una mezcla de surfactantes bajo ciertos controles experimentales. La ventaja significativa de las micro-emulsiones es su gran estabilidad en el tiempo, pero para esto es necesario grandes cantidades de surfactante, en algunos casos hasta 5 veces más que en las emulsiones, lo que hace muy susceptible a los cambios de temperatura [86].

Estas emulsiones y micro-emulsiones han sido usadas en la preparación de muestras de crudo, obteniendo una dispersión homogénea, una estabilidad de las micro-gotas en la fase acuosa, una reducción de la viscosidad y una disminución de la carga de material orgánico en el sistema. Normalmente los procesos de emulsificación envuelven la disolución del surfactante en una solución acuosa y luego esta es mezclada con la fase orgánica. La emulsión es preparada usando un mezclador, con agitación vigorosa manual o usando un baño de ultrasonido por unos 10 min [29, 87]. Un aspecto importante es que la emulsión debe mantenerse estable hasta su análisis y durante el proceso de análisis. Una ventaja que tiene la realización de emulsiones para el análisis de crudo es que pueden ser usados estándares acuosos que pueden ser emulsificados de igual manera y así tanto los estándares como la muestras se encuentran en igualdad de condición [86, 87].

2.3. Xerogel.

Algunos de los problemas que se encuentran al realizar la cuantificación en crudo de especies metálicas a bajos niveles de concentración usando LIBS y LA ICP MS son: la posibilidad de encontrar patrones que simulen la matriz de carbono para realizar curvas de calibración, la pérdida de material producto de las explosiones generadas por la ablación sobre el crudo y la alta viscosidad que dificulta la movilidad de este tipo de muestras. Una manera de solucionar estos problemas sería el hecho de que el crudo se encuentre en una matriz sólida y el uso de la tecnología de generación de xerogel como metodología para el encapsulado del crudo presenta ciertas ventajas.

El proceso sol-gel permite la formación de materiales cerámicos o vidriosos, a temperaturas mucho menores que las ofrecidas por las técnicas de fusión convencionales y los materiales derivados del sol-gel pueden proveer excelentes matrices para una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, es necesario el control de los parámetros físicos y químicos en el proceso de producción ya que dependiendo de estos, las características como, fuerza mecánica, transparencia, tamaño y distribución de los poros en la red, pueden variar significativamente. Pudiéndose así obtener, un “alcogel”, una fase sólida y una líquida; un “xerogel”, al extraer la fase líquida, incluso a temperatura ambiente, por evaporación; un “aerogel”, al extraer la fase líquida bajo condiciones supercríticas o un vidrio. Los xerogeles (Xero: Seco) son materiales porosos, usualmente transparentes y relativamente fuertes, que al calentarse a temperaturas de vitrificación (1200 °C) pueden modificarse a vidrios regulares, idénticos a los vidrios clásicos obtenidos por los métodos de ebullición.

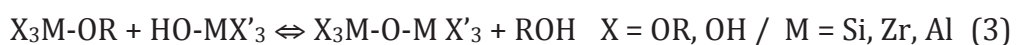
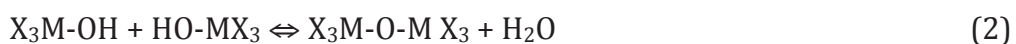
Los materiales usados en la preparación del xerogeles son generalmente sales inorgánicas de metal o compuestos orgánicos de metal, tales como: los alcoxisilanos, tetrametoxisilano (TMOS) y Tetraetoxisilano (TEOS). La tecnología sol-gel, basado en diversos alcóxidos, permite la producción de vidrios de sílice clásicos, así como materiales de múltiples componentes y la fusión de silicatos con titanatos, boratos y una variedad de

otros óxidos (Zn, La, Al, Li, etc.). Los métodos de geles alcóxidos también pueden ser usados para la producción de materiales semejantes al vidrio de óxidos no silicatados como por ejemplo, ZrO_2 . No obstante en estos casos se obtienen estructuras semejantes a polvos [88-90].

Los materiales derivados del sol-gel pueden proveer excelentes matrices para una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos por lo que, esta tecnología ha sido desarrollada muy rápidamente en los últimos años e incluso se ha investigado la posibilidad de cambiar las propiedades de los materiales obtenidos incorporando componentes orgánicos a la matriz de silica, con la idea de conseguir nuevas aplicaciones. Estos nuevos materiales reciben el nombre de Silicatos orgánicamente modificados y sus características dependerán del control de parámetros químicos y físicos durante el proceso de formación.

2.3.1. Proceso de formación de sol-gel.

La química del silicio en la que se basa el proceso de sol-gel contiene una serie de pasos: primero, el precursor de silicio (p.e. tetraetilortosilicato TEOS o el tetrametilortosilicato TMOS) es mezclado con agua y un catalizador y es agitado por unas horas. Este proceso lleva a la hidrólisis de los enlaces Si-O-R. La reacción de hidrólisis puede ser catalizada por ácidos (HCl, HF, etc.) o bases (NH_4OH , NaOH, etc.). En el proceso real no todos los grupos -OR son accesibles para ser hidrolizados hasta la forma -OH. De hecho, mientras más largo sea el proceso de hidrólisis, mayor cantidad de grupos Si-OR sufrirán la hidrólisis hasta Si-OH. Así la extensión tridimensional de la red de silicio es un resultado directo del tiempo de hidrólisis [88], como se ve en la ecuación 1.



En el caso del proceso catalizado con ácido, luego de la hidrólisis, el pH del hidrolizado homogéneo es llevado gradualmente hasta un valor de 6 aproximadamente, usando por ejemplo, una solución de hidróxido de amonio. Esto puede resultar en una rápida gelación (aproximadamente 1 min) y la formación de lo que se llama un gel húmedo. Posterior a la obtención del gel, este se puede dejar en un período de envejecimiento por unos días en agua o una solución de hidróxido de amonio (ecuación 2 y 3). Este proceso reduce el estrés mecánico durante el secado y previene en algunos casos el riesgo de que la muestra pueda quebrarse. Sin embargo, sin importar el tipo de catálisis realizada, si los niveles de pH son relativamente bajos, el proceso de gelación puede ser más lento (días). Generalmente esto conduce a una mejora en la estabilidad mecánica del sol-gel.

El proceso de sol-gel es considerado de carácter dinámico; así es imposible separar las reacciones químicas responsables de la formación del producto final de forma individual. La hidrólisis, la gelación y el proceso de envejecimiento y secado ocurren simultáneamente. Durante el proceso de envejecimiento (después de la gelación y antes del secado) los derivados de sol-gel expulsan la fase líquida (agua, alcohol) de la muestra. Este proceso se conoce como sinéresis y ejemplifica los equilibrios complicados envueltos en la formación de los geles vía procesos de sol-gel [88, 91, 92]. De esta manera, el proceso completo de formación de sol-gel es esquemáticamente representado en la figura 8.

Las propiedades físicas del gel obtenido (esto es, área de superficie específica, tamaño medio de poros y su distribución) dependen fuertemente de los parámetros utilizados en el proceso de sol-gel. La razón molar agua:silano, la naturaleza y la concentración del catalizador y el tipo de precursor alcóxido son parámetros específicos que afectan fuertemente las velocidades relativas de las reacciones de hidrólisis y condensación, las cuales a su vez, dictan las propiedades del material final [88].

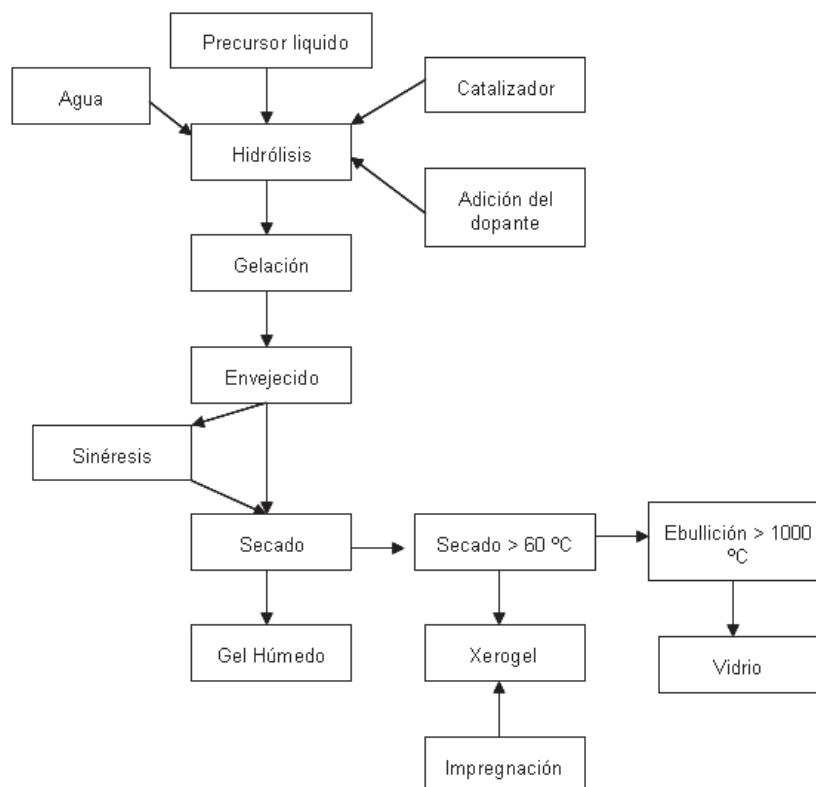


Figura 8. Representación esquemática del proceso de producción del sol-gel.

La química que se aplica para los alcóxidos de silicio, se aplica de igual manera para las otras familias de alcóxidos, ya sean alcóxidos de zirconio, titanio, etc [89, 91, 92]. De esta manera, al igual que se pueden atrapar diferentes sustancias dentro de xerogeles de silicio, también se puede pensar en atrapar estas mismas sustancias en xerogeles de zirconio, aprovechando las ventajas de preparación de estos materiales porosos, para ciertas aplicaciones en donde las propiedades de los xerogeles de zirconio son más favorables, dado que mientras los xerogeles de silicio tienen propiedades vítreas, los xerogeles de zirconio tienden a semejarse más a polvos con una alta porosidad [89, 93], y esto puede ayudar al momento de homogenizar la muestra para su análisis.

2.3.2. Uso de xerogeles en LA ICP MS y LIBS.

El uso de materiales cerámicos, como xerogeles, para el análisis de materiales inorgánicos y orgánicos, proteínas, entre otros, ha sido un tema que ha llamado la atención [93-99], esto debido a que en estos materiales se

puede aprovechar el hecho de poder disolver y atrapar la sustancias de interés que se desea analizar, y de igual forma se pueden encapsular los estándares de calibración [93-99] generando así una disolución del analito y los estándares en igualdad de condición. En este sentido, y considerando la importancia de los xerogeles en diferentes ámbitos, se han desarrollado diversos trabajos donde utilizan la ablación láser como metodología de análisis de materiales atrapados en xerogeles.

En uno de estos trabajos, se generaron xerogeles de silicio en lo que encapsularon Se y S para usarlos como estándares vítreos y determinar así la concentración de estos mismos usando LA ICP MS, estos elementos se determinaron en los estándares NIST SRM 610 y 612, encontrando un contenido de S de $(634 \pm 151) \mu\text{g g}^{-1}$ para el estándar 610 y $(133 \pm 17) \mu\text{g g}^{-1}$ para el estándar 612, siendo estos valores estadísticamente comparables con sus valores reportados, demostrando así el potencial de esta metodología para la generación de estándares de calibración [96].

También recientemente han introducido la idea de usar estos materiales cerámicos de xerogel para el encapsulado de tejidos biológicos para su análisis con LA ICP MS [29]. En este trabajo se tomaron tejidos de cerebros de ratones, y se dejaron dopar en una solución acuosa con concentración de metales controlada, luego los cerebros de ratas dopados se encapsularon en una matriz de xerogel producido con TEOS; y se prepararon estándares dopados adicionando soluciones entre 0 y $50 \mu\text{g g}^{-1}$ de diferentes elementos (Li, Co Cr, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn). También para evitar el problema de la variación del material removido y transportado hacia la antorcha del ICP MS, se utilizó la señal de ^{13}C . Así, se obtuvieron coeficientes de correlación de 0,97; y de esta forma se encontró una muy buena reproducibilidad y homogeneidad, así como un prolongado tiempo de vida durante su almacenamiento a temperatura ambiente [98].

Este tipo de metodologías también se han utilizado para la generación de estándares sólidos a partir de precursores de Si, Zr y Al en el análisis por

espectroscopia de plasma inducido por láser. Se han encontrado grandes ventajas al usar estos materiales como estándares de calibración, tales como una gran homogeneidad de los analitos en la matriz, bajos niveles en el fondo en la señal del espectro, así como la reproducibilidad en el proceso de ablación y vaporización. También se han observado bajos límites de detección en $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cr, Pb y Be y desviaciones estándar relativas bajas para las medidas de las señales de estos elementos (4 – 15 %) [95].

Viger y col. [99] usaron la metodología de sol-gel para la preparación de sólidos dopados con Pb para su análisis usando ablación láser en el UV con detección ionización láser. En este caso lograron generar materiales sólidos a partir de precursores de Si y Zr dopados con Pb y grafito, este último simula una matriz de carbono. La idea es ver la posibilidad de usar comprimidos de estos materiales sólidos como estándares para el análisis de carbón, haciendo una comparación entre los materiales sólidos y un estándar de carbón bituminoso NIST 1632c. Ellos encontraron valores de reproducibilidad de 5 – 8 % DER en la señal de Pb para el carbón bituminoso y 9 – 21 % para los sólidos de Si y Zr, aunque estos valores podían ser disminuidos en el caso de los sólidos de Zr si se usaba como estrategia de calibración el estándar interno [99].

2.4. Justificación.

De la revisión bibliográfica estudiada resulta interesante la idea de que la ablación láser es una alternativa para el análisis elemental en crudo y sus derivados, sin embargo, la dificultad en encontrar estándares apropiados para realizar las determinaciones y los problemas de pérdida de muestra y contaminación por las explosiones de la ablación son algunas de las desventajas que podemos encontrar. No obstante, la metodología de encapsulado de materiales en matrices de xerogeles para los análisis espectroscópicos además de tener la muestra en un estado sólido y homogéneo, presenta las ventajas de poder preparar los estándares de calibración de la misma manera que el material es encapsulado. Por lo que en

este trabajo se propone generar una metodología donde se pueda tener un encapsulado eficiente de la matriz de crudo en estructuras de xerogel para el análisis de los mismos por ablación láser acoplado a plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución (LA ICP MS HR) y por espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).

La ablación láser también puede emplearse para la especiación en crudo y sus derivados empleando cromatografía de capa fina (TLC). Tomando en cuenta la posibilidad que se tiene de poder hacer una separación por diferencias de polaridad usando la metodología de cromatografía de capa fina, este trabajo se propone realizar la identificación de especies de V, Ni y S presentes en crudo usando esta metodología, diferenciándolas debido a su polaridad y luego se pretende utilizar el sistema de LA ICP MS como un escáner que pueda ayudar a determinar la distribución de diferentes elementos durante el recorrido cromatográfico.

Capítulo 3. Objetivos.

3.1. Objetivos generales.

Estudiar el uso de xerogeles como metodología de encapsulado para el análisis elemental de crudo y la aplicación de la cromatografía de capa fina para el análisis de especies de V, Ni y S presentes en el crudo y sus fracciones SARA usando las técnicas de ablación láser acoplado a plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas de alta resolución (LA ICP MS HR) y espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).

3.2. Objetivos específicos.

1. Desarrollar una metodología para encapsular diferentes muestras de crudo y estándar inorgánicos en xerogeles de Zr.
2. Optimizar las condiciones del sistema de ICP MS HR y el acoplamiento entre este y el sistema de ablación láser (LA) y optimizar para el análisis por LIBS, las condiciones de ablación sobre la muestra y los tiempos de detección de la cámara.
3. Establecer una estrategia de calibración y estudiar las figuras de mérito analíticas.
4. Estudiar la viabilidad de la determinación elemental en diferentes muestras de crudo.
5. Realizar la separación SARA de diferentes muestras de crudo usando cromatografía de adsorción.
6. Estudiar la separación por polaridad que se obtiene por cromatografía de capa fina sobre muestras de crudo y sus fracciones SARA.
7. Optimizar las condiciones del sistema de ICP MS HR y el acoplamiento entre este y el sistema de ablación láser (LA) para realizar las medidas sobre las placas de TLC.
8. Estudiar el reparto de las diferentes especies de S, V y Ni durante el fraccionamiento del crudo.

Capítulo 4. Materiales y metodologías.

4.2. Instrumentos.

4.2.1. Sistema de espectrometría de masas de sector magnético con doble enfoque y fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP MS HR) con ablación láser como sistema de introducción de muestra (LA).

En el análisis de xerogeles de crudos y separación por TLC se utilizó un sistema que podemos describir por secciones: (1) ablación láser (LA) y (2) Espectrometría de masas de sector magnético y fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP MS HR).

4.2.1.1. Ablación Láser

La muestra es colocada en una cámara de ablación soportada sobre una estación de traslación de tres ejes. La cámara es acoplada al ICP a través de un tubo de 60 cm (5.0 mm d.i.). Como fuente de ablación se utilizó un láser Nd:YAG de 213 nm (New Wave Research, Fremont, CA). El sistema de resonador óptico estable del láser proporciona perfiles planos y baja sensibilidad de la densidad de energía a los cambios del diámetro del haz en el punto de enfoque (spot size), lo que permite la generación de cráteres planos. El aerosol resultante del material vaporizado por efecto de la ablación es transportado por una corriente de He y mezclado con Ar para ser introducido al ICP.

4.2.1.2. Espectrometría de masas de sector magnético con doble enfoque y fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP MS HR)

El sistema utilizado fue un ICP MS HR de alta resolución Element XR (Thermo Fisher Scientific), con analizador magnético de doble enfoque (campo eléctrico y magnético), viene equipado con un detector de copas

Faraday además del detector de multiplicador de electrones de dínodos. Los conos utilizados en la interfaz de muestreo y separación son fabricados en Ni. Los parámetros de trabajo usados en el LA ICP MS HR se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de trabajo del LA-ICP-SFMS.

Thermo Fischer Scientificque Element XR ICP MS	
Fuente de iones del ICP y transmisión de iones	
Fuente de poder / W	1500
Flujo de gas del plasma de Ar / L min ⁻¹	16,00
Flujo del gas auxiliar de Ar / L min ⁻¹	0,90
Flujo del gas de transporte de Ar / L min ⁻¹	0,70
Lentes de extracción / V	-2000
Lentes de enfoque / V	-1200
Lentes de deflexión en X/V	-1,50
Lentes de deflexión en Y/V	-3,00
Lentes del perfil / V	130
Potencial SEM/V	2800
Adquisición de información	
Isótopos medidos	³² S, ⁵¹ V, ⁶⁰ Ni, ¹¹⁵ In
Ventana de búsqueda e integración (%)	60
Tiempo de asignación /ms	1 (³² S, ⁶⁰ Ni), 34 (⁵¹ V)
Tiempo de muestreo /ms	10 (³² S), 50 (⁵¹ V, ⁶⁰ Ni)
Número de muestras por pico	20
Modo de detección	Triple
Tipo de escaneo	E-scan
Tipo de integración	Promedio
Resolución másica	4000 (media)
New Wave Research UP-213 LA	
Longitud de onda (nm)	213
Energía de pulso (mJ)	0,45 (50%)
Irradianza (J cm ⁻²)	1,43
Diámetro del cráter (µm)	200
Frecuencia de ablación (Hz)	20
Velocidad de barrido (µm s ⁻¹)	80
Flujo del gas de transporte de He (L min ⁻¹)	0,5

4.2.2. Espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS).

En las figuras 9 y 10 se presenta un esquema y una fotografía del sistema LIBS ensamblado en el laboratorio y utilizado en el análisis de comprimidos de crudos encapsulados en xerogel. La ablación se realizó con un Láser Nd-YAG Surelite II Continuum de 720 mJ con longitud de onda fundamental de 1064 nm, con cristales duplicadores y triplicadores de frecuencia para generar radiación de longitud de onda 532 y 355 nm, con pulsos de 8 ns y frecuencia de 10 Hz. El haz de luz proveniente del láser fue alineado sobre la muestra sólida con el uso de espejos dicróicos específicos para la longitud de onda de trabajo y fue focalizado sobre la muestra utilizando una lente de cuarzo planoconvexa de distancia focal 50 mm. La radiación emitida por el plasma generado durante la ablación del material fue recolectada con una lente colimadora de cuarzo y trasladada con la ayuda de una fibra óptica (Cable UV SMA-50mic, 2m) hasta un policromador dotado con una red de Echelle, (Andor, Mechelle 5000,200 – 975 nm, resolución de 0,1 nm), y una cámara ICCD (Andor, iStar). La muestra fue ubicada en un sistema de bases motorizadas (PI Micos, ES-100) que permiten movimiento en tres dimensiones, con un rango de 26 mm y velocidades de hasta 20 mm s⁻¹, controladas por una PC. El muestreo sobre los comprimidos de xerogel se realizó de modo dinámico, moviendo el blanco de manera que cada pulso de ablación se hiciera sobre una superficie limpia, a una velocidad constante de 0,6 mm s⁻¹. Los espectros fueron procesados con el programa AndorSolis 4.6.5.0 que provee Andor. También se contó con material óptico y micro-mecánico diverso, que permitió hacer el ensamblaje del acoplamiento.

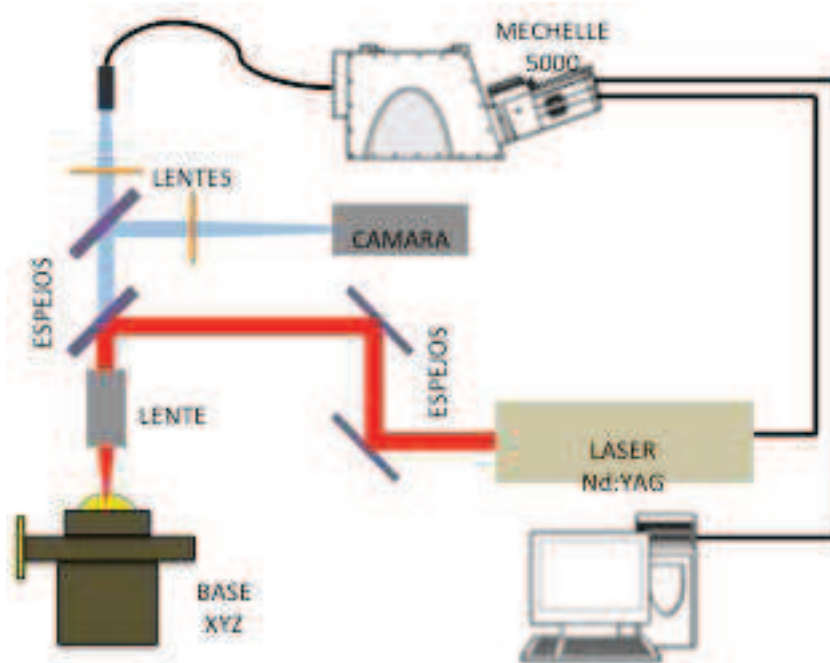


Figura 9. Sistema de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).



Figura 10. Fotografía del sistema de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) construido en el laboratorio.

4.1. Materiales y reactivos.

4.1.1. Preparación de xerogeles.

Los xerogeles fueron obtenidos usando n-propóxido de zirconio (TPOZ) en solución, al 70% en 1-propanol (Sigma-Aldrich Steinhein, Germany), metanol grado analítico (Sigma-Aldrich Steinhein, Germany), etanol anhidro, ácido nítrico concentrado de alta pureza (Sigma-Aldrich Steinhein, Germany) y solución de Tergitol® (nonilfenol etoxilado al 70% en agua, Sigma-Aldrich Steinhein, Germany). Las soluciones de S, V, Ni usados en la curvas de calibración fueron preparadas a partir de un grupo de soluciones estándares de 1000 y 5000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (grado espectrométrico, SPC Science NY, USA). La composición de los crudos utilizados y su lugar de origen se presentan en la tabla 7, estos resultados fueron obtenidos siguiendo la metodología de separación reportada por López y col. [4]. Las muestras de crudo fueron facilitadas por el laboratorio de fisicoquímica de hidrocarburos de la Universidad Central de Venezuela y el laboratorio de fluidos complejos de la Universidad de Pau, Francia.

Tabla 7. Propiedades de las muestras de crudo estudiadas.

Análisis	Crudos	% SARA			
		Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfáltenos
LA ICP MS HR	Carabobo	19	28	42	11
	África	40	33	19	8
	Sur de Europa	36	34	23	7
	Oriente Venezuela	51	31	14	5
LIBS	Carabobo	19	28	42	11
	Hamaca	19	25	43	13
	Boscan	12	36	38	14
	Furrial	55	28	13	4

4.1.2. Análisis de crudo por cromatografía de capa fina (TLC).

Se prepararon soluciones de tetrahidrofurano (THF) de 500, 1000, 2000 y 5000 ng g^{-1} partiendo de una solución orgánica Conostan (SCP Science, Champlain, NY) multielemental a base de aceite (100 mg g^{-1}).

Para la realización de la cromatografía de capa fina se utilizaron placas de gel de sílice soportadas sobre aluminio (Fluka Steinhein, Alemania), con un espesor de 200 μm y un tamaño de partícula de 17 μm . También se utilizaron como solventes THF, metanol, diclorometano, tolueno y hexano grado analítico de (Sigma-Aldrich Steinhein, Alemania). Las propiedades de los crudos utilizados y su país de origen se presentan en la tabla 13 mostrada en el apartado 4.2.3. En este caso las muestras de crudos y sus fracciones fueron diluidas 2 veces en THF.

4.2. Metodologías.

De acuerdo a los objetivos planteados se optimizó una metodología para el encapsulado de crudo en xerogeles y luego se analizaron las diferentes muestras de crudo usando: (1)ablación láser acoplado al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución, (2)espectroscopia de plasma inducido por láser, y se usó la ablación láser acoplado al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución para el análisis de la separación obtenida por cromatografía de capa fina para diferentes muestras de crudo y sus fracciones SARA.

4.2.1. Encapsulado de muestras en xerogel.

4.2.1.1. Preparación del xerogel.

La figura 11 muestra un diagrama de preparación de los xerogel de zirconio. En un vial se mezclaron 15 mL de metanol, 0,75 mL de agua desionizada, 125 μL de HNO_3 (conc) y 250 μL de solución acuosa al 2% de nonil fenol etoxilado, como surfactante no iónico, (Tergitol ®, DOW Chemical, CA). En otro vial, 0,5000 g de muestra de crudo fueron disueltos en un mínimo de diclorometano hasta tener una solución saturada y luego se mezcló en 4,5 mL de tetra-propóxido de zirconio, TPOZ. La solución resultante se agregó gota a gota a la solución acuosa.

El método para preparar estándares inorgánicos usado en el análisis por LA ICP MS HR a partir de soluciones acuosas de forma estable y

homogénea es el siguiente: 6 mL de metanol, 50 μL de HNO_3 (conc) y 20 μL de solución de Tergitol ® al 2%, cantidades apropiadas de soluciones estándar de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de S, V y Ni de manera de obtener sólidos con concentraciones entre 0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ y 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$, 250 μL de solución estándar de In y 0,3 mL de agua desionizada. Luego de 5 min de agitación ultrasónica, se agregaron gota a gota 1,8 mL de TPOZ, observando la formación de las gotas de gel al tener contacto los alcóxidos con la solución acuosa.

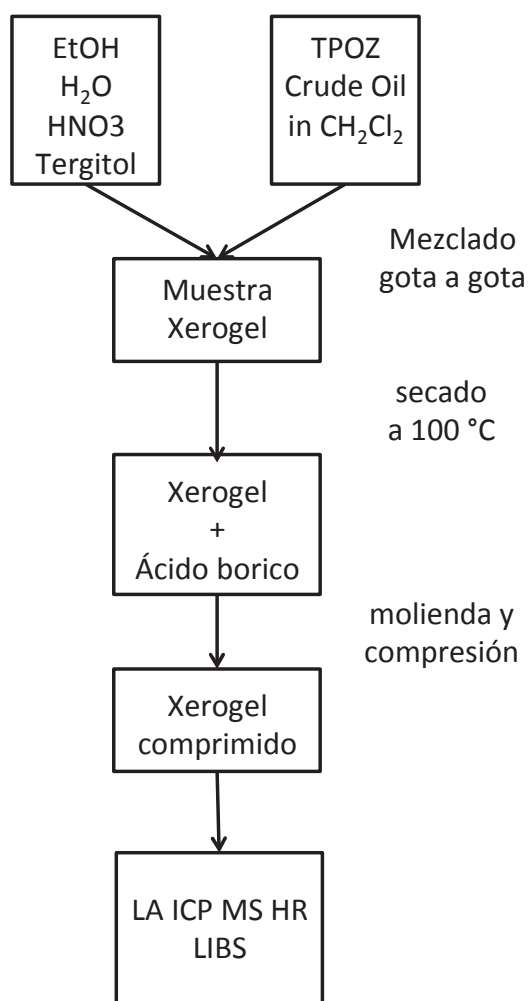


Figura 11. Diagrama esquemático para la preparación de la muestra de xerogel a base de a) Propóxido de Zirconio y b) Tetraetilortosilano.

El mismo método fue utilizado para preparar estándares inorgánicos para el análisis por LIBS a partir de soluciones acuosas de forma estable y

homogénea, a diferencia que en este caso se usaron cantidades apropiadas de soluciones estándar de 5000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de V y Ni de manera de obtener sólidos con concentraciones entre 0 y 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$, cantidades apropiadas de solución estándar de 5000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Y, junto con 0,3 mL de agua desionizada. Luego de 5 min de agitación ultrasónica, se agregaron gota a gota 1,8 mL de TPOZ, observando la formación de las gotas de gel al tener contacto los alcóxidos con la solución acuosa.

4.2.1.2. Optimización del secado del xerogel.

Se compararon tres modalidades de secado en busca de optimizar el tiempo que requiere el xerogel para estar completamente seco. Para ello se probó (1) el secado en la estufa a 100 °C toda una noche, (2) la extracción y secado por rotoevaporación y (3) el filtrado y el secado del sólido en la estufa a 160 °C por un par de horas. Se midieron las señales de V presentes en muestras de crudo Carabobo encapsuladas siguiendo métodos diferentes de secado para determinar la existencia de diferencias significativas.

4.2.1.3. Molienda y comprimido de las muestras.

Para poder constatar que el material generado estuviera completamente homogéneo, al tener el material completamente seco se procedió a pulverizar el sólido usando un mortero, y así se tendría el máximo reparto de los estándares o de la muestra. Luego se tomaron 0.05 g de ácido bórico y se agregaron a 0,45 g de cada una de las muestras. La mezcla resultante fue homogenizada por 2 minutos usando viales de poliestireno (Spex Certi-Prep, 6133) y esferas de metacrilato (Spex Certi Prep, 3112) junto con un molino mezclador (Spex Mixer/Mill, 5100). Luego para preparar los comprimidos fue utilizado un troquel de 13 mm de diámetro usado para análisis de IR (Macro/Micro KBr die, 0012-2477) al cual se le aplicó una presión de 10000 lb por 5 min.

4.2.2. Uso de xerogeles para el análisis elemental de crudo por ablación láser acoplado al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución y por espectroscopia de plasma inducido por láser.

4.2.2.1. Análisis elemental de muestras de crudo encapsulado en xerogel por ablación láser acoplado al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución.

Para el análisis de las muestras de crudo encapsuladas en xerogel por LA ICP MS HR primero se llevaron a punto las condiciones del sistema ICP MS y del acoplamiento con el sistema de ablación láser. De esta manera, fueron optimizados el flujo de Ar del gas auxiliar del plasma, la energía de emisión del láser, el tamaño del cráter generado por la ablación, y la velocidad de barrido sobre las muestras. Luego de esto se introdujeron diferentes estándares de xerogeles preparados y se construyeron las curvas de calibración para los diferentes analitos, usando calibración externa y calibración con estándar interno para así comparar si hay alguna influencia de la matriz o en el tipo de muestreo. Posteriormente, usando la mejor estrategia de calibración se determinaron las figuras de mérito analíticas para el análisis de S, V y Ni encapsulados en xerogeles de Zr por LA ICP MS HR. Finalmente, esta metodología de análisis elemental se aplicó a diferentes muestras de crudo.

4.2.2.2. Análisis elemental de crudo encapsulado en xerogel por espectroscopia de plasma inducido por láser.

Para el análisis de las muestras de crudo encapsuladas en xerogel por LIBS primero se llevaron a punto las condiciones del sistema ablación láser como fuente de excitación. De esta manera fueron optimizados los tiempos de detección de la cámara intensificada del Mechelle 5000 y la energía de emisión del láser para la generación de la ablación láser. Luego se seleccionaron las líneas de emisión atómicas para cada elemento de análisis

comparándolas con la base de datos de espectros atómicos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST). Posteriormente se introdujeron diferentes estándares de xerogeles preparados y se construyeron las curvas de calibración para los diferentes analitos, usando calibración con estándar interno. Después, se determinaron las figuras de mérito analíticas para la determinación de V y Ni encapsulados en xerogeles de Zr para el análisis de crudo por LIBS. Finalmente, esta metodología de análisis elemental se aplicó a diferentes muestras de crudo.

4.2.3. Aplicación de la cromatografía de capa fina y la ablación láser acoplada al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución para el análisis de especies de V, Ni y S presentes en el crudo.

4.2.3.1. Fraccionamiento SARA de las muestras.

La separación SARA de las muestras de crudo se obtuvo después de dos pasos importantes. Primero los asfáltenos se separaron de crudo usando n-heptano en una relación de 1/40 (v/v) crudo/n-heptano, la mezcla se dejó reposar por 2 horas y luego se filtró y lavó con n-heptano, obteniendo así una fracción insoluble en n-heptano, los asfáltenos, y una soluble, los máltenos (hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas). El n-heptano es eliminado de la fracción de máltenos por evaporación usando una corriente de aire.

La fracción de máltenos fue separada en sus fracciones constituyentes usando una columna de vidrio de 60 cm con gel de sílice empacada en húmedo. El procedimiento seguido fue el siguiente: primero se disolvió la muestra en THF, se sembró al comienzo de la columna y se realizó la primera elución con n-hexano, lo que permitió la separación de la fracción de compuestos saturados. Luego siguió la elución con tolueno y posteriormente una mezcla de tolueno/metanol 70/30 (v/v) que permitió la separación de la fracción de aromáticos y la fracción de las resinas, respectivamente [4]. Finalmente, se dejaron las soluciones con cada fracción separada con una

corriente de aire para evaporar los solventes y tener las fracciones puras. En la figura 12 podemos observar un esquema de la separación SARA realizada.

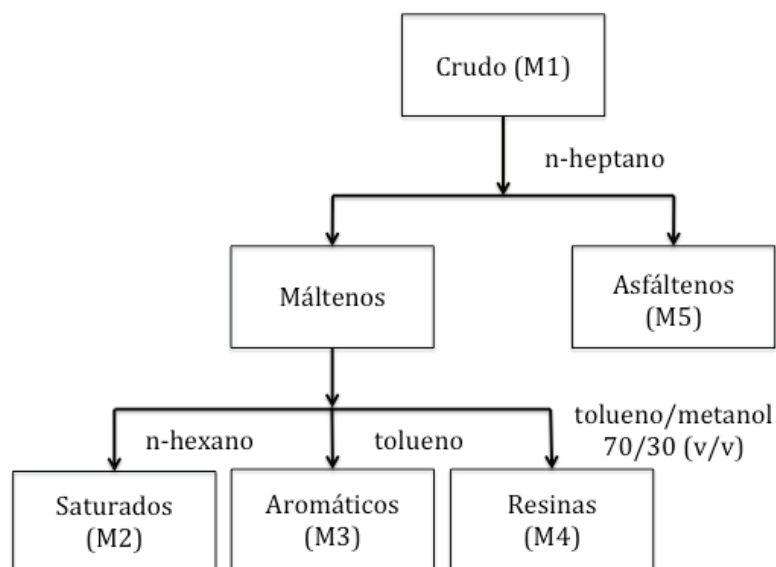


Figura 12. Procedimiento de separación SARA.

4.2.3.2. Separación analítica usando TLC.

Las placas de gel de sílice de TLC utilizadas se activaron en una estufa a 80 °C durante una noche. Luego con el uso de una micropipeta, una alícuota de 1 µL de las soluciones diluidas de las muestras de crudo y sus fracciones (saturada, resina aromática, y asfáltenos) se depositaron en las placas de TLC (aproximadamente a 5 mm por encima de los lados inferiores de las placas), para después secar las muestras sembradas antes de la separación. La separación cromatográfica se realizó en cuatro cámaras que contenían suficiente hexano (I), tolueno (II), diclorometano (III) y metanol (IV) para las respectivas separaciones [4, 100]. Cada una de las placas de TLC fue retirada de cada cámara cuando el frente del disolvente ascendía 10 mm, y se secaron al aire antes de ser colocadas en la cámara siguiente, de esta manera se incrementaba la polaridad de la fase móvil en cada inmersión en las diferentes cámaras. Después de completar la separación, las placas de TLC se dividieron en 5 franjas de 10 x 50 mm y cada franja se fijó en un porta muestra de vidrio usual de microscopía usando una cinta adhesiva de dos

caras, para luego colocarlas en la cámara de ablación. En la figura 13 podemos observar un esquema del sembrado y elución de la muestra.

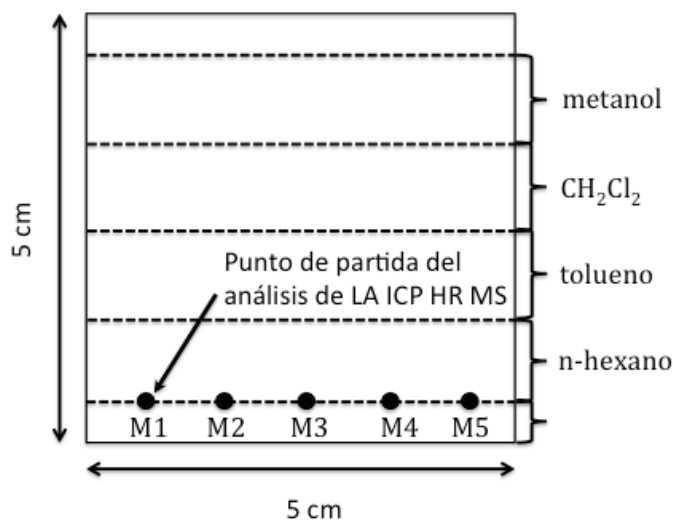


Figura 13. Separación en la placa de gel de sílice de los crudos y sus fracciones SARA para la detección elemental por LA ICP MS HR.

4.2.3.3. Análisis elemental de crudo luego de la separación por TLC usando ablación láser acoplado al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución de muestras de crudo encapsulado en xerogel.

Para el análisis de las muestras de crudo por LA ICP MS HR luego de la cromatografía de capa fina primero se llevaron a punto las condiciones del sistema ICP MS y del acoplamiento con el sistema de ablación láser. De esta manera, fueron optimizados el flujo de Ar del gas auxiliar del plasma, la energía de emisión del láser, el tamaño del cráter generado por la ablación y la velocidad de barrido sobre la muestras. Luego se calculó el rendimiento analítico del uso de placas de TLC y LA ICP MS HR usando el método propuesto por Vorapalawut y col. [16]. Finalmente, se realizaron los barridos sobre las diferentes placas de TLC obtenidas con las diferentes muestras de crudo y sus fracciones SARA.

Capítulo 5. Resultados y Discusión.

En este capítulo, se presentan primero los resultados y discusiones del encapsulado de muestras de crudo en xerogeles de Zr. Seguidamente los resultados y discusiones de la determinación por ablación láser acoplado a plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas de alta resolución (LA ICP MS HR) de S, V y Ni presentes en el crudo, luego que este fue encapsulado en una matriz de xerogel de Zr, lo que permitió así el uso de disoluciones de estándares inorgánicos. Seguidamente, se presentan los resultados de la determinación por espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) de V y Ni presentes en el crudo, en la que la muestra fue de igual forma encapsulada en una matriz de xerogel. Por último, se presentan los resultados de la determinación por ablación láser acoplado a plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas de alta resolución (LA ICP MS HR) de especies moleculares con V, Ni y S en crudo, separadas por diferencia de polaridad usando cromatografía de capa fina (TLC).

5.1. Encapsulado de crudo en xerogeles de Zr.

5.1.1. Preparación de las muestras encapsuladas en xerogel.

Actualmente en la literatura existen numerosos procedimientos para la síntesis de matrices de sol-gel, las cuales son utilizadas como sistemas para el encapsulado de materiales como proteínas, ADN, carbones minerales, etc. [93, 99, 101-104]. Sin embargo, en el caso de estándares y muestras de hidrocarburos y específicamente de crudos, fue necesario modificar los procedimientos convencionales de preparación. Los sistemas de generación de sol-gel requieren el uso de solventes altamente polares, como el metanol o etanol y en el caso donde se quiere encapsular crudo, este por su condición de baja polaridad no interviene o interactúa con la solución, lo que dificulta la introducción del mismo dentro de los poros del xerogel, encontrando al final del proceso una absorción muy pobre de crudo en la estructura sólida, y esto

es un inconveniente al generar una relación para el encapsulado cuantitativo. Partiendo de la metodología que muestra Viger [99] y luego de una serie de tratamientos, se resolvió disolver la muestra previamente en diclorometano y luego se añadió el propóxido de Zr a esta mezcla, posteriormente esta nueva solución se agregó a la solución metanólica con el resto de los reactivos donde se prepararía el gel, y de esta manera se consiguieron sólidos con una absorción eficiente y homogénea de crudo de manera cuantitativa. Dado que la hidrólisis y gelación del TPOZ es muy rápida, luego de unos segundos de contacto entre la solución acuosa y la gota de mezcla que lo contenía, se formaba una pequeña esfera de textura gelatinosa y luego de muy pocos minutos se podía observar que ya estas pequeñas gotas gelatinosas eran unas pequeñas gotas sólidas y el uso de esta baja temperatura durante un período relativamente largo de tiempo para el secado se realizó para poder así determinar la presencia de compuestos volátiles que pudiesen estar contenidos en la muestra. En la figura 14 se pueden observar una muestra de crudo y uno de los estándares encapsulados en xerogel de Zr, y también en la figura 15 se puede observar un xerogel de Zr con crudo atrapado luego de finalizado el secado, y luego de la molienda.



Figura 14. A la derecha se puede ver el resultado luego de encapsular los estándares de $250 \mu\text{g mL}^{-1}$ de V, Ni e Y, y a la izquierda el sólido obtenido luego de encapsular una muestra de crudo de Carabobo en el xerogel de Zr.

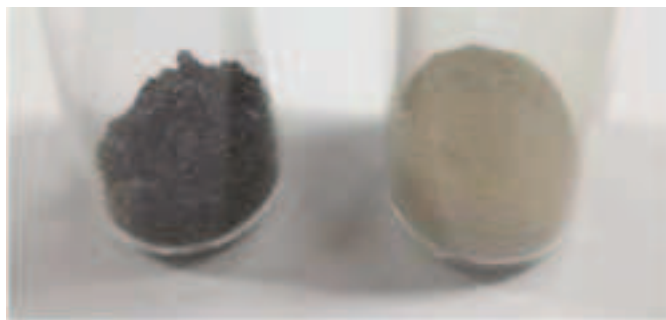


Figura 15. Xerogel de Zr luego del encapsulado de una muestra de Carabobo al salir del secado (derecha) y luego de la molienda (izquierda).

5.1.1.1. Optimización del secado del xerogel.

5.1.1.1.1. Análisis de la variabilidad presente en la fabricación de comprimidos de xerogel.

Se utilizaron tres comprimidos generados a partir del mismo xerogel producido utilizando la técnica de filtrado y secado en la estufa. Cada comprimido es considerado como un tratamiento (provenientes de poblaciones idénticas en todo excepto en el valor de sus medias). Se hicieron tres muestreos (réplicas genuinas) sobre cada comprimido. En la tabla 8 se presentan la intensidad de la señal LIBS de V para cada réplica así como el promedio para cada tratamiento y el promedio de todas las señales (gran promedio).

Del análisis de varianza podemos observar que la relación F para 2 y 6 grados de libertad es 3.10, arrojando un valor de probabilidad de 0.119 al 5% de tolerancia. Esto implica que la hipótesis nula no puede ser descartada, las diferencias entre tratamientos no son significativas, y pueden ser explicadas por el error de las medidas. Por lo tanto podemos establecer que no hay diferencias significativas entre los comprimidos.

Tabla 8. Análisis de varianza para la señal de V en tres comprimidos de una muestra de crudo Carabobo filtrada y secada en estufa.

Tratamientos (comprimidos)			
Intensidad de Vanadio	26454.7	16610.4	19185.7
	23105.6	15651.5	19923.2
	26726.3	22406.9	27329.2
Promedio tratamiento	25428.9	18222.9	22146.0
Gran Promedio	21932.6		
Suma de Cuadrados	8.13336×10^6	2.67187×10^7	4.05701×10^7
Varianza	4.06668×10^6	1.33593×10^7	2.02851×10^7
Análisis de Varianza			
	Suma de cuadrados	grados de libertad	media cuadrada
Entre tratamientos	7.80933×10^7	2	3.90467×10^7
Dentro tratamientos	7.54221×10^7	6	1.25704×10^7
F-Ratio	3.10625		

P: 0.118588

5.1.1.1.2. Análisis de la variabilidad presente en la metodología de secado de xerogeles.

Debido a que el secado del xerogel toma entre 10 y 14 horas en una estufa a 80 °C, se exploró la posibilidad de disminuir estos tiempos. Se plantearon tres estrategias para esto, en la primera el secado es en la estufa a 80 °C como se propone en la bibliografía [99], la segunda es rotoevaporando el solvente y secando el sólido en el mismo rotoevaporador, y la tercera es filtrando el sólido obtenido para secarlo luego en la estufa a 160 °C por un par de horas. Primero se preparó el encapsulado de la muestra de crudo de Carabobo por triplicado, y cada réplica se sometió a un tipo de secado. A partir de cada uno de los xerogeles producidos por cada método se generaron tres comprimidos y se hicieron tres muestreos (réplicas genuinas) sobre cada comprimido. En la tabla 9 se presentan la intensidad de la señal LIBS de V para cada réplica así como el promedio para cada tratamiento y el promedio de todas las señales (Gran promedio).

Tabla 9. Análisis de varianza para la señal de V en tres comprimidos de una muestra de crudo Carabobo secada bajo tres modalidades diferentes: secado en estufa, por rotoevaporación y filtrada y secada en estufa.

	Tratamientos		
	Estufa	Filtrado	Rotaevap
	18351.6	26454.7	16852.1
	19071.3	23105.6	14292.2
	19456.0	26726.3	14944.7
	16168.6	16610.4	17276.3
	17527.5	22406.9	20140.0
	15127.2	19185.7	20140.0
	20190.6	19923.2	20140.0
	24600.4	27329.2	18340.5
Promedio de Tratamientos	18811.6	22717.7	17765.7
Gran Promedio	19765.0		
Suma de cuadrados	5.83153×10^7	1.09131×10^8	3.83402×10^7
varianza	8.33076×10^6	1.55902×10^7	5.47717×10^6

Se consideraron los resultados de las réplicas de cada comprimido como provenientes de poblaciones normales con la misma desviación estándar y diferentes medias (hipótesis alternativa). Basados en esta premisa (y apoyados por los resultados obtenidos para la variación entre comprimidos) se estimó el error dentro de los tratamientos utilizando los 24 valores de intensidad obtenidos y las medias de los tres tratamientos. Del análisis de varianza podemos observar que la relación F para 2 y 21 grados de libertad es 5,56, arrojando un valor de probabilidad de 0,0115 al 5% de tolerancia. Esto implica que la hipótesis nula, poblaciones normales con la misma desviación estándar y media, puede ser descartada, eso quiere decir que las diferencias entre tratamientos son significativas, y no pueden ser explicadas por el error de las medidas. Por lo tanto podemos establecer que existen diferencias significativas entre las metodologías seguidas para obtener los xerogeles.

Durante el secado en la estufa y durante la rotoevaporación es posible que por acción del incremento de la temperatura en el solvente ciertas especies puedan ser segregadas del xerogel y se disuelvan en la solución metanólica y

al final sean depositadas de manera aleatoria sobre el vial de secado y la muestra. Esto se refleja en los promedios individuales de la señal de V obtenidos para cada modo de secado mostrados en la tabla 9. Los secados realizados con estufa y rotoevaporación, presentan un valor similar, mucho menor al obtenido por filtrado del sólido y posterior secado. Por esa razón se seleccionó esta modalidad de secado como la más apropiada para este tipo metodología para el encapsulado de crudo.

5.2. Uso de xerogeles para el análisis elemental de crudo por ablación láser acoplado al plasma inductivamente acoplado con espectroscopia de masa de alta resolución.

5.2.1. Optimización de las condiciones del sistema de LA ICP MS HR.

Antes de acoplar el sistema de LA con ICP MS HR, se optimizó la posición XYZ de la antorcha, los voltajes de enfoque de iones y los lentes de transmisión del espectrómetro de masas. Para ello, se utilizó la solución acuosa multielemental estándar ClaritasPPTs® (SPEX Certiprep, Metuchen, NJ) para así obtener las intensidades máximas de isótopos ^7Li , ^{115}In y ^{238}U . Adicionalmente, teniendo en cuenta la influencia de las señales analíticas, se optimizaron las condiciones del sistema de LA ICP MS HR para obtener la intensidad de señal más elevada en relación con la señal de fondo para ^{32}S , ^{51}V y ^{60}Ni manteniendo una buena reproducibilidad. Finalmente, se evaluaron, bajo las condiciones óptimas de trabajo, las figuras de mérito analíticas y la aplicación para diferentes muestras de crudo.

Para el acoplamiento del sistema de LA con el equipo de ICP MS HR, se hizo pasar a través de la cámara de ablación un flujo de He de $0,500 \text{ L min}^{-1}$ durante los experimentos. Este flujo no se optimizó ya que se recomienda por el fabricante del sistema de LA mantenerlo constante. Los otros parámetros de trabajo como el flujo de Ar como gas auxiliar, la energía del láser, el tamaño del cráter realizado por la ablación y la velocidad de barrido fueron optimizados para la ablación de comprimidos de xerogel de Zr en donde se