



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

***ANÁLISIS DE ELEMENTOS EN  
PETRÓLEO USANDO TÉCNICAS  
ESPECTROMÉTRICAS DE ABSORCIÓN  
Y EMISIÓN ATÓMICA***

TESIS DE LICENCIATURA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

PRESENTA

Hilda Giovanna Ramírez Guerrero



Facultad de Química  
UNAM

MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor:** Antonio Huerta Cerdán  
**VOCAL:**                   **Profesor:** Ciro Eliseo Márquez Herrera  
**SECRETARIO:**       **Profesor:** Juan Manuel de la Rosa Canales  
**1er. SUPLENTE:**      **Profesor:** Olivia Zamora Martínez  
**2° SUPLENTE:**       **Profesor:** Agustín Gerardo Ruíz Tamayo

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, UNAM

**ASESOR:**

---

**CIRO ELISEO MÁRQUEZ HERRERA**

**SUSTENTANTE:**

---

**HILDA GIOVANNA RAMÍREZ GUERRERO**

## **AGRADECIMIENTOS:**

Deseo agradecer a todas las personas que me brindaron su ayuda durante la realización de esta tesis, revisando, comentando y corrigiendo el escrito: Ing. Ciro Eliseo Márquez Herrera, Ing. Antonio Huerta Cerdán, Ing. Juan Manuel de la Rosa Canales, a la Química Olivia Zamora Martínez y al Ing. Agustín Gerardo Ruíz Tamayo

También agradezco su generoso apoyo al Ing. Antonio Rojas del IMP y la Dra. Olivia Franco Hernández del UPIBI

No sin antes olvidar agradecer muy en especial a mi familia; pero sobre todo mi mamá Hilda Guerrero Bustos y mis abuelos Alfonsina Bustos Velázquez y Jorge Guerrero Bonilla† por su infinito amor y paciencia

Así como el apoyo moral y técnico de Claudio Ernesto Ledezma Cabrera, Javier Flores, Alejandro Cárdenas, Guillermo Guerrero, Israel Guerrero y Diana Gomora

Y sin olvidar a todos mis amigos y primos Adrián, Olivia†, Tania, Zizlily, Bogdan, Pau, Jessica, Yael, Vero, Paola, Nayely, David, Rodrigo, Fany, Mary, Álvaro y compañeros de la carrera por su incondicional amistad y apoyo.

Y recordarle a todas las personas que no creyeron en mí, que siempre me han envidiado y criticado que a pesar de todos los obstáculos que la vida a puesto en mi camino hoy por fin termino una de mis grandes metas.

<b>Índice General.....</b>	<b>4</b>
Resumen.....	15
Objetivos.....	16
Hipótesis.....	16
<b>CAPITULO I Características generales del petróleo.....</b>	<b>17</b>
1.1 El Petróleo en la antigüedad.....	17
1.1.1 La industria petrolera moderna.....	18
1.2 Origen del petróleo.....	19
1.3 Tipos de Petróleo.....	21
1.4 Propiedades y características del Petróleo.....	22
1.5 Elemento metálicos dentro del petróleo.....	22
1.6 Métodos para analizar químicamente muestras de petróleo.....	24
1.7 Parámetros de validación de un método analítico.....	26
<b>CAPITULO II Espectroscopia de absorción atómica (AAS).....</b>	<b>28</b>
2.1 Introducción a los métodos espectrométricos.....	28
2.2 Espectroscopia de absorción atómica.....	28
2.2.1 Principios básicos de absorción atómica.....	28
2.2.2 Ley de Beer.....	30
2.3 Componentes de la espectroscopia de absorción atómica.....	30
2.3.1 Fuentes de Luz.....	30
2.3.2 Recipientes para muestras.....	32
2.3.3 Sistema óptico.....	32
2.3.4 Detectores.....	35
2.4 Atomización por flama.....	36
2.4.1 Tipos de flama.....	36
2.5 Sistemas de Nebulizador-quemador.....	38
2.6 Cámaras de rocío.....	39
2.7 Quemadores.....	39
2.8 Interferencias en la atomización de la flama espectrometría atómica.....	40
2.8.1 Interferencias químicas.....	40
2.8.2 Interferencias físicas.....	41
2.8.3 Interferencias espectrales.....	42
2.8.4 Corrección de fondo.....	43
<b>Capitulo III Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente(ICP-OES).....</b>	<b>44</b>
3.1 Teoría de emisión.....	44
3.2 Sistema del ICP-OES.....	46

3.3 El Plasma.....	47
3.4 Introducción de la muestra.....	49
3.5 Zonas del plasma y temperaturas.....	50
3.6 ¿Qué sucede en el plasma cuando llega la muestra?.....	51
3.7 Sistema óptico.....	52
3.8 Vista dual.....	54
3.8.1 Vista axial.....	54
3.8.2 Vista radial.....	55
3.9 Interferencias.....	55
3.9.1 Interferencias Químicas.....	56
3.9.2 Interferencias físicas o por nebulización.....	56
3.9.3 Interferencias Espectrales.....	57
3.9.4 Interferencias de Fondo.....	57
 CAPITULO IV Desarrollo experimental.....	 58
4.1 Introducción y manejo de la muestra.....	58
4.2 Preparación de la muestra.....	60
4.2.1 Método A: Calcinación-digestión acuosa.....	60
4.2.2 Método B: Digestión con microondas.....	62
4.2.3 Método C: Dilución directa con Xileno.....	65
4.3 Preparación de estándares (curva de calibración) para Método A y Método B para análisis por AAS.....	66
4.4 Análisis de muestras por Método A en AAS.....	67
4.5 Análisis de muestras por Método B en AAS.....	68
4.6 Preparación de estándares (curva de calibración) para Método por AAS.....	69
4.7 Análisis de muestras por Método C en AAS.....	69
4.8 Preparación de estándares (curva de calibración) para Método A y B por ICP-OES.....	70
4.9 Análisis de muestras hechas por Métodos A y B por ICP-OES.....	70
4.10 Preparación de estándares (curva de calibración) para Método C por ICP-OES.....	72
4.11 Análisis de Método C por ICP-OES.....	72
 CAPITULO V Resultados y análisis de resultados.....	 74
5.1 Discusión.....	84
5.2 Estudio de Interferencias que se pueden presentar por espectrometría de emisión atómica.....	94
5.3 Parámetros de validación del método.....	99
 CAPITULO VI Conclusiones.....	 107
 BIBLIOGRAFÍA.....	 108
 ANEXO A.....	 110

ANEXO B.....	112
ANEXO C.....	115
ANEXO D.....	120
ANEXO E.....	121
ANEXO F.....	125

<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>7</b>
CAPITULO I Características generales del Petróleo.....	17
Figura 1.1 Uso del petróleo para pegar ladrillo .....	17
Figura 1.3 Reacciones que se llevan a cabo para la formación del petróleo.....	20
Figura 1.2 Uso del petróleo con fines medicinales.....	17
Figura 1.4 Técnicas Analíticas usadas para analizar el petróleo y sus derivados.....	25
CAPITULO II Espectrometría de Absorción atómica (AAS).....	28
Figura 2.2 Modelo de Bohr H.....	29
Figura 2.2 a) El e exterior es promovido a una configuración más estable, b) El e regresa inmediatamente al estado basal (decaimiento).....	29
Figura 2.3 Ley de Beer.....	30
Figura 2.4 Lámpara de cátodo hueco.....	32
Figura 2.5 Lámpara de descarga sin electrodos.....	32
Figura 2.6 Fotómetro de haz sencillo.....	33
Figura 2.7 Fotómetro de doble haz.....	33
Figura 2.8 Monocromador tipo Czerny-Turner.....	34
Figura 2.9 Foto multiplicador.....	35
Figura 2.10 Sistema de Nebulizador-Quemador.....	38
CAPITULO III Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).....	44
Figura 3.1 Proceso de excitación, ionización y emisión.....	45
Figura 3.2 Sistema ICP-OES.....	46
Figura 3.3 Típica fuente de plasma de acoplamiento inductivo.....	48
Figura 3.4 Representación de la ignición del plasma.....	49



Figura 3.5 Nebulizador tipo Babington.....	50
Figura 3.6 Cámara de roció.....	50
Figura 3.7 Región de temperaturas para el ICP-OES.....	51
Figura 3.8 Representación de lo que ocurre en el plasma.....	52
Figura 3.9 Sistema óptico completo del ICP-OES.....	53
Figura 3.10 CCD para ICP-OES.....	54
Figura 3.11 Vista axial.....	55
Figura 3.12 Vista radial.....	55
ANEXO B.....	110
Figura B.1.....	111
Figura B.2.....	111
ANEXO C.....	113
Figura C.1.....	113
Figura C.2.....	113
Figura C.3.....	114
Figura C.4.....	114
Figura C.5.....	115
Figura C.6.....	115
Figura C.7.....	116
Figura C.8.....	116
Figura C.9.....	117
Figura C.10.....	117
<b>INDICE DE TABLAS.....</b>	<b>8</b>
CAPITULO I Características generales del Petróleo.....	17

Tabla 1.1 Clasificación de petróleo según su grado API.....	22
Tabla 1.2 Concentración de elementos en ppm tomadas con AAS reportadas en enero 1998.....	24
CAPITULO II Espectrometría de absorción atómica (AAS).....	28
Tabla 2.1 Características de flamas más comunes en AAS.....	37
CAPITULO IV Desarrollo Experimental.....	58
Tabla 4.1 Muestras analizadas.....	58
Tabla 4.2 Pesos y fechas de preparación para las muestras por método A.....	62
Tabla 4.3 Condiciones de digestión del método B .....	63
Tabla 4.4 Pesos y fechas de preparación de muestras preparadas por método B .....	64
Tabla 4.5 Pesos de muestras, peso xileno y fecha de preparación de muestras preparadas por método C.....	65
Tabla 4.6 Estándares utilizados para curvas de calibración.....	66
Tabla 4.7 Parámetros utilizados para cada elemento método A.....	67
Tabla 4.8 Parámetros utilizados para cada elemento método B.....	68
Tabla 4.9 Parámetros utilizados para método C.....	70
Tabla 4.10 Concentraciones de estándares para curva de calibración.....	70
Tabla 4.11 Parámetros de operación por métodos A y C por ICP-OES.....	71
Tabla 4.12 Longitudes de onda para elementos seleccionados.....	71
Tabla 4.13 Parámetros de Operación.....	73
CAPITULO V Resultados y análisis.....	74
Tabla 5.1 Concentraciones, desviaciones estándares y varianza promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento Fe tomadas con Espectrómetro de absorción atómica serie 3100.....	74

Tabla 5.2 Concentraciones, desviaciones estándares y varianza promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento Si tomadas con Espectrómetro de absorción atómica serie 3100.....	75
Tabla 5.3 Concentraciones, desviaciones estándares y varianza promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento Al tomadas con Espectrómetro de absorción atómica serie 3100.....	76
Tabla 5.4 Concentraciones, desviaciones estándares y varianza promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento V tomadas con Espectrómetro de absorción atómica serie 3100.....	77
Tabla 5.5 Concentraciones, desviaciones estándares y varianza promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento Ni tomadas con Espectrómetro de absorción atómica serie 3100.....	78
Tabla 5.6 Concentraciones, desviaciones estándares y varianza promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento Fe tomadas con Espectrómetro de emisión óptica Perkin Elmer 4300 DV.....	79
Tabla 5.7 Concentraciones, desviaciones estándares y varianza promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento Si tomadas con Espectrómetro de emisión óptica Perkin Elmer 4300 DV.....	80
Tabla 5.8 Concentraciones, desviaciones estándares y varianza promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento Al tomadas con Espectrómetro de emisión óptica Perkin Elmer 4300 DV.....	81
Tabla 5.9 Concentraciones, desviaciones estándares y varianza promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento V tomadas con Espectrómetro de emisión óptica Perkin Elmer 4300 DV.....	82
Tabla 5.10 Concentraciones, desviaciones estándares y varianza promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento Ni tomadas con Espectrómetro de emisión óptica Perkin Elmer 4300 DV.....	83
Tabla 5.11 ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por absorción atómica para Si.....	85
Tabla 5.12 ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por absorción atómica para Si.....	85

Tabla 5.13 ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por absorción atómica para V.....	85
Tabla 5.14 ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por absorción atómica para V.....	86
Tabla 5.15 ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por emisión atómica para Si.....	86
Tabla 5.16 ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por emisión atómica para Si.....	86
Tabla 5.17 ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por emisión atómica para V.....	87
Tabla 5.18 ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por emisión atómica para V.....	87
Tabla 5.19 ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método A para Si.....	89
Tabla 5.20 ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por método A para Si.....	89
Tabla 5.21 ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método A para V.....	89
Tabla 5.22 ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por método A para V.....	90
Tabla 5.23 ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método B para Si.....	90
Tabla 5.24 ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por método B para Si.....	90
Tabla 5.25 ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método B para V.....	91
Tabla 5.26 ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por método B para	

V.....	91
Tabla 5.27 ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método C para Si.....	91
Tabla 5.28 ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por método C para Si.....	92
Tabla 5.29 ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método C para V.....	92
Tabla 5.30 ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por método C para V.....	92
Tabla 5.31 Resultados estadísticos para método A de muestra 122 para V.....	106
<b>ANEXO E.....</b>	<b>121</b>
Tabla E.1.....	121
Tabla E.2.....	122
Tabla E.3.....	123
<b>INDICE DE GRÁFICOS.....</b>	<b>12</b>
CAPITULO V Resultados y análisis .....	74
<b>Gráfico 5.1</b> Espectro de emisión atómica para el elemento Si ( $\lambda=251.611$ ) de la muestra 122 digerida por método A, se observan líneas amarillas que representan el blanco de calibración, la rojas estándares y las líneas azules son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300.....	94
<b>Gráfico 5.2</b> Espectro de emisión atómica para el elemento Si ( $\lambda=251.611$ ) de la muestra 189 digerida por método A, se observa líneas amarillas que representan el blanco de calibración, líneas rojas que son estándares y líneas moradas son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV.....	95
<b>Gráfico 5.3</b> Espectro de emisión atómica para el elemento V ( $\lambda=290.880$ ) de la muestra 122 digerida por método A, se observa líneas amarillas que representan el blanco de calibración, líneas rojas que son estándares y líneas azules que son la concentración en que se encuentra el V en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV.....	95

<b>Gráfico 5.4</b> Espectro de emisión atómica para el elemento V ( $\lambda=290.880$ ) de la muestra 189 digerida por método A, se observa líneas amarillas que representan el blanco de calibración, líneas rojas que son estándares y líneas moradas que son la concentración en que se encuentra el V en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV.....	96
<b>Gráfico 5.5</b> Espectro de emisión atómica para el elemento Si ( $\lambda=251.11$ ) de la muestra 122 digerida por método B con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , se observa líneas amarillas que representan el blanco de calibración, líneas rojas que son estándares y líneas azules que son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV.....	96
<b>Gráfico 5.6</b> Espectro de emisión atómica para el elemento Si ( $\lambda=251.11$ ) de la muestra 122 digerida por método B sin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , se observa líneas amarillas que representan el blanco de calibración, líneas rojas que son estándares y líneas moradas que son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV.....	97
<b>Gráfico 5.7</b> Espectro de emisión atómica para el elemento Si ( $\lambda=251.611$ ) de la muestra 122 digerida por método C, se observa líneas azules que representan el blanco de calibración, estándares y líneas moradas que son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV.....	97
<b>Gráfico 5.8</b> Espectro de emisión atómica para el elemento Si ( $\lambda=251.611$ ) de la muestra 189 digerida por método C, se observa líneas azules que representan el blanco de calibración, estándares y líneas moradas que son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV.....	98
<b>Gráfico 5.9</b> Espectro de emisión atómica para el elemento V ( $\lambda=290.880$ ) de la muestra 122 digerida por método C, se observa líneas azules que representan el blanco de calibración, estándares y líneas moradas que son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV.....	98
<b>Grafico 5.10</b> Curva de calibración de elemento V para método A por AAS...100	
<b>Grafico 5.11</b> Curva de calibración de elemento Si para muestras inorgánicas por AAS.....	100
<b>Grafico 5.12</b> Curva de calibración de elemento Ni para muestras inorgánicas por AAS.....	101

<b>Grafico 5.13</b> Curva de calibración de elemento V para muestras orgánicas por AAS.....	101
<b>Gráfico 5.14</b> Curva de calibración de elemento Si para muestras orgánicas por AAS.....	102
<b>Gráfico 5.15</b> Curva de calibración de elemento Ni para muestras orgánicas por AAS.....	102
<b>Gráfico 5.16</b> Curva de calibración para muestras inorgánicas elemento V realizada por ICP-OES.....	103
<b>Gráfico 5.17</b> Curva de calibración para muestras inorgánicas elemento Ni realizada por ICP-OES.....	103
<b>Grafico 5.18</b> Curva de calibración para muestras inorgánicas elemento Ni realizada por ICP-OES.....	104
<b>Grafico 5.19</b> Curva de calibración para muestras orgánicas elemento V realizada por ICP-OES.....	104
<b>Grafico 5.20</b> Curva de calibración para muestras orgánicas elemento Si realizada por ICP-OES.....	105
<b>Grafico 5.21</b> Curva de calibración para muestras orgánicas elemento Ni realizada por ICP-OES.....	105

## RESUMEN:

Las teorías del origen del petróleo postula que para su formación tuvo que estar asociado al desarrollo de rocas sedimentadas, depositadas en ambientes marinos o cerca del mar, y que es el resultado de la descomposición de organismos de origen vegetal y animal que en tiempos remotos quedaron incorporados a estos depósitos.

Actualmente México ocupa el sitio número 17 en Latinoamérica según las estadísticas de la OLADE del 2008 en la extracción y a nivel mundial el lugar 15; por ello es necesario el desarrollo de nuevas técnicas de análisis y digestión que sean seguras, precisas, rápidas y amables con el medio ambiente.

Dentro de las nuevas técnicas de análisis se encuentra la Espectrometría de emisión óptica acoplada por plasma inductivamente el cual nos permite hacer análisis de muestras de concentraciones de hasta ppm(mg/L) y más de 76 elementos de la tabla periódica y la espectroscopia de Absorción atómica que analiza 67 elementos de la tabla periódica y concentraciones de hasta trazas; con estas técnicas se realizan análisis simultáneos de elementos (V, Si, Ni, Fe y Al) y generando pequeños volúmenes de residuos lo cual hace a esta técnica más eficiente, precisa, rápida y limpia comparada con las antiguas.

Durante esta tesis se tomaron 6 muestras de petróleo mexicano extraídas de la región del Golfo de México. A estas se les aplico tres formas de preparación para el análisis de elementos, una vez preparadas las muestras se usaron las técnicas de espectrometría de absorción y emisión atómica usando los equipos de Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) e Espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para dichas lecturas y se hicieron cálculos matemáticos para conocer los valores de los porcentajes de los elementos en el petróleo.

Terminado el análisis se definió cuál de las dos técnicas de análisis es la mejor así como cuál de las técnicas de tratamiento de muestra es la mejor; aplicando un modelo estadístico con los datos obtenidos a fin de conocer si existen diferencias entre las dos técnicas de análisis y las tres formas de preparación.



### **Objetivos:**

- Diseñar tres procedimientos de preparación de muestras de petróleo
- Diseñar el proceso de dilución para el análisis de elementos en muestras de crudo utilizando al Xileno como disolvente
- Evaluar si la técnica de dilución directa con Xileno nos permite obtener los resultados de concentración más cercanos a los de la literatura
- Comparar la técnica de espectrometría de emisión atómica en comparación con la técnica de absorción atómica.
- Comprobar el uso de análisis de la varianza (ANOVA) si existe una diferencia entre el los métodos de tratamiento de muestras para los resultados obtenidos por las técnicas Espectrométricas.

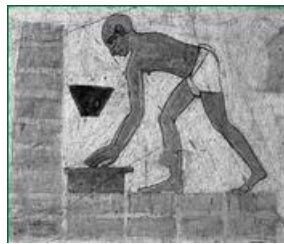
### **Hipótesis:**

Si se realizan análisis con las técnicas de espectrometría de absorción y emisión atómica y diferentes formas de tratamiento de muestra para leer elementos en muestras de petróleo entonces se encontraran las diferencias entre ellas y se evaluara cual es la más adecuada para el mejor método de tratamiento

## CAPITULO I Características generales del Petróleo

### 1.1 El Petróleo en la antigüedad:

Desde la antigüedad el petróleo aparecía de forma natural en ciertas regiones continentales como la que hoy ocupan los países de Oriente Medio. Los asirios y babilonios lo usaban hace 6000 años atrás para pegar ladrillos y piedras; los egipcios, para engrasar pieles <sup>(1)</sup>. Figura 1.1



**Figura 1.1** Uso del petróleo para pegar ladrillo <sup>(2)</sup>

En ese entonces, era utilizado con fines medicinales, en el embalsamamiento, y para aceitar las ruedas de los carruajes. Figura 1.2



**Figura 1.2** Uso del petróleo en con fines medicinales

Sin embargo, la explotación de este recurso no llegaría sino hasta el año 100 antes de Cristo, cuando los chinos, de una manera bastante rústica extrajeron petróleo de la tierra. Su técnica, si es que así puede llamarse, consistía en buscar un lugar que pareciera adecuado para perforarlo con una caña de bambú y así extraer el petróleo. Sin embargo, a partir de 1850 comienza una etapa que se caracterizan por la comercialización, debido al descubrimiento de valiosas

aplicaciones para este recurso natural. Por ejemplo, el asfalto no sólo se utilizó para calafatear barcos (impermeabilizarlos), sino que también para la creación de caminos. Asimismo, la parafina era utilizada en la fabricación de velas para iluminación, en el recubrimiento de quesos, pomadas para calzado, entre otros. El kerosén, por su parte, comenzó a ser utilizado en la calefacción y la iluminación.

### ***1.1.1 La industria petrolera moderna <sup>(1)</sup>***

Aunque en la zona del Mar Negro, principalmente Rumania, también se explotaba y refinaba petróleo durante el siglo XIX, fue en Estados Unidos donde adquirió mayor dinamismo y poder la industria petrolera moderna, con el verdadero aprovechamiento de un recurso que indudablemente ha contribuido a la conformación del mundo actual.

Las exploraciones petroleras se iniciaron desde hace unos cien años; ya desde 1850 Samuel Kier, un boticario de Pittsburg, Pennsylvania, comercializó el aceite negro por vez primera bajo el nombre de "aceite de roca" o petróleo. La técnica de perforar pozos y extraer petróleo por bombeo se inauguró también en Pennsylvania, con Edwin Drake, propietario del primer pozo que se explotó en forma industrial en 1859 a una profundidad de solo 21.0312 m, cuando las perforaciones se efectuaban cerca de filtraciones de petróleo; las cuales indicaban que el petróleo se encontraba bajo la superficie

Esta iniciativa fue seguida por John D. Rockefeller, quien creó un poderoso imperio petrolero: la Standard Oil Co, nacida el 2 de enero de 1882 llegó a controlar unas 40 empresas dedicadas al transporte y refinación de petróleo. En 1897, se crea la Standard Oil of New Jersey, y luego, con el nombre de Exxon, pasó a ser la compañía petrolera más importante del mundo. Posteriormente, en 1911, de esta empresa se van a desprender tres de las que más tarde serían parte del Cártel conocido como Las 7 hermanas: la Standard Oil of New Jersey, ya mencionada; la Standard Oil Company of New York (Socony) y la Standard Oil of California (Socal).

Los inicios de la industria petrolera estuvieron ligados fundamentalmente a la iluminación doméstica y urbana y la calefacción. Fue durante el siglo XX, con el desarrollo del motor de combustión interna, que el petróleo adquiere verdadera importancia para la producción industrial misma y el transporte.

Años más tarde se descubrirían yacimientos importantes en Rumania, Polonia, Rusia, las Islas de Sonda y en gran parte de Estados Unidos. Sin embargo, el tiempo demostraría que todos los continentes (excepto la Antártica) poseen yacimientos de petróleo, de mayor o menor importancia. Actualmente, se utilizan técnicas complejas, como mediciones sísmicas e imágenes de satélite. Potentes computadoras asisten a los geólogos para interpretar sus descubrimientos, pero finalmente, sólo la perforadora puede determinar si existe o no petróleo bajo la superficie.

## **I.2 Origen del petróleo <sup>(3)</sup>**

Se sabe que la formación del petróleo está asociada al desarrollo de rocas sedimentarias, depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos.

En su estado natural se le atribuye un valor mineral, siendo susceptible de generar, a través de procesos de transformación industrial, productos de alto valor, como son los combustibles, lubricantes, ceras, solventes y derivados petroquímicos.

El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo hay que tener presencia de al menos cuatro condiciones básicas para que éste se acumule:

- Debe existir una roca permeable de forma tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca.

- La presencia de una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie.
- El yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos.
- Debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento.
- Las teorías originales, en las que se atribuyó al petróleo un origen inorgánico (Berthelott y Mendelejev) han quedado descartadas <sup>(4)</sup>: Figura 1.3

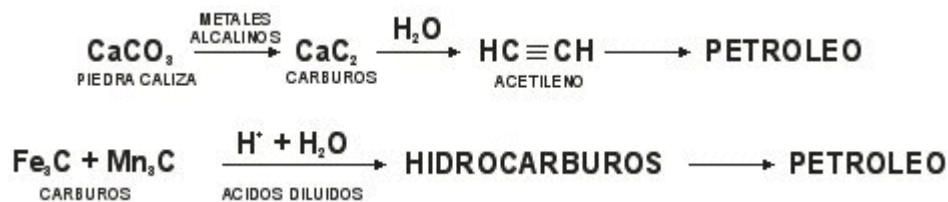


Figura 1.3 Reacciones que se llevan a cabo para la formación de petróleo

- Uno de los supuestos más aceptados acerca del origen del Petróleo lo constituye la Teoría de Engler(1911):

#### Primera Etapa:

- Depósitos de organismos de origen vegetal y animal se acumulan en el fondo de mares internos (lagunas marinas).
- Las bacterias actúan, descomponiendo los constituyentes carbohidratos en gases y materias solubles en agua, y de esta manera son desalojados del depósito.

Permanecen los constituyentes de tipo ceras, grasas y otras materias estables, solubles en aceite.

### **Segunda Etapa:**

- A condiciones de alta presión y temperatura, se desprende CO<sub>2</sub> de los compuestos con grupos carboxílicos, y H<sub>2</sub>O de los ácidos hidroxílicos y de los alcoholes, dejando un residuo bituminoso.
- La continuación de exposiciones a calor y presión provoca un craqueo ligero con formación de olefinas (protopetróleo).

### **Tercera Etapa:**

- Los compuestos no saturados, en presencia de catalizadores naturales, se polimerizan y ciclizan para dar origen a hidrocarburos de tipo nafténico y parafínico. Los aromáticos se forman, presumiblemente, por reacciones de condensación acompañando al craqueo y ciclización, o durante la descomposición de las proteínas.

### **I.3 Tipos de Petróleo:**

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor. <sup>(5)</sup>

Las curvas de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa. Por ejemplo, mientras que en el crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26% volumétrico de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7%.<sup>(3)</sup>

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo Fig. Tabla 1.1

Aceite Crudo	Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	Densidad grados API
Extra pesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0-0.92	10.0-22.3
Mediano	0.92-0.87	22.3-31.1
Ligero	0.87-0.83	31.1-39
Superligero	< 0.83	>39

**Tabla 1.1** Clasificación de petróleo según su grado API

#### **I. 4 Propiedades y características del Petróleo:**

El petróleo crudo (o aceite crudo) es un líquido de color marrón a negro, de una viscosidad de ligera a alta, e inflamable; independientemente de su origen, todos los petróleos crudos están constituidos principalmente de hidrocarburos mezclados con cantidades variables de sulfuro, nitrógeno, oxígeno y compuestos. La proporción de los diferentes crudos varían considerablemente de una región a otra y la relación de los diferentes componentes de la mezcla

La producción de crudos más ligeros son más valiosos, crudos ligeros y destilados medios y se venden a precios más altos. Los crudos que contienen un alto porcentaje de impurezas, tales como compuestos de sulfuros, son menos deseables que los crudos de bajo azufre, debido a su corrosividad, y el costo adicional del tratamiento. Corrosividad de los crudos es una función de varios parámetros entre los que destacan el tipo de compuestos de azufre y sus temperaturas de descomposición, el índice de acidez total, el tipo de ácidos carboxílicos y nafténicos en el crudo y sus temperaturas de descomposición

#### **I.5 Elementos metálicos dentro del petróleo**

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes

Algunos de los componentes metálicos que se producen en los crudos y corrientes de refinera son el azufre orgánico, silicio, nitrógeno, entre otros. Trazas de compuestos metálicos también se encuentran en todos los crudos. La presencia de estas impurezas es nociva y puede causar problemas a ciertos procesos catalíticos. Combustibles con alto contenido de azufre y los niveles de nitrógeno generan problemas de contaminación, además de la naturaleza corrosiva de sus productos de oxidación.

El uso del silicio en la industria petroquímica se limita a zeolitas como soporte de catalizadores y antiespumantes. Las zeolitas (alumino-silicatos) como soporte catalítico contienen en su superficie grupos ácidos debido al gradual removimiento de agua en los tratamientos térmicos. El área en la silica-alumina juega un rol importante pues contiene poros muy finos y la superficie de estos suministra el área necesaria para obtener una alta velocidad de reacción. <sup>(6)</sup>

En los antiespumantes se utilizan siliconas debido a la baja solubilidad en agua y buenas propiedades de propagación, evitan la formación de espuma en los procesos productivos, principalmente en la refinación del petróleo; se pueden encontrar en base aceite o en emulsión base agua. <sup>(8)</sup>

Muchos metales se producen en los crudos. Algunos de los más abundantes son el sodio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, vanadio y níquel. Ellos están presentes ya sea en forma de sales inorgánicas, como el cloruro de sodio y magnesio, o en forma de compuestos organometálicos, como los del níquel y el vanadio. El calcio y el magnesio pueden formar sales o jabones con ácidos carboxílicos. Estos compuestos actúan como emulsiones y su presencia es indeseable. Aunque los metales en los crudos se encuentran en cantidades muy pequeñas, su presencia es perjudicial y debe ser eliminado. Cuando el petróleo crudo se procesa, cloruros de sodio y el magnesio produce ácido clorhídrico, que es muy corrosivo.

Vanadio y níquel son sustancias tóxicas para muchos catalizadores y debe reducirse a niveles muy bajos. La mayoría de los compuestos de níquel y vanadio se concentran en los residuos pesados. Los procesos de extracción por solventes



se utilizan para reducir la concentración de metales pesados en los residuos de petróleo <sup>(8)</sup>

A continuación en la tabla 1.2 se presentan los valores reportados de las concentraciones de Fe, Cu, Ni y V en petróleo en México:

Elemento	BACAB	ZAAP
Fe	11.14	11.79
Cu	2.05	2.01
Ni	70.26	71.94
V	285.32	318.94

**Tabla 1.2** Concentraciones de elementos en ppm tomadas con AAS reportadas en enero 1998 fuente Pemex

### **I.6 Métodos para analizar químicamente muestras de Petróleo**

Las técnicas aplicadas en la industria petrolera por laboratorios de refinerías y plantas químicas, como también en laboratorios comerciales y de investigación y desarrollo, tanto cualitativa y cuantitativamente son:

- Sin preparar la muestra <sup>(7)</sup>

Inyección directa en ICP-MS o ICP-AES

Usando las normas ASTM D4951 y ASTM D5185

- Con preparación de la muestra<sup>(7)</sup>

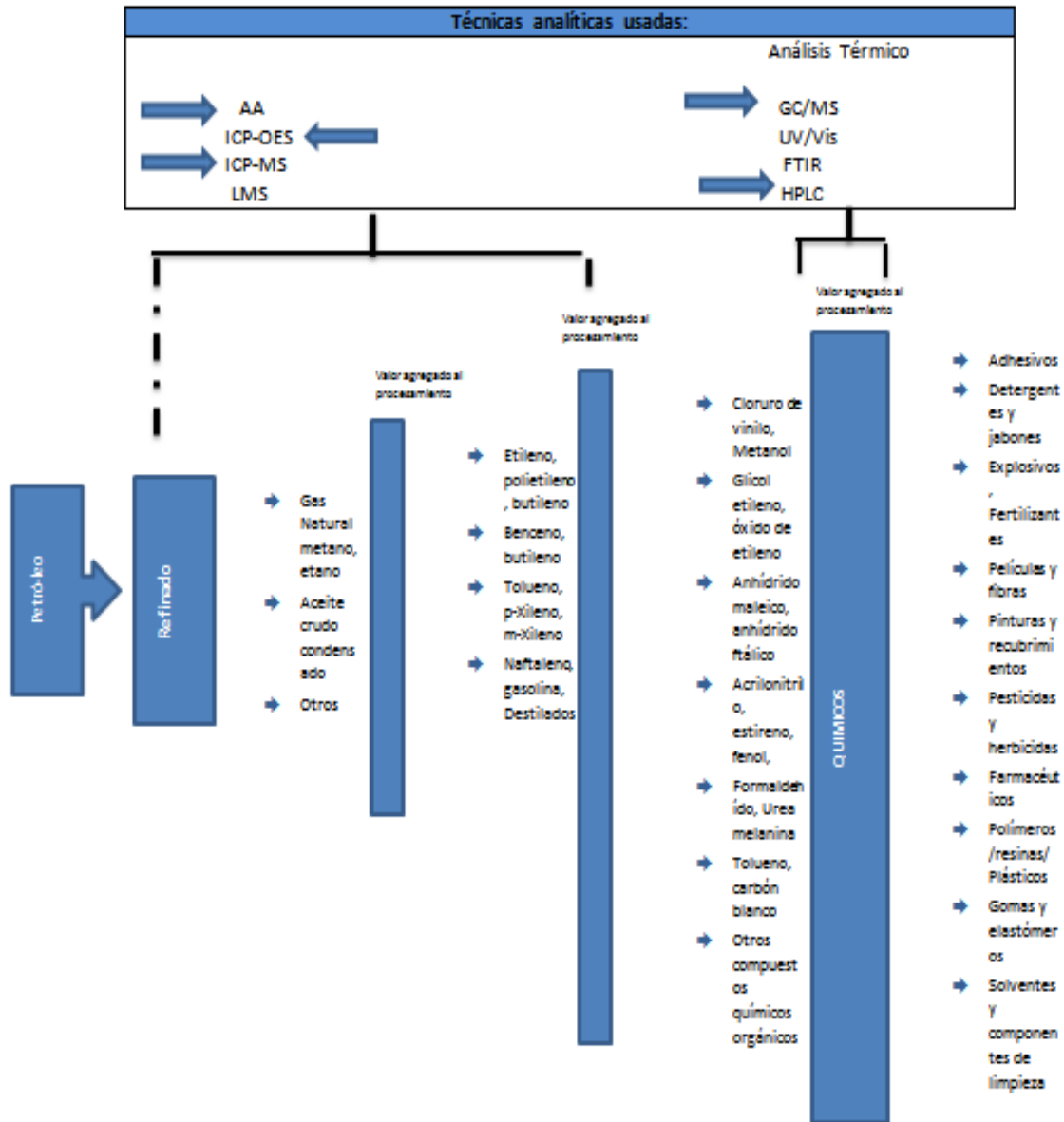
Digestión de un vaso abierto y fusión

Usando las normas ASTM D5863A (digestión), ASTM D5863 B (digestión) y la norma ASTM D5184 (fusión)

- Digestión de vasos cerrados

Usando la norma EPA 3052 (Multiwave 3000) y la ASTM C 1234-98(HPA-S)

Y algunas otras técnicas analíticas también se pueden ver en la Figura 1.4



**Figura 1.4** Técnicas analíticas usadas para analizar el petróleo y sus derivados

Estas técnicas nos brinda información sobre cómo preparar muestras, el contenido elemental, la composición química y la especiación molecular, estas nos permiten determinar si las muestras de petróleo cumplen con las especificaciones aplicadas y también nos ayudan a tomar decisiones sobre que afectan a la muestra para leerlas por los métodos espectrométricos.

Los métodos espectrométricos también mencionados como el ICP –MS o ICP-AES nos permiten automatizarse y suelen reemplazar preparaciones químicas prolongadas a la vez que brindan en forma simultánea datos cuantitativos sobre muchos parámetros del producto.

### 1.7 Parámetros de validación de un método analítico:

Los parámetros que necesitan para validar un método son:

- **Repetibilidad** : se refiere al uso del procedimiento analítico dentro del laboratorio en un periodo corto de tiempo hecho por un analista, utilizando el mismo equipo o la cercanía entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma magnitud por medir, efectuadas en las mismas condiciones de medición ,las condiciones de repetibilidad incluyen: el mismo procedimiento de medición, el mismo observador, el mismo instrumento de medición utilizado en las mismas condiciones, el mismo lugar y repetición dentro de un período de tiempo corto<sup>(16)</sup>
- **Reproducibilidad** que es la cercanía entre los resultados de las mediciones de la misma magnitud por medir, efectuada bajo condiciones de medición diferentes las condiciones que cambien pueden ser: el principio de medición, el método de medición, el observador, el instrumento de medición, el patrón de referencia, el lugar, las condiciones de uso y el tiempo<sup>(16)</sup>
- **Exactitud**: describe si el resultado experimental es correcto. ISO también la define a la exactitud como el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado del analito <sup>(14)</sup>
- **Precisión**: describe la reproducibilidad de los resultados, es decir la concordancia entre los valores numéricos de dos o más mediadas replicadas o medidas que se han realizado exactamente de la misma forma la cual se obtiene mediante la simple repetición <sup>(9)</sup>
- **Linealidad**: esta se refiere a la capacidad para entregar resultados que sean proporcionales, ya sea de una manera directa o mediante una

transformación matemática, a la concentración del analito en muestras, dentro de un rango determinado. En la práctica se puede determinar la linealidad mediante coeficiente de relación relativa “r” para estimar la bondad con que se ajustan los puntos experimentales a una línea recta, r puede tomar valores de  $-1 \leq r \leq +1$ , en la práctica las gráficas de calibrado proporcionan valores numéricos de r mayores de 0.99 y valores de r menores que aproximadamente 0.90

- **Límite de detección:** Una de las ventajas de utilizar métodos instrumentales de análisis es que son capaces de detectar y determinar cantidades de trazas y ultratrazas de analito. En términos generales se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento (y) significativamente diferente de la señal del blanco o ruido de fondo o la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco.  $Y_B$ , mas tres veces la desviación estándar del blanco  $S_B$ .

$$\text{Limite de detección}(LOD) = Y_B + 3S_B \text{ ecuación } \dots \dots 1.1.$$

- **Límite de cuantificación:** es considerado como el límite inferior para medidas cuantitativas precisas, como opuesto a la detección cuantitativa

## **CAPITULO II Espectroscopia de absorción atómica (AAS)**

### **2.1 Introducción a los métodos espectrométricos**

Los métodos espectrométricos son un amplio grupo de métodos analíticos que se basan en las espectroscopias atómica y molecular. La espectroscopia es un término general que trata de las distintas interacciones de la radiación de la materia. Históricamente las interacciones de interés se producían entre la radiación electromagnética y la materia, sin embargo, ahora el término de espectroscopia se ha ampliado para incluir las interacciones entre la materia y otras formas de energía. La espectrometría y los métodos espectrométricos hacen referencia a la medida de la intensidad de la radiación mediante un detector fotoeléctrico o con otro tipo de dispositivo electrónico; en el siguiente capítulo se describirán dos métodos espectrométricos utilizados para la identificación y determinación de los elementos presentes en el crudo.

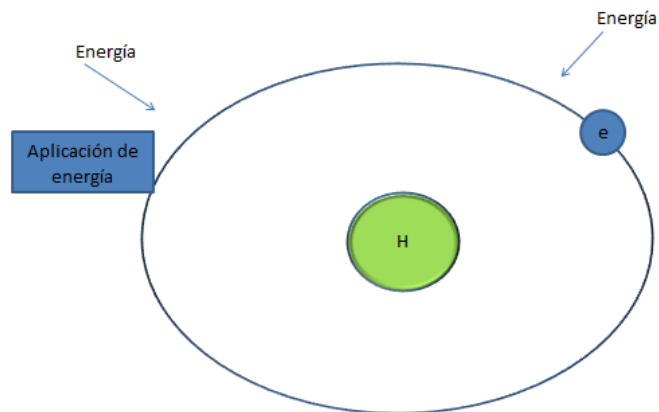
### **2.2 Espectroscopia de absorción atómica (AAS)**

Es el método espectrométrico óptico atómico más ampliamente utilizado durante casi medio siglo para la determinación de elementos en muestras; esta técnica analítica permite determinar metales desde trazas (ppm) y es capaz de analizar hasta 67 elementos de la tabla periódica

#### **2.2.1 Principios básicos de la absorción atómica**

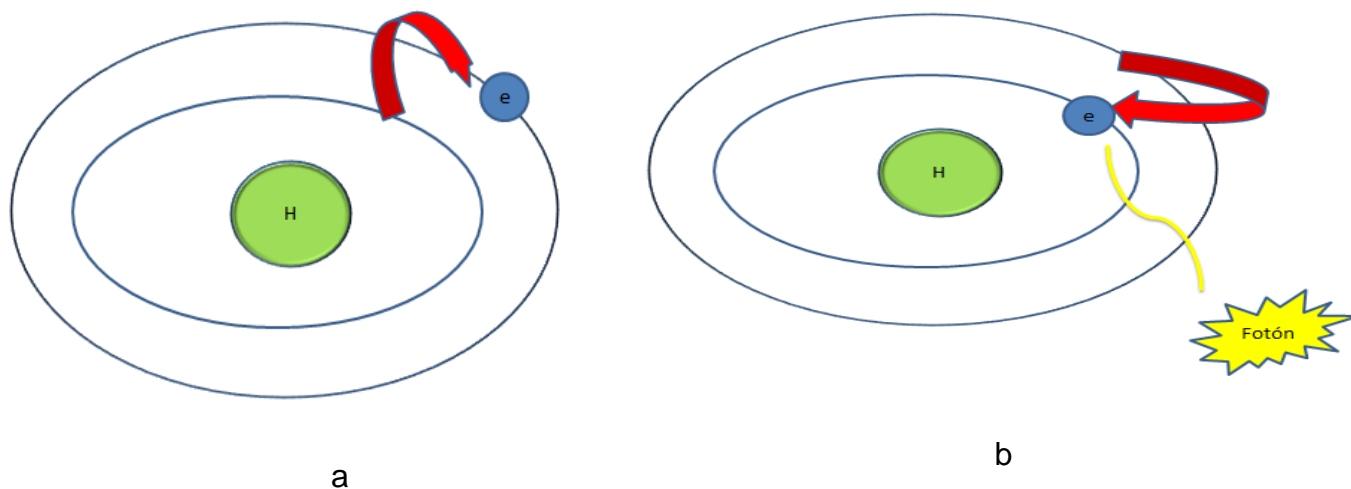
La **absorción** es el proceso en la que una sustancia capta parte de una radiación electromagnética de una fuente del exterior y el resto es reflejado hacia el exterior.

Cada elemento tiene un número específico de electrones asociado con su núcleo; la configuración más estable y normal de un átomo es el **estado basal o fundamental** obsérvese en la figura 2.1



**Figura 2.1** Modelo de Bohr H

Si se aplica energía a un átomo, este absorberá la energía luminosa a una longitud específica y un electrón exterior será promovido a una configuración menos estable conocida como **estado excitado** como el número de átomos en el paso de luz aumenta la cantidad de luz absorbida también aumenta. Figura 2.2 a) Debido a que este estado es inestable, el átomo regresará inmediatamente al “estado basal” (Decaimiento) liberando energía luminosa conocido como fotón, el cual es diferente dependiendo del elemento este se puede observar en la figura 2.2 b)



**Figura 2.2** a) El electrón exterior es promovido a una configuración más estable,  
b) El electrón regresa inmediatamente al estado basal (decaimiento)

Midiendo la cantidad de luz absorbida, se puede hacer una determinación cuantitativa del analito.

### 2.2.2 Ley de Beer

La ley de Beer relaciona la absorbancia de la luz con las propiedades del material atravesado; esto lo relaciona mediante la intensidad de la luz que entra en un medio con la intensidad que sale después de que se produjo la absorbancia, figura 2.3



Figura 2.3 Ley de Beer

### 2.3 Componentes de la espectroscopia de absorción atómica

Los instrumentos espectroscópicos característicos como la absorción incluyen cinco componentes:

- Fuente de luz radiante
- Celda de muestra o receptáculo de la muestra
- Sistema óptico
- Detector fotoeléctrico
- Sistema de tratamiento de señal de lectura

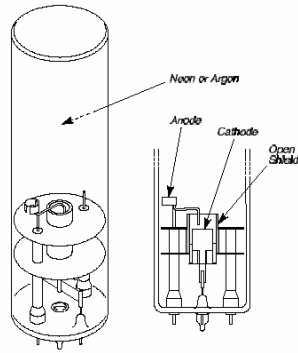
#### 2.3.1 Fuentes de luz <sup>(9, 10)</sup>

Una fuente de luz debe generar un haz de radiación con potencia suficiente para que detecte y se mida con facilidad para poderla utilizar en estudios espectroscópicos. La fuente de luz utilizada ampliamente para la ASS es una fuente de luz continua; su función principal es emitir una radiación característica de cada elemento; las cuales pueden ser

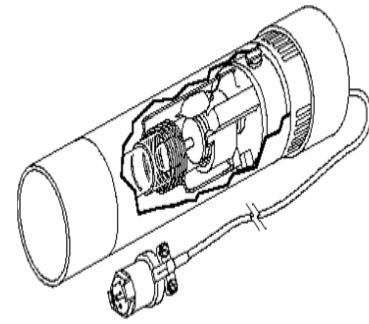
Las **lámparas de cátodo hueco HCL** (HCL siglas en inglés) figura 2.4 esta es un cilindro de vidrio o cuarzo relleno de gas inerte (Ne o Ar) a una presión de 1 a 5 torr que consiste de un ánodo de W y un cátodo del metal cuyo espectro se desea obtener; estas funcionan aplicando un potencial del orden de 300V entre los electrodos produciéndose la ionización del gas inerte, lo que da lugar a una corriente aproximadamente de 5 a 15 mA al tiempo que los iones y electrones migran hacia los electrodos. Si el potencial es lo suficientemente grande, los cationes gaseosos adquieren la suficiente energía cinética como para arrancar algunos de los átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica; a este proceso se le denomina chisporroteo. Una parte de los átomos metálicos desprendidos se encuentran excitados y de este modo, al volver al estado fundamental emiten su radiación característica; la ventaja de utilizar lámparas de cátodo hueco es que son más baratas y la fuente de poder está contenida en el espectrómetro aunque su intensidad y vida es limitada para algunos elementos.

Otra fuente de luz es la **lámpara de descarga sin electrodo** figura 2.5 (EDL siglas en inglés) es un bulbo de cuarzo, bajo una atmósfera inerte, a pocos torr y una pequeña cantidad del metal (o sal) cuyo espectro se desea obtener; para su activación se utiliza un campo intenso de radiofrecuencia. De esta forma, se produce la ionización del gas, originándose iones que son acelerados por la componente de radiofrecuencia del campo hasta que adquieren la suficiente energía para excitar a los átomos del metal cuyo espectro se desea; sus ventajas es que la intensidad y linealidad incrementan; y su tiempo de vida es más largo comparado con el de la HCL pero su desventaja es que se requiere una fuente de poder separada y un tiempo de calentamiento para usarlas





**Figura 2.4** Lámpara de cátodo hueco



**Figura 2.5** lámpara de descarga sin electrodos

### **2.3.2 Recipientes para las muestras**

Todos los estudios espectroscópicos excepto la espectroscopia de emisión, requieren recipientes para la muestra. Las celdas o cubetas que contienen a la muestras se deben fabricar de un material que sea transparente a la radiación de la región espectral de interés.

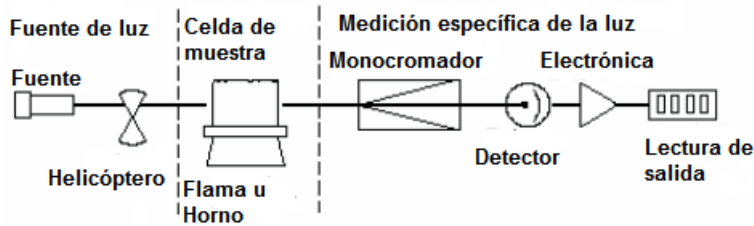
### **2.3.3 Sistema Óptico**

El sistema óptico del ASS está compuesto por

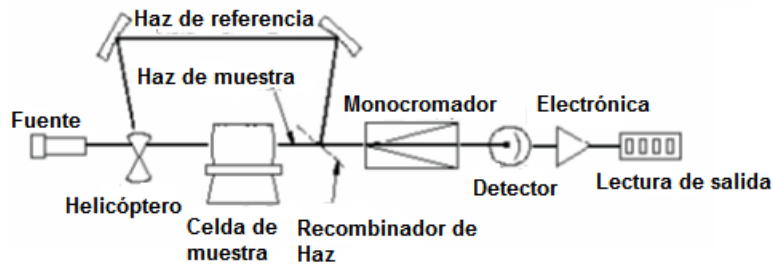
- Fotómetros
- Monocromadores

La función principal de los **fotómetros** es guiar la luz a través del área de muestra al monocromador estos pueden ser de haz sencillo, de doble haz y pseudo doble haz; los de haz sencillo consiste de varias fuentes de cátodo hueco, un cortador o una fuente de alimentación de impulsos, un atomizador y un espectrofotómetro sencillo de red de difracción con un fotomultiplicador como detector figura 2.6 y 2.7 La fuente de luz que emite un espectro específico del elemento del cual está fabricado, es enfocada a través de la celda de la muestra y al monocromador. La fuente de luz debe modularse electrónicamente o mecánicamente para diferenciar entre la luz de la fuente y la luz de la emisión de la celda de la muestra. El

monocromador dispersa la luz, y la longitud de onda específica de luz separada pasa al detector, el cual es normalmente un tubo fotomultiplicador. Una corriente eléctrica es producida dependiendo de la intensidad de la luz y procesada por la electrónica del instrumento. La electrónica medirá la cantidad de la luz atenuada en la celda de la muestra y convierte esas lecturas en la concentración real de la muestra.



**FIGURA 2.6** Fotómetro de haz sencillo <sup>(10)</sup>



**Figura 2.7** Fotómetro de doble haz <sup>(10)</sup>

La otra parte que compone al sistema óptico son los **Monocromadores** su función es dispersar la luz policromática en varias longitudes de onda. Permiten la separación de la longitud de onda específica para ser enfocada en un detector estos pueden ser del tipo Czerny-Turner, Ebert y Litrow

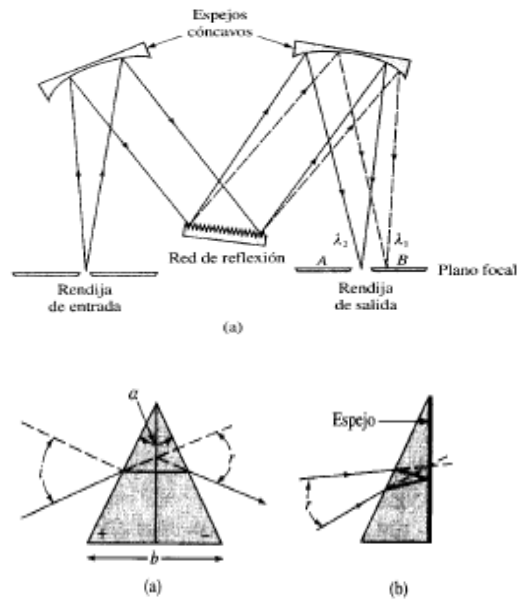


Figura 7-18. Dispersión por un prisma: (a) de cuarzo tipo Cornu y (b) tipo Littrow.

### Figura 2.8 Monocromadores tipo Czerny-Turner

En la figura 2.8 se observa un Monocromador Czerny-Turner se muestran los elementos ópticos del monocromador los cuales son:

- 1) una rendija de entrada que proporciona una imagen óptica rectangular,
- 2) una lente colimadora o un espejo que produce un haz paralelo de radiación,
- 3) un prisma o una red que dispersa la radiación en sus longitudes de onda individuales,
- 4) un elemento focalizador que forma de nuevo la imagen de la rendija de entrada y la enfoca en una superficie plana denominada plano focal y
- 5) una rendija de salida en el plano focal que aísla la banda espectral deseada.

Este funciona de la siguiente manera se tiene un haz constituido por solo dos longitudes de onda,  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ). Esta radiación entra en el monocromador por una abertura estrecha rectangular o rendija, se colima y, seguidamente, incide sobre la superficie del elemento dispersante con un ángulo dado. En un

Monocromador de red, la dispersión angular de las longitudes de onda tiene su origen en la difracción que se produce en la superficie reflectante; en un prisma, la refracción en las dos caras da lugar a una dispersión angular de la radiación, tal como se muestra. En ambos casos, la radiación dispersada se enfoca en el plano focal AB, donde aparecen como dos imágenes rectangulares de la rendija de entrada (una para  $\lambda_1$  y otra para  $\lambda_2$ )

### 2.3.4 Detectores

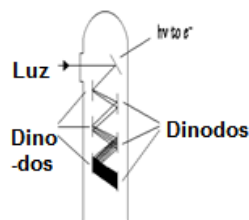
Estos pueden ser de dos tipos.

- Fotomultiplicadores
- Detectores de estado sólido

Fotomultiplicadores o tubos fotomultiplicadores (PMT)

Un fotomultiplicador contiene un cátodo foto-emisivo y varios ánodos (dinodos) en el vacío. El cátodo está recubierto con un material fácilmente ionizado, tales como las aleaciones de metales alcalinos con antimonio, bismuto, y / o plata.

Un fotón que cae sobre la superficie del cátodo causa la emisión de un electrón, el fotón es siempre lo suficientemente energético para ionizar el material. La señal es amplificada por el proceso de emisión secundaria, como se muestra en la Figura 2.9



**Figura 2.9** Foto multiplicador

La amplificación depende de la tensión entre los electrodos. La amplificación o ganancia (g) aumenta exponencialmente con la interanodo o tensión interdynode

Si un electrón emitido por el cátodo se acelera a un potencial de 100 V, la energía cinética del electrón emitido será de unos 100 eV ( $1 \text{ eV} = 96500 \text{ J mol}^{-1}$ ). El electrón con alta energía desde el primer ánodo se dará a conocer 2-10 electrones secundarios, que son todos más acelerada a un segundo ánodo que está en otro potencial de 100 V superior. Cada electrón secundario volverá a producir emisiones de más electrones secundarios. Esto se puede ilustrar con el siguiente ejemplo: el fotón libera un electrón desde el cátodo y el ánodo primero da cinco electrones secundarios. El ánodo segunda, de 5 x 5 electrones, el ánodo tercero de 5 x 5 x 5 electrones, etc. Por lo tanto, con un PMT que contienen ánodos de diez, la corriente inicial será ampliada por un factor de  $9,8 \times 10^6$

## **2.4 Atomización por flama**

El espectro de emisión del analito emitida por la fuente de radiación pasa a través de un atomizador en la que se absorbe una porción de esta radiación por los átomos libres de la sustancia analizada. La función principal del atomizador es producir átomos en estado fundamental del elemento que se determina a partir de los iones o moléculas en la muestra. Este es el paso más difícil y crítico en el procedimiento de AAS. La sensibilidad de la determinación es directamente proporcional al grado de atomización del elemento analito, que es dependiente de la eficacia del atomizador.

### **2.4.1 Tipos de flama <sup>(11)</sup>**

La función principal de la flama es atomizar y pulveriza la muestra en forma de un aerosol generado por medio de un nebulizador, para que pueda absorber la luz de la fuente de luz primaria. La atomización es dependiente de la temperatura y el ambiente químico (es decir, compuestos químicos y los radicales que existen en la flama) de la flama.

Las flamas empleadas en el AAS se pueden dividir en dos grupos:

- Flamas de combustión y
- Flamas de difusión.

Pero la más común y utilizada es la de tipo de combustión, en esta la temperatura de la quema de dos mezclas de gases diferentes pueden ser las mismas, pero sus características de análisis podría ser muy diferente. La mayoría de las mezclas de gases se resumen en la tabla siguiente se puede utilizar en diversas proporciones que pueden ser estequiometria, pobres, o ricos. Tabla 2.1

Flama	Rango de flujo ( $l\ min^{-1}$ )		Temperatura (K)	Velocidad del quemador ( $cm\ min^{-1}$ )
	Gas combustible	Oxidante		
Aire-propano	0.3-0.45	8	2200	45
Aire-acetileno	1.2-2.2	8	2450	160
Aire-hidrogeno	6	8	2300	320
$N_2O$ -prapno	4	10	2900	250
$N_2O$ -acetileno	3.5-4.5	10	3200	285
$N_2O$ -hidrogeno	10	10	2900	380

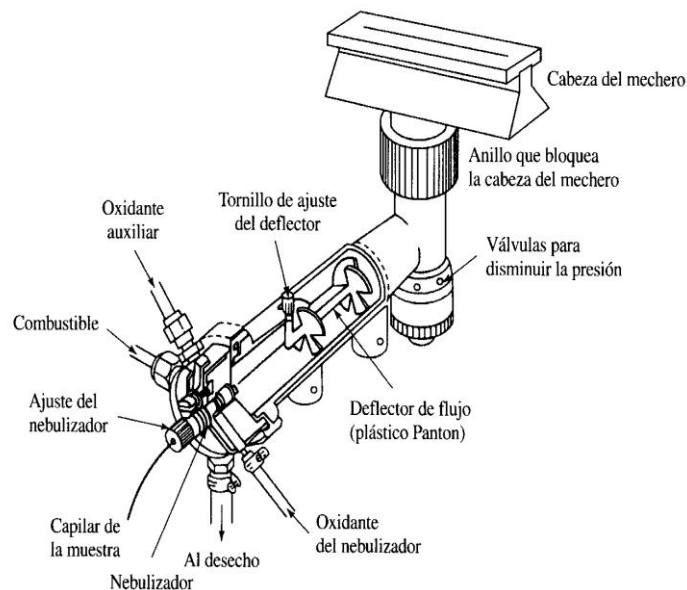
**Tabla 2.1** Características de flamas más comunes en AAS

La flama más utilizada es la flama de aire-acetileno. Debido a que ofrece un ambiente y temperatura adecuada para la determinación cuantitativa de cerca de 30 elementos, esta se utiliza para la determinación de metales alcalinos, la cual solo muestra absorción de la radiación por debajo de 230 nm; y otra también menos utilizada es la flama de óxido de di-nitrógeno u óxido nitroso y acetileno se puede utilizar para aquellos elementos que no se puede determinar con éxito con una llama de aire-acetileno. La temperatura de la flama  $N_2O$ - acetileno es más alto que el de la llama aire-acetileno. Flamas poco ricas en  $N_2O$ -acetileno tienen un zona de 2 a 4 mm, con coloración azul-blanco, por encima de 5 a 50 mm de la zona alta de reducción de rojo, y en la zona de reacción superior de color azul-violeta secundario, donde el gas combustible oxida. La disociación de la muestra se lleva a cabo en la zona de reducción de color rojo.

La flama de  $N_2O$ -acetileno exige una ranura del quemador más corto que la flama de aire-acetileno. En general, el tamaño de la ranura del quemador debe ser tal que la velocidad del flujo de los gases es mayor que la velocidad de combustión de los gases.

## 2.5 Sistemas de Nebulizador-quemador <sup>(12)</sup>

La función principal de este sistema es la conversión de la solución de la muestra por primera vez en el aerosol y luego en el vapor atómico, tras lo cual se lleva a cabo la medición de la absorción. Estos sistemas son la parte más importante del instrumento de AAS. Su correcto funcionamiento y las garantías de eficiencia el éxito del análisis. La nebulización incluye la conversión de la solución de la muestra en una niebla o aerosol. En cámaras de nebulización de pre-mezcla, las gotas de niebla de la distribución del tamaño correcto se seleccionan, con los gases de la flama, en el mechero en el que la atomización se lleva a cabo. El método en el que el nebulizador y el quemador se combinan se denomina nebulización directa. En este método la niebla de la muestra se forma y se mezcla con el gas combustible en la apertura de la hornilla. Un típico pre-mezcla del sistema nebulizador quemador se muestra en la vista detallada en la Figura 2.10



**Figura 2.10** Sistema de Nebulizador-Quemador <sup>(9)</sup>

La solución de la muestra se introduce en el nebulizador por la presión reducida creada a finales del capilar por el oxidante o el flujo de gas portador. El resultado

de los flujos de vapor, con el gas portador, en la cámara de aire donde las gotas se homogeneizan. Gotas grandes se reducirá en los laterales de la cámara y el flujo de residuos. Cuando un quemador de flujo laminar se utiliza, la flama es muy estable y la niebla de la muestra sólo tiene un efecto pequeño en las características de la flama.

A pesar de la complejidad del sistema de pre-mezcla, su tiempo de respuesta es rápido. Sólo se tarda un segundo en la introducción de la solución de la muestra hasta que la señal llega al dispositivo de la lectura. Una lectura constante se obtiene de 7 a 10 segundos, cuando un equilibrio dinámico en la flama que se llegó. El quemador de inyección indirecta es más seguro que el quemador de pre mezcla, ya que el gas combustible y oxidante se mezclan en el orificio del quemador y no hay peligro de explosión por lo tanto, existe. Hay algo de turbulencia en la flama, ya que los gases se mezclan y se quema en la misma región. Además, la flama es fuerte. El quemador de inyección directa se utiliza especialmente para las determinaciones en disolventes orgánicos.

## **2.6 Cámaras de rocío <sup>(11,10)</sup>**

Su función es la selección de las gotas de la niebla de las muestras y la mezcla completa con los gases oxidantes y el combustible antes de entrar al quemador. El gas combustible entra en la cámara de rocío de manera tangencialmente. El aire auxiliar o el óxido de di nitrógeno también se introducen en la cámara.

Algunos vaporización se puede producir en la cámara de rocío, y las gotas más grandes se condensa en las paredes de la cámara para ir a los desechos. El tubo de desagüe lleva a una trampa de líquido que impide que los gases de escape y se asegura un pequeño exceso constante de presión en la cámara de rocío.

## **2.7 Quemadores**

Los principales requisitos para quemadores comerciales son el mantenimiento de un factor de seguridad elevado y la capacidad para pasar las soluciones de sólidos altamente disolución sin obstrucción. Por lo general los quemadores son de acero



inoxidable o de titanio para evitar la corrosión. También las superficies internas de la cáscara del quemador están recubiertas con un material plástico inerte, como el poli.

La construcción del quemador depende de la mezcla de gases oxidante/combustible. La velocidad de propagación de la flama debe ser menor que la velocidad del flujo de gas a través de la ranura del quemador. En el caso contrario, la flama puede retroceder hasta el quemador de popa y en la cámara de roció o pulverización con posibles resultados desastrosos. La longitud de la ranura en el aire-acetileno, propano-aire, y quemadores de intervalos múltiples es de 10 cm, y el quemador de óxido de di nitrógeno y acetileno es de 5 cm.

## **2.8 Interferencias en la atomización de llama espectrometría atómica**

Las señales producidas por las soluciones de muestra se comparan con las señales causadas por las soluciones de referencia (estándares). Si las muestras y las referencias se comportan de manera diferente durante las mediciones, las interferencias se verán. Las interferencias en la técnica de ASS se pueden dividir en:

### **2.8.1 Interferencias químicas**

Son los efectos químicos que se originan tanto en la llama o en la solución de la muestra. Los mecanismos de interferencia se pueden dividir en dos grupos:

- (i) La atomización del elemento analito no se ha completado, ya sea en la fase sólida o en el líquido (condensación),
- (ii) Los átomos vaporizados reaccionan con otros átomos o radicales presentes en la fase gaseosa.

La Interferencia química se produce cuando se forma el elemento analito con otro elemento, radical o compuesto de un nuevo compuesto en la fase condensada y este nuevo compuesto posee diferentes características termoquímicas. La interferencia es mayor con la creciente diferencia en las temperaturas de

disociación de los compuestos originales y nuevos. La disociación es dependiente de la temperatura de la llama, la proporción de gas oxidante / combustible, la concentración del elemento analito, la eficacia de la nebulización, y la altura de medición en la llama. La formación de compuestos estables siempre causa un efecto depresivo

Además, algunos elementos de óxido refractario también pueden formar carburos estables, sobre todo en llamas ricas en hidrocarburos. Entre las interferencias químicas más comunes en los métodos de espectrometría de llama, es la señal de la depresión de los metales alcalinos en presencia de fosfato. Este fenómeno se produce tanto en las mediciones de absorción y emisión causada por el fosfato, sulfato, aluminato, y aniones de silicato en la determinación de metales alcalinos, también se ha reducido por la adición de estroncio, neodimio, samario, y sales de itrio. Este caso también depende del ácido utilizado y su concentración

Varios métodos para contrarrestar la interferencia de la formación de compuestos estables en la fase condensada son:

- (i) La eliminación del anión o aniones que interfieren mediante técnicas de separación (por ejemplo, de intercambio iónico, extracción líquido-líquido),
- (ii) La adición de un exceso de aniones de interferencia tanto para la muestra y las soluciones estándar,
- (iii) El uso de las llamas más calientes,
- (iv) La adición de la sal de un metal que forma un compuesto estable con el anión de interferencia.

### **2.2.2 Interferencias Físicas**

Las interferencias físicas se originan en el cambio de las características físicas de las soluciones a medir (viscosidad, tensión superficial, presión de vapor, temperatura). Varias propiedades de la solución tienen un efecto como la toma de muestra, la nebulización, el transporte de la niebla de la muestra, la evaporación del disolvente, la evaporación de la sustancia analizada, y la dispersión de la luz.

En la práctica, soluciones muy diluidas se utilizan en AAS, de modo que las propiedades físicas de las soluciones de muestra son similares a las del disolvente puro (agua). Propiedades físicas se puede cambiar si la solución de muestra contiene grandes cantidades de ácidos, sales o compuestos orgánicos. Si las muestras concentradas son viscosas, que pueden causar problemas con la toma de muestras y la nebulización. La señal de la absorción disminuye con el aumento de la viscosidad.

Interferencias viscosidad se puede evitar utilizando el mismo disolvente para las muestras y estándares y haciendo coincidir el ácido y el contenido de sal en cada solución a medir. Para muestras muy difíciles, es ventajoso el uso de muestras como los estándares y un método de adiciones estándar. La nebulización es claramente dependiente de la tensión superficial. La tensión superficial de los disolventes orgánicos es menor que la del agua y, por tanto, en soluciones orgánicas las gotitas de la niebla de la muestra son menores que en soluciones acuosas. La vaporización se verá reforzada cuando la presión de vapor del solvente orgánico es mayor que la del agua. Esta es la razón por la sensibilidad de las soluciones orgánicas es mejor que en soluciones acuosas.

### ***2.8.3 Interferencias espectrales***

Relativamente pocos ejemplos de interferencias espectrales reales han sido reportados en la absorción atómica. Esto significa que la posibilidad de que una línea de resonancia emitida por una fuente de radiación en forma de línea puede coincidir con una línea de absorción de otro elemento presente en el atomizador es muy pequeña. En AAS interferencias espectrales se pueden clasificar en cuatro grupos:

- Más de una línea de absorción en el paso de banda espectral,
- No absorbe la línea emitida por fuente de excitación,
- Superposición espectral en la fuente de átomo,
- Dispersión Continua o absorción de banda ancha y de dispersión.

El primer caso tiene una curva de calibración con dos segmentos lineales, y entonces la gráfica se hace asintótica al valor de transmisión de la luz no absorbida. Segundo caso, normalmente se conoce como un efecto de paso de banda. Sin embargo, la resonancia y las líneas no absorbidas que están lo suficientemente cerca para pasar a través de la ranura de salida del monocromador de absorción atómica que están bien separados por una resolución más alta monocromador. La radiación no absorbible que pasa por la ranura de salida da lugar al tipo más convencional de curvatura de calibración se define por la ecuación de la luz difusa.

En el tercer caso de la línea de interferencia está lo suficientemente cerca de la longitud de onda de la línea de absorción de la sustancia analizada para absorber parte de la radiación de la línea de emisión, lo que lleva a unos resultados erróneamente altos. El solapamiento espectral es sólo superada por la eliminación de cualquier elemento de interferencia o el elemento que se determina a partir de la muestra o, si es posible, mediante el uso de otra línea de absorción para el análisis.

Los efectos del cuarto caso se verán si la banda de absorción de una molécula existente en la llama se encuentra en la misma onda que la línea de resonancia de la sustancia analizada.

#### **2.8.4 Corrección de fondo**

Esta se debe a la absorción de fondo y efectos de la dispersión. Este fenómeno se encuentra más a menudo en la atomización electrotérmica de atomización de llama. La dispersión de la luz aumenta rápidamente con la disminución de la longitud de onda. Absorción molecular banda ancha es causado por las moléculas, los radicales o iones moleculares formadas o vaporizado en el atomizador. La cantidad de radiación incidente absorbida o dispersada debe ser medida y restada de la absorbancia total medida con el fin de obtener la absorbancia neta de los átomos de analito solamente.

## Capítulo III Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente nos permite obtener información analítica de concentraciones desde ppm hasta ppb, con el cual vemos rangos de longitudes de onda desde 167.022 nm hasta 430 nm para UV (Ultravioleta) y de 430 nm hasta 780.023 nm para VIS (Visible), y este nos permite leer 74 elementos de la tabla periódica

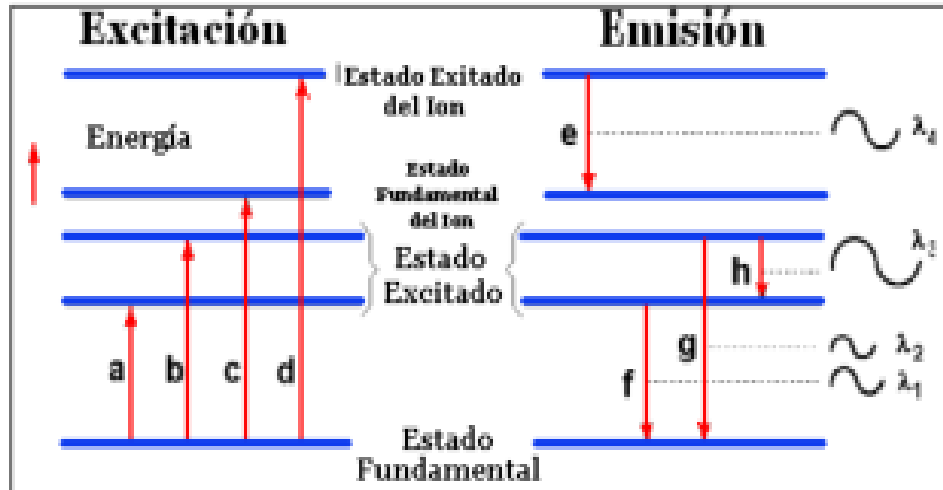
### 3.1 Teoría de emisión:

Cada elemento tiene un número específico de electrones asociado con su núcleo; la configuración más estable y normal de un átomo es el **estado basal o fundamental** obsérvese en la figura 2.1 de capítulo 2.

Si se aplica energía a un átomo, este absorberá la energía luminosa a una longitud específica y un electrón exterior será promovido a una configuración menos estable conocida como **estado excitado**, como el número de átomos en el paso de luz aumenta la cantidad de luz absorbida también aumenta Figura 2.2 a) del capítulo 2.

Debido a que este estado es inestable, el electrón regresará inmediatamente al “estado basal” (Decaimiento) liberando energía luminosa conocido como fotón, el cual es diferente dependiendo del elemento Figura 2.2 b) del capítulo 2

A continuación se muestra el proceso de excitación, ionización y emisión donde las líneas horizontales son los niveles de energía del átomo y las flechas verticales representan la transición de energía del electrón Figura 3.1 <sup>(13)</sup>



**Figura 3.1** Proceso de excitación, ionización y emisión <sup>(13)</sup>

La teoría cuántica fue propuesta por el físico Max Planck para explicar la radiación de un cuerpo caliente. Años después Albert Einstein utilizó esta teoría para tratar la emisión de electrones por metales expuestos a la luz (el efecto fotoeléctrico). La constante de Planck fue descrita por primera vez como la constante de proporcionalidad entre la energía (E) de un fotón y la frecuencia de sus asociados de ondas electromagnéticas ( $\nu$ ). Esta relación entre la energía y la frecuencia se llama la relación de Planck o la ecuación de Planck-Einstein:

$$E = h\nu \dots \dots \dots ec. 2.1$$

Dado que la frecuencia  $\nu$ , la longitud de onda  $\lambda$ , y la velocidad de la luz  $c$  se relacionan por  $\lambda\nu = c$ , la relación de Planck se puede expresar como:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \dots \dots \dots ec. 2.2$$

Aunque cada elemento emite fotones a múltiples longitudes de onda, en ICP-OES normalmente se puede seleccionar una o más algunas longitudes de onda para un elemento dado. El número total de fotones emitidos a una longitud de onda determinada es directamente proporcional a la concentración de dicho elemento en la muestra.

### 3.2 Sistema del ICP-OES

El sistema de ICP-OES Figura 3.2 para poder hacer los análisis debemos de saber que la muestra primero es transportada por medio de una bomba peristáltica, en el interior del equipo la muestra líquida se transforma en aerosol mediante proceso de nebulización; el aerosol después se desolvata, vaporiza, atomiza y se excita o ioniza; terminado esto los átomos o iones excitados emiten su radiación característica para después ser captada por un dispositivo que nos permite ordenar la radiación por longitud de onda, esta radiación es detectada y convertida en señales electrónicas que se convierten en información analítica de la muestra en forma de concentraciones, y gráficos (espectrómetros de emisión)

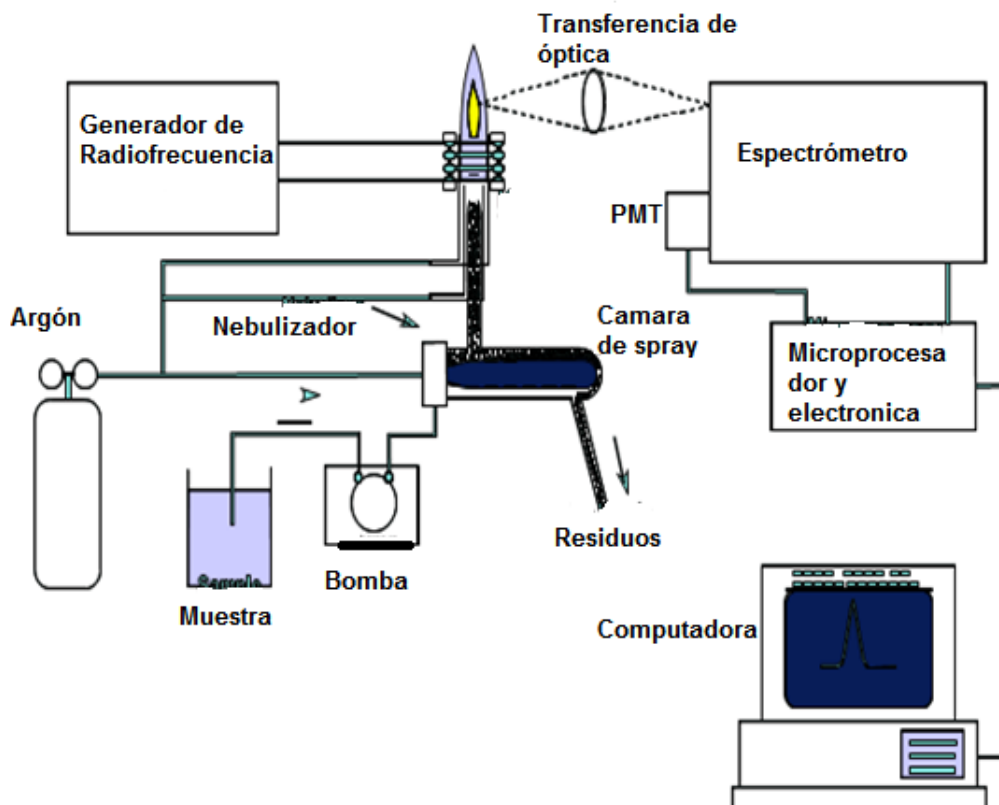


Figura 3.2 Sistema ICP-OES

### 3.3 El Plasma

Por concepto el plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad o gas ionizado que contiene una concentración significativa de cationes y

electrones (la concentración de ambos es tal que la carga neta se aproxima a 0) (9); por lo tanto es un gas ionizado a altas temperaturas (10,000 K); el gas más frecuentemente para generar el plasma y el análisis de emisión es el Ar. Un vez se han formado los iones de Ar en un plasma, son capaces de absorber la suficiente energía de una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustente el plasma indefinidamente (9).

A la fuente de plasma de acoplamiento inductivo se le llama antorcha consiste de tres tubos concéntricos de cuarzo que a través de ellos fluye una corriente de Ar, cada uno de ellos tiene un punto de entrada el de en medio contiene el plasma y los externos sirven como refrigerante y se encuentran de manera tangencial (13)

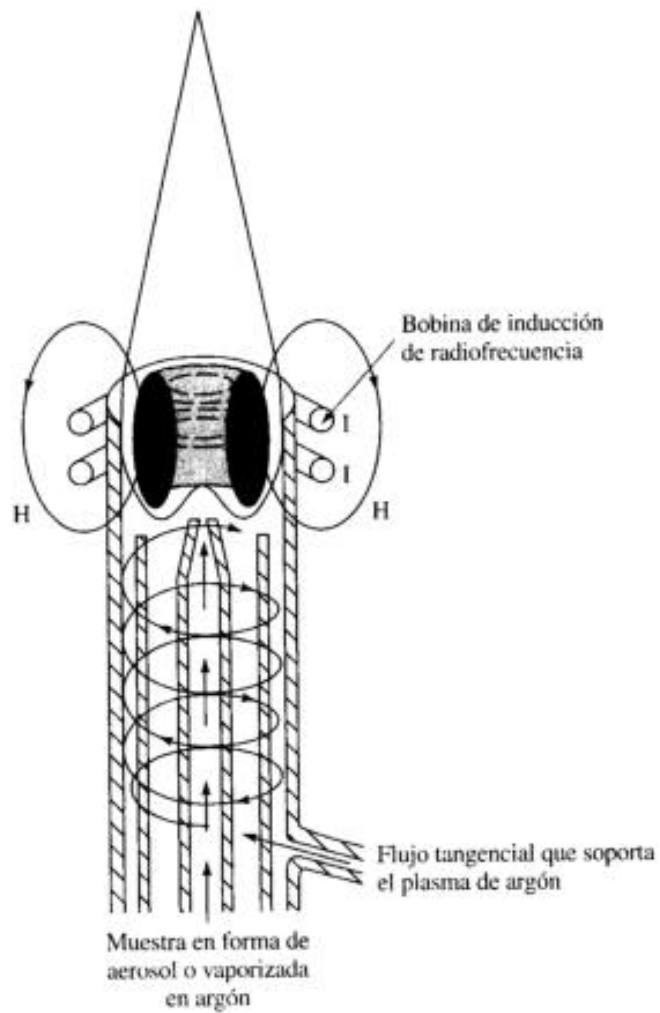
Dependiendo del diseño de la antorcha esta tiene una velocidad de consumo de 5 a 20 L/min. (9)

Alrededor de la parte superior del tubo exterior se encuentra una bobina de inducción (hecha de Cu), la cual esta refrigerada por agua, que se encuentra alimentada por un generador de radiofrecuencia que tiene una potencia de entrada en la bobina de un rango de 0.5-1,5 kW con una frecuencia de 27 a 40 MHz. Figura 3.3

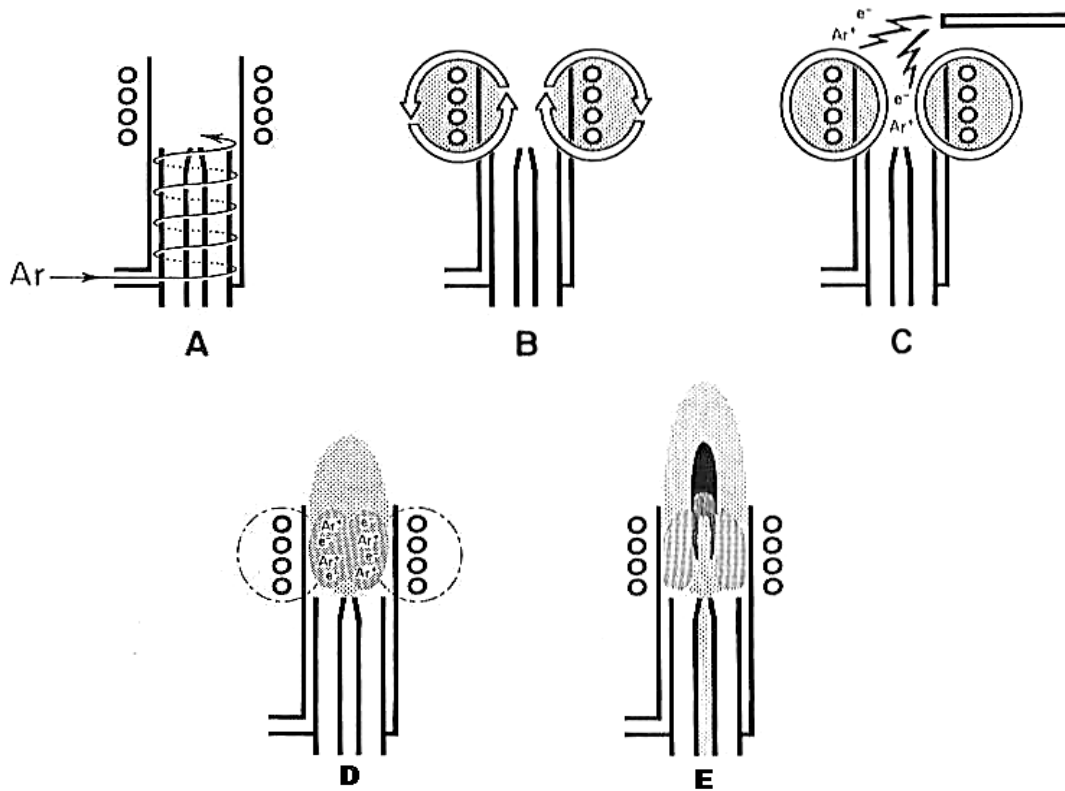
La potencia introducida produce la inducción de un campo magnético oscilante, cuyas líneas de fuerza están orientadas axialmente dentro de la antorcha de plasma y siguen trayectorias elípticas fuera de la bobina de inducción indicado en forma de H (Figura 3.4). En este momento, no existe plasma. La ionización del gas Ar que fluye o portador se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina de Tesla que se adjunta a la parte exterior de la antorcha del plasma por medio de un pedazo de alambre de cobre. Instantáneamente, la chispa, o una fuente de "semilla" de electrones, hacen la ionización del gas portador argón. Este proceso es auto-sostenible para que el argón, los iones de argón y los electrones coexistan dentro de los confines de la antorcha de plasma, pero sobresale de la parte superior en forma de un blanco brillante luminoso 'bala'. El escape de gas argón de alta velocidad, provoca la entrada de aire de vuelta hacia la antorcha de plasma en sí, formando "la bala," la característica del ICP véase figura 3.6. Con el



fin de introducir el aerosol (muestra) en la parte más caliente del plasma ( 700-10,000 K) el gas portador esta encendido esto provoca un agujero en el plasma formando un toroide.



**Figura 3.3** Tipica fuente de plasma de acoplamiento inductivo <sup>(9)</sup>



**Figura 3.4** Representación de la ignición del plasma <sup>(9)</sup>

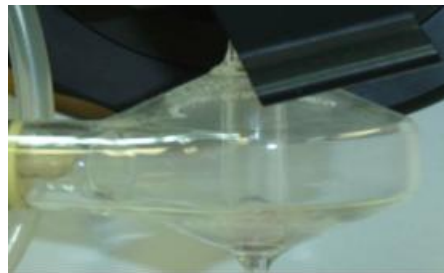
### 3.4 Introducción muestra:

La muestra entra mediante un flujo de Ar de 0.3 a 1.5 L/min a través del tubo central. Los dispositivos más utilizados para inyectar la muestra son los nebulizadores, en este caso se hizo con un nebulizador de tipo Babington figura 3.5 aquí la muestra se nebuliza por el flujo de argón quedando un aerosol; las gotas las más grandes van a los desechos( esta selección la lleva acabo la cámara de nebulización ciclónica en estas el aerosol se introduce de forma tangencial a la pared de la misma y en su interior adquiere una trayectoria circular descendente; este movimiento produce una fuerza centrífuga la cual actúa sobre las gotas y tiende a expulsarlas hacia las paredes internas de la cámara de rocío(figura 3.6). Cuando el aerosol alcanza la base inferior de la cámara cambia su dirección e inicia una nueva espiral ascendente concéntrica a la anterior hasta

que las gotas alcancen la salida de la cámara que conecta con el inyector de la antorcha y las gotas más finas al plasma estas se introducen por medio del inyector que puede ser de alúmina o cuarzo y dependiendo del tipo de muestra (orgánica e inorgánica) que se maneje se seleccionara el diámetro más adecuado. Con frecuencia la mayor parte del ruido en un método de ICP-OES radica en la etapa de introducción de la muestra



**Figura 3.5** Nebulizador tipo Babington

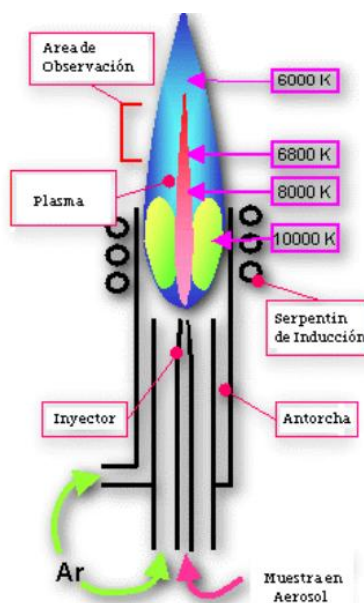


**Figura 3.6** Cámara de rocío

### **3.5 Zonas del plasma y temperaturas**

El plasma tiene un núcleo no transparente, blanco brillante y muy intenso coronado por una cola en forma de llama. El núcleo consiste de una emisión continua a la que se superpone el espectro atómico del Ar. En la zona situada entre 10 y 30 mm por encima del núcleo, la emisión continua se desvanece y el plasma es ópticamente transparente de la recombinación de los electrones con el Ar y otros iones. Las observaciones espectrales por lo general se hacen a una altura de 15 a 20 mm por encima de la bobina de inducción; en esta zona la radiación de fondo está libre de las líneas de Ar,

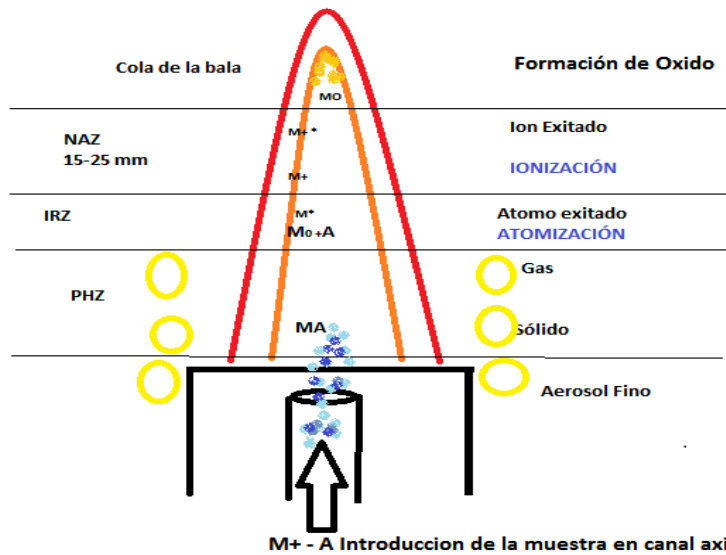
La temperatura de gas argón en el centro del ICP es aproximadamente 6800 K . Esta característica ayuda a mejorar la excitación y eficiencia de ionización; las temperaturas altas del ICP reducen o eliminan las interferencias químicas figura 3.7



**Figura 3.7** Región de temperaturas para el ICP-EOS <sup>(13)</sup>

### 3.6 ¿Qué sucede en el plasma cuando llega la muestra?

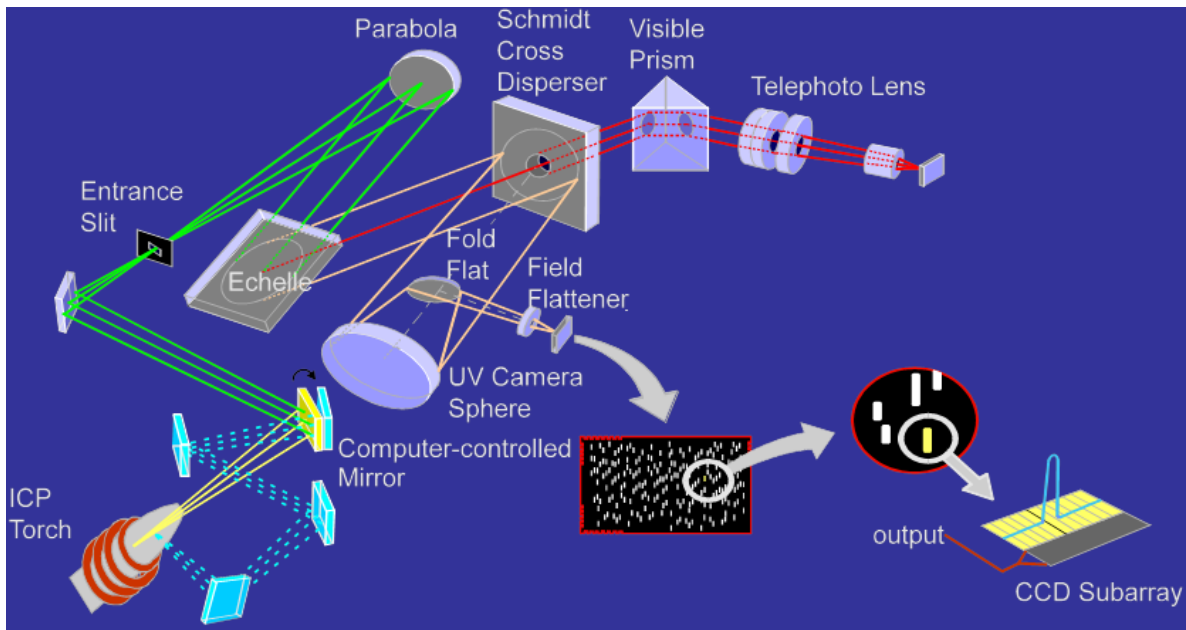
Primero al llegar la muestra al plasma quita el solvente es decir la “desolvata” quitando el agua de la muestra dejando un aerosol, una vez hecho esto sigue la “descomposición” del aerosol a gas de moléculas individuales por vaporización y después se disocia en átomos a lo que se le llama “atomización” estos tres procesos ocurren en la zona de precalentamiento PHZ. Después sigue la excitación y la ionización; para que un átomo o ion emita su radiación característica se debe promover uno de sus electrones a un nivel de mayor energía a través de la excitación, los procesos anteriormente ocurren en la zona de radiación inicial IRZ y la zona analítica NAZ en esta última ocurre la emisión de la muestra o analito en la figura 3.8 se muestra el proceso que sucede cuando llega la muestra al plasma.



**Figura 3.8** Representación de lo que ocurre en el plasma

### 3.7 Sistema óptico

Una vez que la muestra a emitido su radiación característica entra a un dispositivo dispersivo de longitud de onda, llamada rejilla de Echell son redes de difracción fabricadas con menos surcos por mm (usualmente 300 surcos o menos /mm) pero con alta precisión y son empleados a ángulos de incidencia elevados. Una vez finalizado el proceso de dispersión el haz pasa a la cámara Schmidt que tiene su correctora como primer elemento, un espejo plano para doblar el haz y el espejo esférico de la cámara. El espejo plano tiene un orificio central que deja pasar la luz visible por el prisma visible y los fotolentes hasta llegar al detector. El haz de la región UV pasa por una cámara esférica, seguida de un arreglo de lentes para corregir curvatura, hasta que llega al detector. El sistema óptico completo (figura 3.9) está encerrado en un compartimiento purgado y termostato.



**Figura 3.9** Sistema óptico completo del ICP-OES <sup>(13)</sup>

Una vez que la línea de emisión apropiada ha sido separada por el espectrómetro; el **detector** la emplea para la medición de la intensidad de la línea de emisión.

El **tubo fotomultiplicador** (PMT) es un tubo de vacío que contiene un material fotosensible llamado fotocátodo, éste emite electrones cuando es golpeado por la luz. Los electrones emitidos son acelerados hacia el dinodo, el cual a su vez emite de dos a cinco electrones secundarios por cada electrón primario que golpea la superficie del dinodo. Los electrones secundarios golpean a otro dinodo, emitiendo más electrones, los cuales a su vez golpean nuevamente a otro dinodo, causando un efecto multiplicativo a lo largo del trayecto.

También existen detectores de estado sólido (CCD), estos tienen dos segmentos fotosensitivos, uno de los segmentos se utiliza para las mediciones analíticas y el otro para la referencia, recogiendo datos de ambos segmentos simultáneamente.

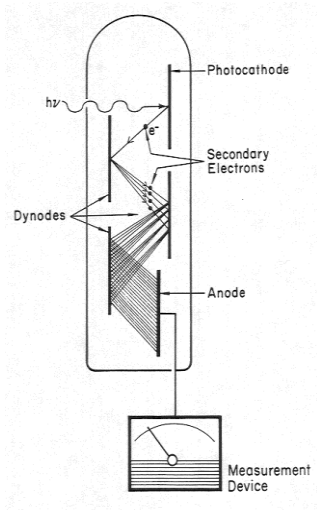


Figura 3.10 CCD par ICP-OES

Los CCD se basan en el efecto fotoeléctrico, la conversión de luz recibida en corriente eléctrica. La sensibilidad de este detector depende de la eficiencia cuántica del chip y de la cantidad de fotones que inciden sobre cada detector para producir una corriente eléctrica. Cada elemento sensible o píxel produce una pequeña corriente que es medida por circuitos electrónicos y transformada a un valor digital que puede interpretarse en una computadora estos llegan a más de 1.1 millones de pixeles, por lo que nos das una ventaja de una cobertura completa de longitud de onda y una medición simultanea

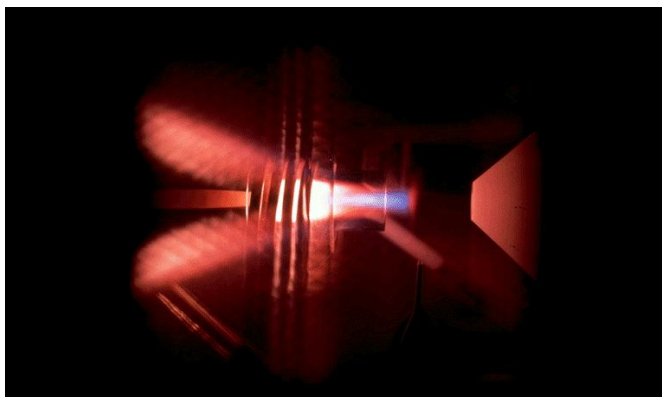
### 3.8 Vista dual

El espectrómetro de ICP utilizado cuenta con una vista axial y radial, con esta configuración del equipo el analista puede optimizar la vista mas optima dependiendo del tipo de muestra que este realizando; esta configuración se puede hacer desde el software aquí el equipo mueve un espejo que se encuentra en el sistema óptico

#### 3.8.1 Vista axial

Aquí la antorcha se encuentra en posición horizontal a la entrada de la muestra , de esta forma la luz que se emite del plasma se dirige a la óptica del espectrómetro a lo largo del eje; aumentando la longitud de la trayectoria de la

emisión, y este tipo de configuración se utiliza para hacer análisis de muestras que contienen bajas concentraciones observe figura 3.11



**Figura 3.11** Vista axial

### **3.8.2 Vista radial**

En esta la antorcha se encuentra en posición vertical con respecto a la entrada de la muestra, la zona de observación ocurre en el la parte central; a través de una abertura vertical en la antorcha y por lo regular esta se ocupa para muestras que contengan altas concentraciones observe figura 3.12



**Figura 3.12** Vista radial

### **3.9 Interferencias**

Las interferencias en ICP-EOS pueden originarse desde la preparación de la muestra hasta la operación y mantenimiento adecuado del plasma. A



continuación se presentan los 5 tipos de interferencias que pueden ocurrir en ICO-EOS

### **3.9.1 Interferencias Químicas**

Las temperaturas tan elevadas que se alcanzan en un plasma (10,000K), eliminan las interferencias químicas y esta es la razón principal por lo cual se alcanzan buenos límites de detección para los elementos refractarios.

### **3.9.2 Interferencias físicas o por nebulización**

Las interferencias físicas causan variación en la luz emitida por la misma concentración de un elemento debido a las diferencias de matriz entre estándares y muestras. Estas diferencias pueden provocar efectos cinéticos y efectos termodinámicos

#### **3.9.2.1 Efectos Cinéticos**

Son los relacionados con las diferencias de densidad, viscosidad o tensión superficial entre estándares y muestras; los cuales son:

1. Mientras más viscosa o densa es una solución, es más difícil de nebulizar, lo que provocará que llegue menos muestra al plasma; esto es causada por sales de matriz o compuestos orgánicos y disolventes que alteran la viscosidad, la tensión superficial; esto también ocurre en soluciones por alta concentraciones de ácidos minerales.

2. Entre más grande es la tensión superficial de un fluido, el proceso de nebulización se hace menos eficiente es decir que la cantidad de la muestra varía considerablemente en función del tiempo y llega menos muestra al plasma.

Una técnica utilizada para corregir este efecto es la “adición de estándar” que consiste en adicionar en línea un estándar de concentración conocida a la muestra a analizar. El elemento adicionado no deberá presentar interferencia espectral al analito. El instrumento corrige la concentración del analito de la muestra si detecta que la concentración del estándar interno en la muestra es diferente a la establecida.

### **3.9.2.2 Efectos Termodinámicos**

Estos se deben a la habilidad de las soluciones para absorber o conducir energía. Este efecto altera la temperatura del plasma. Las diferentes cantidades de electrones disponibles en átomos diferentes provocan que se absorban cantidades diferentes de energía de la radio frecuencia (RF). Cuando los estándares y las muestras tienen diferentes concentraciones con muchos electrones disponibles provocan que se tengan diferencias en la temperatura y por lo tanto en la emisión de luz.

### **3.9.3 Interferencias Espectrales**

Estas son las más importantes se originan en el espectro inherente del Ar o de la línea y de espectros continuos de especies atómicas o moleculares inyectadas al plasma. Las interferencias espectrales son aquellas donde no se tiene una señal espectral aislada del analito en estudio, y se presentan dos o más componentes de la matriz que emiten radiación a la misma longitud de onda, de esta manera se traslapan los espectros; obteniendo una concentración del analito más elevada que la concentración real.

### **3.9.4 Interferencia de Fondo**

Las líneas de emisión espectrales en ICP-OES siempre están sobrepuestas a una emisión de fondo continua debida a la “corriente oscura” del detector y al espectro continuo emitido por el plasma; conocido como ruido de fondo, éste puede arrojar una señal falsa positiva, que afecta la cuantificación del analito de interés.

## CAPITULO IV Desarrollo experimental

### 4.1 Introducción y manejo de la muestra

Para los análisis de este trabajo se tomaron las siguientes muestras que se pueden observar en la tabla 4.1 y foto 4.1

MUESTRAS Lote F.3085	Tipo de crudo
MH-161	Ligero
MH-164	Ligero
MH-189	Ligero
MH-122	Pesado
MH-155	Pesado
MH-158	Pesado

**Tabla 4.1** Muestras analizadas



Foto 4. 1

En el siguiente diagrama de flujo se presenta el procedimiento general del desarrollo experimental para esta tesis

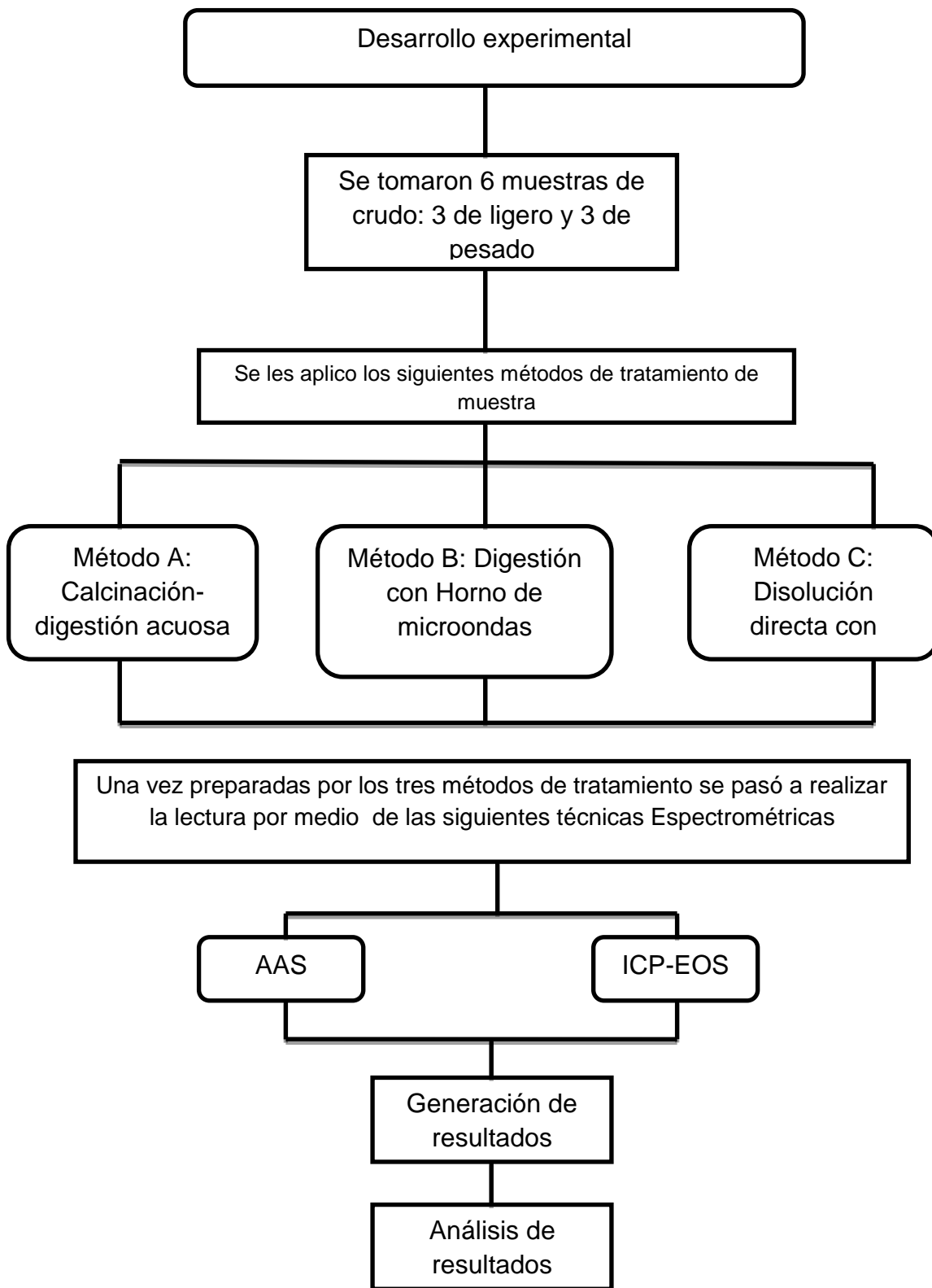


Diagrama de flujo de procedimiento experimental

A continuación se presenta paso a paso el procedimiento previo realizado a las muestras de petróleo para poder iniciar con los análisis químicos por los equipos de AAS e ICP-OES

#### **4.2 Preparación de las muestras:**

La preparación de la muestra se llevó acabo de tres formas:

- Método A: Calcinación -digestión acuosa
- Método B: Digestión con microondas
- Método C: Disolución directa con Xileno

##### **4.2.1 Método A: Calcinación- digestión acuosa**

Para este método se requirió de un tiempo de preparación de un día por muestra a continuación se describe paso a paso el procedimiento de preparación

1. Se tomaron del Lote F.30895 tres muestras de crudo ligero y tres de crudo pesado
2. Fue calentada la mufla hasta  $525^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$
3. Después las muestras más densas se pusieron en baño ultrasónico por lo un periodo de 10 a 15 min a una temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  y una vez pasado el tiempo requerido se sacaron muestras conforme se pesaban
4. Terminado esto se limpiaron vasos de precipitados de 50 ml
5. Se procedió a tarar balanza, pesar vasos y tarar nuevamente balanza; colocar 5 gr. de muestra en vaso (repetir procedimiento 7 veces )
6. Posteriormente se le puso 2.5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado con una bureta a cada vaso con muestra
7. Se colocaron los vasos en una plancha a una temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  a  $90^{\circ}\text{C}$  (se colocó un vaso con agua y un termómetro para cerciorar que el calentamiento fuera el ya mencionado) y dejarlo ahí hasta evaporación total del ácido sulfúrico.
8. Terminado el procedimiento anterior se verificó que la mufla se encontrara a  $525^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$ ; después se raspó con espátula la muestra calcinada en los

vasos y se procedió a transvasar en crisoles de porcelana previamente marcados con el número de muestra(marcados con lápiz) , y después se colocaron crisoles en la mufla con guantes y pinzas

9. Después se dejó que la muestras se calcinaran durante 24 horas
10. Fueron sacados los crisoles de la mufla con guantes y pinzas, se dejó enfriar
11. Se trasladaron las muestras a los vasos nuevamente enjuagando con 10 ml de una solución de 1ml de  $\text{HNO}_3$  y 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$
12. Una vez terminado esto se colocaron nuevamente los vasos en la plancha y se dejó hasta sequedad
13. Se enjuagaron nuevamente los vasos con 10 ml de una solución de  $\text{HNO}_3$  diluido
14. Se trasvasaron las muestra a matraces aforados de 25 ml, se aforo con  $\text{H}_2\text{O}$  y se trasvasaron nuevamente las muestras a envases de Polietileno de alta densidad de 50 ml previamente rotulados.

A continuación en la tabla 4.2, se observa la cantidad de muestra de petróleo que se tomó para preparación así como la fecha, para el Método A

<b>Muestra 161</b>	<b>Peso(g)</b>	<b>Fecha de preparación</b>	<b>Muestra 164</b>	<b>Peso(g)</b>	<b>Fecha preparación</b>
1	5.0700	15-02-2011	1	5.0316	16-02-2011
2	5.1450	15-02-2011	2	5.0493	16-02-2011
3	5.1088	15-02-2011	3	5.1533	17-02-2011
4	5.1619	15-02-2011	4	5.0364	17-02-2011
5	5.1182	16-02-2011	5	5.1057	17-02-2011
6	5.0850	16-02-2011	6	5.0828	17-02-2011
7	5.2629	16-02-2011	7	5.0892	17-02-2011
<b>Muestra 189</b>	<b>Peso (g)</b>	<b>Fecha de preparación</b>	<b>Muestra 122</b>	<b>Peso (g)</b>	<b>Fecha de preparación</b>
1	5.0024	19-02-2011	1	5.0341	21-02-2011
2	5.0947	20-02-2011	2	5.0942	21-02-2011
3	5.0751	20-02-2011	3	5.0678	21-02-2011
4	5.0237	20-02-2011	4	5.5169	22-02-2011
5	5.4281	20-02-2011	5	5.1030	22-02-2011
6	5.1032	21-02-2011	6	5.2731	22-02-2011
7	5.1097	21-02-2011	7	5.5564	22-02-2011
<b>Muestra 155</b>	<b>Peso (g)</b>	<b>Fecha de preparación</b>	<b>Muestra 158</b>	<b>Peso (g)</b>	<b>Fecha de preparación</b>
1	5.0476	23-02-2011	1	5.0584	18-02-2011
2	5.6405	23-02-2011	2	5.0205	18-02-2011
3	5.0865	23-02-2011	3	5.0205	18-02-2011
4	5.0062	23-02-2011	4	5.1150	18-02-2011
5	5.1301	24-02-2011	5	5.1552	19-02-2011
6	5.0521	24-02-2011	6	5.1279	19-02-2011
7	5.0856	24-02-2011	7	5.1473	19-02-2011

**Tabla 4.2** Pesos y fecha de preparación de las muestras por Método A

#### **4.2.2 Método B: Digestión con microondas**

Para el método B se requirió aproximadamente 6 horas de preparación por cada 4 Muestras, a continuación se describe paso a paso el procedimiento llevado a cabo

1. Primero se tomaron tres muestras de crudo ligero y tres de crudo pesado
2. En segundo paso se colocaron todas las muestras en baño ultrasónico por un periodo de 10 a 15 min una vez caliente
3. Fueron sacadas las muestras pasado el tiempo requerido

4. Se taro la balanza, se pesaron los vasos en la balanza, la balanza fue tarada , se tomaron muestras con micropipetas de 100µl, se pesaron 2mg de muestra, fueron colocadas las muestras en el fondo de los vasos del microondas y ubicadas en el lugar del número de carrusel asignado(el procedimiento fue repetido 7 veces )
5. Una vez terminado esto fue agregado 7ml de HNO<sub>3</sub> , 1ml de HCl, 1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 2 gotas de HF ; y se hizo un blanco (añadiendo únicamente ácidos)
6. Se colocaron muestras en el horno (ANEXO 1)
7. Fue seleccionado el método para crudo para un rotor de MF50-16

**Tabla 4.3 :**

Paso	Potencia(W)	Rampa(min)	Mantenimiento(min)	Extracción 1 lenta 2 rápido
1	600	20:00	30:00	1
2	0		20:00	2

**Tabla 4.3** Condiciones de digestión del método B (Horno de microondas)

8. Terminando el punto anterior se sacaron cada muestra y aforaron con matraces aforados de 25 ml y agua con la ayuda de una piceta
9. Fueron envasadas las muestras en botes de polietileno de alta densidad de 50 ml previamente rotulados, a continuación en las Tabla 4.4 a 4.11 y las fotos 4.2-4.4 se observan las muestras preparadas por método B.



Muestra 189	Peso(g)	Fecha de preparación	Muestra 122 c/ ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y HF	Peso(g)	Fecha de preparación	Muestra 122 sin ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y HF	Peso(g)	Fecha de preparación
1	0.2038	12-10-11	1	0.1899	19-10-11	1	0.2042	26-10-11
2	0.1822	12-10-11	2	0.2030	19-10-11	2	0.2370	26-10-11
3	0.2091	12-10-11	3	0.1884	19-10-11	3	0.2690	26-10-11
4	0.2031	12-10-11	4	0.1888	19-10-11	4	0.2386	26-10-11
5	BCO	12-10-11	5	BCO	19-10-11	5	0.1412	26-10-11
6	-	-	-	-	-	6	0.2380	26-10-11
7	-	-	-	-	-	7	BCO	26-10-11

**Tabla 4.4** Pesos y fechas de preparación de muestras por método B



**Foto 4.2** Muestra 189



**Foto 4.3** Muestra 122 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HF



**Foto 4.4** Muestra 122 sin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HF

### 4.2.3 Método C: Dilución directa con Xileno

El método C requirió 1 hora de preparación para todas las muestras, a continuación se describe paso a paso el procedimiento

1. Se tomaron tres muestras de crudo ligero y tres de crudo pesado
2. Fueron colocadas las muestras más densas en baño ultrasónico un periodo de 10 a 15 min
3. Se sacaron las muestras una vez pasado el tiempo requerido
4. Fueron tomados envases de Polietileno de alta densidad de 50 ml para pesarlos en la balanza, se taró la balanza y se vació la muestra en el envase hasta pesar más o menos 5g (se registró peso); una vez alcanzado el peso requerido se vertió el Xileno hasta llegar a los 25 g (se registró peso). Este paso se repitió 7 veces por cada muestra, a continuación en las tablas 4.5 y foto4. 6

Muestra 161	Peso muestra(g)	Peso Xileno(g)	Fecha preparación	Muestra 164	Peso muestra(g)	Peso Xileno(g)	Fecha preparación
1	5.0168	25.1959	30-05-11	1	5.0690	25.0550	8-11-11
2	5.2150	25.1817	30-05-11	2	5.0891	25.0428	8-11-11
Muestra 189	Peso muestra(g)	Peso Xileno(g)	Fecha preparación	Muestra 122	Peso muestra(g)	Peso Xileno(g)	Fecha preparación
1	5.0733	25.1304	8-11-11	1	5.1170	25.0067	8-11-11
2	5.0529	25.2176	8-11-11	2	5.1755	25.3595	8-11-11
Muestra 155	Peso muestra(g)	Peso Xileno(g)	Fecha preparación	Muestra 158	Peso muestra(g)	Peso Xileno(g)	Fecha preparación
1	5.0944	25.1676	8-11-11	1	5.0170	25.1995	8-11-11
2	5.0310	25.0220	8-11-11	2	5.1288	25.0844	8-11-11

**Tabla 4.5** Peso muestra, peso xileno y fecha de preparación de muestras preparadas por método C

5. Finalizados los procedimientos de digestión, se procedió a leer las muestras por AAS e ICP-OES

### 4.3 Preparación de estándares (curva de calibración) para Método A y Método B para análisis por AAS

1. Se hicieron los cálculos para la preparación de los estándares para las curvas de calibración para los elementos Si, Al, V, Fe, y Ni con la ecuación del ANEXO D
2. Una vez hecho esto se procedió a tomar de estándares madre de 1000 mg/L de los elementos mencionados anteriormente, los ml calculados por medio de la ecuación D.1 del anexo D para la preparación de los estándares. Se observa en la tabla 4.6 las concentraciones utilizadas para la curvas de concentración por cada elemento y su blanco.

Si	Al	V	Fe	Ni
Blanco (agua destilada)	Blanco (agua destilada)	Blanco (agua destilada)	Blanco (agua destilada)	Blanco (agua destilada)
Std 5 ppm	Std 5 ppm	Std 90 ppm	Std 5 ppm	Std 7 ppm
Std 10 ppm	Std 10 ppm	Std 180 ppm	Std 10 ppm	Std 14 ppm
Std 20 ppm	Std 20 ppm		Std 20 ppm	Std 28 ppm
Std 40 ppm	Std 40 ppm		Std 40 ppm	Std 42 ppm

**Tabla 4.6** Estándares utilizados para curvas de calibración



**Foto 4.5** Estándares preparados

3. Terminado esto se procedió hacer los análisis por AAS.

#### 4.4 Análisis de muestras por Método A en AAS:

1. Se hizo la calibración del equipo manualmente con la lámpara de cátodo hueco de Cu con las siguientes condiciones : longitud de onda de 324.8 nm, un slit de 0.7, gases para flama aire y acetileno, con concentración característica de 4 ppm
2. Una vez colocados los parámetros se ajustó el cero con agua destilada, se procedió a meter el estándar de Cu de 4 ppm, hasta alcanzar la máxima absorbancia de 0.180 ; hecho esto se procedió a leer las muestras por Calcinación-digestión acuosa Método A por cada elemento ajustando los parámetros mencionados en la tabla 4.7 , la foto 4.6 nos muestra el equipo de absorción atómica utilizado
3. Por último fueron registrados los resultados por cada medición de cada elemento en la computadora.

Elemento	$\lambda$ (nm)	Slit	Gases flama	Flujo gas oxidante (L/min)	Flujo de gas combustible (L/min)	Concentración característica de verificación	Abs
Si	251.6	0.2	N-Ac	4	1.5	5 ppm	0.148
Al	309.3	0.7	N-Ac	3.8	1.5	5 ppm	0.008
V	318.4	0.7	N-Ac	4	2	90 ppm	0.016
Fe	248.3	0.2	A-Ac	4	1.5	5 ppm	0.182
Ni	232.0	0.2	A-Ac	4	1.5	7 ppm	0.189

**Tabla 4.7** Parámetros utilizados para cada elemento para método A



**Foto 4.6** Espectrómetro de absorción atómica serie 3100

#### 4.5 Análisis de muestras por método B en AAS:

1. Se hizo la calibración del equipo manualmente con la lámpara de cátodo hueco de Cu con las siguientes condiciones: longitud de onda de 324.8 nm, un slit de 0.7, gases para flama aire y acetileno, con concentración característica de 4 ppm
2. Una vez colocados los parámetros se ajustó el cero con agua destilada, se procedió a meter el estándar de Cu de 4 ppm, hasta alcanzar la máxima absorbancia de 0.180 ; una vez hecho esto se procedió a leer las muestras por método C por cada elemento ajustando los parámetros mencionados en la tabla 4.8
3. Y por último fueron registrados los resultados por cada medición de cada elemento en la computadora

Elemento	$\lambda$ (nm)	Slit	Gases flama	Flujo gas oxidante (L/min)	Flujo de gas combustible (L/min)	Concentración característica de verificación	Abs
Si	251.6	0.2	N-Ac	4	1.4	5 ppm	0.148
Al	309.3	0.7	N-Ac	3.8	1.5	5 ppm	0.008
V	318.4	0.7	N-Ac	2	4	90 ppm	0.016
Fe	248.3	0.2	A-Ac	4	1.5	5 ppm	0.182
Ni	232.0	0.2	A-Ac	1	3.5	7 ppm	0.189

**Tabla 4. 8** Parámetros utilizados para cada elemento

#### **4.6 Preparación de estándares (curva de calibración) para Método C por AAS**

1. Se hicieron los cálculos para la preparación de los estándares para las curvas de calibración para los elementos Si, Al, V, Fe, y Ni con la ecuación D.1 del ANEXO D
2. Una vez hecho esto se procedió a tomar un multi-estandar como estándar madre de 900 mg/ L de los elementos mencionados anteriormente se toman los ml calculados por medio de la ecuación del apéndice D para la preparación de los estándares, para bajar la densidad del petróleo, así como mantener la relación de 5 a 25 , se tomaron como diluyentes aceite base y Xileno en el apéndice D se menciona los cálculos y cuanto se tomó de estos; los concentraciones tomadas para la curva de calibración fueron: Estándar de 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm y un blanco de calibración (xileno+ aceite base)
3. Terminado esto se procedió hacer los análisis por AAS

#### **4.7 Análisis de muestras por Método C en AAS:**

1. Se hizo la calibración del equipo manualmente con la lámpara de cátodo hueco de Cu con las siguientes condiciones : longitud de onda de 324.8 nm, un slit de 0.7, gases para flama aire y acetileno, con concentración característica de 4 ppm
2. Una vez colocados los parámetros se ajustó el cero con Xileno, se procedió a meter el estándar de Cu de 4 ppm, hasta alcanzar la máxima absorbancia de 0.180 ; hecho esto se procedió a leer las muestras para cada elemento ajustando los parámetros mencionados en la tabla 4.9
3. Por último fueron registrados los resultados por cada medición de cada elemento en la computadora

Elemento	$\lambda$ (nm)	Slit	Gases flama	Flujo gas oxidante (L/min)	Flujo de gas combustible (L/min)	Concentración característica de verificación	Abs
Si	251.6	0.2	N-Ac	3.0	0.6	5 ppm	0.148
Al	309.3	0.7	N-Ac	4	1.4	5 ppm	0.008
V	318.4	0.7	N-Ac	3.8	1.5	90 ppm	0.016
Fe	248.3	0.2	A-Ac	2	4	5 ppm	0.182
Ni	232.0	0.2	A-Ac	4	1.5	7 ppm	0.189

**Tabla 4.9** Parámetros utilizados para método C

#### 4.8 Preparación de estándares (curva de calibración) para Métodos A y B por ICP-OES

1. Se hicieron los cálculos para la preparación de los estándares para las curvas de calibración para los elementos Si, Al, V, Fe, y Ni con la ecuación D.1 del ANEXO D
2. Una vez hecho esto se procedió a tomar de estándares madre de 1000 mg/L de los elementos mencionados anteriormente los ml calculados para la preparación de los estándares a continuación se presentan las concentraciones utilizadas para la curvas de concentración por cada elemento y su blanco descritos en la tabla 4.10

Si	Al	V	Fe	Ni
Blanco (agua destilada)	Blanco (agua destilada)	Blanco (agua destilada)	Blanco (agua destilada)	Blanco (agua destilada)
Std 5 ppm	Std 5 ppm	Std 90 ppm	Std 5 ppm	Std 7 ppm
Std 10 ppm	Std 10 ppm	Std 180 ppm	Std 10 ppm	Std 14 ppm
Std 20 ppm	Std 20 ppm		Std 20 ppm	Std 28 ppm
Std 40 ppm	Std 40 ppm		Std 40 ppm	Std 42 ppm

**Tabla 4.10** Concentración de estándares para curva de calibración

#### 4.9 Análisis de muestras hechas por Métodos A y B por ICP-OES

1. Se procedió calibrar el equipo de ICP-OES foto 4.7 bajo las siguientes condiciones de operación tabla 4.11

Parámetros de Operación	
Potencia	1300
Flujo de Nebulizador	0.6
Flujo Auxiliar	0.2
Flujo de Plasma	15
Flujo de Bomba peristáltica	1.5
Vista del plasma	Axial

**Tabla 4.11** Parámetros de operación para método A y B por ICP-OES



**Foto 4.7** Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV (Optical Emission Spectrometer)

- Una vez hecho esto se procedió a realizar el método (observar el anexo C elaboración de un método por ICP-OES) , en este método se seleccionaron los elementos Si, Al, V, Ni, y Fe los demás con sus longitudes de ondas más características, en la siguiente tabla 4.12 se muestran las longitudes más características de los elementos seleccionados

Elemento	Longitudes de Onda $\lambda$ (nm)
Fe	238.204
Si	251.611
Al	396.153
V	290.880
Ni	231.604

**Tabla 4.12** Longitudes de onda para elementos seleccionados

- Terminado de hacer esto se procedió hacer las curvas de calibración
- Para terminar se introdujeron muestras al ICP-OES para su lectura



#### 4.10 Preparación de estándares (curva de calibración) para Método C por ICP-OES

1. Se hicieron los cálculos para la preparación de los estándares para las curvas de calibración para los elementos Si, Al, V, Fe, y Ni con la ecuación del ANEXO C
2. Se tomaron los ml calculados anteriormente calculados del estándar madre de 900 $\mu$ g/(Mutielement Metallo-Organic Estándar) para la preparación de la curva de calibración, y para el estándar interno de Co 90000 ppm . Los estándares preparados fueron: Estandar de 0.5 ppm, Estandar de 1 ppm, estándar de 3 ppm, estándar de 5 ppm, estándar interno de Co de 10 ppm y un blanco de calibración (xileno + aceite base) observe foto 4.8



**Foto 4.8** Estándares preparados para curva de calibración para método C

3. Terminado esto se procedió hacer los análisis de las muestras

#### 4.11 Análisis de Método C por ICP-OES

1. Se hizo la calibración el equipo ICP-OES mencionado en el ANEXO B Calibración de ICP-OES bajo las siguientes condiciones de operación tabla 4.30.

Parámetros de Operación	
Potencia	1300
Flujo de Nebulizador	0.25
Flujo Auxiliar	1.2
Flujo de Plasma	15
Flujo de Bomba peristáltica	0.8
Vista del plasma	Axial

**Tabla 4.13** Parámetros de operación

2. Una vez hecho esto se elaboró el método (observar el apéndice elaboración de un método por ICP-OES), en este se seleccionaron los elementos Si, Al, V, Ni, Fe los demás con sus longitudes de ondas más características observar en tabla 4.12.
3. Terminado esto se procedió hacer la curva de calibración, introduciendo los estándares
4. Posteriormente se introdujeron las muestras para su análisis y ver los factores que influyen en las lecturas de la muestra (densidad, volatilidad del disolvente, tipo de crudo, concentración del disolvente, concentración de petróleo, el tipo de digestión).

## CAPITULO V Resultados y análisis de resultados

A continuación se muestra en las tablas 5.1 a la 5.5 las concentraciones desviaciones estándar y varianzas promedio de los cuatro métodos de digestión y dilución para cada elemento (Fe, Si, Al, V, Ni) por AAS

Elemento Fe	Método A	Método B	Método C
No de replicas	7	4	2
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 155	4.95	-	ND
Desviación estándar muestra 155	3.24	-	-
Varianza muestra 155	10.54	-	-
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 122	7.15	521.68	ND
Desviación estándar muestra 122	1.97	347.26	-
Varianza muestra 122	1.97	120591.07	-
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 158	5.11	-	ND
Desviación estándar muestra 158	0.89	-	-
Varianza muestra 158	0.79	-	-
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 164	15.13	-	ND
Desviación estándar muestra 164	9.52	-	-
Varianza muestra 164	90.67	-	-
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 161	3.60	-	-
Desviación estándar muestra 161	1.31	-	-
Varianza muestra 161	1.72	-	-
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 189	3.30	213.69	-
Desviación estándar muestra 189	1.97	191.92	-
Varianza muestra 189	3.91	36835.91	-

**Tabla 5.1** Concentraciones, desviaciones estándar y varianzas promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento Fe tomadas con Espectrómetro de absorción atómica serie 3100

Elemento Si	Método A	Método B	Método C
No de replicas	7	4	2
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 155	10.99	-	42.36
Desviación estándar muestra 155	2.00	-	6.45
Varianza muestra 155	4.03	-	41.70
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 122	42.87	307.66	28.37
Desviación estándar muestra 122	16.8	25.62	4.10
Varianza muestra 122	282.67	656.85	16.85
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 158	39.60	-	22.49
Desviación estándar muestra 158	10.11	-	6.23
Varianza muestra 158	102.29	-	38.87
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 164	29.74	-	24.41
Desviación estándar muestra 164	2.81	-	3.21
Varianza muestra 164	7.92	-	10.33
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 161	57.24	-	ND
Desviación estándar muestra 161	13.17	-	-
Varianza muestra 161	173.68	-	-
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 189	10.36	1953.53	5.30
Desviación estándar muestra 189	4.44	907.75	1.20
Varianza muestra 189	19.71	824024.26	1.44

**Tabla 5.2** Concentraciones, desviaciones estándar y varianzas promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento Si tomadas con Espectrómetro de absorción atómica serie 3100

Elemento Al	Método A	Método B	Método C
No de replicas	7	4	2
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 155	8.72	-	ND
Desviación estándar muestra 155	3.17	-	-
Varianza muestra 155	10.09	-	-
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 122	10.09	1690.44	7.33
Desviación estándar muestra 122	0.46	1436.20	0.68
Varianza muestra 122	0.21	2062677.80	0.46
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 158	3.14	-	4.95
Desviación estándar muestra 158	1.37	-	0.09
Varianza muestra 158	1.87	-	0.008
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 164	5.2	-	23.16
Desviación estándar muestra 164	1.30	-	8.99
Varianza muestra 164	0.07	-	80.89
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 161	8.61	-	28.71
Desviación estándar muestra 161	0.85	-	21.94
Varianza muestra 161	0.73	-	481.65
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 189	4.32	31.35	139.78
Desviación estándar muestra 189	2.21	15.71	26.75
Varianza muestra 189	4.92	247.0	715.94

**Tabla 5.3** Concentraciones, desviaciones estándar y varianzas promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento Al tomadas con Espectrómetro de absorción atómica serie 3100

Elemento V	Método A	Método B	Método C
No de replicas	7	4	2
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 155	419.75	-	45.88
Desviación estándar muestra 155	27.71	-	13.88
Varianza muestra 155	767.84	-	192.86
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 122	412.71	703.12	120.84
Desviación estándar muestra 122	33.02	97.22	2.27
Varianza muestra 122	1090.89	9453.26	5.15
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 158	549.79	-	68.07
Desviación estándar muestra 158	16.37	-	7.47
Varianza muestra 158	21520.98	-	55.94
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 164	340.38	-	107.26
Desviación estándar muestra 164	42.39	-	2.80
Varianza muestra 164	1797.17	-	3.92
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 161	357.81	-	94.64
Desviación estándar muestra 161	24.72	-	8.20
Varianza muestra 161	611.32	-	67.25
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 189	280.73	267.39	87.03
Desviación estándar muestra 189	10.46	46.50	11.00
Varianza muestra 189	109.56	2163.15	121.18

**Tabla 5.4** Concentraciones, desviaciones estándar y varianzas promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento V tomadas con Espectrómetro de absorción atómica serie 3100

Elemento Ni	Método A	Método B	Método C
No de réplicas	7	4	2
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 155	70.65	-	81.88
Desviación estándar muestra 155	2.76	-	25.68
Varianza muestra 155	6.54	-	659.60
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 122	70.12	116.24	73.34
Desviación estándar muestra 122	5.61	4.71	8.34
Varianza muestra 122	31.48	22.18	69.62
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 158	77.39	-	76.20
Desviación estándar muestra 158	1.28	-	13.69
Varianza muestra 158	1.64	-	187.67
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 164	54.23	-	88.27
Desviación estándar muestra 164	6.52	-	3.90
Varianza muestra 164	42.61	-	15.26
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 161	57.37	-	61.23
Desviación estándar muestra 161	3.15	-	29.10
Varianza muestra 161	9.975	-	936.26
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 189	44.92	57.11	98.43
Desviación estándar muestra 189	0.81	16.82	2.99
Varianza muestra 189	0.66	282.93	8.96

**Tabla 5.5** Concentraciones, desviaciones estándar y varianzas promedio de las muestras digeridas por los métodos de digestión y dilución del elemento Ni tomadas con Espectrómetro de absorción atómica serie 3100

ND= No detectado (límite de detección =0.005)

De las tablas 5.5 a la 5.10 las concentraciones, las desviaciones estándar y varianzas promedio de los métodos de digestión y dilución obtenidas por espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV (Fe, Si, Al, V, Ni)

Elemento Fe	Método A	Método B	Método C
No de replicas	7	4	2
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 155	ND	-	1.06
Desviación estándar muestra 155	-	-	0.008
Varianza muestra 155	-	-	7.3284E-05
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 122	ND	ND	1.94
Desviación estándar muestra 122	-	-	1.74
Varianza muestra 122	-	-	3.05
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 158	ND	-	1.67
Desviación estándar muestra 158	-	-	0.12
Varianza muestra 158	-	-	0.01
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 164	ND	-	0.27
Desviación estándar muestra 164	-	-	0.016
Varianza muestra 164	-	-	0.0002
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 161	ND	-	1.78
Desviación estándar muestra 161	-	-	0.78
Varianza muestra 161	-	-	0.62
Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 189	ND	ND	0.35
Desviación estándar muestra 189	-	-	0.001
Varianza muestra 189	-	-	2.6393E-06

**Tabla 5.6** Concentraciones, desviaciones estándar, y varianzas promedio de las muestras digeridos por los métodos de digestión y dilución del elemento Fe tomadas con Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV



Elemento Si	Método A	Método B	Método C
<b>No de replicas</b>	7	4	2
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 155</b>	18.00	-	12.96
<b>Desviación estándar muestra 155</b>	1.55	-	0.37
<b>Varianza muestra 155</b>	2.42	-	0.14
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 122</b>	9.04	3306.92	18.13
<b>Desviación estándar muestra 122</b>	0.61	3488.15	1.24
<b>Varianza muestra 122</b>	0.37	12167242.6	1.54
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 158</b>	14.688	-	31.83
<b>Desviación estándar muestra 158</b>	1.93	-	1.04
<b>Varianza muestra 158</b>	3.75	-	1.09
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 164</b>	9.04	-	11.365
<b>Desviación estándar muestra 164</b>	1.61	-	0.09
<b>Varianza muestra 164</b>	2.60	-	0.008
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 161</b>	12.08	-	2.51
<b>Desviación estándar muestra 161</b>	1.37	-	0.98
<b>Varianza muestra 161</b>	1.88	-	0.96
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 189</b>	8.15	107.935	1.015
<b>Desviación estándar muestra 189</b>	1.46	210.06	0.03
<b>Varianza muestra 189</b>	2.14	44126.39	0.001

**Tabla 5.7** Concentraciones, desviaciones estándar, y varianzas promedio de las muestras digeridos por los métodos de digestión y dilución del elemento Si tomadas con Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV

Elemento Al	Método A	Método B	Método C
<b>No de replicas</b>	7	4	2
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 155</b>	4.17	-	1.20
<b>Desviación estándar muestra 155</b>	3.16	-	1.22
<b>Varianza muestra 155</b>	10.04	-	1.49
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 122</b>	1.86	89.64	ND
<b>Desviación estándar muestra 122</b>	0.48	84.77	-
<b>Varianza muestra 122</b>	0.23	7187.01	-
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 158</b>	2.14	-	0.79
<b>Desviación estándar muestra 158</b>	0.48	-	0.58
<b>Varianza muestra 158</b>	0.23	-	0.34
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 164</b>	1.43	-	1.36
<b>Desviación estándar muestra 164</b>	0.53	-	0.76
<b>Varianza muestra 164</b>	0.28	-	0.59
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 161</b>	1.65	-	2.85
<b>Desviación estándar muestra 161</b>	0.54	-	0.73
<b>Varianza muestra 161</b>	0.29	-	0.54
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 189</b>	1.75	29.72	0.96
<b>Desviación estándar muestra 189</b>	1.29	4.84	1.04
<b>Varianza muestra 189</b>	1.67	23.44	1.08

**Tabla 5.8** Concentraciones, desviaciones estándar, y varianzas promedio de las muestras digeridos por los métodos de digestión y dilución del elemento Al tomadas con Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV

Elemento V	Método A	Método B	Método C
<b>No de replicas</b>	7	4	2
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 155</b>	341.95	-	985.30
<b>Desviación estándar muestra 155</b>	13.43	-	12.70
<b>Varianza muestra 155</b>	180.54	-	161.31
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 122</b>	231.7	124.52	1532.26
<b>Desviación estándar muestra 122</b>	18.57	60.05	310.73
<b>Varianza muestra 122</b>	344.85	3606.12	96558.98
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 158</b>	354.96	-	1041.48
<b>Desviación estándar muestra 158</b>	6.66	-	26.48
<b>Varianza muestra 158</b>	7015.96	-	701.31
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 164</b>	167.65	-	747.28
<b>Desviación estándar muestra 164</b>	22.55	-	11.09
<b>Varianza muestra 164</b>	508.83	-	123.12
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 161</b>	237.76	-	1010.88
<b>Desviación estándar muestra 161</b>	6.16	-	338.10
<b>Varianza muestra 161</b>	37.97	-	114318.20
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 189</b>	146.18	18.42	633.88
<b>Desviación estándar muestra 189</b>	3.79	6.13	13.22
<b>Varianza muestra 189</b>	14.42	37.65	174.87

**Tabla 5.9** Concentraciones, desviaciones estándar, y varianzas promedio de las muestras digeridos por los métodos de digestión y dilución del elemento V tomadas con Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV

Elemento Ni	Método A	Método B	Método C
<b>No de replicas</b>	7	4	2
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 155</b>	55.087	-	175.25
<b>Desviación estándar muestra 1555</b>	3.46	-	0.90
<b>Varianza muestra 155</b>	180.70	-	0.81
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 122</b>	35.11	-58.01	269.11
<b>Desviación estándar muestra 122</b>	12.02	18.65	50.72
<b>Varianza muestra 122</b>	10.18	348.02	2572.98
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 158</b>	53.83	-	180.27
<b>Desviación estándar muestra 158</b>	1.37	-	4.66
<b>Varianza muestra 158</b>	179.74	-	21.78
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 164</b>	25.01	-	131.58
<b>Desviación estándar muestra 164</b>	3.69	-	1.75
<b>Varianza muestra 164</b>	13.63	-	3.08
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 161</b>	39.03	-	193.28
<b>Desviación estándar muestra 161</b>	1.10	-	65.00
<b>Varianza muestra 161</b>	1.22	-	4225.73
<b>Concentración promedio (ppm=mg/L) muestra 189</b>	20.56	ND	110.35
<b>Desviación estándar muestra 189</b>	0.53	-	1.64
<b>Varianza muestra 189</b>	0.28	-	2.69

**Tabla 5.10** Concentraciones, desviaciones estándar, y varianzas promedio de las muestras digeridos por los métodos de digestión y dilución del elemento Ni tomadas con Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV

ND= No detectado (límite de detección =0.005)

## 5.1 Discusión

Con base a los resultados obtenidos observamos que para los diferentes métodos de digestión y dilución encontramos diferencia entre el promedio de las concentraciones, desviación estándar y la varianza (véase tablas 5.1-5.9) los cuales varían de un método a otro ;en las tablas 5.1 a 5.5 podemos ver que para el método de digestión A (Digestión por calcinación) fueron 7 , para el método C (Digestión con Horno de Microondas) 4 y 2 para el método D(Dilución directa con Xileno) . Estos métodos de digestión y dilución se analizaron también por ICP-OES en donde los resultados de concentración, desviación estándar y varianza promedio se encuentran en las tablas 5.6-5.10

Por ello se decidió tomar 2 réplicas de las muestras 189 y 122 ya que estas fueron a las cuales se pudo realizar los diferentes métodos de digestión ( A, C y D) tomando los elementos más representativos V y Si (El V ya que se encuentra en mayor concentración y Si que es un contaminante en el petróleo el cual no debe estar presente o en concentraciones pequeñas) se analizaron con los Espectrómetros de absorción atómica y emisión atómica respectivamente ,para así poder comparar los métodos de digestión y dilución; a los cuales se les aplicó el análisis de la varianza (ANOVA **AN**alysis **Of** **VA**riance <sup>(14,15)</sup> ). Esta es una técnica estadística que nos permite separar y estimar las diferentes causas de variación , donde las dos posibles fuentes de variación son: una debida al error aleatorio en la medida, el cual provoca que se obtenga un resultado diferente cada vez que se repite una medida bajo las mismas condiciones; y la segunda es el factor controlado o de efecto fijo, este se refiere a las condiciones, por ejemplo las condiciones bajo las cuales se almacenó la muestra, el método de análisis o el operador que realizo las pruebas; y con base a esto se implementó el análisis con ANOVA ya que nos permitió contrastar si hay diferencias entre los métodos de digestión y dilución así como las dos técnicas espectroscópicas .

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la aplicación de la técnica estadística ANOVA, el procedimiento se encuentra en el apéndice C de esta tesis.

La hipótesis nula que se adoptó para todas las muestras fue:

**Hipótesis nula:** Las medias muestrales son iguales para los diferentes métodos de digestión

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Digestión por calcinación	17.87	21.59	19.73	6.90	208.86
C	Dilución directa con Xileno	119.24	122.45	120.84	5.15	
B	Digestión con Horno de microondas	300.15	336.20	318.18	649.76	
				<b>Media Global</b>	152.92	220.60
El valor de $F_{2, 3} = 9.552 (P=0.05)$ . Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, se rechaza la hipótesis nula						

**Tabla 5.11** ANOVA aplicada a concentraciones de muestra 122 por absorción atómica para Si

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Digestión por calcinación	3.99	8.34	6.17	9.43	819.12
C	Digestión directa con Xileno	4.45	6.15	5.30	1.44	
B	Digestión con Horno de microondas	1177.62	1262.34	1219.98	3589.07	
				<b>Media Global</b>	410.48	1199.98
El valor de $F_{2, 3} = 9.552 (P=0.05)$ . Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, se rechaza la hipótesis nula						

**Tabla 5.12** ANOVA aplicada a concentraciones de muestra 189 por absorción atómica para Si

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Digestión por calcinación	434.53	435.78	435.16	0.78	293.71
C	Digestión directa con Xileno	119.24	122.45	120.84	5.15	
B	Digestión con Horno de microondas	724.06	788.17	756.12	2055.17	
				<b>Media Global</b>	437.37	687.04
El valor de $F_{2, 3} = 9.552 (P=0.05)$ . Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, se rechaza la hipótesis nula						

**Tabla 5.13** ANOVA aplicada a concentraciones de muestra 122 por absorción atómica para V

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Digestión por calcinación	281.36	276.75	279.06	10.61	15.85
C	Digestión directa con Xileno	79.25	94.82	87.03	121.17	
B	Digestión con Horno de microondas	294.40	205.81	250.11	3923.96	
		<b>Media Global</b>		205.40	1351.91	

El valor de F2, 3= 9.552(P=0.05).  
Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, se rechaza la hipótesis nula

**Tabla 5.14** ANOVA aplicada a concentraciones de muestra 189 por absorción atómica para V

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Digestión por calcinación	10.121	9.2998	9.71	0.33	1.19
C	Digestión directa con Xileno	17.25	19.01	18.13	1.54	
B	Digestión con Horno de microondas	211.8	4379.2	2295.5	8683611.38	
		<b>Media Global</b>		774.44	2894537.76	

El valor de F2, 3= 9.552(P=0.05).  
Por lo tanto ya que el valor de F calculado es menor acepta la hipótesis nula

**Tabla 5.15** ANOVA aplicada a concentraciones de muestra 122 por emisión atómica para Si

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Digestión por calcinación	7.89	7.13	7.51	0.28	9.91
C	Digestión directa con Xileno	1.04	0.98	1.01	0.001	
B	Digestión con Horno de microondas	191.77	366.32	279.04	15233.85	
		<b>Media Global</b>		95.85	5078.04	

El valor de F2, 3= 9.552(P=0.05).  
Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, por ello se rechaza la hipótesis nula

**Tabla 5.16** ANOVA aplicada a concentraciones de muestra 189 por emisión atómica para Si

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Digestión por calcinación	245.77	242.14	243.955	6.58	37.23
C	Digestión directa con Xileno	1312.53	1751.98	1532.26	96558.98	
B	Digestión con Horno de microondas	154.14	107.6	130.87	1082.98	
		<b>Media Global</b>		635.69	32549.52	
El valor de $F_{2, 3} = 9.552 (P=0.05)$ . Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, por ello se rechaza la hipótesis nula						

**Tabla 5.17** ANOVA aplicada a concentraciones de muestra 122 por emisión atómica para V

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Digestión por calcinación	148.43	141.67	145.05	22.84	3229.00
C	Digestión directa con Xileno	624.53	643.23	633.88	174.87	
B	Digestión con Horno de microondas	14.72	13.72	14.22	0.5	
		<b>Media Global</b>		264.38	66.07	
El valor de $F_{2, 3} = 9.552 (P=0.05)$ . Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, por ello se rechaza la hipótesis nula						

**Tabla 5.18** ANOVA aplicada a concentraciones de muestra 189 por emisión atómica para V

En las tablas 5.11-5.18 se puede observar que las condiciones (Métodos de digestión) y las medidas repetidas de la muestra 122 para Si son diferentes. Al aplicar la ANOVA vemos que hay una gran diferencia entre los métodos de digestión y dilución ya que el contraste calculado es mayor con respecto a  $F_{2, 3}$  tomada de la tabla de Valores críticos de F para un contraste de una cola ( $P=0.05$ ) ANEXO F, por lo que se rechaza la hipótesis nula. Con la excepción de los resultados de la tabla 5.15, donde se observa que las medidas repetidas para las condiciones A y C no se encuentran tan dispersas una de otra, para este caso la hipótesis nula es aceptada.

Podemos observar que para el elemento V la hipótesis nula fue rechazada debido a que hay diferencias entre los métodos de tratamiento, las causas de estos se pueden deber a lo siguiente

- Al ser tratadas por digestión y dilución se comportan de diferente forma. Para el método A se descompuso la matriz del petróleo mediante la calcinación (descomposición térmica) y por el método B se hizo la adición de ácidos quedando al final una disolución acuosa inorgánica. En cambio



en el método C no hubo una descomposición de la matriz sino una dilución. Para este tratamiento hubo una disminución de la concentración de una disolución por adición de más disolvente que en este caso fue agregar Xileno al petróleo. Tanto el petróleo como el xileno son sustancias no polares, y las fuerzas de atracción intermoleculares son bastante semejantes en la disolución quedando con una muestra final orgánica

- Otra causa por la cual difieren los resultados es que una es muestra inorgánica y la otra es orgánica. Recordemos que la materia inorgánica está formada por distintos elementos pero donde su componente principal no es un carbono. En cambio en el orgánico contienen cadenas sencillas o ramificadas de átomos de carbono e hidrogeno como principal constituyente en combinación con átomos de O,N, o S, por tanto esto también genera que las condiciones del equipo cambiaran de muestras inorgánicas a orgánicas generando diferencias en los resultados.
- Al ser una muestra inorgánica es más densa por lo que es más difícil de nebulizar. En cambio una muestra orgánica es menos densa haciendo más fácil su nebulización, dando como resultado diferencia entre las técnicas de tratamiento.

Se observa en las tablas 5.11-5.18 que los valores de V obtenidos de los métodos A y C se acercan más con los reportados en la literatura que es de 318.94 ppm, esto nos dice que son precisos pero no exactos.

A continuación en las tablas 5.19-5.30 se muestra también la aplicación de la ANOVA, la cual se usó para demostrar cuál de las técnicas Espectrométricas es la más adecuada; en este análisis estadístico se tomaron dos réplicas de las muestras 189 y 122 para los elementos más representativos Si y V.

La hipótesis nula que se adoptó para todas las muestras fue:

**Hipótesis nula:** Las medias muestrales son iguales para los diferentes métodos espectrométricos

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Espectrometría de Absorción Atómica	17.87	21.59	19.73	6.91	27.67
B	Espectrometría de emisión atómica	10.12	9.29	9.71	0.33	
		<b>Media Global</b>		14.72	3.62	
El valor de $F_{2, 2} = 19.00$ ( $P=0.05$ ). Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, por ello se rechaza la hipótesis nula						

**Tabla 5.19** ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método A para Si

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Espectrometría de Absorción Atómica	3.99	8.34	6.165	9.46	0.371
B	Espectrometría de emisión atómica	7.89	7.13	7.51	0.28	
		<b>Media Global</b>		6.83	4.87	
El valor de $F_{2, 2} = 19.00$ ( $P=0.05$ ). Por lo tanto ya que el valor de F calculado es menor por ello se acepta la hipótesis nula						

**Tabla 5.20** ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por método A para Si

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Espectrometría de Absorción Atómica	434.53	435.78	435.15	0.781	9921.01
B	Espectrometría de emisión atómica	245.77	242.14	243.95	6.58	
		<b>Media Global</b>		339.55	3.68	
El valor de $F_{2, 2} = 19.00$ ( $P=0.05$ ). Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, por ello se rechaza la hipótesis nula						

**Tabla 5.21** ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método A para V

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Espectrometría de Absorción Atómica	281.36	276.75	279.055	10.62	1072.88
B	Espectrometría de emisión atómica	148.43	141.67	145.05	22.84	
			<b>Media Global</b>	212.05	16.73	

El valor de F<sub>2, 2</sub> = 19.00 (P=0.05).  
Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, por ello se rechaza la hipótesis nula

**Tabla 5.22** ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por método A para V

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Espectrometría de Absorción Atómica	300.15	336.2	318.175	649.80	0.90
B	Espectrometría de emisión atómica	211.8	4379.2	2295.5	8683611.38	
			<b>Media Global</b>	1306.8375	4342130.59	

El valor de F<sub>2, 2</sub> = 19.00 (P=0.05).  
Por lo tanto ya que el valor de F calculado es menor se acepta la hipótesis nula

**Tabla 5.23** ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método B para Si

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Espectrometría de Absorción Atómica	1177.62	1262.34	1219.98	3588.73	94.07
B	Espectrometría de emisión atómica	191.77	366.32	279.04	15233.85	
			<b>Media Global</b>	749.51	9411.29	

El valor de F<sub>2, 2</sub> = 19.00 (P=0.05).  
Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, por ello se rechaza la hipótesis nula

**Tabla 5.24** ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por método B para Si

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Espectrometría de Absorción Atómica	724.06	788.17	756.11	2055.04	249.15
B	Espectrometría de emisión atómica	154.14	107.6	130.87	1082.98	
		<b>Media Global</b>		443.49	1569.01	

El valor de F<sub>2, 2</sub> = 19.00 (P=0.05).  
Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, por ello se rechaza la hipótesis nula

**Tabla 5.25** ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método B para V

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Espectrometría de Absorción Atómica	294.4	205.81	250.10	3924.09	0.68
B	Espectrometría de emisión atómica	19.72	264.38	142.05	29929.25	
		<b>Media Global</b>		196.07	16926.67	

El valor de F<sub>2, 2</sub> = 19.00 (P=0.05).  
Por lo tanto ya que el valor de F calculado es menor, por ello se acepta la hipótesis nula

**Tabla 5.26** ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por método B para V

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Espectrometría de Absorción Atómica	119.24	122.45	120.845	5.15	3148.96
B	Espectrometría de emisión atómica	17.25	19.01	18.13	1.54	
		<b>Media Global</b>		69.48	3.35	

El valor de F<sub>2, 2</sub> = 19.00 (P=0.05).  
Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor, por ello se rechaza la hipótesis nula

**Tabla 5.27** ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método C para Si

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Espectrometría de Absorción Atómica	4.45	6.15	5.3	1.4	25.44
B	Espectrometría de emisión atómica	1.04	0.98	1.01	0.001	
		<b>Media Global</b>		3.15	0.72	

El valor de  $F_{2, 2} = 19.00$  ( $P=0.05$ ).

Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor por ello se rechaza la hipótesis nula

**Tabla 5.28** ANOVA aplicada a concentración de muestra 189 por método C para Si

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Espectrometría de Absorción Atómica	119.24	122.45	120.84	5.15	41.25
B	Espectrometría de emisión atómica	1312.53	1751.98	1532.25	96558.15	
		<b>Media Global</b>		826.55	48281.65	

El valor de  $F_{2, 2} = 19.00$  ( $P=0.05$ ).

Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor por ello se rechaza la hipótesis nula

**Tabla 5.29** ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método C para V

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra	Contraste F calculado
A	Espectrometría de Absorción Atómica	79.25	94.82	87.03	121.21	2020.14
B	Espectrometría de emisión atómica	624.53	643.23	633.88	174.84	
		<b>Media Global</b>		360.45	148.02	

El valor de  $F_{2, 2} = 19.00$  ( $P=0.05$ ).

Por lo tanto ya que el valor de F calculado es mayor por ello se rechaza la hipótesis nula

**Tabla 5.30** ANOVA aplicada a concentración de muestra 122 por método C para V

De las tablas anteriores podemos encontrar que la hipótesis nula: "las medias muestrales son iguales para los diferentes métodos espectrométricos", fue rechazada ya que el contraste calculado es mayor con respecto a  $F_{2, 2}$  de las tabla de Valores críticos de F para un contraste de una cola ( $P=0.05$ ) ANEXO F por lo

que se deduce que se existen diferencias entre las dos técnicas. La causa de esta variación puede deberse al:

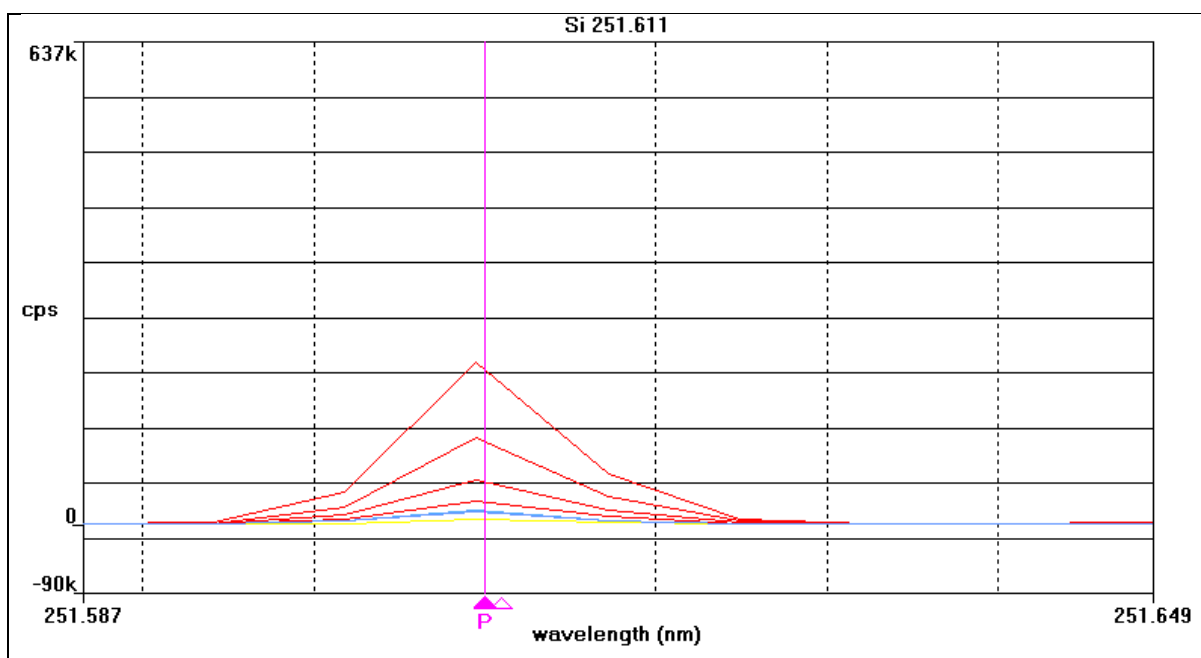
- Método de análisis; la absorción atómica es menos sensible que la técnica de emisión atómica. La espectroscopia por emisión atómica me permite detectar concentraciones desde ppm hasta ppb , y no es necesario hacer ajustes al equipo ya que este puede leer simultáneamente varios elementos. En cambio para la absorción se necesita hacer una calibración por el elemento que se desea analizar y cambiar parámetros de operación (gases, longitud de onda, flujo de gases, tipo de muestra, etc.)
- El tipo de matriz. Al ser muestras inorgánicas y orgánicas es necesario cambiar los parámetros de operación ya que una es menos densa que la otra.
- Por mala nebulización, debido a que las muestras orgánicas son más densas que las inorgánicas, puede provocar que entre menos muestra al equipo y se observe menos del analito que se requiere analizar
- El estado de cómo se encuentre el equipo, es decir que no esté calibrado
- El almacenamiento de la muestra desde que se hizo la digestión o dilución hasta el momento del análisis,
- Pérdida de muestra, debido al mal manejo del operador en el almacenamiento
- Que se concentre la muestra debido a evaporación del disolvente.

Todo esto nos provoca un gran variación; en cambio para los resultados de las tablas 5.20,5.23 y 5.26 la hipótesis nula fue aceptada, ya que el contraste calculado es menor con respecto a  $F_{2,2}$  de la de Valores críticos de F para un contraste de una cola ( $P=0.05$ ) ANEXO F. Aquí se observa que la medias muestrales fueron casi iguales en estos resultados, las medidas repetidas no están tan dispersas de una condición a otra (espectrometría de emisión o absorción atómica) permitiendo visualizar que si se aplica todas las condiciones ideales se pueden obtener los mismos resultados de una técnica a otra. Aunque los resultados obtenidos por ICP-EOS son los más cercanos ya que son parecidos a los resultados reportados en la literatura que van desde 285.32 ppm para Bacab hasta 318.94 ppm para ZAAP

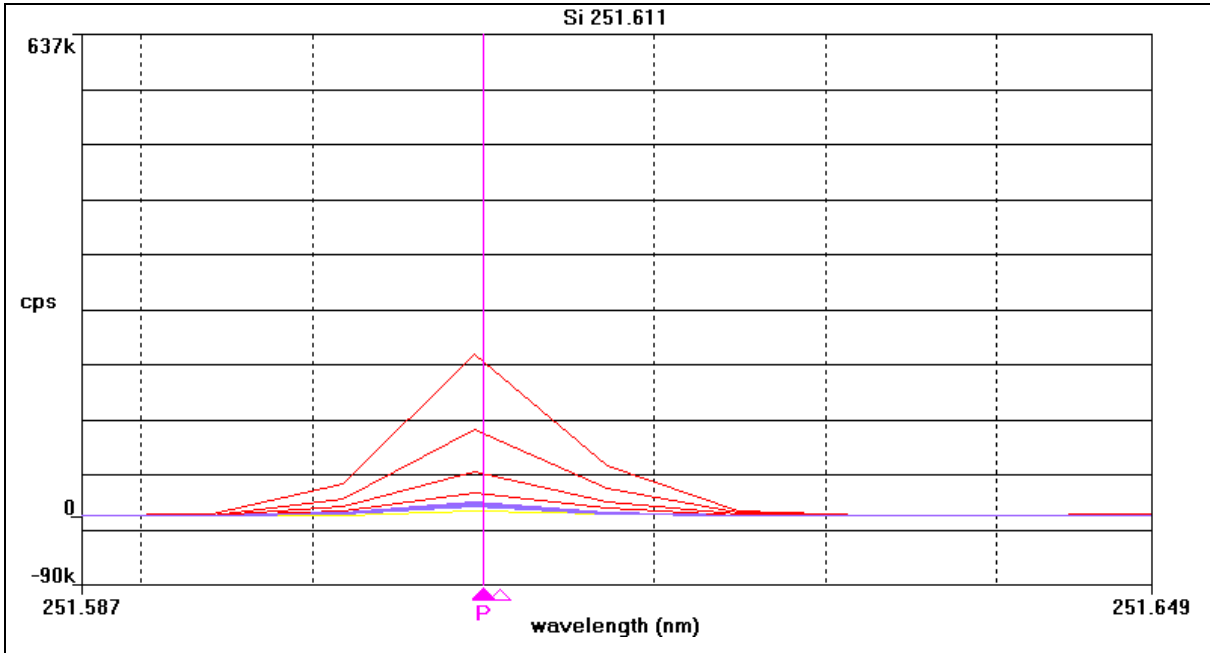
## 5.2 Estudio de Interferencias que se pueden presentar por espectrometría de emisión atómica

Las interferencias en ICP-OES pueden ser: químicas, físicas, por nebulización, espectrales y de fondo, todas estas están definidas como se mencionó en el capítulo 3 de esta tesis. En el presente apartado se presenta la discusión sobre las interferencias espectrales y de fondo, debidas a la superposición de diferentes líneas espectrales del mismo elemento.

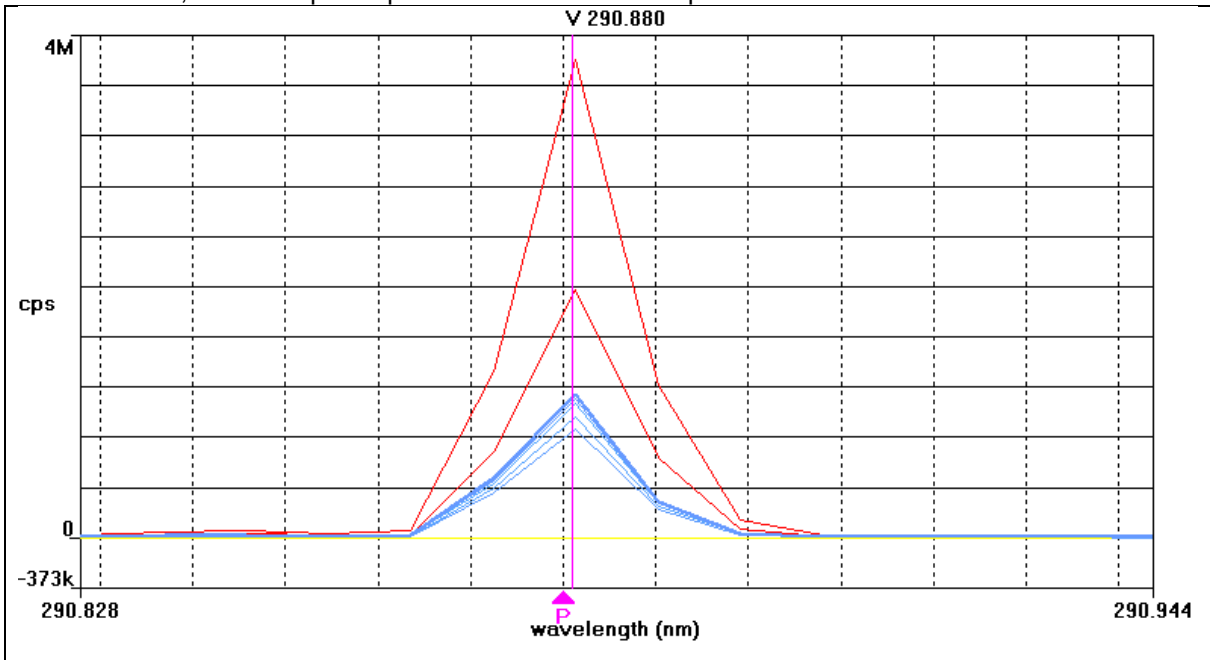
A continuación se presentan los espectros de emisión para las muestras 122 y 189 de los elementos Si y V para los métodos de digestión y dilución. Estas graficas presenta en el eje de las X la longitud de onda y en eje de las Y la intensidad de la señal luminosa de cada elemento en cuentas por segundo (cps), en estas no aparecen otros espectros fuera de la longitud de onda principal indicando que no hay interferencias espectrales, lo mismo pasa o sucede con las demás gráficos.



**Grafico 5.1** Espectro de emisión atómica para el elemento Si ( $\lambda=251.611$ ) de la muestra 122 digerida por método A, se observan líneas amarillas que representan el blanco de calibración, las líneas rojas son estándares y las líneas azules son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV

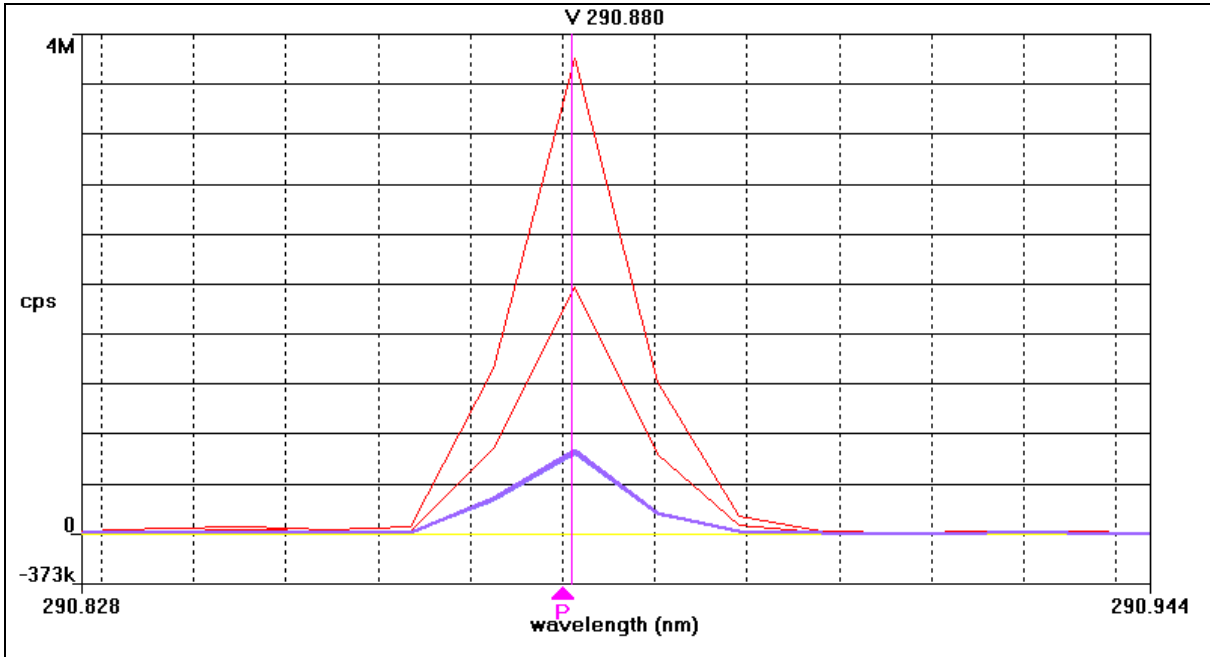


**Gráfico 5.2** Espectro de emisión atómica para el elemento Si ( $\lambda=251.611$ ) de la muestra 189 digerida por método A, se observa líneas amarillas que representan el blanco de calibración, líneas rojas que son estándares y líneas moradas son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV

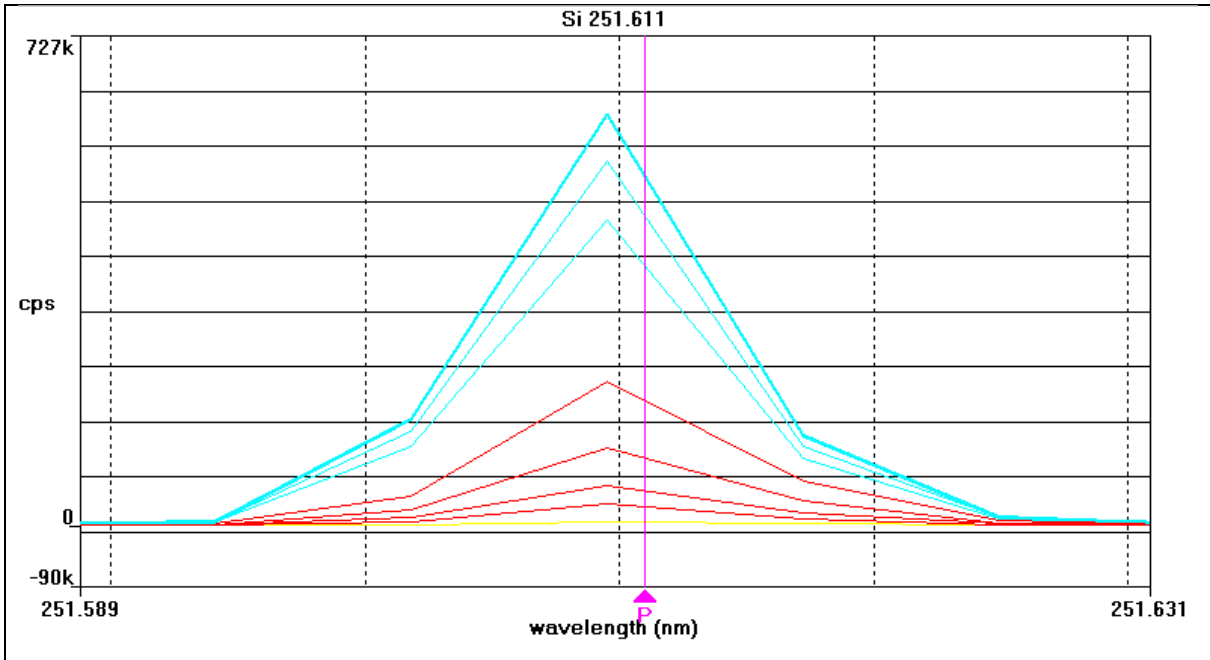


**Gráfico 5.3** Espectro de emisión atómica para el elemento V ( $\lambda=290.880$ ) de la muestra 122 digerida por método A, se observa líneas amarillas que representan el blanco de calibración, líneas rojas que son estándares y líneas azules que son la concentración en que se encuentra el V en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV

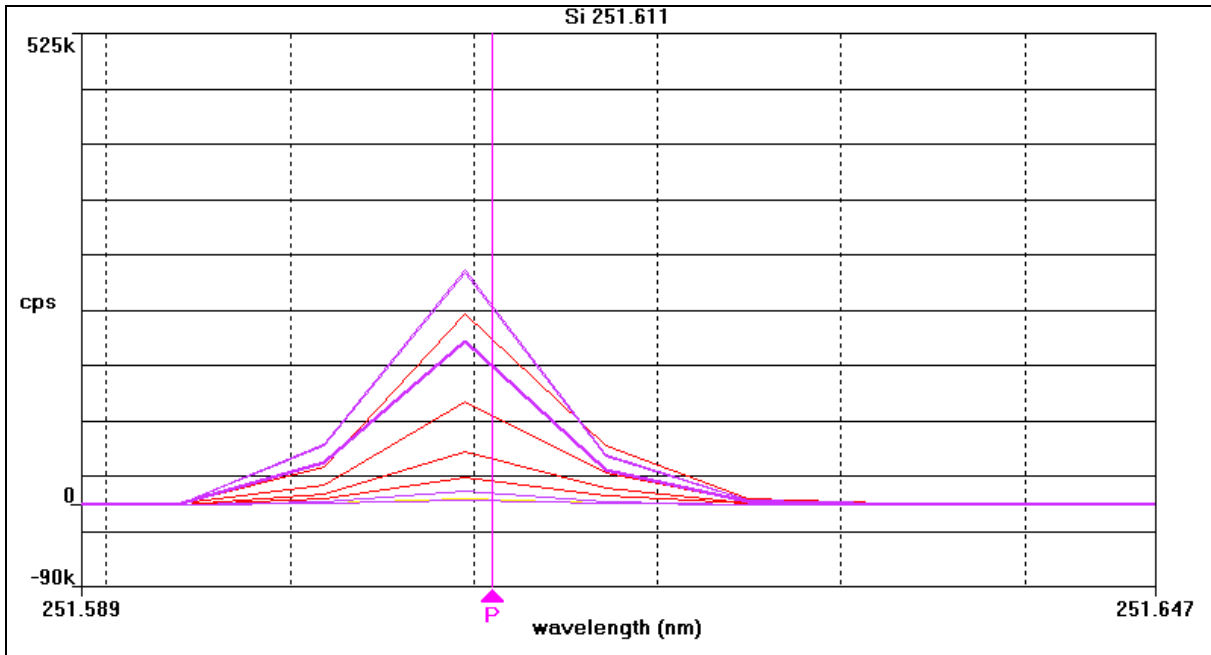




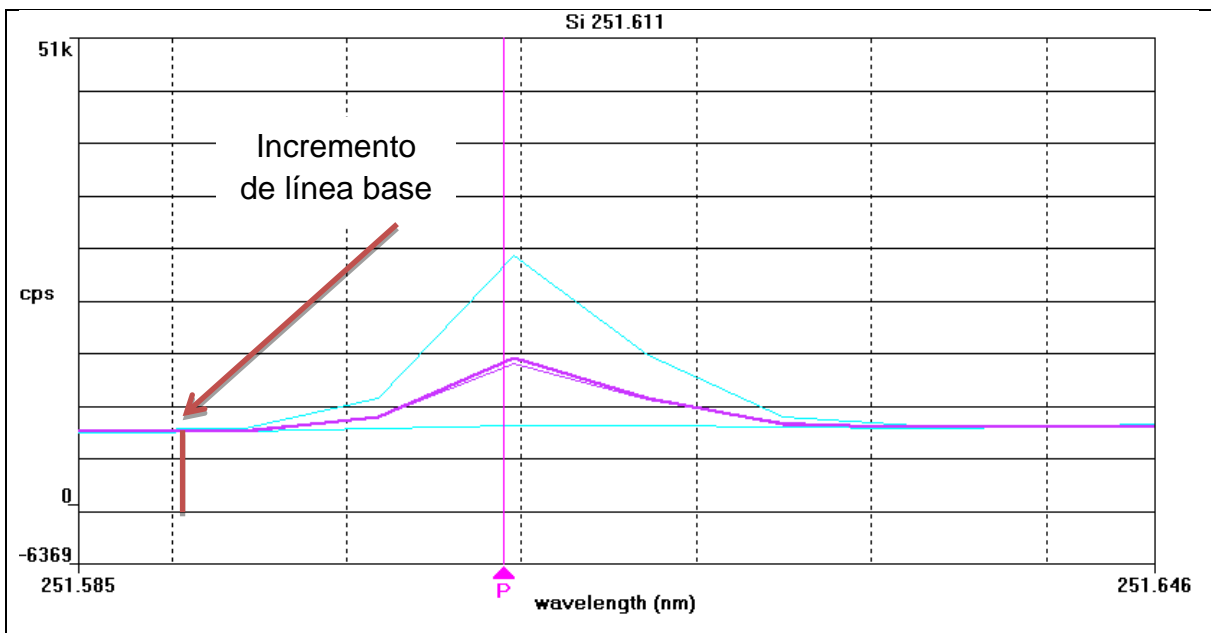
**Gráfico 5.4** Espectro de emisión atómica para el elemento V ( $\lambda=290.880$ ) de la muestra 189 digerida por método A, se observa líneas amarillas que representan el blanco de calibración, líneas rojas que son estándares y líneas moradas que son la concentración en que se encuentra el V en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV



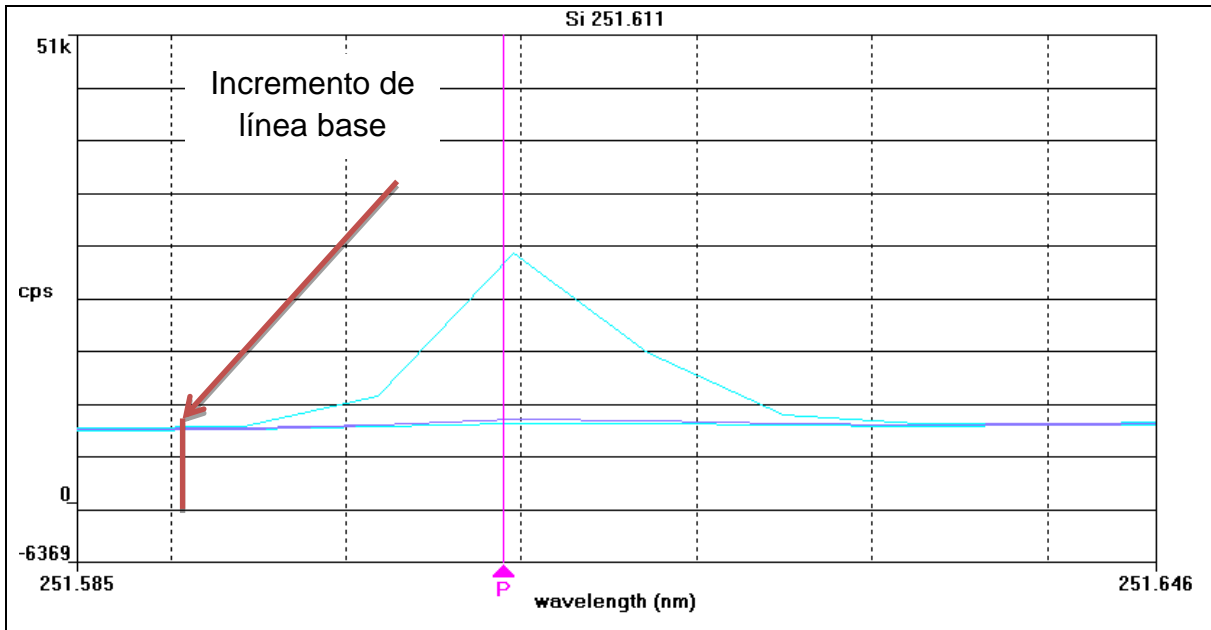
**Gráfico 5.5** Espectro de emisión atómica para el elemento Si ( $\lambda=251.11$ ) de la muestra 122 digerida por método B con  $H_2SO_4$ , se observa líneas amarillas que representan el blanco de calibración, líneas rojas que son estándares y líneas azules que son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV



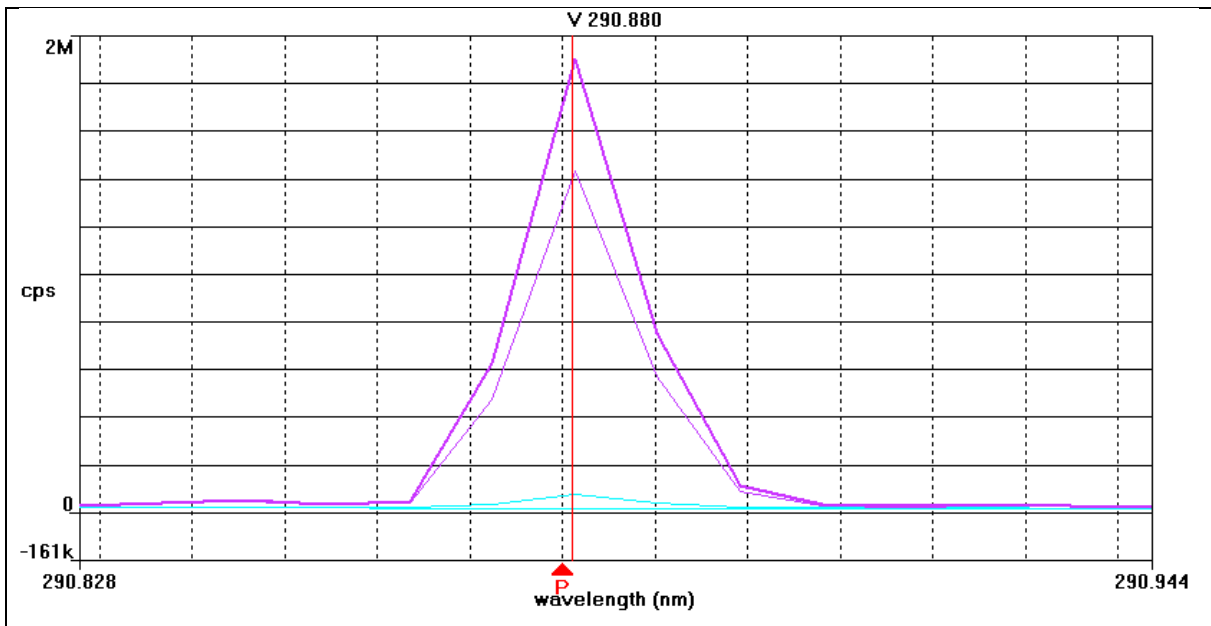
**Gráfico 5.6** Espectro de emisión atómica para el elemento Si ( $\lambda=251.11$ ) de la muestra 122 digerida por método B sin  $H_2SO_4$ , se observa líneas amarillas que representan el blanco de calibración, líneas rojas que son estándares y líneas moradas que son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptica Perkin Elmer 4300 DV



**Gráfico 5.7** Espectro de emisión atómica para el elemento Si ( $\lambda=251.611$ ) de la muestra 122 digerida por método C, se observa líneas azules que representan el blanco de calibración, estándares y líneas moradas que son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptica Perkin Elmer 4300 DV



**Gráfico 5.8** Espectro de emisión atómica para el elemento Si ( $\lambda=251.611$ ) de la muestra 189 digerida por método C, se observa líneas azules que representan el blanco de calibración, estándares y líneas moradas que son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV



**Gráfico 5.9** Espectro de emisión atómica para el elemento V ( $\lambda=290.880$ ) de la muestra 122 digerida por método C, se observa líneas azules que representan el blanco de calibración, estándares y líneas moradas que son la concentración en que se encuentra el Si en la muestra, realizado por Espectrómetro de emisión óptico Perkin Elmer 4300 DV

Como se puede observar en los gráficos (5.1,5.2 ,5.5,5.6,5.7 y 5.9) para las líneas del Si no aparecen una interferencia espectral (véase capítulo III Tipo de interferencias), esto debido a la excelente resolución del sistema óptica del equipo Optima 4300, que permite la separación de las líneas (longitudes de onda) con una resolución del 0.001 nanómetros . Esto también se puede ver en las líneas del V de los gráficos 5.3, 5.4 y 5.9.

Se puede observar que para los gráficos 5.7 y 5.8 que los espectros aparecen arriba de la línea base (flecha roja y línea roja), esto es debido al efecto de la matriz sin embargo no se ve afectada la medición ya que se usa el área bajo la curva en lugar de la altura.

### **5.3 Parámetros de validación del método:**

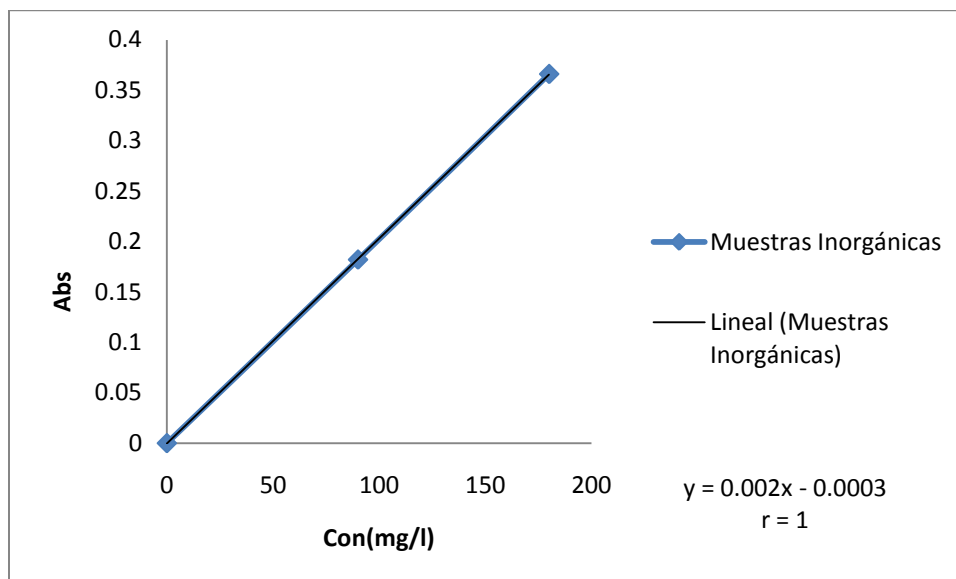
Como se mencionó en el capítulo 1 de esta tesis se tienen uno o más niveles de validación del método analítico. En nuestro caso se usó la repetibilidad, reproducibilidad y linealidad. Existe también el límite de detección y límite de cuantificación pero para nuestro análisis no fue necesario ya que las concentraciones de los elementos estudiados son muy altas y pueden determinarse fácilmente.

En los gráficos 5.10-5.21 se observan las curvas calibración para los elementos Si, V y Ni de muestras inorgánicas y orgánicas tanto para análisis por emisión como por absorción atómica.

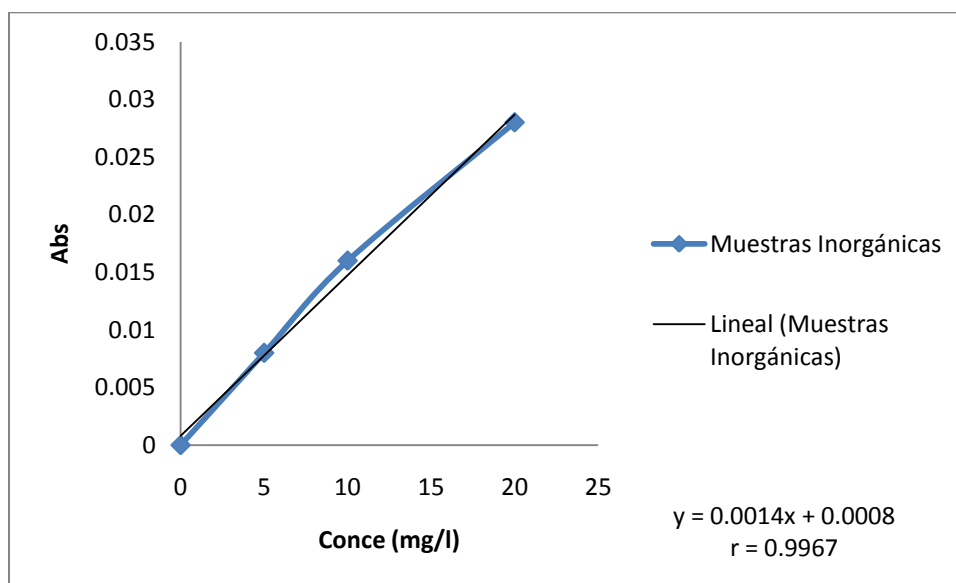
En los gráficos de 5.10-5.15 que corresponde a curvas de calibración para absorción atómica se presenta en el eje X la concentración (mg/l) y en el eje de la Y la Absorbancia. En estas graficas se observa que los valores del coeficiente de correlación "r" vemos que los valores van desde .999 hasta 1. Lo anterior demuestra que este método analítico presenta una excelente linealidad.

Los gráficos 5.16 a 5.21 corresponde a curvas de calibración para emisión atómica en el eje de las X se presenta la concentración (mg/l) y en el eje de las Y se presenta la intensidad (cuentas por segundo). Estas gráficas presentan un

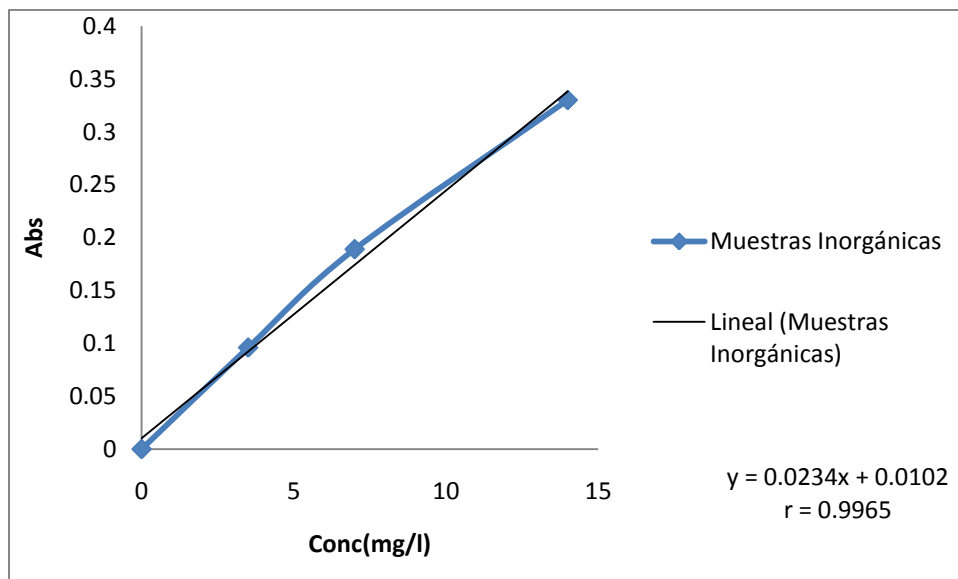
coeficiente de correlación “r” que va desde el .999 hasta el .97, con estos resultados se observan que la técnica de emisión atómica cumple con la linealidad



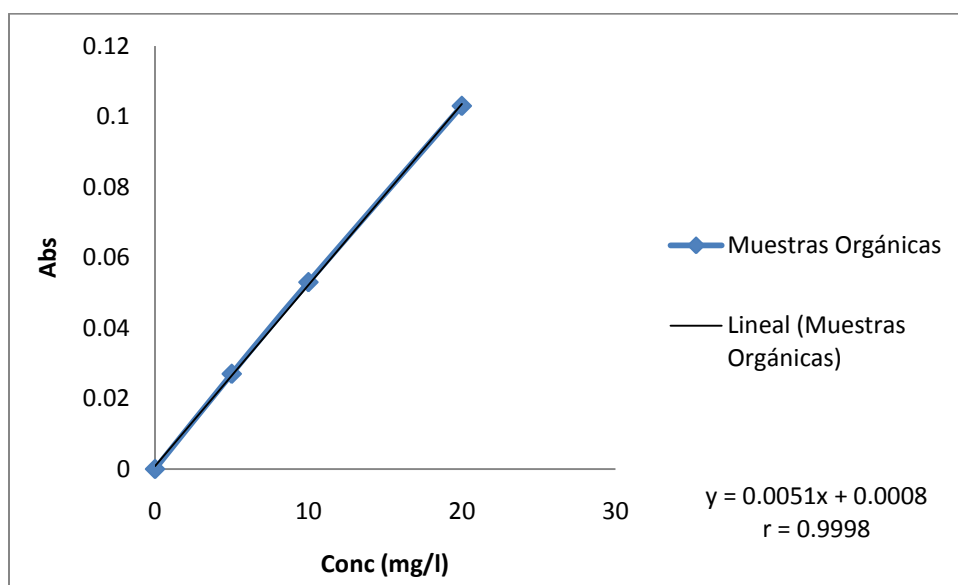
**Gráfico 5.10** Curva de calibración de elemento V para método A por AAS



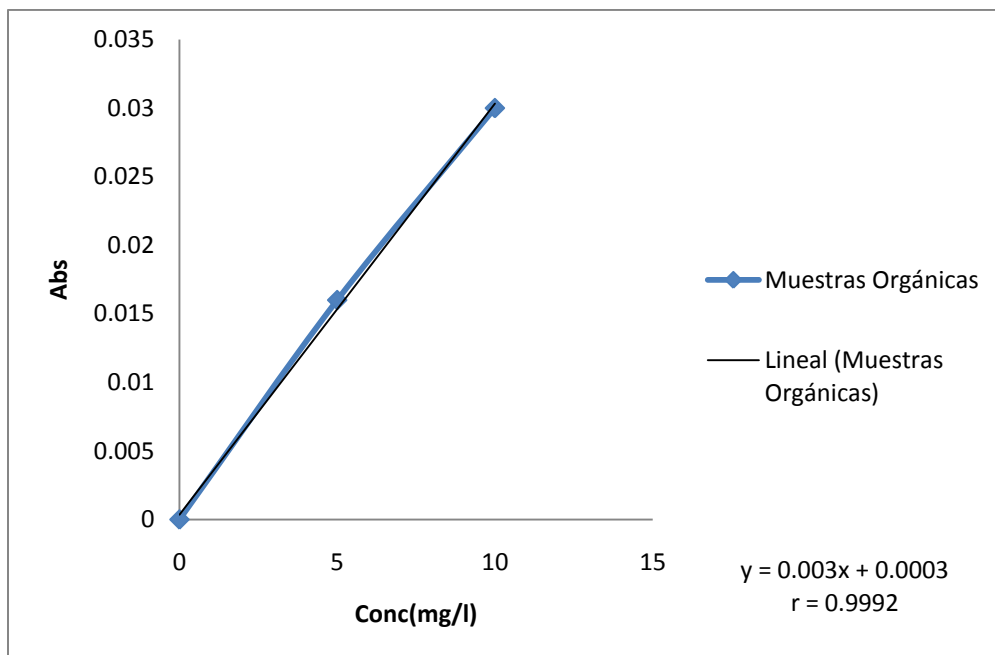
**Gráfico 5.11** Curva de calibración de elemento Si para muestras inorgánicas por AAS



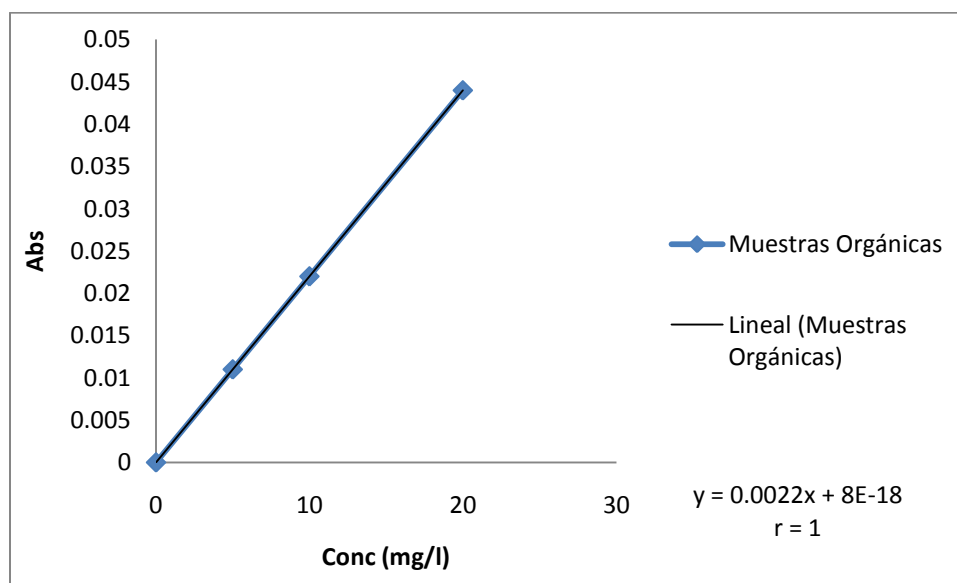
**Gráfico 5.12** Curva de calibración de elemento Ni para muestras inorgánicas por AAS



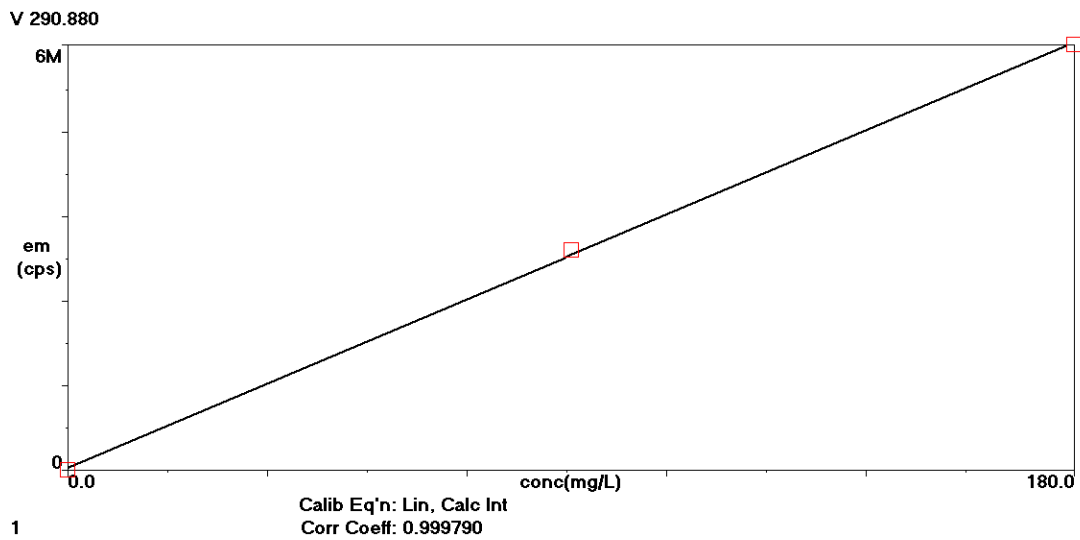
**Gráfico 5.13** Curva de calibración de elemento V para muestras orgánicas por AAS



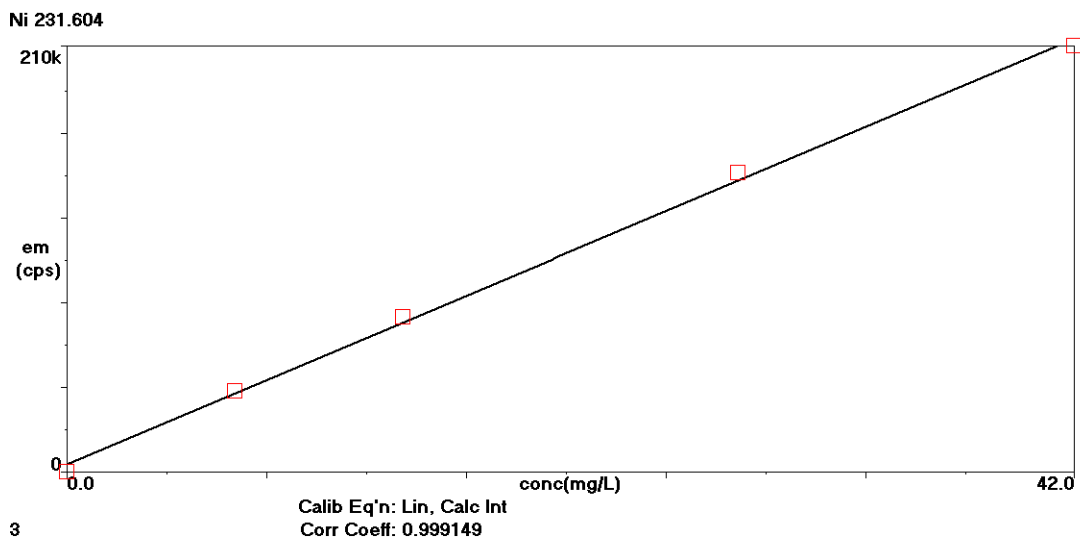
**Gráfico 5.14** Curva de calibración de elemento Si para muestras orgánicas por AAS



**Gráfico 5.15** Curva de calibración de elemento Ni para muestras orgánicas por AAS

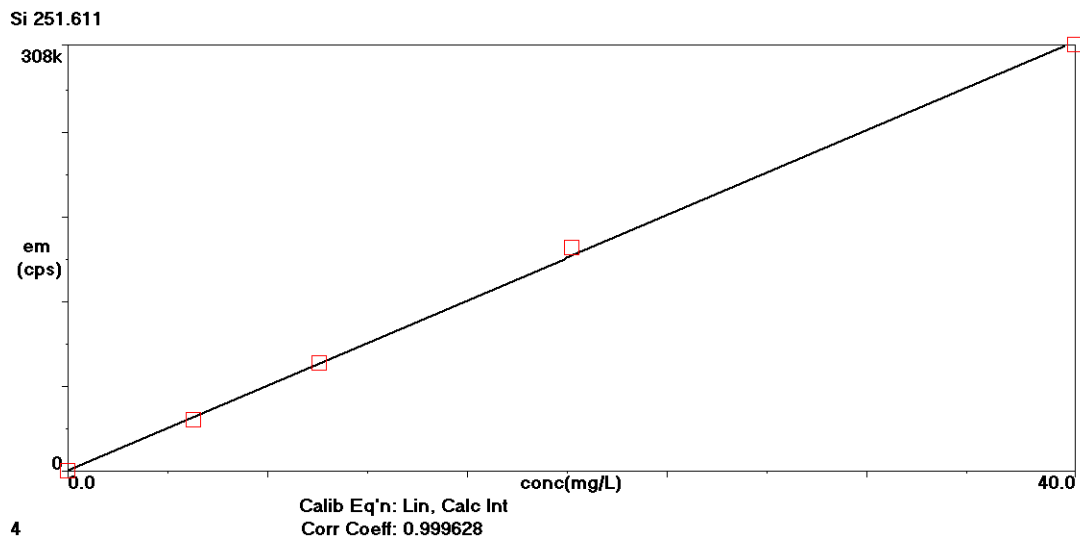


**Gráfico 5.16** Curva de calibración para muestras inorgánicas elemento V realizada por ICP-OES

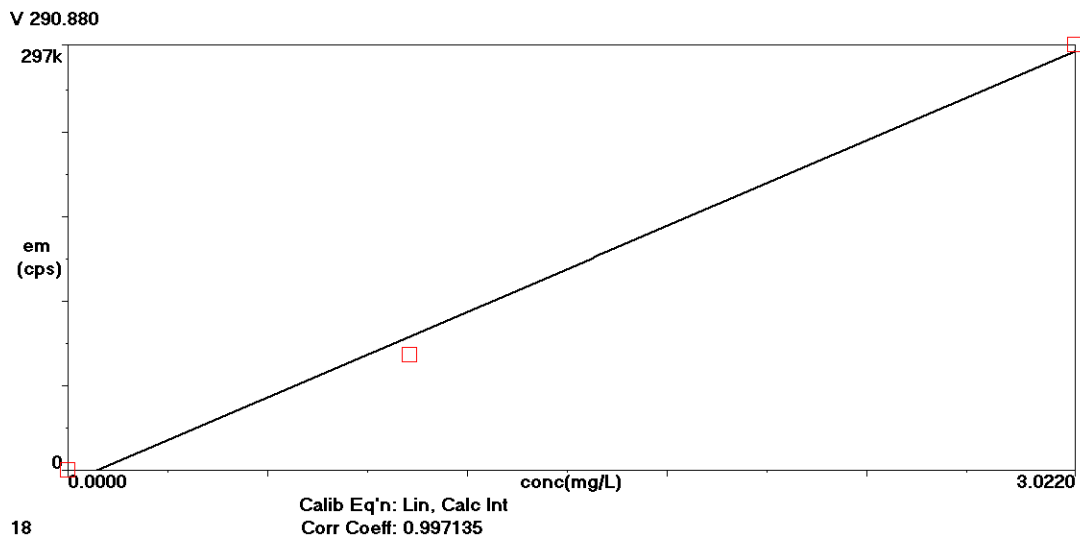


**Gráfico 5.17** Curva de calibración para muestras inorgánicas elemento Ni realizada por ICP-OES

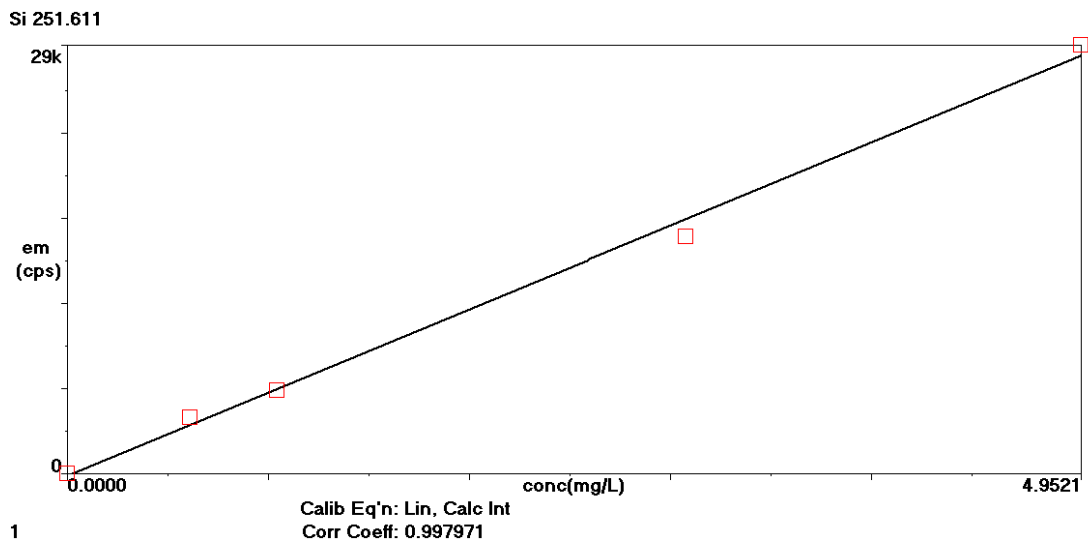




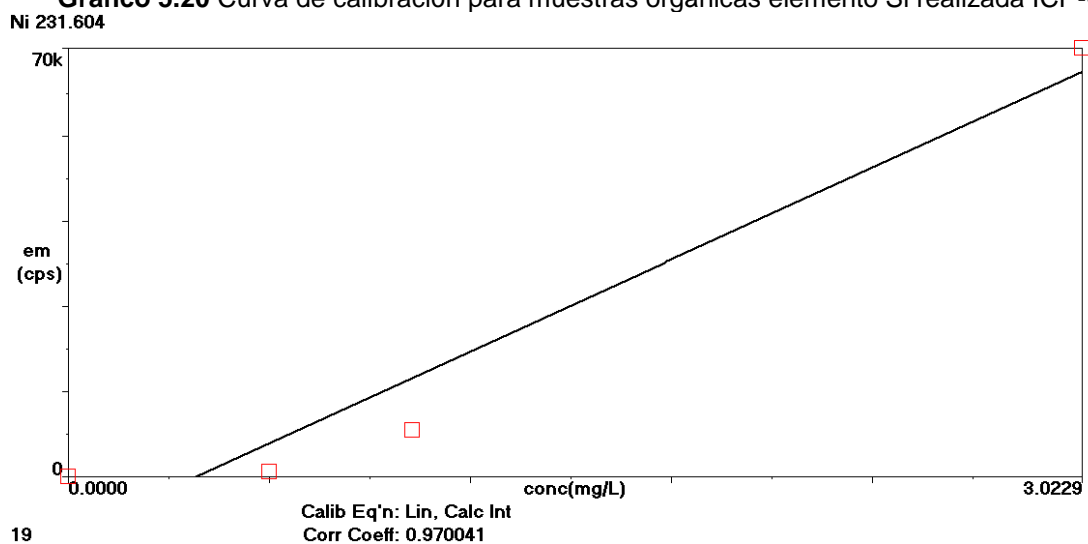
**Gráfico 5.18** Curva de calibración para muestras inorgánicas elemento Ni realizada por ICP-OES



**Gráfico 5.19** Curva de calibración para muestras orgánicas elemento V realizada por ICP-OES



**Gráfico 5.20** Curva de calibración para muestras orgánicas elemento Si realizada ICP-OES



**Gráfico 5.21** Curva de calibración para muestras orgánicas elemento Ni realizada por ICP-OES

A continuación en la tabla 5.31 se describen los resultados de la muestra 122 por Método A para evaluar la precisión de los métodos tanto para emisión y absorción atómica. Los resultados que se presentan en la tabla 5.31 son concentración, promedio, desviación estándar y el %RSD (desviación estándar relativa) de cada técnica Espectrométrica. Se puede observar en la tabla que el %RSD de AAS fue 8.00 % , y para el de ICP-OES fue de 8.01% ; por lo que se puede decir que ambas técnicas tienen una buena precisión .

Muestra	Concentración por AAS	Concentración ICP-OES	Concentración teórica de V en los campos (ppm)	
			Bacab	Zaap
122-1	434.54	245.77	285.32	318.94
122-2	435.79	242.14		
122-3	389.72	218.29		
122-4	423.7	238.13		
122-5	346.85	194.98		
122-6	430.96	243.36		
122-7	427.44	239.23		
<b>Promedio</b>	412.71	231.7		
<b>Desviación Estándar</b>	33.02	18.57		
<b>Varianza</b>	344.85	1090.89		
<b>%RSD</b>	8.00	8.01		

**Tabla 5.31** Resultados estadísticos para método A de muestra 122 para V

## CAPITULO VI Conclusiones

- Con base a los resultados obtenidos de los métodos de digestión por calcinación, horno de microondas y dilución directa con Xileno, las mejores de las tres formas de tratamiento para muestras de petróleo fueron tanto la calcinación como la dilución directa con Xileno.
- El tratamiento de muestra por disolución directa por Xileno requiere menor tiempo de preparación comparado con las otras dos formas de tratamiento.
- La dilución directa con xileno es una técnica rápida, requiere menos tiempo de preparación, bajo costo, es eficaz, no genera tantos residuos y nos permite hacer un estudio completo para muestras de petróleo.
- De los elementos (Si, V, Ni Al, y Fe) analizados es posible obtener resultados de manera rápida y precisa con la espectrometría de emisión atómica y absorción atómica.
- Mediante el análisis de la varianza fue posible encontrar que existen diferencias entre las medias muestrales en los tratamientos de muestras, así como en las técnicas Espectrométricas.
- Mediante el uso de los parámetros de validación como: linealidad, precisión y repetibilidad se permitió validar las dos técnicas Espectrométricas, encontrando que tanto como la absorción y la emisión atómicas cumplen con la linealidad y la exactitud.
- La técnica de emisión atómica es una técnica multielemental lo que permite mayor facilidad de análisis en este tipo de muestras
- La espectrometría de absorción atómica es una técnica más lenta ya que para hacer los análisis es necesario hacer un ajuste del equipo por cada elemento a analizar.
- La técnica de emisión atómica nos permite detectar mediante los espectros de emisión los tipos de interferencias que se generan y es a partir de ello que es posible realizar un estudio completo, por esto lo hace una mejor técnica que la absorción atómica

## BIBLIOGRAFÍA:

1. Petroleos de Venezuela, S.A Primeras noticias del petróleo,  
[http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenuprinchist.tpl.html&newsid\\_temas=13](http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenuprinchist.tpl.html&newsid_temas=13) ACCESO 12/09/11
2. Historia de la energía  
<http://www.educa.madrid.org/web/ies.valdebernardo.madrid/energia/geografia/historia.htm> ACCESO 13/09/11
3. Instituto Mexicano del petróleo El petróleo, Origen  
<http://www.imp.mx/petroleo/?imp=origen> ACCESO 15/09/11
4. Instituto Mexicano de petróleo, El petróleo, Teoría de Engler  
<http://www.imp.mx/petroleo/?imp=engler>, ACCESO 15/09/11
5. Instituto Mexicano de petróleo, El petróleo, Tipos  
<http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos> ACCESO 15/09/11
6. Sami M. y Lewis F. Hatch, **Chemistry of PETROCHEMICAL PROCESSES**, 2nd Edition ,Gulf Publishing Company Book Division ,P.O. Box 2608, Houston, Texas
7. Saavedra P., **Digestión de Crudos por varias técnicas y accesorios del equipo Multiwave 3000** , Anton Paar México S.A de C.V.
8. Álvarez J, , **Motores alternativos de combustión interna, ediciones UPC**, 2005 , pág. 402
9. Skoog, Holler, y Nieman, **Principios de análisis instrumental**, 5ta Edición Editorial Mc Graw Hill/Interamericana de España , S.A.U, Aravaca Madrid
10. Perkin Elmer , **Métodos Analíticos para espectroscopia de Absorción atómica**, 4ta Edición ,The Perkin Elmer Corporation
11. Lajunen L.M.J y Perämäki P.,**Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission** , 2<sup>nd</sup> Edition , The Royal Society of Chemistry
12. Carbajal Z. y Nolasco B , **Análisis de Si orgánico por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) en muestras de aceite crudo**, México D.F agosto 2011

13. . Dean R. John **Practical inductively Coupled Plasma Spectroscopy**, Edith John Wiley and Sons, Ltd 2005
14. Miller J. y Miller J. , **Estadística y Quimiometría para Química Analítica** , 4 ta Edición, Pearson Education , S.A. Madrid , 2002
15. Navidi W ,**Estadística para Ingenieros**, 1ra Edición Edit Mac Graw Hill Interamericana editores, S.A. de C.V. 2006
16. Llamosa E, Meza C. y Botero M., **Estudio de repetibilidad y reproducibilidad utilizando el método de medios promedios y rangos para el aseguramiento de la calidad de los resultado de calibración de acuerdo con la norma Técnica NTC-IEC 1702**, Scientia et Technica Año XIII, No 35, Agosto de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701

## ANEXO A

### USO DEL HORNO DE MICROONDAS ANTON PARA MULTIWAVE 3000

Preparación de muestras:

1. Tarar balanza, colocar tubo de horno en gradilla y colocar esto en la balanza
2. Tarar nuevamente balanza
3. Pesar muestra de petróleo
4. Colocar los tubos en el carrusel anotando el lugar de colocación de la muestra en este caso como se manejó un horno de 46 vasos se colocaron de la siguiente manera foto A.1



**Foto A.1** Carrusel de horno Anton Paar 3000

5. Terminado de colocar las muestras y los blancos , agregar ácidos (todo esto se realiza en la campana y con equipo de seguridad)
6. Colocar los tapones de los vasos y apretar la válvula negra, después colocarlos en un su empaque y colocarlos en el carrusel conforme a la numeración asignada anteriormente.
7. Cerrar los tornillos del carrusel de dos en dos hasta el tope como foto A.2



**Foto A.2** Vasos

8. Colocar la tapa fijándonos que cosida con la numeración y que el seguro este bien puesto.
9. Abrir la puerta del horno y colocar en carrusel fijándonos que quede bien colocado y que ruede
10. Cerrar la puerta del horno



**Foto A.3** Horno de microondas multiwave 3000 Anton Paar

11. Ir a botón de Library y buscar el método Crudo1 o 2 (Crudo 1 lleva 8ml de HNO<sub>3</sub>, 1ml de HCl y 2 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y crudo 2 lleva 7 ml de HNO<sub>3</sub>, 1 ml HCl , 2 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 2 gotas de HF al agregar los ácidos se hace esto en la campana y equipo de seguridad) y dar enter para después dar start; en ese momento aparecerá una pantalla que dirá

Ph	Power	Ramp	Hold	Fan
1	600	20:00	30:00	1
2			20:00	2
3				
4				

p-Rate:0.5 bar/s IR:240°C p:60 bar

12. Terminado el tiempo de digestión se procede a abrir el horno una vez que la temperatura dentro de los vasos este en 40°C.
13. Saldrá una pantalla donde aparece la opción F2+ elegirla y dar enter prenderá el ventilador que se llevan los gases que se presentaron durante la digestión
14. Abrir el carrusel quitando seguros y colocar las muestras en matraces aforados de 25 ml para aforar con agua desionizada ;una vez terminado esto envasar en recipientes de plástico y etiquetarlos



## ANEXO B

### Uso del ICP-OES

#### Para prender el equipo ( ICP-OES)

- Poner el gas Argón(Ar) primero a 20 lb
- Abrir la llave de la compresora
- Prender el ICP apretando el botón que está detrás.

si esta en: 0-Significa Apagado 1- Significa Prendido

- Prender el recirculado
- Prender la computadora
- Cargar el software con el icono (Win Lab)
- Se deja calentar el equipo 4 horas
- Se preparan estándares y muestras a fin de tenerlas listas al finalizar las 4 hrs.
- Una vez que estén listas las muestras , estándares y el equipo se abre a 80 lb el gas Ar

Dependiendo el tipo de muestras utilizar estas condiciones para encender el plasma:

Condiciones para muestras orgánico					
Gas Flow			RF Power	Pump	Heater
Plasma	Auxiliar	Nebulizador			
15	1-1.2	0.25	1300Watts	0.8	Off

Condiciones para muestra inorgánico					
Gas Flow			RF Power	Pump	Heater
Plasma	Auxiliar	Nebulizador			
15	0.2	0.60	1300Watts	2.20	Off

- Y Listo se inicia la calibración del equipo y posteriormente el análisis!!..

#### Para apagar el equipo ICP:

- Terminadas las muestras de analizar ,enjuagar con xileno el nebulizador,
- ya que se limpio, dejar con aire el plasma y apagarlo mediante el software poniendo en “off” el botton que dice plasma
- Cerrar el software (asegurándose previamente de haber guardado los datos capturados durante el análisis de muestras )
- Apagar el ICP apretando el botón que está detrás

si esta en:0 – Significa Apagado    1 – Significa prendido

- Apagar el recirculador
- Cerrar la llave de la compresora
- Cerrar la llave de gas (Ag)

- **ALINEACION DE LA VISTA OPTICA DEL ESPECTROMETRO**

1.- Encender el **plasma**.

2.- Presionar en **TOOLS** en la barra de menú, presionar en espectrómetro control.

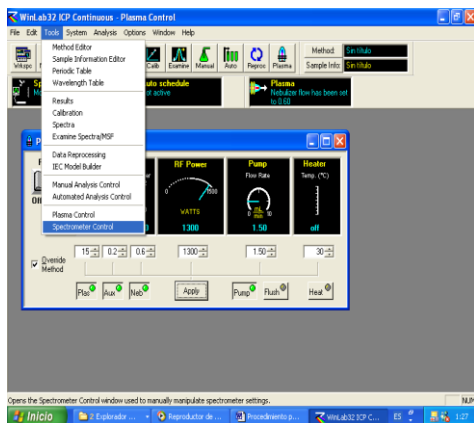


Figura B.1

3.-Aspirar **11 mg / l** para vista **axial y**.

**10 mg/L de Mn** para vista **radial**.

a.- Aparecerá la siguiente ventana:

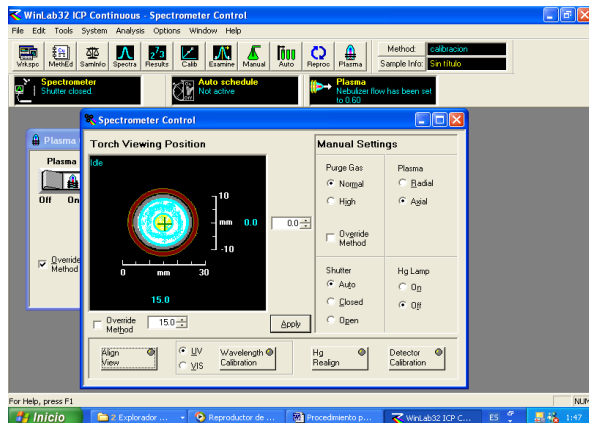


Figura B.2

- 4.- Presionar el botón de ***ALIGN VIEW***, verificando que se lleve a efecto esto, en la posición axial. Cuando la alineación este completa anotar la máxima intensidad encontrada y la posición final (XY).
5. Repetir lo anterior para la visión ***radial***
- 6.- Cerrar la ventana de **Spectrómeter control**.

## ANEXO C

### Crear un método

- 1.- Con el **mouse** ir a file y dar un **click**, ir a **New**, , **después** a **Method** y dar un **click**, ahora aparecerá un cuadro de dialogo figura C.1 y C.2

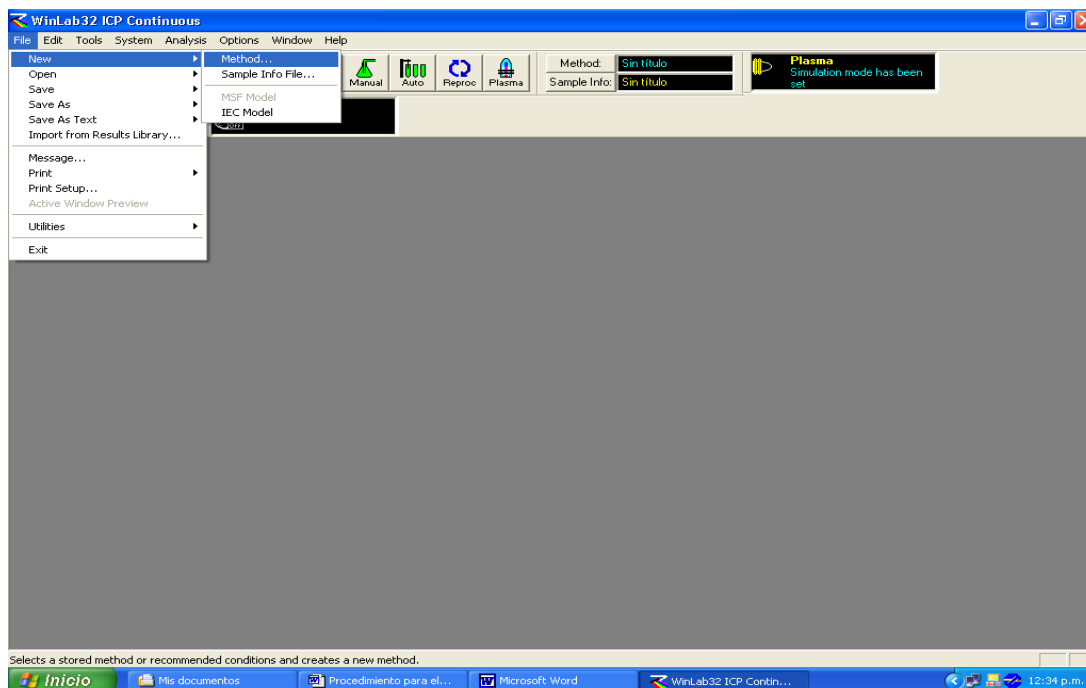


Figura C.1

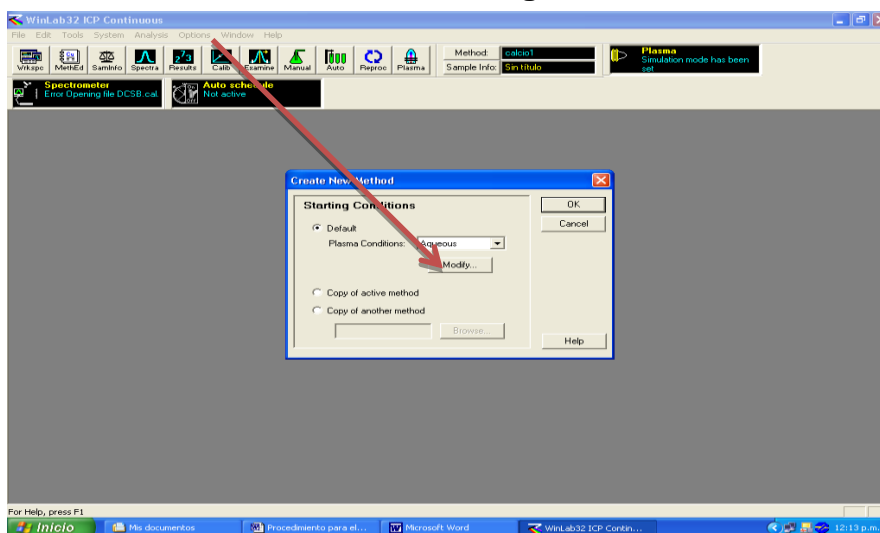


Figura C.2

2.- En el cuadro de dialogo se debe indicar el sistema de muestras a analizar, en este caso orgánico y dar **Ok**.

3.- Aparecerá un cuadro de dialogo con varios **folders**.

4.-El primer fólder es el de **spectrometer**. En este fólder teclear una breve descripción del método que se desea analizar y teclear además el elemento o los elementos a analizar. Fig. C.3

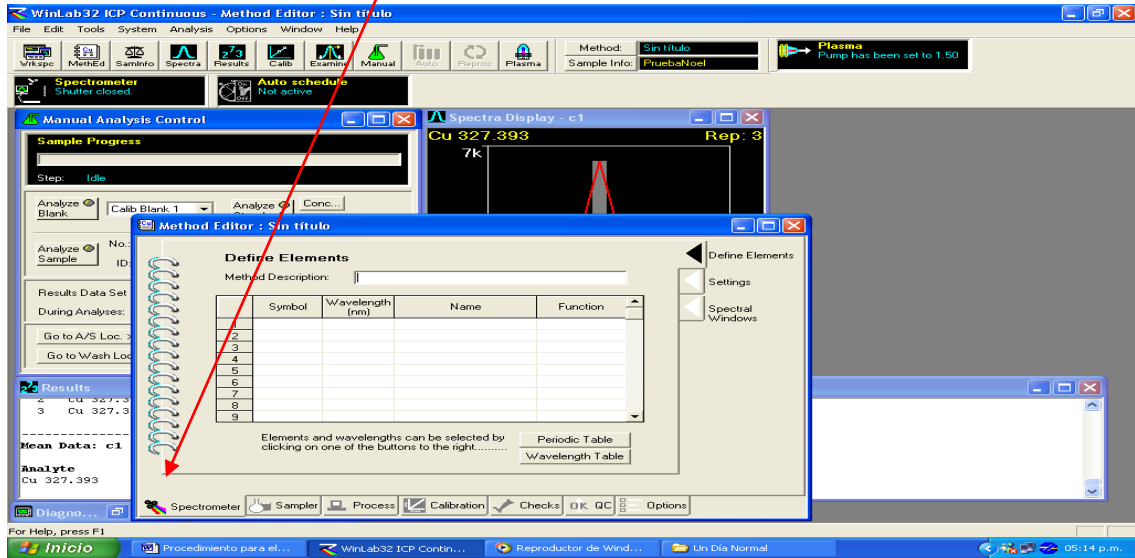


FIGURA C.3

5.- Dar un **click** en el fólder de **Process**, seleccionar el fólder de la derecha asignado a **Internal estándar**. Dependiendo del método seleccionar si los blancos de calibración contienen estándar interno en **Do calib blanks contain estándar "yes" o "No"** y elegir si se desea reportar o no la concentración del estándar interno. Fig. C.4

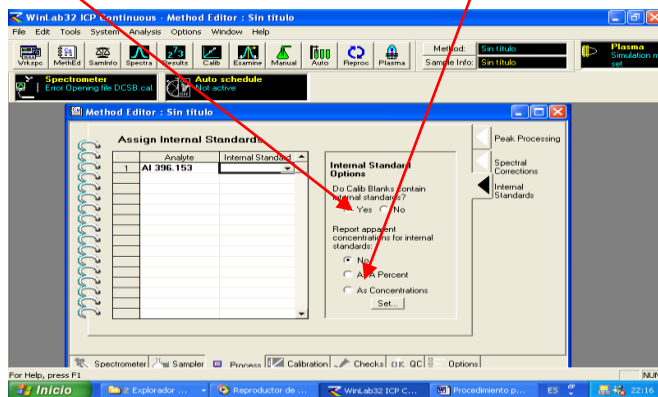


Figura C.4

6.- Dar un **click** en el f6lder de **Calibraci6n** y en los **f6lders** de la derecha ubicar en **Define st6ndar**. En este apartado teclear la identificaci6n de los **standares** y autom6ticamente se asignara una posici6n num6rica para cada **standar**. Fig C.5

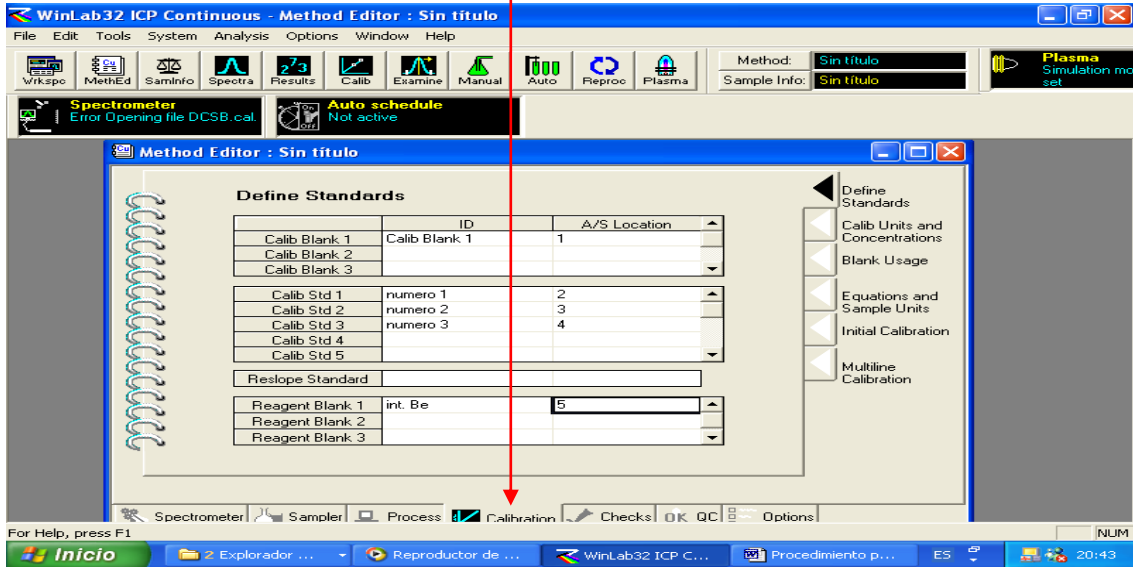


FIGURA C.5

7.- Dar un **click** en el siguiente f6lder de la derecha (**calib Units and concentrations**), posteriormente seleccionar las unidades de los **standares**, asi como los valores definidos para cada uno. Figura C.6

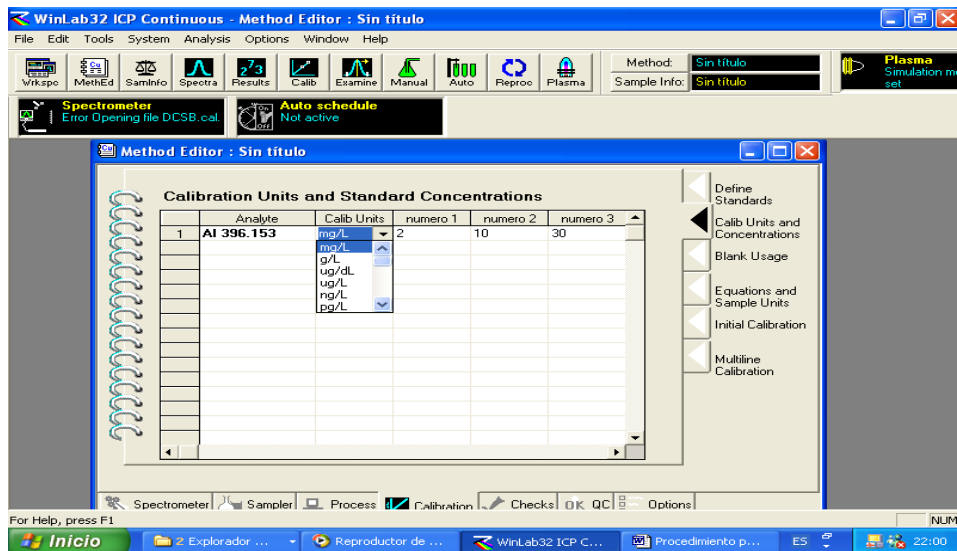


Figura C.6

8.- Sin cerrar la ventana del método creado, dar **click** en **Edit/Check method** y verificar si es correcto el método. Figura C.7

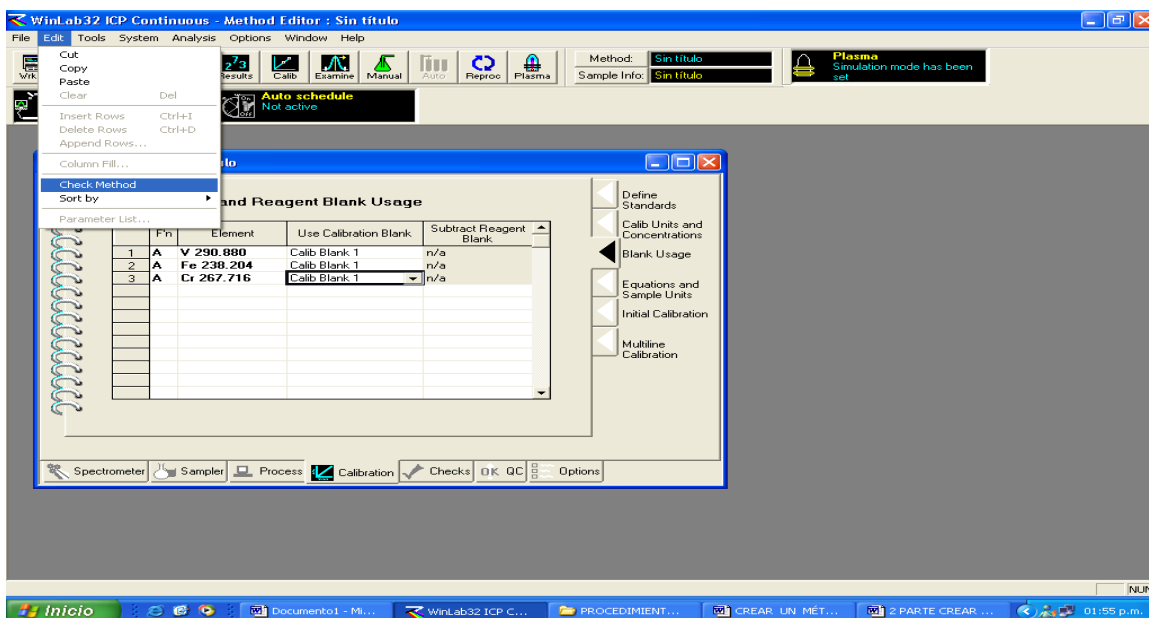


FIGURA C.7

9.- Si el método no muestra ninguna inconsistencia, aparece la siguiente ventana, dar **click** en **Ok** y puede proseguir a guardar el método. Figura C.8

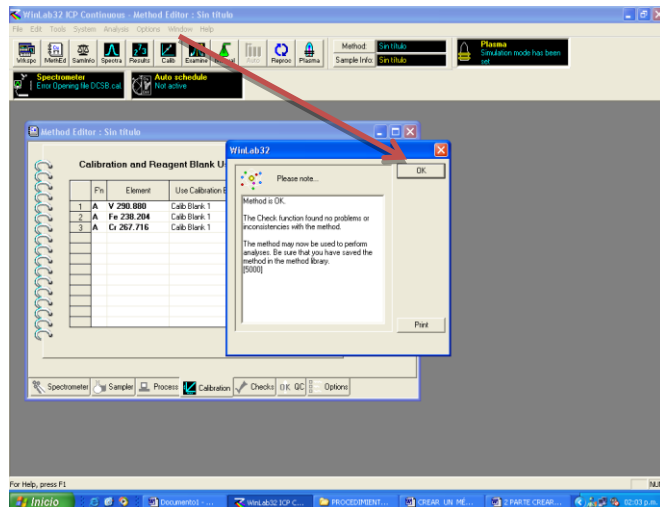


Figura C.8

10.- Sin cerrar la ventana actual, ir a **File/save/method**, y aparecerá un cuadro de dialogo en el cual se teclea el nombre con el cual se identificara el nuevo método y dar **ok**. Figura C.8

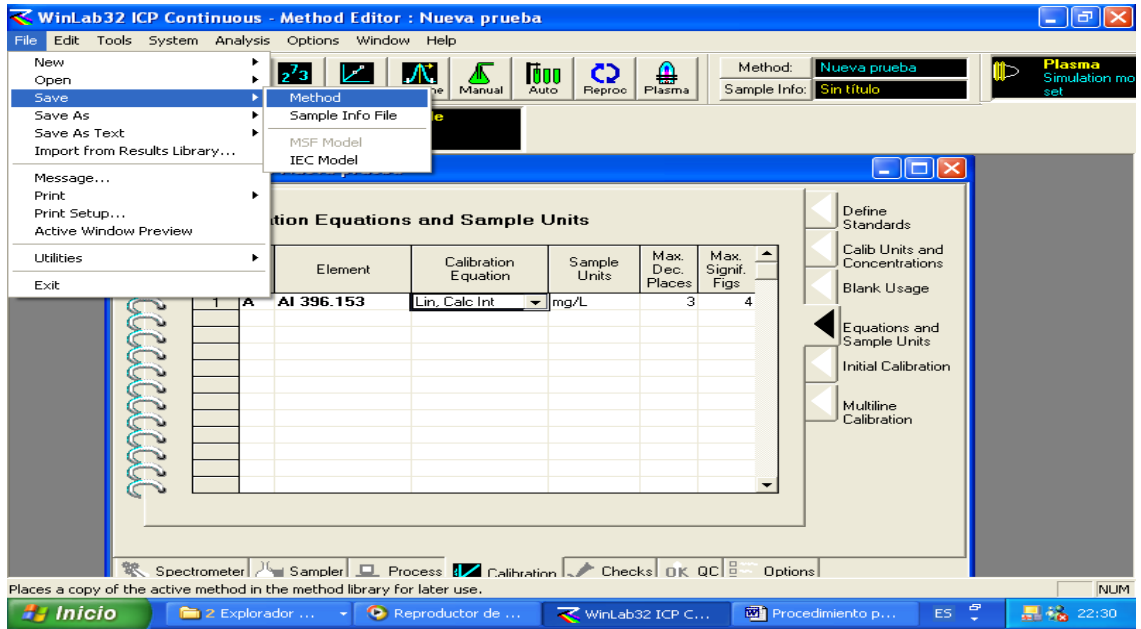


FIGURA C.9

11.-Para finalizar se cierra la ventana del método, y este será actualizado para su posterior desarrollo. Figura C.10

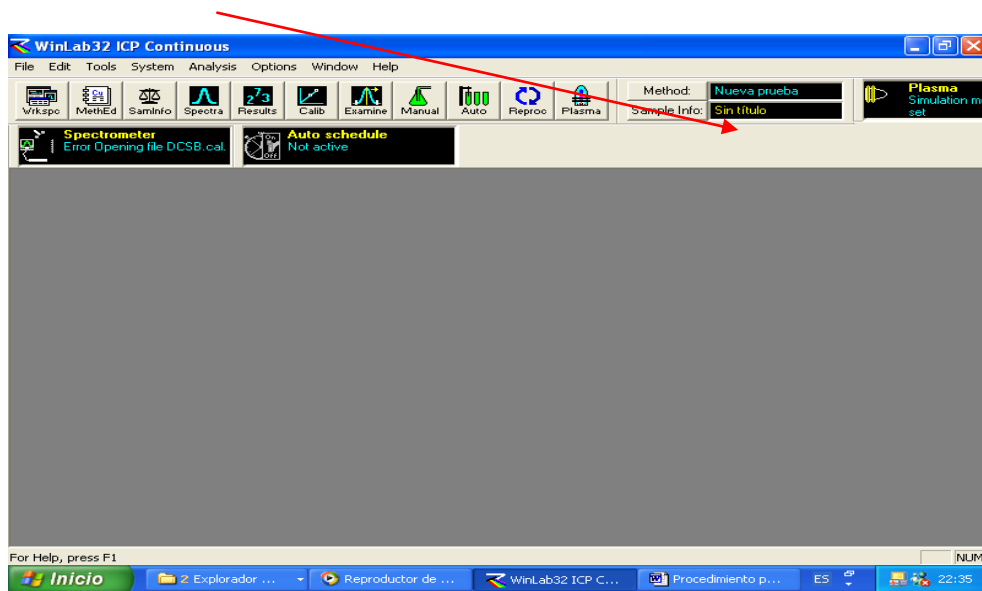


Figura C.10



## ANEXO D

### Ejemplo de Cálculos para preparación de estándares para curva de calibración

Preparación de Estándar de V

Se ocupó un Estándar madre con concentración 1000 mg/L de V

Se desean preparar dos estándares con concentraciones de 90 mg/L y 180 mg/L, en un volumen de 50 ml cada uno

Datos

$C_1 = 1,000 \text{ mg/L}$

$V_1 = ?$

$C_2 = 90 \text{ mg/L}, 180 \text{ mg/L}$

$V_2 = 50 \text{ ml}$

Usando la siguiente ecuación se realizan todos los cálculos necesarios para encontrar el volumen requerido para la preparación de los estándares

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \dots \dots \dots ec. D. 1$$

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{(90 \text{ mg/L})(50 \text{ ml})}{1000 \text{ mg/L}} = 4.5 \text{ ml}$$

$$V_1 = \frac{(180 \text{ mg/L})(50 \text{ ml})}{1000 \text{ mg/L}} = 9.0 \text{ ml}$$

## ANEXO E

### Cálculo de ANOVA

En primera se propuso una hipótesis nula la cual fue la siguiente

**Hipótesis nula:** Las medias muestrales son iguales para los diferentes métodos de digestión

- Las 3 condiciones fueron:

A=Digestión por calcinación

B = Digestión con Horno de microondas

C = Dilución directa con Xileno

- Cada una con 2 repeticiones

Para sacar media ejemplo:

$$Media = \frac{17.87 + 21.59}{2} = 19.73$$

$$Media\ global = \frac{19.73 + 120.84 + 318.18}{3} = 152.92$$

Para sacar varianza dentro de la muestra ejemplo:

$$Varianza\ dentro\ muestra = \frac{(17.87 - 19.73)^2 + (21.59 - 19.73)^2}{(2 - 1)} = 6.90$$

Esto se ejemplifica en tabla E.1

Condiciones		Medidas Repetidas		Media	Varianza dentro de la muestra
A	Digestión por calcinación	17.87	21.59	19.73	6.90
C	Dilución directa con Xileno	119.24	122.45	120.84	5.15
B	Digestión con Horno de microondas	300.15	336.20	318.18	649.76
				Media Global	152.92
					220.60

Tabla E.1

Para sacar  $T_i$  y  $T_i^2=$

$$T_i = 17.8780716 + 39.5931844 + 119.242423 + 122.454352 + 300.1579 + 336.206897 = 917.532828$$

$$T_i^2 = (39.47^2) + (241.696775^2) + (636.364797^2) = 464935.466$$

	m1	m2		Ti suma de las medidas en la i-esima muestra		Ti^2
<b>A</b>	17.8780716	21.5931844		39.47125595		1557.98005
<b>B</b>	119.242423	122.454352		241.696775		58417.331
<b>C</b>	300.1579	336.206897		636.364797		404960.155
			<b>T= suma de todas las medidas. Gran total</b>	917.532828	<b>∑Ti^2=</b>	464935.466

**Tabla E.2**

Después se saca

$$\sum_I \sum_J X_{ij}^2 = (17.8780716^2) + (21.5931844^2) + (119.242423^2) + (119.242423^2) + (122.454352^2) + (300.1589^2) + (336.206897^2) = 233129.557$$

<b>n=número de replicas</b>	2
<b>h=número de condiciones</b>	3
<b>N=n*h</b>	6
<b>∑∑x^2 ij</b>	233129.557

Entre muestra:

- Suma de cuadrados:

$$\sum_i \frac{T_i^2}{n} - \frac{T^2}{N}$$

- Grados de Libertad:

$$h - 1$$

**Dentro de muestras:**

- Por diferencia

$$\sum_i \sum_j x_{ij}^2 - \frac{T^2}{N}$$

- Grados de Libertad

$$N - 1$$

**Cuadrados medios entre muestras**

$$\text{Cuadrados medios} = \frac{\text{Suma de cuadrados}}{\text{Grados de Libertad}}$$

**Cuadrados medios por diferencia**

$$\text{Cuadrados medios} = \frac{\text{por diferencias}}{\text{Grados de libertad}}$$

**Calculo de F**

$$F = \frac{\text{Cuadrado medios entre muestras}}{\text{Cuadrado medios por diferencia}}$$

Estos cálculos se observan en la Tabla E.3

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios
Entre muestras	92156.6512	2	46078.3256
Dentro de la muestra	por diferencias	661.824368	3
Total	92818.4756	5	220.608123
F	F=46078.3256/220.608123	208.869579	

**Tabla E.3**

Una vez terminado de sacar la el valor de F, se va a la tabla de **Valores criticos para F para un contraste de una cola (P=0.05)** del Apéndice F, para valores de

$F_{2,3} = 9.552$ , por lo tanto el valor calculado de F con respecto al de la tabla anterior es mayor por lo que se rechaza la hipótesis nula

## ANEXO F

### Valores críticos para F para un contraste de una cola (P=0.05)

$v_2$	$v_1$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45
3	10.13	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786	8.745	8.703	8.660
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.912	5.858	5.803
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.678	4.619	4.558
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.000	3.938	3.874
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.575	3.511	3.445
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.284	3.218	3.150
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.073	3.006	2.936
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.913	2.845	2.774
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.788	2.719	2.646
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.687	2.617	2.544
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.604	2.533	2.459
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.534	2.463	2.388
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.475	2.403	2.328
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.425	2.352	2.276
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.381	2.308	2.230
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.342	2.269	2.191
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.308	2.234	2.155
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.278	2.203	2.124

$v_1$  = número de grados de libertad del numerador y  $v_2$  = número de grados de libertad del denominador.