



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**T E S I S**

**ESTUDIO DE LA PRESENCIA DE ELEMENTOS A NIVEL  
DE TRAZAS EN GASOLINAS (UBA), USANDO  
ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA  
ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

**PRESENTA**

**MAYRA ZUÑIGA GARCIA**



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx.**

**2019**



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: JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ**

**VOCAL              Profesor: CIRO ELISEO MÁRQUEZ HERRERA**

**SECRETARIO      Profesora: BLANCA PAZ DIAZ**

**1er. SUPLENTE    Profesora: MARIANA MACÍAS MENDOZA**

**2° SUPLENTE      Profesora: ILSE IRENE HERNÁNDEZ MENDOZA**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO 208-209, EDIFICIO D, DEPARTAMENTO DE  
INGENIERÍA QUÍMICA METALÚRGICA, FACULTAD DE  
QUÍMICA, UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. CIRO ELISEO MÁRQUEZ HERRERA**

**SUSTENTANTE:**

---

**MAYRA ZUÑIGA GARCIA**

## CONTENIDO

<b>1</b>	<b>RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
2.1	JUSTIFICACIÓN.....	6
2.2	HIPÓTESIS.....	6
2.3	OBJETIVOS GENERALES .....	7
2.4	OBJETIVOS PARTICULARES .....	7
<b>3</b>	<b>MARCO TEÓRICO....</b>	<b>8</b>
3.1	GASOLINA .....	8
3.1.1	Especificaciones de la gasolina.....	8
3.1.2	Propiedades físicas de la gasolina.....	8
3.1.3	Propiedades químicas de la gasolina.....	11
3.1.4	Composición de la gasolina.....	12
3.2	PRODUCCIÓN DE LA GASOLINA .....	13
3.3	PROCESOS PARA OBTENCIÓN DE GASOLINA EN LAS REFINERÍAS.....	14
3.3.1	Destilado del petróleo .....	14
3.3.2	Reformado catalítico .....	15
3.3.3	Isomerización .....	16
3.3.4	Alquilación .....	17
3.3.5	Craqueo catalítico fluido (FCC) .....	18
3.3.6	Ultra bajo contenido de azufre (UBA) .....	19
3.4	METALES EN LA GASOLINA.....	23
3.4.1	Procedentes del crudo .....	23
3.4.2	Catalizadores .....	24
3.5	DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS EN LA GASOLINA.....	25
3.5.1	Espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).....	26
3.5.2	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) .....	38

3.6	VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO .....	44
3.6.1	Selectividad .....	44
3.6.2	Linealidad.....	44
3.6.3	Sensibilidad analítica .....	45
3.6.4	Límites de detección (LD).....	45
3.6.5	Límites de cuantificación (LC).....	45
3.6.6	Exactitud y precisión.....	45
<b>4</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL....</b>	<b>47</b>
4.1	METODOLOGÍA DE MUESTRAS DE LA REFINERÍA DE CADEREYTA CON ICP-OES	48
4.1.1	Muestreo.....	48
4.1.2	Tratamiento de las muestras .....	48
4.1.3	Preparación de estándares (curva de calibración) .....	49
4.2	Metodología de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS .....	50
4.2.1	Muestreo.....	50
4.2.2	Tratamiento de muestras de gasolina UBA .....	50
4.2.3	Preparación de estándares (curva de calibración) .....	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS....</b>	<b>52</b>
5.1	Muestras de refinería de Cadereyta con equipo ICP-OES .....	53
5.1.1	Verificación de metodología en ICP-OES .....	53
5.2	Muestras de Refinería de Tula con Técnica ICP-MS .....	63
5.2.1	Verificación de metodología de ICP-MS .....	63
5.3	Comparación de técnica ICP-OES y técnica ICP-MS .....	75
<b>6</b>	<b>DISCUSIÓN....</b>	<b>77</b>
6.1	Validación de método usando la técnica ICP-OES .....	77
6.2	INTERFERENCIAS.....	79
6.3	Validación de método usando la técnica ICP-MS .....	80
6.4	INTERFERENCIAS.....	83
6.5	Comparación ICP-OES e ICP-MS .....	85
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES....</b>	<b>88</b>
<b>8</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA....</b>	<b>89</b>

<b>9</b>	<b>ANEXO I ....94</b>
<b>10</b>	<b>ANEXO II.... 95</b>
<b>11</b>	<b>ANEXO III ...97</b>
<b>12</b>	<b>DEFINICIONES....99</b>
<b>13</b>	<b>SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS....102</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de la Curva de Destilación.....	11
Figura 2. Diagrama de destilación atmosférica del petróleo crudo y distribución de productos .....	15
Figura 3. Proceso de reformado catalítico .....	16
Figura 4. Principal reacción del proceso de alquilación.....	17
Figura 5. Proceso de Craqueo Catalítico Fluido (FCC) .....	19
Figura 6. Diagrama del proceso UBA para gasolina.....	22
Figura 7. Modelo de Bohr de un átomo. ....	26
Figura 8. Diagrama de equipo de ICP-OES .....	28
Figura 9. Nebulizador neumático.....	29
Figura 10. Nebulizador de flujo cruzado.....	30
Figura 11. Nebulizador de disco fritado.....	30
Figura 12. Nebulizador Babington.....	31
Figura 13. Esquema de una antorcha para ICP.....	33
Figura 14. Esquema de sección transversal de una antorcha de plasma acoplado inductivamente. .	33
Figura 15. Sistema Óptico del ICP-OES con dispositivo Echelle y dispositivos de acoplamiento de carga en serie .....	35
Figura 16. Vista axial del plasma.....	36
Figura 17. Vista radial del plasma .....	36
Figura 18. Componentes de un sistema ICP-MS.....	39
Figura 19. Zona de interfaz. ....	40
Figura 20. Esquema del espectrómetro de masas .....	41
Figura 21. Cuadropolo del espectrómetro de masas .....	42
Figura 22. Diagrama de flujo. Metodología general .....	47
Figura 23. Espectro de emisión de cromo a 267.716 nm .....	61
Figura 24. Espectro de emisión de hierro a 238.204 nm .....	61
Figura 25. Espectro de emisión de vanadio a 290.880 nm .....	62
Figura 26. Espectro de molibdeno a 202.031 nm .....	62
Figura 27. Depósito de material en el cono e inyector.....	85
Figura 28. Abundancia relativa de los isótopos naturales de los elementos.....	94

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Curva de calibración de ICP-OES para aluminio .....	55
Gráfica 2. Curva de calibración de níquel con ICP-OES .....	55
Gráfica 3. Curva de calibración de hierro con ICP-OES.....	56
Gráfica 4. Curva de calibración de cromo con ICP-OES .....	56
Gráfica 5. Curva de calibración de molibdeno con ICP-OES .....	57
Gráfica 6. Curva de calibración de vanadio con ICP-OES.....	57
Gráfica 7. Curva de calibración de sodio con ICP-OES .....	58
Gráfica 8. Curva de calibración de cobre con ICP-OES .....	58
Gráfica 9. Concentraciones de sodio de muestras de la refinería de Cadereyta con ICP-OES .....	60
Gráfica 10. Curva de calibración de aluminio con ICP-MS.....	65
Gráfica 11. Curva de calibración de níquel con ICP-MS.....	65
Gráfica 12. Curva de calibración de molibdeno con ICP-MS .....	66
Gráfica 13. Curva de calibración de vanadio con ICP-MS .....	66
Gráfica 14. Curva de calibración de arsénico con ICP-MS.....	67
Gráfica 15. Curva de calibración de cobalto con ICP-MS .....	67
Gráfica 16. Curva de calibración de sodio con ICP-MS .....	68
Gráfica 17. Curva de calibración de cobre con ICP-MS.....	68
Gráfica 18. Curva de calibración de hierro con ICP-MS .....	69
Gráfica 19. Curva de calibración de cromo con ICP-MS.....	70
Gráfica 20. Concentración de aluminio de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS.....	72
Gráfica 21. Concentración de níquel de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS.....	72
Gráfica 22. Concentración de molibdeno de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS.....	72
Gráfica 23. Concentración de vanadio de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS .....	73
Gráfica 24. Concentración de arsénico de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS .....	73
Gráfica 25. Concentración de cobalto de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS .....	73
Gráfica 26. Concentración de sodio de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS.....	74
Gráfica 27. Concentración de cobre de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS.....	74
Gráfica 28. Concentración de hierro de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS .....	74
Gráfica 29. Concentración de cromo de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS .....	75
Gráfica 30. Comparación de límites de detección con ICP-OES vs ICP-MS .....	86



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Especificaciones de presión de vapor y temperatura de destilación de la gasolina según la clase de volatilidad.....	9
Tabla 2. Condiciones de funcionamiento para RON y MON.....	12
Tabla 3. Especificaciones de octanaje RON y MON para gasolinas distribuidas en ZMVM .....	12
Tabla 4. Intervalo de ebullición de fracciones del crudo del petróleo .....	15
Tabla 5. Masa de muestra, masa de xileno, obtenidos experimentalmente de las muestras de naftas proporcionadas por refinería de Cadereyta.....	49
Tabla 6. Masas de los estándares obtenidas experimentalmente para análisis de gasolina UBA por ICP-OES.....	50
Tabla 7. Masa de muestra y masa de xileno, obtenidos experimentales de las muestras de naftas proporcionadas por refinería de Tula .....	51
Tabla 8. Masas de los estándares obtenidas experimentalmente para análisis de gasolina UBA por ICP-MS.....	51
Tabla 9. Condiciones de operación del ICP-OES Optima 4300 DV Perkin Elmer .....	53
Tabla 10. Resultados obtenidos del equipo ICP-OES para muestras de gasolina UBA de la refinería de Cadereyta, tales como: desviación estándar (SD), porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD) y error absoluto (E) .....	54
Tabla 11. Resumen: Coeficiente de correlación para las curvas de calibración en ICP-OES .....	59
Tabla 12. Muestra las desviaciones estándar y los límites de detección y cuantificación.....	59
Tabla 13. Concentraciones que registró el ICP-OES para muestras de refinería de Tula .....	60
Tabla 14. Condiciones de operación del ICP-MS Nexion 300D .....	63
Tabla 15. Resultados obtenidos del equipo ICP-MS para las muestras de gasolina UBA de la refinería de Tula, tales como: desviación estándar (SD), porcentaje de la desviación estándar relativa (%RSD) y error absoluto (E).....	64
Tabla 16. Resumen: Coeficiente de correlación para las curvas de calibración en ICP-MS.....	70
Tabla 17. Resultados de desviaciones estándar, límites de detección y cuantificación .....	71
Tabla 18. Concentraciones que registró el ICP-MS para muestras de refinería de Tula.....	71
Tabla 19. Comparación de %RSD, SD y error absoluto (E), obtenidos en equipos ICP-MS e ICP-OES en gasolinas (UBA).....	75
Tabla 20. Límites de detección y cuantificación del equipo ICP-OES vs equipo ICP-MS.....	76
Tabla 21. Comparación de los elementos que se pudieron determinar con las técnicas ICP-OES e ICP-MS.....	76

Tabla 22. Resumen de parámetros evaluados para el equipo ICP-OES .....	79
Tabla 23. Resumen de parámetros evaluados para el equipo ICP-MS .....	83
Tabla 24. Interferencias poliatómicas más comunes en ICP-MS .....	84
Tabla 25. Intensidades y concentraciones para aluminio con ICP-OES .....	95
Tabla 26. Intensidades y concentraciones para níquel con ICP-OES .....	95
Tabla 27. Intensidades y concentraciones para hierro con ICP-OES.....	95
Tabla 28. Intensidades y concentraciones para cromo con ICP-OES .....	95
Tabla 29. Intensidades y concentraciones para molibdeno con ICP-OES .....	95
Tabla 30. Intensidades y concentraciones para vanadio con ICP-OES.....	96
Tabla 31. Intensidades y concentraciones para sodio con ICP-OES.....	96
Tabla 32. Intensidades y concentraciones para cobre con ICP-OES .....	96
Tabla 33. Intensidades y concentraciones para aluminio con ICP-MS.....	97
Tabla 34. Intensidades y concentraciones para níquel con ICP-MS.....	97
Tabla 35. Intensidades y concentraciones para molibdeno con ICP-MS .....	97
Tabla 36. Intensidades y concentraciones para vanadio con ICP-MS .....	97
Tabla 37. Intensidades y concentraciones para arsénico con ICP-MS.....	97
Tabla 38. Intensidades y concentraciones para cobalto con ICP-MS .....	98
Tabla 39. Intensidades y concentraciones para sodio con ICP-MS .....	98
Tabla 40. Intensidades y concentraciones para cobre con ICP-MS .....	98
Tabla 41. Intensidades y concentraciones para hierro en ICP-MS con ICP-MS .....	98
Tabla 42. Intensidades y concentraciones para cromo con ICP-MS.....	98

# 1 RESUMEN

El consumo de gasolina para vehículos automotores se ha incrementado durante las últimas décadas debido a la cantidad de vehículos que se incorporan en el mercado, como consecuencia se ha aumentado la problemática de la emisión de contaminantes a la atmósfera. Por tal motivo, se desarrolló el proceso de desulfuración de gasolinas Ultra Bajo Azufre (UBA), para cumplir con la norma NOM-085-SEMARNAT-SENER-SCFI-2011<sup>[25]</sup>, donde se estableció el compromiso para producción de gasolinas limpias e implementarlas en las seis refinerías del Sistema Nacional de Refinación (SNR).

El objetivo de esta tesis es desarrollar un método analítico para el análisis de bajas concentraciones de metales en gasolinas (obtenidas en el proceso de desulfuración de ultra bajo azufre) usando dos técnicas utilizadas para la determinación de elementos en las muestras que involucran espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado (ICP-OES). Estas técnicas son afines ya que ambas utilizan un plasma de argón para producir átomos o iones. Sin embargo, la diferencia es que una produce iones de las muestras, los cuales son separados y analizados de acuerdo con su relación carga/masa, mientras que en la otra se genera radiación (luz) que es emitida por iones de las muestras y son analizados por su longitud de onda.

Para cumplir los objetivos, se desarrollaron pruebas con diferentes escenarios como son: utilizar técnica de espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para muestras procedentes de la refinería de Cadereyta, Nuevo León; posteriormente con muestras de la refinería de Tula, Hidalgo, se manejó técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), para evaluar y cuantificar la presencia de elementos metálicos. Obteniendo las condiciones óptimas de los equipos, evaluando parámetros de validación del método: selectividad, linealidad, sensibilidad analítica, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud y precisión.

Se realizó comparación de ambas técnicas, dando como resultado que el ICP-MS tiene mejores límites de detección, además de que evidenció que aún hay presencia de elementos metálicos y que es capaz de cuantificarlos, donde el ICP-OES ya no pudo determinarlos. Por lo tanto, se concluye que el ICP-MS es una técnica muy confiable y que aporta mejores resultados que ICP-OES.

## 2 INTRODUCCIÓN

La introducción de la Gasolina UBA es un implemento para el mejoramiento de la calidad de los combustibles que Pemex ha querido mejorar desde 2006, permitiendo reducir las emisiones de azufre y la presencia de metales en aspectos ambientales y de operación de los motores a niveles de partes por millón (ppm), preferible partes por billón (ppb), cumpliendo con la norma NOM-085-SEMARNAT-SENER-SCFI-2011.

En la actualidad los procedimientos para determinar la presencia de elementos en gasolinas están regidos por las normas **ASTM D 3231- 13**<sup>[4]</sup>, **ASTM D 3237-12**<sup>[5]</sup>, **ASTM D 3831-12 (2017)**<sup>[7]</sup>, **ASTM D 5059 -14**<sup>[9]</sup>, **ASTM D 1977-03**<sup>[2]</sup> y **ASTM D 3610-00(2015)**<sup>[6]</sup>, estas normas permiten determinar elementos tales como plomo, manganeso, níquel y vanadio, que son parte de los antidetonantes o forman parte de los catalizadores en el proceso de producción de gasolinas, además de que se tienen un gran número de normas para determinar elementos que para esta tesis no es de interés como la norma **ASTM D 2789-95 (2016)**<sup>[3]</sup>. Sin embargo, para determinar la presencia de elementos, en específico metales, la norma **ASTM D 4814-13**<sup>[8]</sup> es un método que permite determinar elementos como aluminio, silicio en fuelóleos por reducción a cenizas y fusión, esto por medio de espectrometría por emisión atómica de plasma acoplado inductivamente y espectrometría por absorción atómica y la **ASTM D 5185-18**<sup>[11]</sup> “Método de prueba estándar para la determinación de múltiples componentes de aceites lubricantes nuevos o usados y aceites base mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplada inductivamente (ICP-AES)”, son algunas normas que determinan elementos metálicos no específicas para gasolinas limpias.

Las técnicas de espectrometría por absorción atómica y espectroscopía por emisión atómica de plasma acoplado inductivamente, actualmente no están cumpliendo con la demanda para confirmar la presencia de metales en el proceso de producción de gasolinas limpias (UBA), ya que no permiten cuantificar los elementos a niveles muy bajos como ultra traza, siendo una desventaja. Por lo que esta incorporación de

procedimiento de elaboración de gasolinas nos permite desarrollar un nuevo método analítico que apruebe analizar concentraciones de elementos (metales o no metales) usando espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Ya que no se encuentra registrada ninguna norma ASTM que realice pruebas con la técnica ICP-MS para elementos a niveles de traza o ultra traza en gasolinas o productos del petróleo. Además, la norma **D4814-13** establece que no hay un método que permita identificar concentraciones de elementos metálicos que pueden dañar los sistemas como: columna de destilación, almacenamiento de combustible en los vehículos automotores, entre otros.

En el presente trabajo se desarrollarán dos métodos analíticos para el estudio de bajas concentraciones de metales en gasolinas de Ultra Bajo Azufre con fines comparativos.

Se sabe que el equipo ICP-MS hace determinaciones multielementales en muestras muy pequeñas y con matrices complejas, esto debido a que tiene una excelente sensibilidad analítica y precisión<sup>[18]</sup>, además de que permite la determinación de elementos en el orden de partes por trillón (ppt) en muestras acuosas. En el caso de la técnica ICP-OES determina elementos en el orden de partes por billón (ppb), sin embargo, tanto en el ICP-MS como ICP-OES se tiene muy poca información sobre la utilización de estas técnicas de prueba específicamente en gasolinas, además de aumentar la confiabilidad de los resultados obtenidos, ya que la gasolina es una muestra muy volátil.

Por lo anterior, se desarrolló la metodología con dos técnicas: espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en muestras de gasolinas limpias (UBA) de diferentes refinerías, permitiendo la determinación de concentraciones de elementos a nivel traza y ultra traza.

Se realizó la evaluación de los parámetros para validación parcial del método analítico para la técnica ICP-OES con: selectividad, linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, sensibilidad analítica, exactitud y precisión en muestras

procedentes de la refinera de Cadereyta; para la tecnica ICP-MS se validó con: linealidad, sensibilidad analítica, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud y precisión en muestras procedentes de la refinera de Tula. Se cuantificó la concentración de elementos como: Al, Ni, Mo, V, As, Co, Na, Cu, Fe, Cr, por ambas técnicas.

## **2.1 JUSTIFICACIÓN**

Como parte del proyecto que Pemex implementó como estrategia para producir en el país suficiente combustibles de calidad internacional que ayude al mejoramiento de la calidad del aire, se desarrolló en las seis refinerías el proceso UBA (ultra bajo azufre), por tanto, las especificaciones que debe cumplir en el país se delimitan entre ciertos límites o intervalos, cuyo propósito es determinar con detalle las características y cualidades que debe reunir cada combustible, para garantizar con ello que los motores y equipos de combustión funcionen adecuadamente y sin riesgo alguno.

Así mismo, esta limitante establece límites de composición y contenidos de elementos en las gasolinas, haciendo que los métodos actuales para la determinación de componentes no sean los adecuados y que se busque nuevas alternativas para permitir seguir obteniendo información de concentraciones de elementos y metales a niveles requeridos o aún más bajos.

Siendo necesario implementar un nuevo método analítico con la técnica ICP-MS, para cuantificar las pequeñas cantidades de elementos y metales que no pueden eliminarse completamente en los procesos de refinación y que se consideran contaminantes, siendo una alternativa para incrementar la eficiencia y cumplir con las necesidades requeridas en el control de elementos en las gasolinas Ultra Bajo Azufre.

## **2.2 HIPÓTESIS**

Si se desarrolla una metodología analítica usando espectrometría de masas y espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente se podría determinar elementos presentes en gasolina ultra abajo azufre en partes por trillón (ppt).



### **2.3 OBJETIVOS GENERALES**

Desarrollar una metodología analítica usando espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y espectroscopía de emisión atómica con plasma (ICP-OES) para la determinación de elementos presentes en gasolinas ultra bajo contenido de azufre.

Obtener los mejores parámetros de operación de un espectrómetro de masas (ICP-MS) y de un espectrómetro de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) tales como flujo de argón, flujo de bomba y potencia, entre otros, para la introducción de gasolinas.

Cuantificar y evaluar la presencia de elementos metálicos mediante ICP-MS e ICP-OES con diferentes muestras en cada técnica para una comparación.

Evaluar y corregir las posibles interferencias que se presenten durante la determinación de metales en gasolinas.

### **2.4 OBJETIVOS PARTICULARES**

Conocer el funcionamiento del equipo ICP-MS y del equipo ICP-OES aplicado a muestras orgánicas.

Evaluar la metodología analítica desarrollada a través de los siguientes parámetros: precisión, exactitud, selectividad, linealidad, sensibilidad analítica, límite de detección y límite de cuantificación.

## 3 MARCO TEÓRICO

### 3.1 GASOLINA

La gasolina es un producto de la destilación del petróleo, definido por la norma ASTM D-4818 como una mezcla compleja de hidrocarburos relativamente volátiles, utilizada como combustible para impulsar los motores de los automóviles de combustión interna, se caracteriza por tener un intervalo de ebullición de 50 a 70 °C, sus componentes principales son parafinas ramificadas, aromáticos, naftenos y olefinas, etc<sup>[24, 44]</sup>.

Además de ser uno de los principales combustibles más demandados de los derivados del petróleo, su elaboración requiere de ciertos procesos y condiciones para cumplir con el abastecimiento y los requerimientos de control de contaminantes en el aire; su principal cualidad es el **número de octano** que mide la tendencia a la autoignición del combustible sometido a unas determinadas condiciones de compresión y temperatura<sup>[44]</sup>.

#### 3.1.1 Especificaciones de la gasolina

La gasolina es una mezcla de varios componentes que permite tener una amplia relación de sus propiedades; la NOM- EM-005-CRE-2015 establece las características necesarias que deben cumplir en cada etapa de producción y suministro. Es importante mencionar que las determinaciones tienen efecto en el funcionamiento de motores para automóviles.

#### 3.1.2 Propiedades físicas de la gasolina

Son relacionadas por el funcionamiento de la alimentación de los vehículos y están ligadas directamente a las condiciones climáticas de cada país<sup>[46]</sup>.

a. Densidad de la gasolina

Es la masa (en vacío) del líquido por unidad de volumen, se mide en kg/L a una temperatura determinada (15 °C)<sup>[44]</sup>. La importancia para las gasolinas es mantenerlas en un mismo valor para no afectar el rendimiento del motor, ya que la densidad de la misma está en función de la temperatura, es decir, si se tiene una evaporación elevada se perderán las cadenas más cortas como los alcanos.

b. Presión de vapor de la gasolina

Para la gasolina se utiliza el criterio de la Presión de Vapor Reid (PVR), que es la cantidad de vapores desprendidos por una muestra de carburante encerrada en un recipiente metálico a una temperatura 37.8 °C<sup>[46]</sup>, con una relación volumen-gas de 1:4, lo que permite determinar un arranque eficiente del motor y controlar la formación de bolsas de vapor.

**Tabla 1. Especificaciones de presión de vapor y temperatura de destilación de la gasolina según la clase de volatilidad**

Propiedad	Unidad	Clase de volatilidad			
		AA	A	B	C
Presión de vapor	kPa (lb/in <sup>2</sup> )	54 (7.4)	62 (9.0)	69 (10.0)	79 (11.2)
Temperatura de destilación	°C				
Temp. máxima de destilación del 10 %	°C	70	70	65	60
Temp. de destilación del 50 %	°C	72-121	77-121	77-118	77-116
Temp. máxima de destilación del 90 %	°C	190	190	190	185
Temp. máxima de ebullición final	°C				
Residuo de la destilación, valor máximo	% Vol.	2	2	2	2

**Fuente.** Norma Oficial Mexicana (2015), NOM-EM- 005-CRE-2015, Especificaciones de la calidad de los petrolíferos <sup>[24]</sup>

Una propiedad que depende de PVR y del intervalo de destilación es la **volatilidad**, definida como el comportamiento que permite a los componentes de la gasolina pasar de fase líquida a fase gaseosa, es decir, que se vaporice

satisfactoriamente el combustible en la cámara de combustión, para lograr el mezclado eficiente entre el aire y el combustible. [Tabla 1](#)

c. Curva de destilación

Es una relación estandarizada entre temperatura y porcentaje evaporado de combustible (la determinación de la curva de destilación está descrita en la norma ASTM D-86<sup>[12]</sup>), la cual se utiliza para interpretar aspectos del comportamiento del combustible dependiendo de la fracción evaporada.

En el [Figura 1](#). Se localizan las fracciones del proceso de producción de gasolinas donde:

1. Es la fracción más baja y tiene influencia en el encendido en frío.
2. Fracción que se encuentra a una temperatura de 70 °C, con volumen de destilado mínimo de 20 %, asegura la suficiente cantidad de hidrocarburos más volátiles que permita un buen arranque<sup>[44]</sup>.
3. Si a 70 °C vaporiza un porcentaje de volumen mayor a 45 %, hay exceso de hidrocarburos C<sub>6</sub>- C<sub>7</sub>, que provoca comportamiento de conducción en caliente<sup>[44]</sup>.
4. Un punto final de las gasolinas no superior a 210 °C garantiza la combustión completa de los hidrocarburos y la no formación de depósitos en la cámara de combustión ni ensuciamiento de bujías<sup>[44]</sup>.

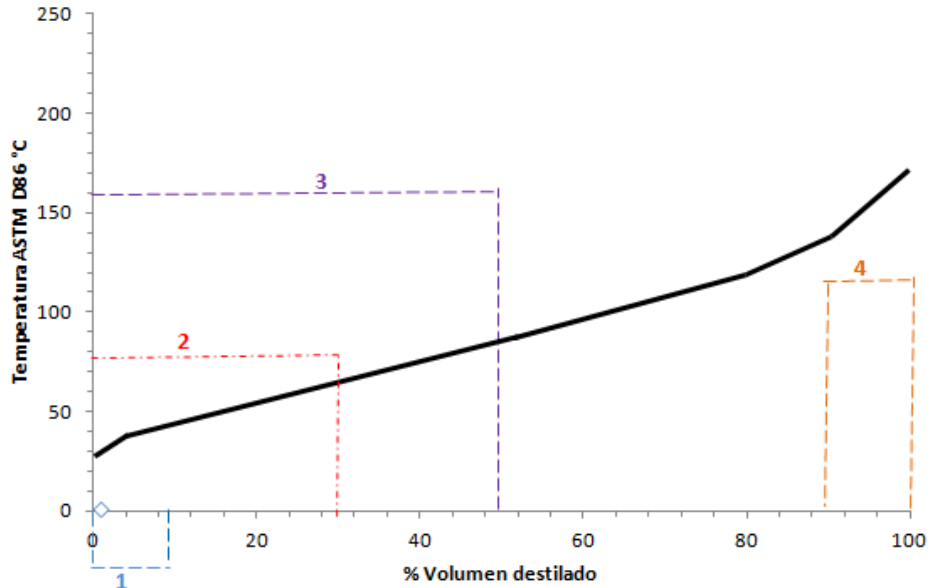


Figura 1. Modelo de la curva de destilación <sup>[44]</sup>

### 3.1.3 Propiedades químicas de la gasolina

La propiedad química más importante y el criterio principal para la fabricación de la gasolina es el número de octano, que es una medida de la calidad y capacidad antidetonante para evitar las detonaciones y explosiones en las máquinas de combustión interna, de tal manera que se produzca la máxima cantidad de energía útil<sup>[28]</sup>.

El nivel antidetonante depende de una escala de compuestos de hidrocarburos que son:

- Iso-octanos con número de octano de 100 y es muy poco detonante.
- N-heptano con número de octano igual a cero y altamente detonante.

Existen dos determinaciones fundamentales para el número de octanaje para la gasolina: RON (Research Octane Number) y MON (Motor Octane Number) [Tabla 2](#), donde la principal diferencia de los procedimientos en ZMVM (Zona Metropolitana del Valle de México) se indican en la [Tabla 3](#). Para fines comerciales en México se utiliza el promedio de número de octanaje.

**Tabla 2. Condiciones de funcionamiento para RON y MON**

Condición	Unidades	MON	RON
Velocidad de operación	rpm	900	600
Temperatura de entrada de aire	°C	149	51.7

*Fuente.* [www.ref.pemex.com/octanaje/que.htm](http://www.ref.pemex.com/octanaje/que.htm). Consultado 20/06/2017<sup>[28]</sup>

Actualmente en nuestro país se distribuye dos tipos de gasolinas, conocidas como gasolina Premium y gasolina Magna, su diferencia radica en el número de octanos.

**Tabla 3. Especificaciones de octanaje RON y MON para gasolinas distribuidas en ZMVM (Zona Metropolitana del Valle de México) <sup>[1]</sup>**

PROPIEDAD	UNIDAD	VALOR LÍMITE	
		Gasolina Premium	Gasolina Magna
Número de Octano (RON)	Adimensional	94.0	-
Número de Octano (MON)	Adimensional	-	87.0
Índice de Octano (RON+MON)/2	Adimensional	91 mínimo	87.0 mínimo

*Fuente.* [http://www.aaajuarez.org.mx/files/comunicados/CAAAREM/Circular/2016/20160511\\_Anexo134.pdf](http://www.aaajuarez.org.mx/files/comunicados/CAAAREM/Circular/2016/20160511_Anexo134.pdf). Consultado 22/06/2017<sup>[1]</sup>

### 3.1.4 Composición de la gasolina

El combustible más utilizado para automóviles se conforma con cadenas de hidrocarburos entre butanos C<sub>4</sub>, decanos C<sub>10</sub> y estructuras arregladas de diferentes formas con el mismo número de átomos de carbono (isómeros). Debido a su complejidad, no hay una fórmula definida para su composición, a causa de su origen, cantidad y proceso de producción.

Los hidrocarburos predominantes que se encuentran presentes en la gasolina son parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos <sup>[21]</sup>, siendo los componentes que proporcionan un elevado octanaje y cumplen con las propiedades establecidas por la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 <sup>[26]</sup>.

## 3.2 PRODUCCIÓN DE LA GASOLINA

La producción de la gasolina ha sido mayor en las últimas décadas debido al incremento de la cantidad de vehículos de combustión interna que se incorporan en el mercado. Esta elevada demanda ha implicado desarrollar nuevos procesos de elaboración del combustible, aumentando la cantidad, calidad y disminuyendo el tiempo de producción.

La mejora de la calidad está exigida en los procesos y cumplimientos en las características físicas y químicas establecidas en normas analíticas, con el fin de disminuir los niveles de contaminantes en el aire y el rendimiento energético del combustible.

Petróleos Mexicanos (Pemex) tiene cuatro organizaciones que como objetivo es desarrollar el cumplimiento de especificaciones de las principales áreas que conforma esta empresa: Pemex Exploración y Producción, Pemex Refinación, Pemex Gas y Petroquímica Básica y Pemex Petroquímica<sup>[2]</sup>. Donde Pemex Refinación tiene como función la elaboración de productos petrolíferos y derivados del petróleo, además de realizar inversiones e innovaciones para satisfacer el mercado de combustibles automotrices, aumentando la capacidad, calidad y variedad del producto.

Pemex Refinación está constituida por seis Refinerías: Miguel Hidalgo de Tula, Hidalgo; Gral. Lázaro Cárdenas de Minatitlán, Veracruz; Ing. Antonio Dovalí Jaime de Salina Cruz, Oaxaca; Ing. Héctor R. Lara Sosa de Cadereyta, Nuevo León; Francisco I. Madero de Ciudad Madero, Tamaulipas y Ing. Antonio M. Amor de Salamanca, Guanajuato.

La producción de gasolina automotriz en mayo del 2017 en venta interna reportada por Pemex da un total de 809.6 miles de barriles diarios (mbd), del cual se produce 669.6 mbd para gasolina Magna y 140.0 mbd de gasolina Premium, siendo el cuarto consumidor de gasolina del mundo. El principal petrolífero que exporta nuestro país es la gasolina con 493.8 mbd<sup>[27]</sup>.

### 3.3 PROCESOS PARA OBTENCIÓN DE GASOLINA EN LAS REFINERÍAS

Por el aumento de la demanda y por cumplir con las especificaciones del número de octano e incrementar el valor comercial del combustible, se han empleado diversos procesos de transformación para obtener tantos cambios físicos (sometiéndolo a destilados) como químicos (como procesos catalíticos) y mejorar el producto final.

#### 3.3.1 Destilado del petróleo

Al realizar la separación del crudo del petróleo a presión atmosférica se tienen fracciones que dependen del punto de ebullición [Tabla 4](#). A partir de ahí se desarrolla una nueva destilación a alto vacío o un proceso de transformación (esto dependerá del producto final que se requiera obtener), para nuestro interés es la gasolina ligera o gasolina primaria y nafta o gasolina pesada directa.

La *Gasolina Primaria* proviene del primer destilado, cuyas características principales es que posee un nivel bajo de octanaje (alrededor de 60-70), conformado con cadenas lineales de alcanos en su mayoría y con pequeñas cantidades de cicloalcanos, no se le puede realizar un proceso de reformado catalítico para remover el azufre y dejarlo en concentraciones de 0.1 ppm aproximadamente, sólo se requiere una desulfuración y un proceso de hidrotreatmento, el cual consiste en calentar la gasolina primaria a 280 °C junto con una corriente de hidrógeno y hacerla pasar a través de un lecho fijo de catalizador (es un tubo hueco que se rellena con partículas de catalizador sólido que pueden ser zeolitas o carbón activado granular, donde la reacción se da en la superficie del catalizador), con estas condiciones se mejoran sus propiedades y se utiliza para el mezclado de la gasolina.

La *Nafta o gasolina pesada directa* es la fracción de la destilación directa del crudo a temperatura 70 a 160 °C, tiene un número de octano inferior de 50, por lo que se requiere procesar para incrementar el octanaje.



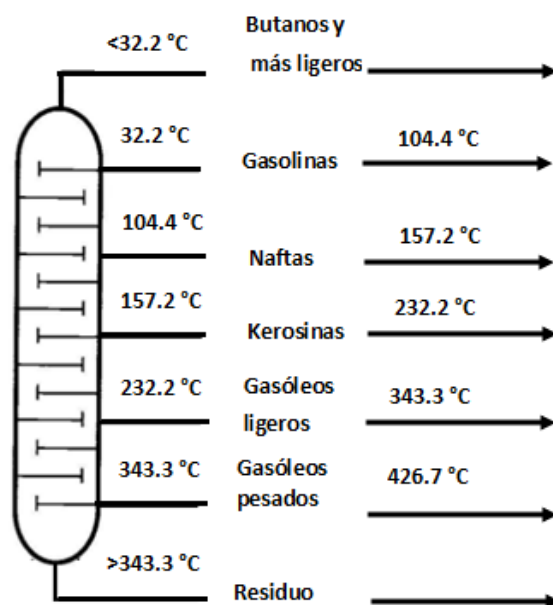
**Tabla 4. Intervalo de ebullición de fracciones del crudo del petróleo** <sup>[14]</sup>

Fracción	Intervalo de Ebullición [°C]
GLP	<32.2
Gasolina Primaria	32.2
Nafta (Gasolina Pesada Ligera)	104.4
Kerosinas	157.2
Gasóleo Ligero	232.2
Gasóleos pesados	343.3
Residuo	>426.7

**Fuente.** [http://utilnet.bdi.pemex.com/glosariodeterminos/diccio\\_marzo2006.pdf](http://utilnet.bdi.pemex.com/glosariodeterminos/diccio_marzo2006.pdf).

Consultado

28/06/2017 <sup>[14]</sup>



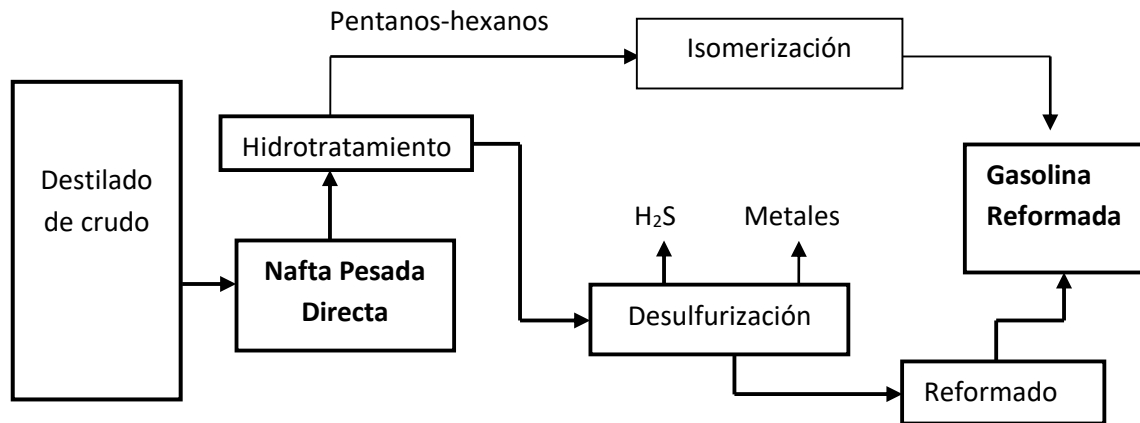
**Figura 2. Diagrama de destilación atmosférica del petróleo crudo y distribución de productos**

### 3.3.2 Reformado catalítico

El proceso que es más utilizado en la fabricación de gasolinas es el reformado catalítico, su función primordial es el incremento del número de octanos, esto sucede con el reordenamiento de sus estructuras moleculares de los hidrocarburos para formar mayor cantidad de aromáticos con la intervención de un catalizador.

El reformado catalítico consiste en elevar la temperatura entre 480 y 530 °C y presión del orden 49 kg/cm<sup>2</sup>, este proceso es una *destilación fraccionada*, cuyo objetivo es separar los hidrocarburos más livianos (5 y 6 carbonos) que se encuentran en la nafta pesada directa, posteriormente se realiza una

*hidrodesulfuración*, la cual consiste en reducir la cantidad de azufre en forma de ácido sulfhídrico mediante una circulación de una corriente de hidrógeno, con el fin de remover nitrógeno y elementos que pudieran estar presentes y que son perjudiciales; en la etapa final del proceso pasa por tres a cuatro reactores donde se realiza el reformado con catalizadores de Níquel /Molibdeno o Cobalto/ Molibdeno con base de alúmina que aceleran la reacción.



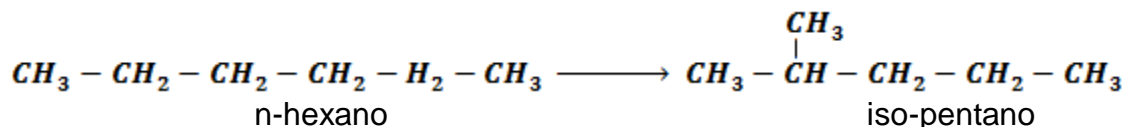
**Figura 3. Proceso de reformado catalítico**

Es importante mencionar que la alimentación de nafta al proceso de reformado catalítico incluye nafta pesada directa, compuestos aromáticos ricos en benceno, tolueno, xileno con hidrógeno y gas licuado de petróleo como subproductos<sup>[22]</sup>.

### **3.3.3 Isomerización**

Es un proceso que se realiza a los hidrocarburos ligeros (C<sub>5</sub> hasta C<sub>6</sub>) obtenidos del hidrotratamiento para la nafta pesada directa, consiste en transformar las estructuras moleculares de los hidrocarburos en isómeros (se define como moléculas con la misma fórmula molecular pero acomodados en una estructura geométrica distinta), esto para mejorar la propiedad del octanaje y para utilizarse en el mezclado de la gasolina reformada.

Las reacciones del proceso de isomerización son principalmente transformar las n-parafinas en iso-parafinas. Donde las parafinas se definen como estructuras lineales de carbono de enlace sencillo.



### 3.3.4 Alquilación

Es un proceso que hace la combinación de olefinas con hidrocarburos parafínicos o aromáticos, tiene como alimentación olefinas (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>) provenientes del MTBE (proceso donde se hace reaccionar olefinas con metanol para obtener **éter metil terbutílico** conocido como MTBE con un número de 118 RON y 102 MON)<sup>[1]</sup> y iso-butanos que provienen del proceso FCC, en presencia de un ácido, como sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o bien fluorhídrico (HF), éstos como catalizadores, la diferencia entre los catalizadores es la temperatura de trabajo, para el primero se encuentra entre 4 y 10 °C, para el segundo caso la temperatura es entre 16 y 20 °C. <sup>[13]</sup> Es la reacción contraria al craqueo, ya que se pretende la unión de propileno o butilenos con iso-butano para formar iso-parafinas, es decir, cadenas más largas con enlace sencillo denominadas alquilatos ligeros.

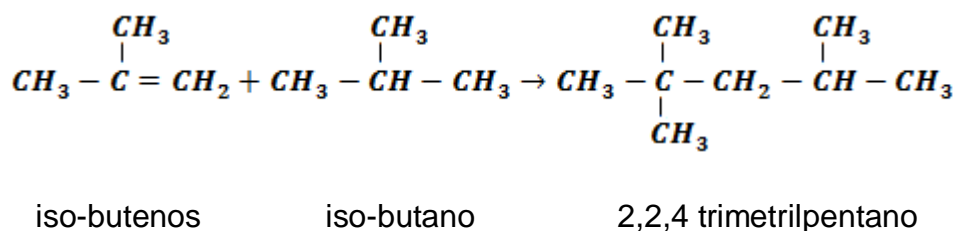


Figura 4. Principal reacción del proceso de alquilación<sup>[15]</sup>

*Fuente.* Beninin R, Roberto S Refinación del petróleo. Programa de Fortalecimiento de Escuelas Técnicas. Una escuela hacia el futuro. Fundación YPF 2011<sup>[15]</sup>

### 3.3.5 Craqueo catalítico fluido (FCC)

Este proceso llamado también como **desintegración catalítica fluida** consiste en descomponer las moléculas de hidrocarburos más grandes y pesadas, en moléculas más ligeras y simples, por medio de un proceso químico; dividido en tres reacciones:

- Craqueo térmico

Se produce por el efecto de la temperatura y el tiempo de reacción, consiste en calentar a temperatura 500-540 °C y presión alrededor de 20 kg/cm<sup>2</sup>, lo que permite la formación de hidrocarburos ligeros como metano, etano, coque, entre otros.

- Craqueo catalítico

Esta reacción es cuando se rompe la molécula de hidrocarburos y se hace una reestructuración de las moléculas que permite la formación de hidrocarburos ramificados como las olefinas. Para realizar la reacción se utiliza un catalizador de alúmina conteniendo una zeolita (**Ver 3.4.2**).

- Hidrocraqueo o hydrocracking

Es una etapa de desdoblamiento de las moléculas para convertirse en olefinas, parafinas y aromáticos.

La principal alimentación para el proceso FCC son los gasóleos de vacío, residuos hidrotratados de la columna de destilación atmosférica y de la destilación de vacío, así como los subproductos de otros procesos [Figura 5](#). La gasolina catalítica tiene un RON de 90 de octanos aproximadamente, por lo que es excelente componente final de la gasolina, sin embargo, por su contenido de azufre, que no se elimina durante el proceso, se hace un posterior tratamiento para mejorar la calidad del producto con mayor demanda o para materia prima para otros procesos dentro de la refinería.

La característica principal de los productos es su elevado contenido en olefinas y componentes aromáticos, produciendo gasolinas, kerosinas, propileno, propano, butano, entre otros.

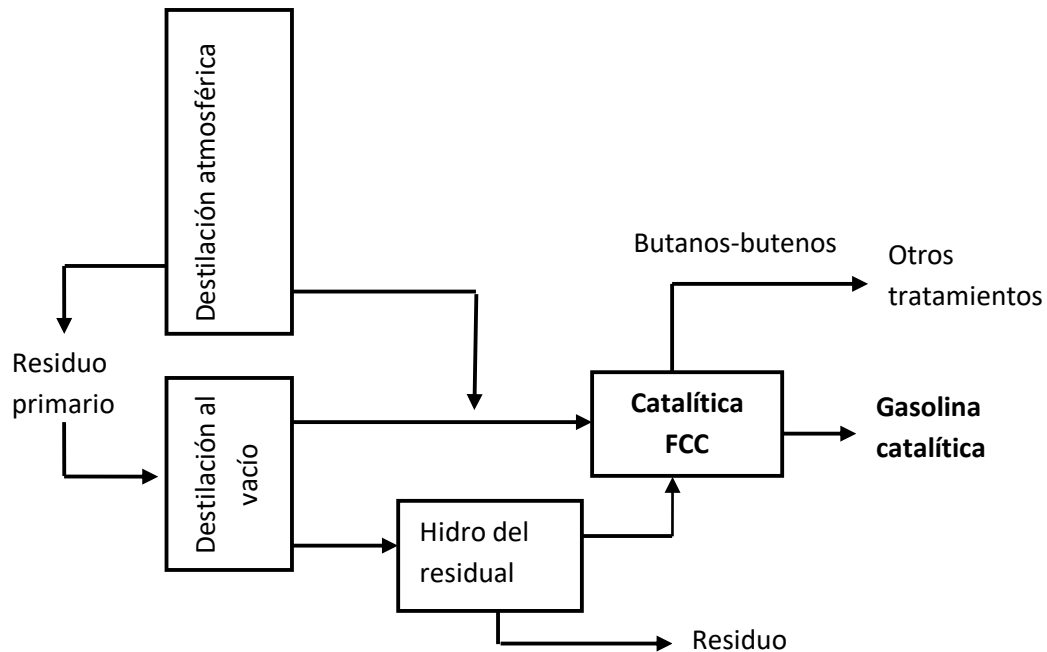


Figura 5. Proceso de Craqueo Catalítico Fluido (FCC)

### 3.3.6 Ultra bajo contenido de azufre (UBA)

En respuesta a las nuevas especificaciones de combustibles automotrices y con el fin de disminuir las emisiones de contaminantes, en enero del 2009 Pemex inicio el proceso de introducción de gasolina de Ultra Bajo Azufre (UBA) en toda la República Mexicana, la empresa pretende cumplir con las disposiciones marcadas en la norma ambiental NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005<sup>[26]</sup>, que establece las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.

Para satisfacer la demanda para las tres zonas metropolitanas del país, esta producirá en refinería de Tula, Hidalgo, 60 mil barriles diarios (mbd), 18 mbd en Salamanca, Guanajuato y 15 mbd en la refinería de Cadereyta, Nuevo León (PEMEX, comunicado)<sup>[30]</sup>; con un postratamiento de la gasolina catalítica

procedente de la desintegración catalítica fluida (FCC), proceso que consiste en descomponer las moléculas de hidrocarburos más grandes y pesadas, en moléculas más ligeras y simples.

Este complemento es para mejorar el producto final de la gasolina realizando una remoción de azufre, nitrógeno, entre otros elementos, para aumentar el valor agregado y elevar la calidad de los combustibles.

La descripción del proceso de las Plantas Desulfuradoras de gasolina catalítica implementada en las seis refinerías consiste en:

- Columna CDHydro. Su función es extraer los mercaptanos livianos, isomerizar las olefinas livianas a olefinas y maximizar la recuperación de olefinas en el producto destilado. Es un hidrotratamiento que utiliza catalizadores de Paladio (Pd) y Níquel (Ni) o Níquel/Molibdeno <sup>[43]</sup>.
- El producto del fondo de la columna de CDHydro se envía a la columna de CDHDS. La nafta catalítica ligera (LCN) obtenida en la parte superior de la columna CDHydro, es enviada afuera de los límites de la unidad, esto con el fin de posteriormente mezclarlo en la gasolina final <sup>[43]</sup>.
- Columna CDHDS. Su función es convertir los componentes de azufre en sulfuro de hidrógeno, esto inyectando una mezcla de hidrógeno nuevo e hidrógeno de reciclaje en cada uno de los CDModules (Términos del tecnólogo CDTECH), al mismo tiempo que reduce al mínimo la saturación de olefinas. Esta columna tiene sistemas CDModules que proporciona destilación e hidrodesulfuración simultáneamente <sup>[43]</sup>.
- El producto del fondo se envía a la fosa inferior de agotador de H<sub>2</sub>S. En la parte superior de la columna, ésta contendrá el sulfuro de hidrógeno formado por la reacción de desulfuración y el exceso de hidrógeno, que será

condensado parcialmente o se utilizará para calentar la corriente de CDHDS [43].

- Agotador de H<sub>2</sub>S. Su función es extraer el hidrógeno disuelto, hidrocarburos livianos y sulfuro de hidrógeno del producto superior de la columna CDHDS. El sulfuro de hidrógeno en el vapor se reduce a 20 ppm por volumen o menos.
- Reactor de pulido o depurador. Su cargo es reducir el azufre en la gasolina hasta el nivel exigido para el producto [43]. En la [Figura 6](#) se presenta un diagrama del proceso UBA.

**Figura 6. Diagrama del proceso UBA para gasolina**



### **3.4 METALES EN LA GASOLINA**

La presencia de elementos en los procesos para la fabricación de productos petrolíferos es una fuente de información, que permite identificar, evaluar, determinar y asegurar, los requerimientos necesarios para cumplir con la calidad del producto terminado y la eficiencia del proceso.

Hoy en día, también los elementos metálicos están más restringidos con el fin de reducir las emisiones de elementos o compuestos que dañan la atmósfera.

#### **3.4.1 Procedentes del crudo**

Los crudos del petróleo están constituidos por mezclas de elementos que abarcan a la mayoría de la tabla periódica y éstos dependen del lugar del yacimiento, dificultad que presenta la industria del refino. La presencia de elementos metálicos como impurezas afecta la transformación de los productos obtenidos del crudo, ya que no se pueden eliminar por completo después de pasar por los diversos procesos, disminuyendo la calidad del producto final, para nuestro interés, el de la gasolina UBA.

Los elementos que más se encuentran en el crudo del petróleo y en los productos son níquel (Ni), vanadio (V), hierro (Fe), arsénico (As), etc., son importantes de eliminar o disminuir la concentración a niveles muy bajos ya que son nocivos por varios motivos como: deterioro en los catalizadores (éstos se acumulan en el exterior de la superficie del catalizador desactivando la reacción), problemas de contaminación y corrosión. Además del sodio (Na), que es inaceptable en especial para los combustibles, éste se encuentra en forma de sal (NaCl), que causa el deterioro incluso en pequeñas concentraciones, ya que se acumulará en los intercambiadores o calentadores, columna de destilación y demás ductos causando corrosión <sup>[38]</sup> por lo que, al tener presencia de este elemento, indicaría una fuga en la columna de destilación o hay una fuente de contaminación de este elemento. La columna de destilación son reactores con paredes espesas, cilíndricas, construidas de materiales especiales.

### 3.4.2 Catalizadores

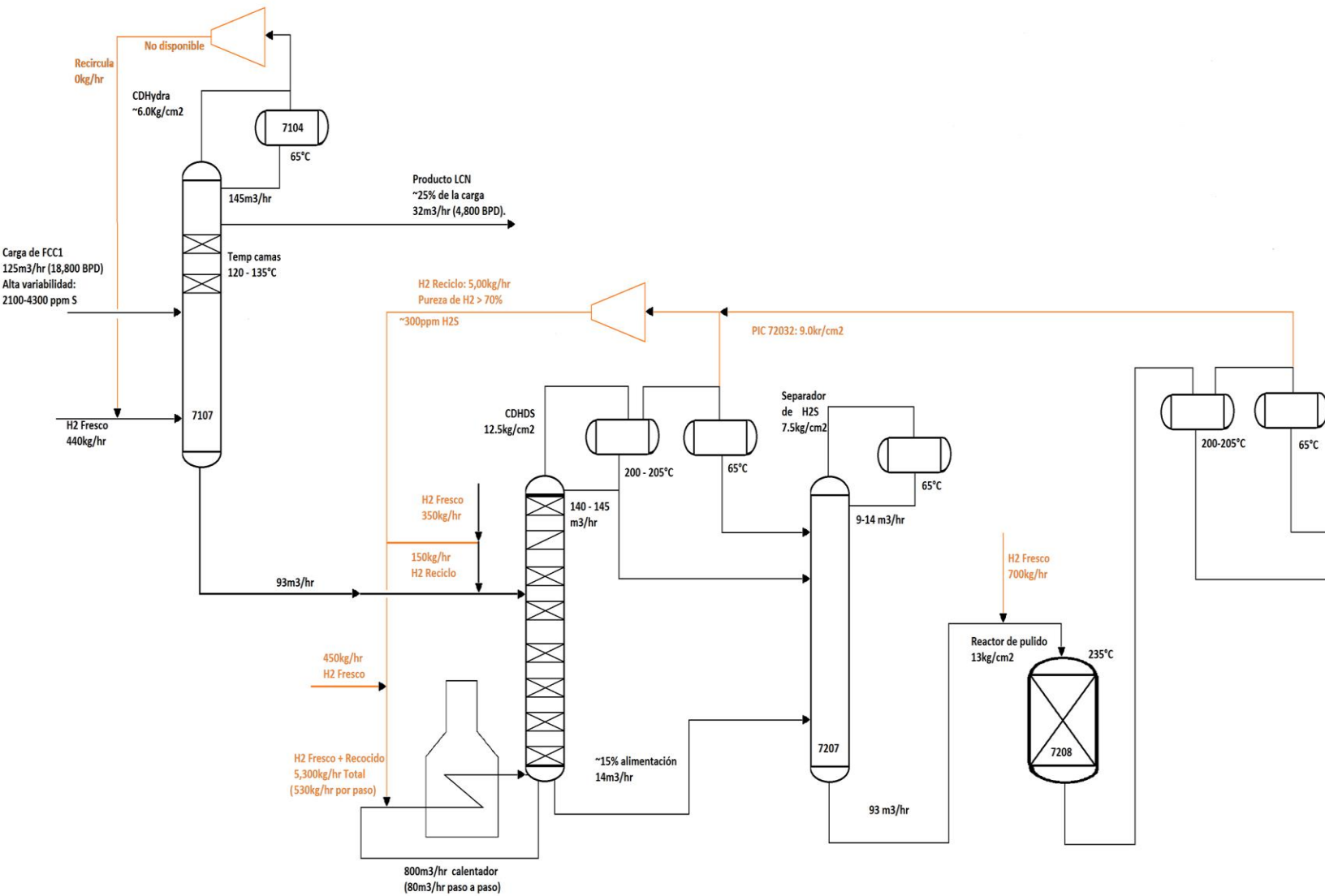
Los catalizadores (zeolitas) es un polvo fino y poroso compuesto de aluminosilicatos, su principal función es romper cadenas largas de hidrocarburos de alto punto de ebullición para obtener moléculas mucho más cortas y útiles. El uso de catalizadores depende del tipo de proceso en el que se requiera, así como el del proveedor, sin embargo, en la industria del refino del petróleo son especialmente utilizados por su característica de proporcionar actividad catalítica (se refiere a la velocidad con que se realiza la reacción) y selectividad [44] (se entiende que permite modificar determinadas reacciones, como ejemplo en la difusión).

Estos elementos se pueden encontrar en proporción y composición variada, dependiendo del catalizador, puesto que además de romper las cadenas de hidrocarburos, también permiten la eliminación de elementos venenosos como el nitrógeno y metales para la zeolita, además de la eliminación de azufre del producto.

En México el pos-tratamiento de producción de gasolinas UBA utiliza catalizadores que remueven azufre a menos de 10 ppm, en la columna CDHydro se lleva la reacción de hidrotratamiento que usa metales de activación como paladio (Pd), cobalto (Co), níquel (Ni), hierro (Fe), platino (Pt), entre otros, que son del grupo VIII de la tabla periódica, como catalizador [36], en la columna CDHDS se realiza una hidrodesulfuración por medio de compuestos de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) soportado por alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que al combinarse con Co o Ni, ésta presentará mejor actividad dentro del reactor (zeolita) [42,13]. Los catalizadores que se manejan en el proceso son proporcionados por el proveedor de servicio CDTECH.

Los elementos metálicos provenientes de la reacción de los catalizadores en el pos-tratamiento de la gasolina son cuantificados para determinar la eficiencia del catalizador, donde a mayor cantidad indica un envenenamiento del catalizador y se deberá tomar medidas para su pronta solución. No hay una norma que especifique cómo determinar estos elementos que son parte de los catalizadores en gasolinas y si hay presencia deben estar en un nivel de traza o menores, a nivel ultra traza, por lo que se buscan técnicas que permitan este tipo de análisis.

### 3.5 DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS EN LA GASOLINA



Los problemas que enfrentan los analistas para orientar a disminuir los graves problemas de control de contaminantes de los productos del petróleo está en proporcionar una mayor calidad de resultados, debido a las regulaciones, cumplimiento de los procedimientos, etc. Por lo que aprovechando los avances tecnológicos se pretende establecer procedimientos o normas analíticas que garanticen una adecuada evaluación permitiendo cumplir la necesidad de determinar elementos a nivel traza.

### 3.5.1 Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La técnica de espectroscopía de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP) es un avance en la espectroscopía tradicional, ya que ha hecho posible la utilización de esta técnica para la determinación cuantitativa y cualitativa de trazas de elementos en su mayoría metálicos para diversas muestras.

#### 3.5.1.1 Fundamentos de la Espectroscopía de Emisión Atómica

La espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) puede identificar y cuantificar 72 elementos de la tabla periódica mediante un espectrómetro de emisión, donde al añadirle energía por medio de radiación electromagnética de una fuente de plasma se produzca la excitación del electrón del elemento a analizar. Esta emisión se basa en el modelo de Bohr [Figura 7](#).

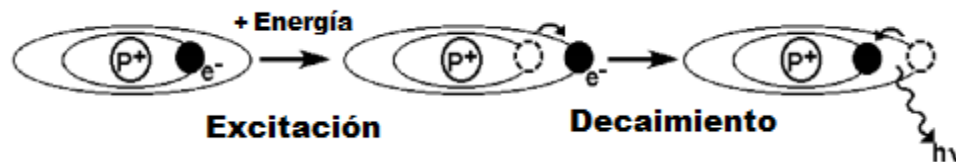


Figura 7. Modelo de Bohr de un átomo. Fuente. C.B. Boss y K. J. Fredeen (1997), *Concepts Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Perkin Elmer (Modificado) <sup>[16]</sup>

Modelo de Bohr consiste en:

El átomo se representa como un núcleo rodeado de electrones que viajan alrededor de él. Cada átomo tiene una serie de orbitales discretos donde es posible que viajen los electrones. Cada uno de estos orbitales de electrones tiene un nivel de energía asociado: Entre más cercano el orbital tiene menor energía, mientras más lejano esté el orbital tendrá mayor energía.

Cuando los electrones están muy cerca y bajos en energía, el átomo está en su estado basal. En el momento que se aplica energía y el átomo es excitado, un

electrón es promovido a un orbital de mayor energía (más lejano del núcleo) [16]. A este fenómeno se le denomina absorción.

Si la energía absorbida por un átomo es suficientemente alta, un electrón puede estar completamente dissociado del átomo, dejando un ion con una carga positiva neta. La energía requerida para este proceso, conocida como ionización, se denomina potencial de ionización y es diferente para cada elemento [16].

El átomo puede decaer a un nivel de menor energía emitiendo un fotón,  $h\nu$ , mediante la pérdida de energía a través de una colisión con otra partícula, esto con descargas eléctricas y temperaturas elevadas [16]. El espectro de la radiación emitida por los átomos cuando regresan a su estado basal presenta líneas características que constituyen el espectro de emisión de la muestra [41].

La energía correspondiente a un estado de transición (pasa de un estado estacionario a otro que emite o absorbe luz):

$$h\nu = \Delta E \quad \text{Ecuación 1}$$

La diferencia de energía entre los niveles  $\Delta E$  define la longitud de onda de la radiación ( $\nu$ ) que se involucra en la transición es:

$$\Delta E = E_{Final} - E_{Inicial} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde si  $\Delta E$  es negativo se trata de un fotón emitido. Si  $\Delta E$  es positivo se trata de un fotón absorbido.

Donde  $h$  es la constante de Planck ( $h = 6.626 \times 10^{-34} Js$ ). Si sustituimos  $c/h$  por  $\nu$  se obtiene:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda. Esta ecuación muestra que la energía y la longitud de onda están inversamente relacionadas, es decir, si la energía aumenta, la longitud de onda disminuye y viceversa [16].

### 3.5.1.2 Instrumentación de un equipo ICP-OES

Un instrumento de espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) consiste en un sistema de introducción de muestra, un espectrómetro, detector, dispositivo de lectura, una fuente de excitación (plasma).

Figura 8

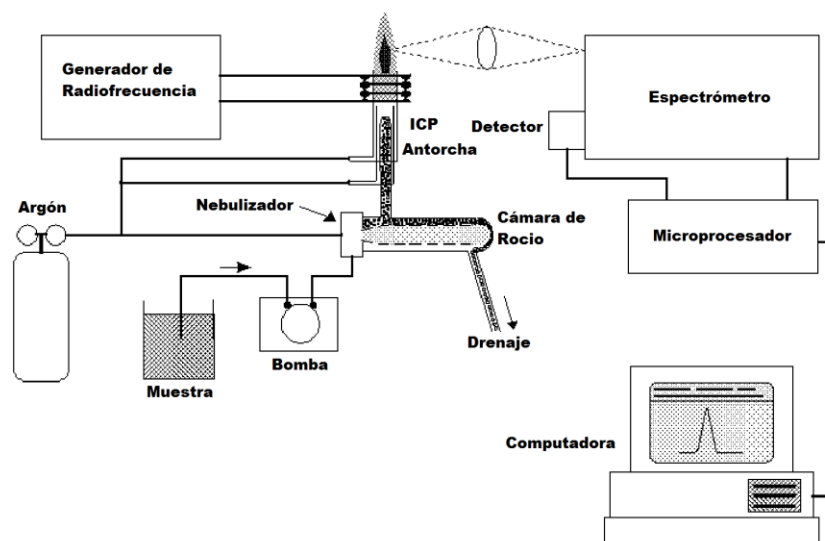


Figura 8. Diagrama de equipo de ICP-OES [16]

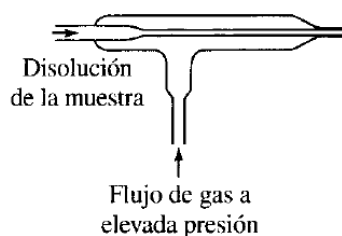
La muestra es sometida a temperaturas altas para provocar no sólo la disociación en átomos, sino para provocar que se produzca cantidades significativas de excitación de colisiones (ionización) de los átomos de la muestra. Una vez que los átomos o iones están en sus estados excitados, pueden decaer a estados transitorios de energía térmica o radiactiva (emisión).

### 3.5.1.3 Introducción de muestras

El objetivo del sistema de introducción de muestra es transferir una parte reproducible y representativa de la muestra a un atomizador, con una elevada eficiencia y sin interferencias adversas. [37] La muestra líquida se convierte en una niebla de pequeñas gotitas finamente divididas (aerosol) por medio de un gas, regularmente de Argón, para ser introducida a la zona de la fuente de plasma llamada **nebulización**. Existen diversos nebulizadores, los más comunes son:

a) Nebulizador neumático

Es un tubo de vidrio concéntrico, en el que la muestra líquida es aspirada a través de un capilar por una corriente de gas a elevada presión que fluye alrededor del extremo del capilar (**Efecto Venturi**) [Figura 9](#).



**Figura 9. Nebulizador neumático** [37]

b) Nebulizador de flujo cruzado

En este tipo de nebulizador la muestra líquida se bombea empleando un gas a elevada presión que cruza perpendicularmente a otro capilar (en posición de 90°). En el punto de salida la fuerza del gas portador del escape es suficiente para romper la muestra líquida y convertirla en gotas de tamaño grueso tipo aerosol. [Figura 10](#)

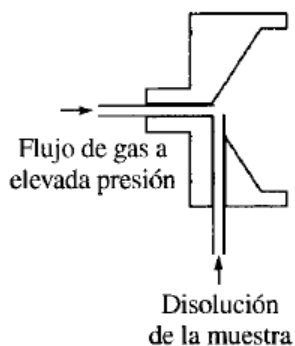


Figura 10. Nebulizador de flujo cruzado [37]

c) Nebulizador de disco fritado

En este nebulizador la disolución de la muestra se bombea sobre una superficie de vidrio fritado a través de la cual fluye el gas portador. Este tipo de nebulizador produce un aerosol mucho más fino que los primeros [37].

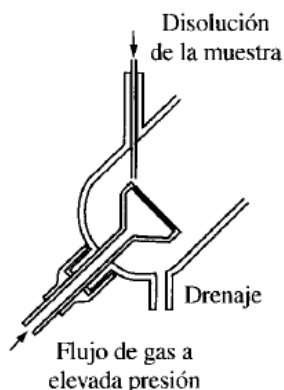


Figura 11. Nebulizador de disco fritado [37]

d) Nebulizador Babington

Consiste en una esfera hueca en la que el gas a elevada presión se bombea a través de un pequeño orificio en la superficie de la esfera. El líquido que cae, forma una delgada película sobre la superficie de la esfera y se nebuliza al expandirse el chorro del gas. Este tipo de nebulizador está menos expuesto a sufrir obstrucciones y por ello, es de mayor utilidad en el caso de muestras con un contenido salino elevado o de suspensiones con un alto contenido de partículas [37].



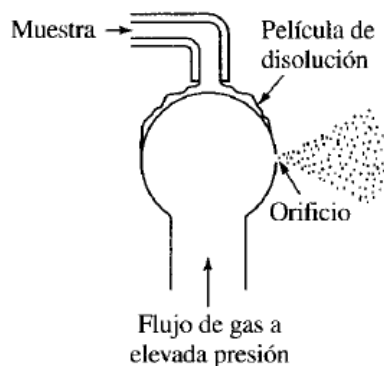


Figura 12. Nebulizador Babington [37]

#### e) Nebulizador Ultrasónico

La muestra se bombea sobre la superficie de un cristal piezoeléctrico que vibra a una frecuencia de 20 kHz a 10 MHz. Estos nebulizadores producen aerosoles más densos y más homogéneos que los nebulizadores neumáticos.

Otro componente del sistema de introducción de la muestra son las bombas, éstas permiten el arrastre de la muestra líquida dentro del nebulizador. Las bombas más utilizadas para el ICP-OES son las peristálticas. Una vez que sale la muestra del nebulizador pasa a la cámara rocío (localizada antes de entrar a la antorcha), su función es separar el tamaño de las gotas del aerosol para que pueda entrar a la zona del plasma (antorcha).

#### 3.5.1.4 Fuente de excitación (Plasma)

Los componentes de la muestra son transformados en átomos o iones elementales en estado gaseoso (Atomización), durante el proceso permite la excitación de una parte de estas especies a orbitales de mayor energía por medio de una fuente como una llama, un plasma, una chispa o arco eléctrico. Para nuestro interés se hablará de la fuente de plasma.

La definición de plasma es una mezcla gaseosa conductora de electricidad que contiene iones positivos, electrones y especies neutras en un espacio aislado de un gas inerte (argón o helio). Una vez que se han formado los iones del gas en un

plasma, son capaces de absorber la suficiente energía para la ionización y ser sustentado el plasma indefinidamente [37].

La clasificación del plasma depende del método de entrada de energía del gas.

- Plasma acoplamiento inductivo (ICP)
- Plasma de corriente directa (DCP)
- Plasma inducido por microondas (MIP)

El plasma más utilizado para espectrometría de emisión y de masas es el ICP (conocido como Antorcha), está formado por tres tubos de cuarzo o vidrios concéntricos que forman la antorcha de plasma [Figura 13](#). Donde una bobina de cobre (refrigerada por agua) rodea el extremo superior del tubo y es conectada a un generador de radiofrecuencia (RF), que tiene una potencia de entrada en la bobina de intervalo de 700-1500 W y una frecuencia de 27 a 40 MHz, produciendo un campo magnético oscilante cuyas líneas de fuerza están orientadas axialmente a la antorcha y siguen un patrón elíptico afuera de la bobina. Para iniciar el plasma, el flujo de gas que se encuentra girando (gas portador) a través de la antorcha es desconectado y luego se suministra una chispa momentáneamente con una bobina de Tesla que está unida al exterior de la antorcha por un alambre de cobre. Instantáneamente la chispa es la fuente que produce electrones del gas portador para ser despojados de sus átomos de argón. Estos electrones son atrapados en el campo magnético y ganan energía por medio de la bobina de cobre (acoplamiento Inductivo). Los electrones con alta energía chocan con otros átomos de argón quitándole electrones, realizando la *ionización* continua en una reacción en cadena. Este proceso rompe el gas en forma de átomos de argón, electrones e iones de argón, produciendo una descarga de plasma acoplado inductivamente (ICP), donde la energía se transfiere continuamente a ella a través del proceso ICP [16].

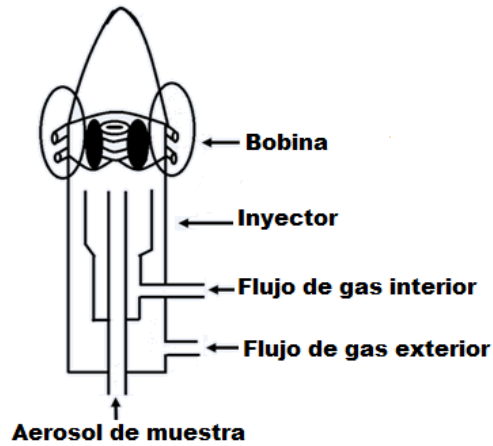


Figura 13. Esquema de una Antorcha para ICP

Lo que observamos sobresaliendo de la parte superior de la antorcha es la forma de una “bala” luminosa de color blanca y brillante, que se caracteriza por tener en la base una forma toroidal debido a que el flujo del nebulizador portador hace un orificio a través en el plasma para llevar a la muestra a su centro [Figura 14](#) esquematiza el proceso de formación del plasma.

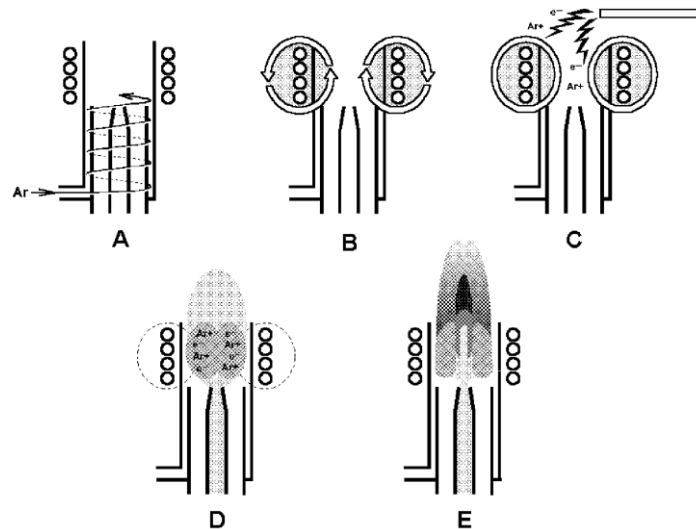


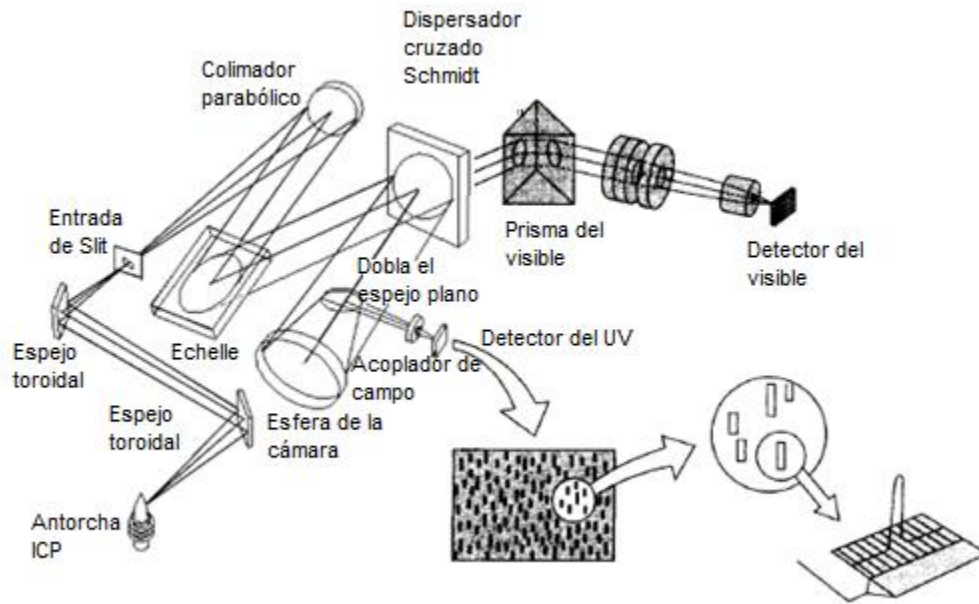
Figura 14. Esquema de sección transversal de una antorcha de plasma acoplado inductivamente. A. El gas es removido a través de la antorcha. B. La potencia de RF se aplica a la bobina de carga. C. Una chispa produce algunos electrones libres en el argón. D. Los electrones libres son acelerados por el campo de RF causando ionización y formando el plasma. E. El flujo de nebulizador portador de aerosol de muestra hace un orificio en el plasma <sup>[16]</sup>

### 3.5.1.5 Sistema Óptico

La luz emitida de la fuente de plasma puede ser enfocada en una rejilla de difracción de dispersión (comúnmente utilizado el **dispositivo Echelle**, que es un espejo con líneas o ranuras estrechamente separadas), que cuando la luz golpea tal rejilla se difracta en un ángulo que depende de la longitud de onda y de la densidad de línea de la rejilla <sup>[16]</sup>.

La luz proveniente del plasma es policromática, por lo que la rejilla se incorpora a un **espectrómetro**, que su función es formar la luz en un haz bien definido, separar las longitudes de onda individuales para que la emisión de cada especie excitada pueda ser identificada y cuantificada (en otras palabras, el espectro recibe luz policromática y la dispersa en radiación monocromática). Posteriormente pasa a un dispositivo de Schmidt, consiste en una red tallada sobre una superficie esférica, que contiene un orificio en el centro para permitir que ciertas longitudes de onda pasen al detector mientras se bloquean otras longitudes de onda <sup>[37]</sup>.

Una vez que la línea de emisión apropiada ha sido aislada por el espectrómetro pasa **al detector o detectores** (dependiendo el caso), que se emplean para medir la intensidad de la línea de emisión por medio de un tubo fotomultiplicador (PMT) (se encuentra detrás de la ranura de salida del espectrómetro), este PMT tiene como desventaja la limitación de medir radiaciones de baja potencia.



**Figura 15. Sistema Óptico del ICP-OES con dispositivo Echelle y dispositivos de acoplamiento de carga en serie <sup>[16]</sup>**

Para obtener mejores características en los ICP, actualmente se han combinado características tales como utilizar un policromador con una rejilla Echelle y detectores de estado sólido (SCD), obteniendo espectros de emisión para las líneas seleccionadas en cada elemento. [Figura 15](#) el sistema óptico completo.

Además, para mejorar los límites de detección se ha informado que la posición vista del plasma es un elemento primordial para optimizar la configuración del equipo, introduciendo instrumentos que combinan visión radial y axial, llamada *visual dual*.

#### a) Vista Axial del Plasma

Un plasma visto axialmente proporciona mejores límites de detección, realiza una longitud de trayecto más larga que produce una mayor emisión de analito, una sensibilidad mejorada, permitiendo hacer análisis de muestras que contienen bajas concentraciones. Sin embargo, hay mayores problemas de interferencias espectrales e interferencias inducidas por la matriz. [Figura 16](#)

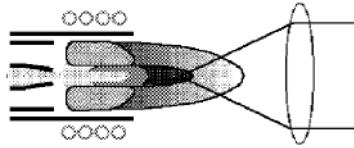


Figura 16. Vista Axial del Plasma [16]

#### b) Vista Radial del Plasma

La visión radial es menos sensible que la visión axial, por lo que se utiliza para muestras que contengan altas concentraciones. Figura 17

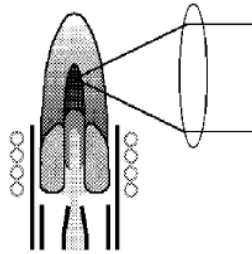


Figura 17. Vista Radial del Plasma [16]

### 3.5.1.6 Interferencias

Las interferencias son causadas por la emisión de fondo, fenómenos de recombinación, luz dispersa de la radiación emitida por el elemento presente en una muestra introducida en una fuente ICP, superposición de una línea espectral de otro elemento, preparación de la muestra, entre otros. Se pueden clasificar por tipos: físicas, químicas y espectrales.

#### a. Físicas

Son efectos asociados con el proceso de nebulización e introducción de la muestra. Los cambios en la viscosidad y la tensión superficial pueden causar imprecisiones significativas, especialmente en muestras que contienen altos sólidos disueltos o altas concentraciones [19]. Una forma de corregir esta interferencia es mediante un

nebulizador de alto contenido de sólidos, así como diluyendo la muestra o utilizando un elemento estándar interno apropiado.

#### b. Químicas

Las interferencias químicas incluyen la formación de compuestos moleculares, los efectos de ionización y los efectos de vaporización del soluto. Estos efectos normalmente no son significativos con la técnica ICP-OES. Pueden minimizarse mediante una selección cuidadosa de las condiciones operativas, realizando una concordancia de matriz, ya que este tipo de interferencia depende en gran medida del tipo de matriz y del elemento presente en la muestra de estudio <sup>[19]</sup>.

#### c. Interferencias espectrales (interferencias de fondo)

Se producen debido a solapamiento de líneas. Esta superposición se puede dividir en categorías:

- Desplazamiento simple de fondo

Es la más común en la técnica ICP-OES, se define como un cambio en la intensidad de fondo que es esencialmente constante y produce una disminución o aumento del mismo. Una forma de corregir es seleccionando una línea de emisión diferente.

- Desplazamiento de fondo inclinado

La causa es un cambio de fondo en la pendiente, suele ser la presencia de una línea de emisión atómica o intensa que se ha ampliado, ya sea por una alta concentración de un elemento en la muestra, por la presencia de campos eléctricos en el plasma o a partir de las bandas de emisión molecular a veces presentes en la descarga de ICP <sup>[19]</sup>. Se usan dos puntos de corrección de fondo para corregir la interferencia.

- Solapamiento espectral directo

Cuando la línea de emisión interferente cae directamente sobre la línea de emisión del analito, debido a los instrumentos, como la rejilla de salida y entrada de los

monocromadores y policromadores. La luz medida en el detector proviene realmente de un pequeño intervalo de longitudes de onda, por lo tanto, no hay manera conocida de observar una sola longitud de onda de la luz. Debido a esta limitación, dos líneas pueden parecer superpuestas cuando ambas están dentro del paso de la banda espectral del espectrómetro [19]. Para corregir esta interferencia se aumenta la resolución del espectrómetro (para policromadores puede no ser posible esta corrección).

- Desplazamiento complejo del Fondo

Esta interferencia suele ser causada por la aparición de una serie de líneas de emisión intensas y estrechamente espaciadas, que se encuentran superpuestas con la longitud de onda del analito. La forma de corregir es utilizar una longitud de onda alternativa para el elemento (sólo si las correcciones automáticas del equipo ICP-OES no puede evitar esta interferencia).

### **3.5.2 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)**

La técnica de espectrometría de masas atómica ofrece numerosas ventajas frente a los métodos de espectrometría de emisión óptica (ICP-OES). Una de las ventajas de ICP-MS son los límites de detección extremadamente bajos en el intervalo de partes por trillón (ppt), análisis rápidos de multi-elementos a nivel de ultra traza, además de la detección de todos los elementos junto a su abundancia isotópica.

Es una técnica donde los iones introducidos en un espectrómetro de masas se separan según su relación masa/carga y se detectan cualitativa o cuantitativamente.

#### **3.5.2.1 Instrumentación de un equipo ICP-MS**

Es un equipo que tiene muchos componentes similares del ICP-OES, tales como nebulizador, cámara de rocío, plasma (antorcha) y detectores, sin embargo, la diferencia se encuentra en la interfaz, sistema de enfoque de iones, dispositivo de separación de masas y cámara de vacío. [Figura 18](#)



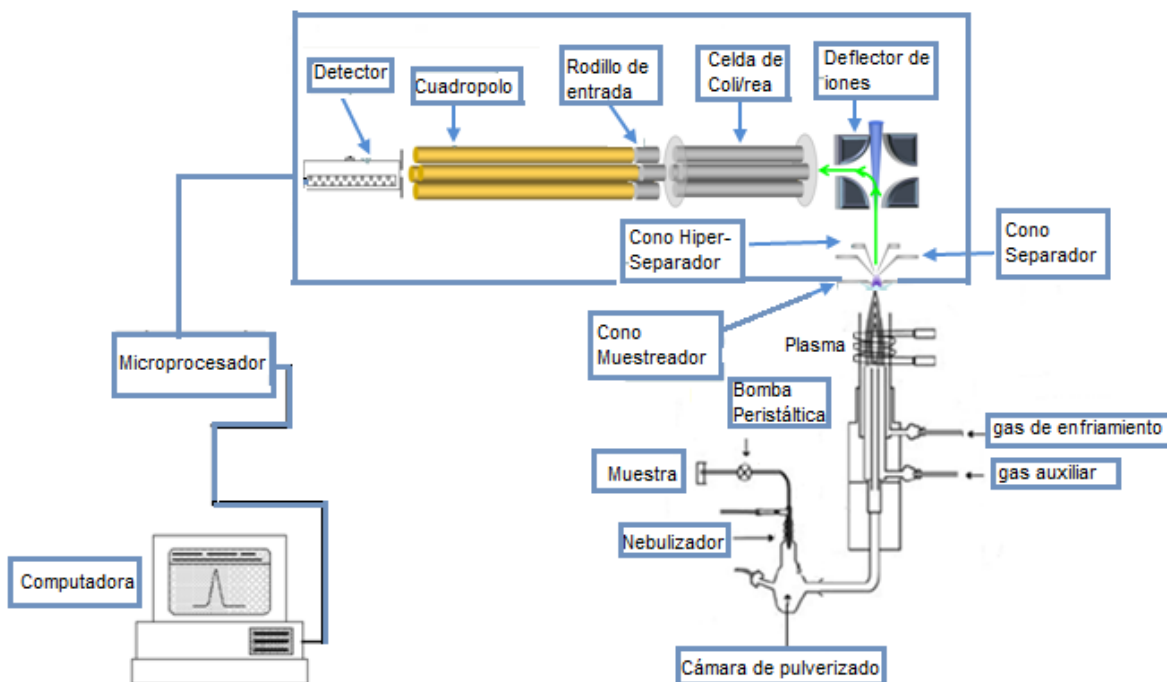


Figura 18. Componentes de un sistema ICP-MS. Adaptación propia y de [39] [40]

### 3.5.2.2 Introducción de la muestra

En el equipo de ICP-MS la introducción de la muestra es parecida al equipo de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Realizando un repaso de este procedimiento; la muestra normalmente debe estar en forma líquida, se bombea con una bomba peristáltica en un nebulizador, donde se convierte en un aerosol fino con gas argón. Las gotitas finas del aerosol, se separan de gotitas más grandes por medio de una cámara de rocío. El aerosol fino emerge entonces del tubo de salida de la cámara de rocío y es transportado a la antorcha de plasma [39].

### 3.5.2.3 Plasma

En ICP-MS, en comparación con el ICP-OES, el plasma se forma exactamente de la misma manera por la interacción de un intenso campo magnético (radiofrecuencia RF) en un flujo tangencial de gas (normalmente argón), que fluye a través de tubos de cuarzo concéntricos [39]. Esto tiene el efecto de ionizar el gas, que inicia por medio

de una chispa de alto voltaje, formando una descarga de plasma de temperatura muy alta en el extremo abierto del tubo.

Sin embargo, aquí es donde termina la similitud. En el ICP-OES, el plasma se utiliza para generar fotones luz, mediante la excitación de electrones de un átomo de estado fundamental a un nivel de energía superior. Cuando los electrones “caen” de nuevo al estado fundamental, se emiten fotones específicos de la longitud de onda del elemento característico de interés. En ICP-MS, la antorcha de plasma se utiliza para generar *iones cargados positivamente* y se impide en todo momento que los fotones lleguen al detector.

#### 3.5.2.4 Interfaz

Después de que se producen los iones positivamente en la antorcha del plasma pasan al espectrómetro de masas a través de la zona de interfaz. [Figura 19](#)

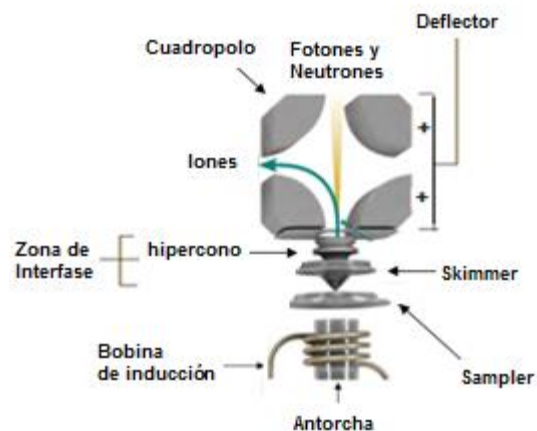


Figura 19. Zona de interfaz. Adaptación [32]

La zona de interfaz acopla la fuente ICP (presión de  $10^{-4}$  Torr) con el espectrómetro de masas (a alto vacío). Esta zona consiste en tres conos metálicos, el primero llamado *cono de muestreo* o *cono Sampler* (comúnmente hecho de níquel o platino) refrigerado con agua, tiene un orificio (1.0 mm) en su centro. Donde al tener una diferencia de presión, el cono Sampler permite el arrastre de los iones a la región de presión más baja del cono. El flujo de iones tiene que pasar por un segundo cono

llamado *cono Skimmer* o *cono separador*, que es un orificio más pequeño (0.88 mm) que el cono de muestreo, donde los iones positivos se separan de los electrones y de las especies moleculares y el tercer cono llamado *hiperskimmer* o *hipercono*, permite el paso del haz con menor dispersión de iones, mientras al mismo tiempo, no permite que tanto gas entre en el sistema de vacío (por lo que se utiliza bomba turbomolecular). [Figura 20](#)

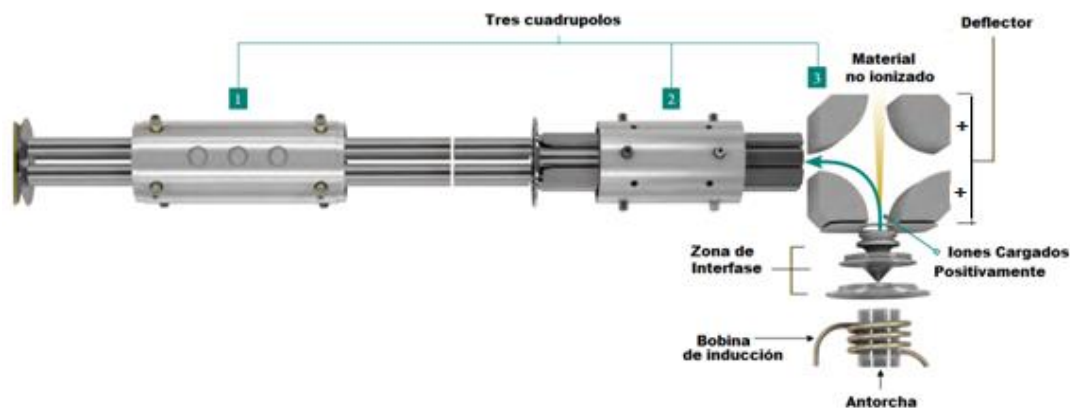


Figura 20. Esquema del espectrómetro de masas <sup>[32]</sup>

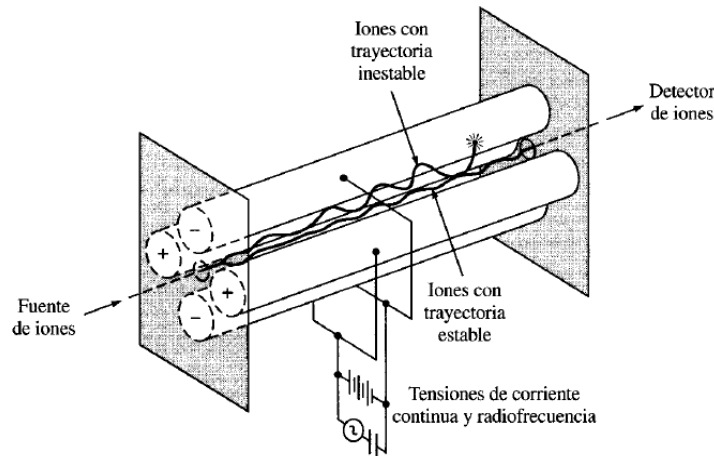
### 3.5.2.5 Analizador de masas

Los iones emergen entonces del hipercono, dirigiéndose a la zona del analizador de masas donde se localizan tres cuadrupolos en el sistema, cada uno realiza una función específica:

1. **Cuadrupolo deflector.** Su función es separar los iones de los neutros y de los fotones. Además de material no ionizado.
2. **Celda de colisión/reacción.** Un gas inerte entra dentro de la celda, *que* chocan y reaccionan los iones con moléculas del gas de colisión/reacción. Quitando las interferencias poliatómicas y convirtiéndolas en especies inofensivas no interferentes.
3. **Cuadrupolo analizador.** Los iones serán sometidos a trayectorias oscilantes por medio de una corriente, a medida que atraviesa el canal del cuadrupolo, los iones positivos que chocan en el tubo serán expulsados del dispositivo

(por que la carga se neutraliza), además los iones pesados, no responderán al potencial aplicado, permaneciendo en los espacios de la varilla.

Los iones que llegan al detector son ligeros (carga +1) ya que se compensa por el potencial de corriente. Para toda esta zona se aplica una corriente continua y una corriente de radiofrecuencia para permitir el enfoque de los iones a través del sistema y para someterlos a la trayectoria oscilante. [Figura 21](#)



**Figura 21. Cuadrupolo del espectrómetro de masas** <sup>[16]</sup>

### 3.5.2.6 Detector

Los iones con carga +1 llegan al detector llamado **multiplicador de dinodo discreto**. Cuando los iones salen del espectrómetro de masas golpean la superficie activa del detector y generan una señal medible. La superficie activa del detector, conocido como dinodo, libera un electrón cada vez que un ion lo golpea. El ion que sale del cuadrupolo golpea el primer dinodo que libera electrones e inicia el proceso de amplificación, los electrodos liberados desde el primer dinodo golpean un segundo dinodo donde se liberan más electrones. Esta cascada de electrones liberados continúa hasta que se genera un pulso de electrones que finalmente son capturados por el colector multiplicador o ánodo. Posteriormente es procesada, almacenada en la memoria de un ordenador y mostrada en pantalla.

### **3.5.2.7 Interferencias**

Cuando se realiza determinaciones multi-elementales simultáneas para varias concentraciones de diferentes elementos, la posibilidad de efectos de interferencias entre elementos se incrementa. Varios tipos de interferencias pueden causar imprecisiones en la determinación de elementos traza, algunas son:

#### a. Interferencias isobáricas

Debido a que la mayoría de los elementos tienen más de un isótopo de origen natural, es posible que el espectro de masas de un isótopo de un elemento se superponga directamente al de un isótopo de otro elemento por que tienen la misma masa/carga ( $m/z$ ) nominal, pueden ser resueltos mediante el software adecuado o utilizar el segundo isótopo más abundante.

#### b. Interferencias poliatómicas

Son causadas por iones que consisten en más de un átomo que tienen la misma relación masa/carga nominal que el isótopo de interés. Estos iones se forman comúnmente en el plasma o sistema de interfaz a partir de gases de soporte o componentes de muestra <sup>[19]</sup>. Tales interferencias dependen en gran medida de la matriz de la muestra y de las condiciones del instrumento elegido y se pueden corregir con un blanco o utilizar un isótopo diferente del analito.

#### c. Interferencias físicas

Están asociadas con los procesos físicos que rigen el transporte de la muestra al plasma, los procesos de formación de la muestra en aerosol (viscosidad, geometría de las gotas, tamaño), el transporte al plasma, o durante el proceso de excitación e ionización dentro del plasma. También pueden generarse por la diferencia entre las respuestas del instrumento para la muestra y los estándares de calibración <sup>[19]</sup>.

## 3.6 VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

La validación de métodos es un proceso que permite determinar que un método analítico es aceptable, utilizando parámetros que evalúen los resultados y posteriormente establezca si el método cumple con la solución del problema o la necesidad, además de proporcionar una buena cuantificación. Estos parámetros incluyen precisión, exactitud, linealidad, selectividad, reproducibilidad, límite de detección, límite de cuantificación, robustez, aplicabilidad, etc.

### 3.6.1 Selectividad

La selectividad es el grado en que un método puede cuantificar o cualificar al analito en presencia de interferencias en la matriz. El ensayo consiste en medir su capacidad para determinar en mezclas o matrices el analito de interés en muestras a las cuales se les agregaron intencionalmente interferencias específicas [20]. La selectividad comúnmente, consiste en analizar un mínimo de tres testigos reactivos, tres blancos de matriz y tres estándares de concentración conocida del analito de interés.

### 3.6.2 Linealidad

La linealidad es la capacidad de un método de análisis, dentro de un determinado intervalo de concentración, es decir, dar una respuesta o resultados instrumentales que sean proporcionales a la cantidad o a la concentración del analito que se habrá de determinar en la muestra. La linealidad se puede evaluar a partir de un gráfico llamado *curva de calibración*, donde se grafican la lectura observada vs los valores de concentración de los estándares (son soluciones que se caracterizan por tener parámetros o propiedades particulares y que se pueden emplear como referencias metrológicas [20]); por medio de una regresión lineal se establece el comportamiento de la línea. El criterio de aceptación se determina por el coeficiente de correlación “r”, donde los valores máximos son “-1” y “1”. Cuando se tienen valores de coeficiente de correlación cercanos a “1” indican una probabilidad elevada.

### 3.6.3 Sensibilidad analítica

La sensibilidad analítica es el cociente entre el cambio en la indicación de un sistema de medición y el cambio correspondiente en el valor de la concentración objeto de la medición. La sensibilidad analítica corresponde a la pendiente de la recta de calibración. Si la recta está más próxima al eje “Y” significa que a ligeros cambios en la concentración habrá grandes variaciones en los resultados de las lecturas observadas.

### 3.6.4 Límites de detección (LD)

Concentración o cantidad real del analito mínima que se puede detectar en un ensayo, pero no cuantificarse como un valor exacto. Es importante establecer el nivel más bajo del analito, ya que éste permite un nivel aceptable de confianza para una aplicación típica. Para calcularlo se necesita una cantidad de analito que proporciona una señal mínima en éste caso ( $\bar{x}$ ), más tres veces la desviación estándar de blanco ( $SD_n$ ). Siendo “n” el número de veces que se repite la medición.

$$L_D = \bar{x} + 3 \times SD_n \quad \text{Ec.1}$$

### 3.6.5 Límites de cuantificación (LC)

Se define el límite de cuantificación como la magnitud mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud. Se calcula con la cantidad promedio de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco ( $\bar{x}$ ) más diez veces la desviación estándar del blanco ( $SD_n$ ).

$$L_C = \bar{x} + 10 \times SD_{10} \quad \text{Ec.2}$$

### 3.6.6 Exactitud y precisión

La exactitud mide la concordancia entre el valor medido y el verdadero, es decir que tan cerca están las mediciones ejecutadas del valor real, se emplea el error absoluto. *Error absoluto* (E) es la medición de una magnitud “x” y está dado por la ecuación:

$$E = x_i - x_f$$

Donde  $x_i$  es el valor real o valor aceptado para dicha magnitud,  $x_f$  es el valor medido.

La precisión se refiere a la dispersión del conjunto de valores obtenidos de mediciones repetidas de una magnitud. Cuanto menor es la dispersión mayor es la precisión.

La precisión se puede estimar por medio de la desviación estándar ya que nos permite determinar, donde están localizados los valores de una distribución de frecuencias con relación a la media.

Se utilizaron las siguientes ecuaciones para obtener desviación estándar (SD) y la desviación estándar relativa (RSD) y el porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD), también conocido como coeficiente de variación.

$$\mathbf{1) } SD = \sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 / (n - 1)} \quad \mathbf{2) } RSD = SD / \bar{x} \quad \mathbf{3) } \%RSD = (SD / \bar{x}) * 100$$



## 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se presenta el diagrama general de la metodología de esta tesis. Comprende dos pruebas con diferentes equipos que son ICP-OES e ICP-MS, los cuales se muestran en la [Figura 22](#).

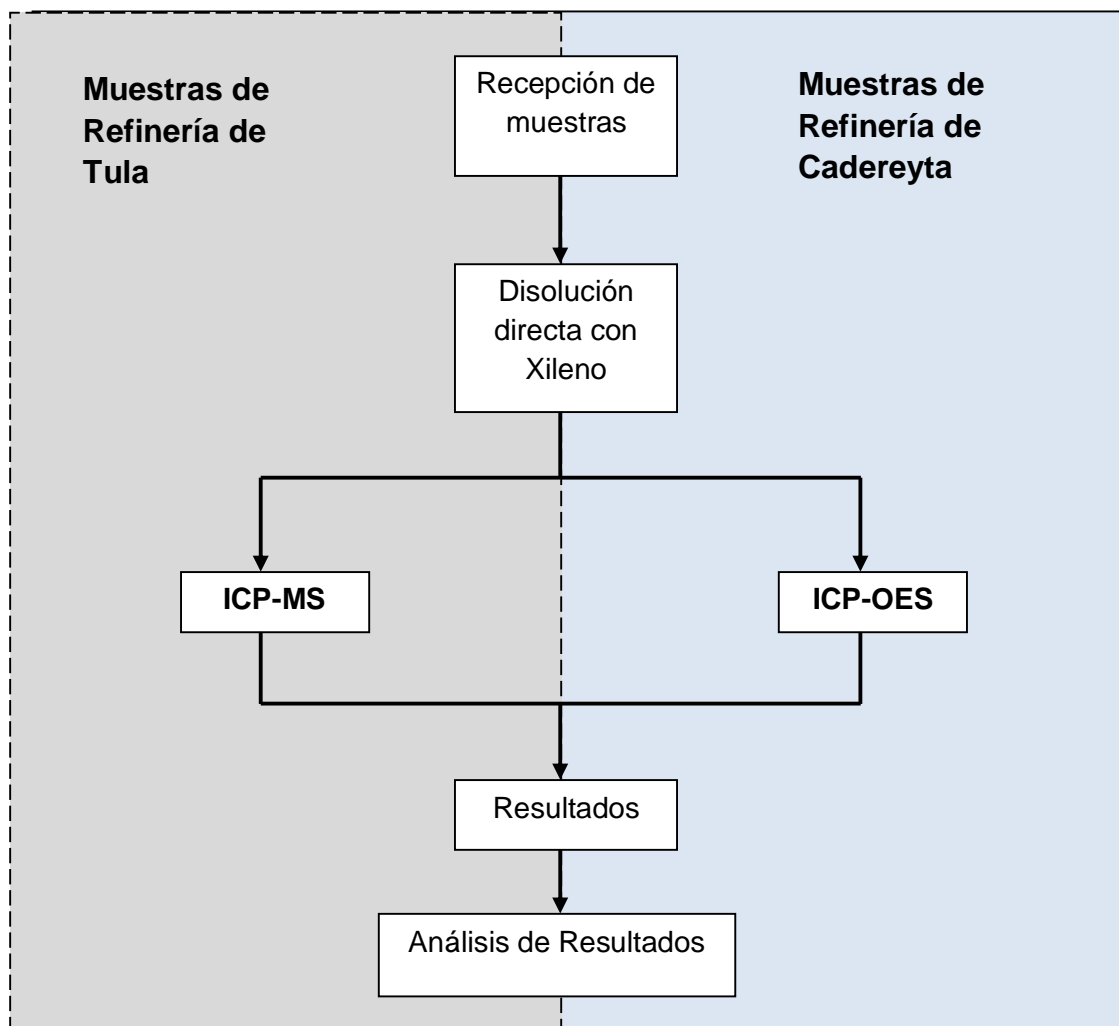


Figura 22. Diagrama de flujo. Metodología general

Se utilizaron dos equipos para realizar la experimentación (espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) modelo Optima 4300 DV Perkin Elmer y espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) modelo Nexion 300D, con muestras de gasolinas UBA de distintas refinerías.

En primer lugar, se presentará la metodología de las muestras provenientes de la refinería de Cadereyta utilizando la técnica de ICP-OES, donde se reportará:

- Muestreo
- Tratamiento de muestras (gasolina UBA)
- Preparación de estándares (curva de calibración)

En segundo lugar, se presentará el procedimiento experimental de las muestras provenientes de la refinería de Tula utilizando la técnica ICP-MS reportando:

- Muestreo
- Tratamiento de muestras (gasolina UBA)
- Preparación de estándares (curva de calibración)

## **4.1 METODOLOGÍA DE MUESTRAS DE LA REFINERÍA DE CADEREYTA CON ICP-OES**

### **4.1.1 Muestreo**

El muestreo se realizó en la refinería de Cadereyta por el personal de la planta en el proceso de gasolina UBA.

### **4.1.2 Tratamiento de las muestras**

Las muestras venían rotuladas con un marcador permanente asignando una clasificación. Posteriormente se realizó una dilución directa con xileno, tomando una relación 1:5 que se maneja en los laboratorios de refinería. No se tiene un criterio de aceptación para la recepción de las muestras, sólo se requiere que provengan del proceso de ultra bajo azufre (UBA), que se encuentren debidamente etiquetadas y que el recipiente esté en buenas condiciones y cerrado.

Se tomaron envases de plástico de 50 mL para pesarlos en la balanza, se taró la balanza y se vació la muestra en el envase hasta pesar 3 gramos de nafta (se registró la masa); una vez alcanzado el peso requerido se vertió xileno hasta llegar a los 15 g (se registró la masa). Este paso se repitió para cada muestra, previamente cada envase de plástico se rotuló con la misma clasificación de procedencia. La [Tabla 5](#) muestra los datos de las masas registradas de xileno y muestra.

**Tabla 5. Masa de muestra, masa de xileno, obtenidos experimentalmente de las muestras de naftas proporcionadas por refinería de Cadereyta**

Núm. de muestra	Nombre	Masa de muestra [g]	Masa de xileno [g]
1	Nafta Estabilizada 1	3.0270	15.0236
2	Nafta Estabilizada 2	3.0356	15.0135
3	Nafta Estabilizada 3	3.0073	17.5819
4	Nafta Estabilizada 3.1	1.8779	9.3788
5	Nafta Estabilizada 4	2.8150	14.2657

#### 4.1.3 Preparación de estándares (curva de calibración)

Se realizó los siguientes cálculos para la preparación de los estándares para las curvas de calibración de los elementos Ni, Mo, Al, Cr, Fe, Na y V.

La fórmula que se utilizó fue la siguiente:

$$C_1 M_1 = C_2 M_2 \quad \text{Ec.3}$$

Despejando la variable queda la ecuación:

$$M_2 = \frac{C_1 M_1}{C_2} \quad \text{Ec. 4}$$

$$C_1 = \text{Concentración requerida} \quad C_2 = \text{Concentración de la disolución estándar}$$

$$M_1 = \text{Masa total de disolución} \quad M_2 = \text{Masa requerida de la disolución estándar}$$

La curva de calibración se prepara cada vez que se introducen muestras en el instrumento analítico. Se prepara la curva con 6 puntos (considerando el blanco como un punto). Los estándares preparados fueron de: 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 y 5.0 ppm y un blanco de calibración de xileno, a partir de la disolución madre de concentración

inicial de 500 ppm; para lo cual se pesa los gramos de disolución madre calculados (Ec.4) para cada concentración requerida de estándar y se lleva al aforo de 50 g con xileno. En la [Tabla 6](#) se muestra las masas obtenidas y su concentración final para cada estándar.

**Tabla 6. Masas de los estándares obtenidas experimentalmente para análisis de gasolina UBA por ICP-OES**

Datos teóricos				Datos experimentales		
#	Concentración de estándar requerido [ppm= $\mu\text{g/g}$ ]	masa total deseado [g xileno]	masa de estándar requerido [g]	masa de estándar experimental [g]	masa total de xileno +STD experimental [g]	concentración final [ppm]
1	Blanco	-	-	-	-	-
2	0.05	50	0.005	0.0060	50.7380	0.0591
3	0.1	50	0.010	0.0215	50.2870	0.2138
4	0.5	50	0.050	0.0581	50.2237	0.5784
5	1.0	50	0.100	0.1016	50.6181	1.0036
6	5.0	50	0.500	0.5024	50.5277	4.9715

## 4.2 METODOLOGÍA DE MUESTRAS DE LA REFINERÍA DE TULA CON ICP-MS

### 4.2.1 Muestreo

Se realizó dentro de la refinería de Tula en el proceso de gasolina UBA y lo realizaron los encargados del área.

### 4.2.2 Tratamiento de muestras de gasolina UBA

Se realizó el mismo método de preparación de muestras que se describe en la sección 4.1.2, realizando una dilución directa de xileno, tomando una relación 1:5 que se maneja en los laboratorios de la refinería. Se rotuló con la misma clasificación de procedencia. La [Tabla 7](#) muestra los datos de las masas registradas de xileno y muestra. No se tiene un criterio de aceptación para la recepción de las muestras, sólo se requiere que provengan del proceso de ultra bajo azufre (UBA), que se encuentren debidamente etiquetadas y que el recipiente esté en buenas condiciones y cerrado.

**Tabla 7. Masa de muestra y masa de xileno, obtenidos experimentales de las muestras de naftas proporcionadas por refinería de Tula**

Núm. de muestra	Nombre	masa de muestra [g]	masa de xileno [g]
1	7101	3.340	15.071
2	7104	3.650	15.277
3	7104	3.760	15.170
4	7107	3.230	14.834
5	7207	3.360	15.740
6	7208	3.330	15.640
7	7305	3.952	16.140

#### 4.2.3 Preparación de estándares (Curva de Calibración)

Se realizó los mismos cálculos para la preparación de los estándares para las curvas de calibración para los elementos Ni, Mo, Al, Cr, Fe, Na, Cu y V de la sección 4.1.3. La preparación de estándares para muestras de gasolinas de la refinería de Tula fue: estándar de 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 y 50.0 ppb y un blanco de xileno. En la [Tabla 8](#) se muestra las masas obtenidas y su concentración final para cada estándar. Las disoluciones se realizaron a partir de disoluciones estándares certificadas con concentración de 500 ppm para espectrometría de masas.

**Tabla 8. Masas de los estándares obtenidas experimentalmente para análisis de gasolina UBA por ICP-MS**

Datos teóricos				Datos experimentales		
#	Concentración de estándar requerido [ppb]	Masa total deseado [g xileno]	Masa de estándar requerido [g]	Masa de estándar experimental [g]	Masa total de xileno + STD experimental [g]	Concentración final [ppb]
1	Blanco	-	-	-	-	-
2	1.0	50	0.1	0.124	50.1017	1.242
3	5.0	50	0.5	0.524	50.0313	5.233
4	10.0	50	1.0	1.011	50.0555	10.099
5	20.0	50	2.0	2.052	50.0635	20.499
6	50.0	50	5.0	5.103	50.2314	50.799

## 5 RESULTADOS

Para facilitar el seguimiento de cómo se presentan los resultados y la discusión, en primer lugar se presentarán los resultados de las pruebas realizadas en muestras de gasolina del proceso UBA de la refinería Cadereyta, utilizando la técnica de espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), donde se reportará:

- Condiciones de operación óptimas para ICP-OES
- Exactitud
- Precisión
- Linealidad y sensibilidad analítica
- Límite de detección y límite de cuantificación
- Concentraciones encontradas
- Espectros

En segundo lugar se presentarán los resultados de las pruebas realizadas en muestras de gasolina del proceso UBA de la refinería de Tula, utilizando la técnica de espectrometría de masas acoplado inductivamente (ICP-MS), donde se reportará:

- Condiciones de operación óptimas para ICP-MS
- Exactitud
- Precisión
- Linealidad y sensibilidad analítica
- Límite de detección y límite de cuantificación
- Concentraciones encontradas

Por último, se mostrará la comparación de ambas técnicas por medio de:

- Exactitud
- Precisión
- Límite de detección
- Límite de cuantificación
- Concentraciones

## 5.1 MUESTRAS DE REFINERÍA DE CADEREYTA CON EQUIPO ICP-OES

Se probaron varias condiciones instrumentales hasta optimizar el equipo, donde permita la introducción de la muestra sin que se apague el plasma, además de encontrar la mayor intensidad con el menor ruido para las muestras de gasolina. La [Tabla 9](#) muestra las condiciones de operación usadas en el proyecto con ICP-OES.

**Tabla 9. Condiciones de operación del ICP-OES Optima 4300 DV Perkin Elmer**

Plasma (L/min)	Auxiliar (L/min)	Nebulizador (L/min)	Generador de Radio Frecuencia (w)	Bomba peristáltica (L/min)
15	1.0	0.20	1300	0.80

### 5.1.1 Verificación de metodología en ICP-OES

#### ❖ Exactitud y precisión

Para la validación del método primero es necesario evaluar la precisión (precisión de la medida), la cual se expresa mediante parámetros estadísticos que se describen mediante los resultados de la desviación estándar o la desviación estándar relativa, además de la exactitud que es medida por el error absoluto, calculada a partir de los resultados obtenidos en el equipo ICP-OES mostrado en la [Tabla 10](#).

**Tabla 10. Resultados obtenidos del equipo ICP-OES para muestras de gasolina UBA de la refinería de Cadereyta tales como: desviación estándar (SD), porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD) y error absoluto (E)**

Elemento	$\lambda$ (nm)	X promedio (ppm)	SD (ppm)	% RSD (%)	E (ppm)
Al	396.153	1.300	0.0117	0.90	0.3
Ni	231.604	1.308	0.0068	0.52	0.3
Fe	238.204	1.244	0.0051	0.41	0.2
Cr	267.716	1.259	0.0034	0.27	0.3
Mo	202.031	1.252	0.0139	1.11	0.2
V	290.88	1.273	0.0042	0.33	0.3
Na	589.592	2.108	0.0506	2.40	1.1
Cu	327.393	1.269	0.0085	0.67	0.3

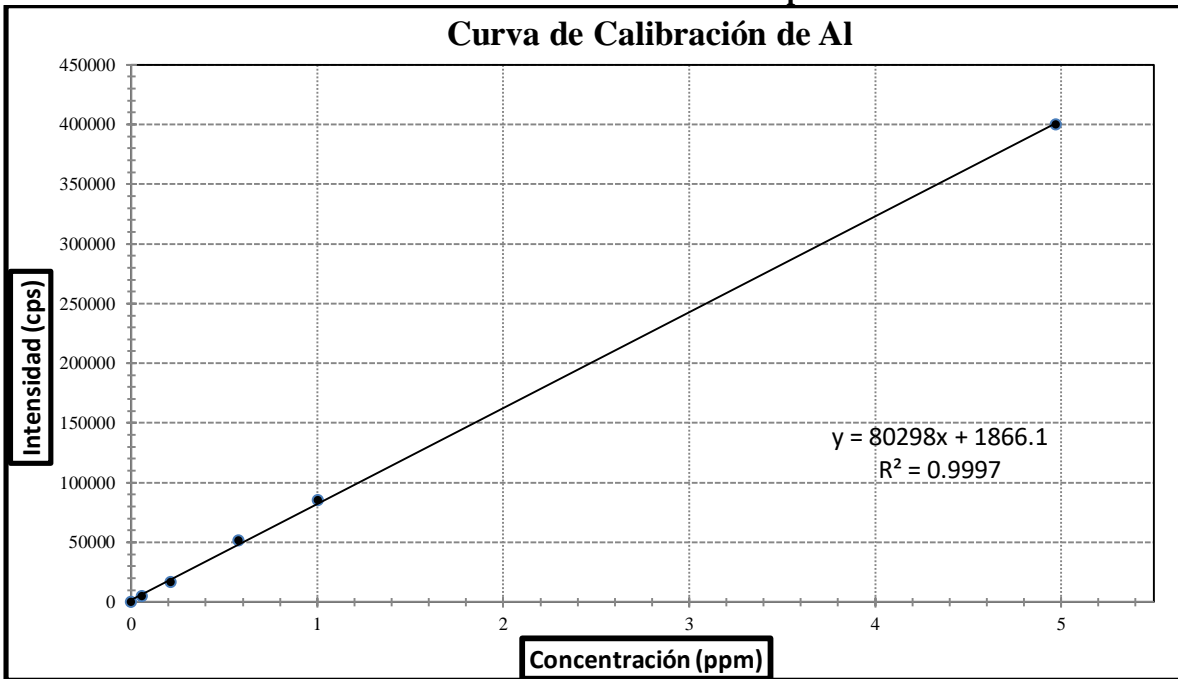
#### ❖ Linealidad y sensibilidad analítica

Para la validación del método se evaluó la linealidad a partir de los resultados obtenidos por el equipo para estas muestras. Este valor nos indica que los datos siguen un comportamiento lineal y es posible trabajar, ya que muestran la relación entre las intensidades de señal y la concentración real de cada punto de calibración.

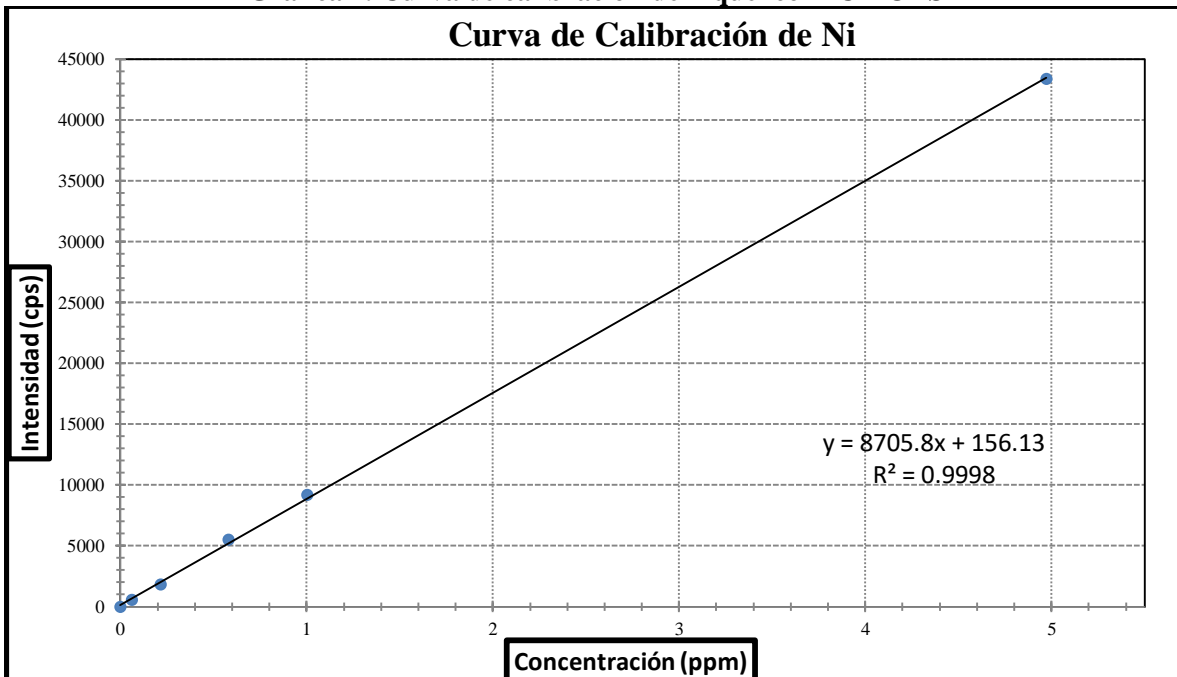
Las [Gráficas 1 a 8](#) muestran el comportamiento lineal obtenido para los elementos analizados: Al, Ni, Fe, Cr, Mo, V, Cu y Na. En el [Anexo II](#) se encuentran los resultados de las intensidades obtenidas con el equipo ICP-OES.



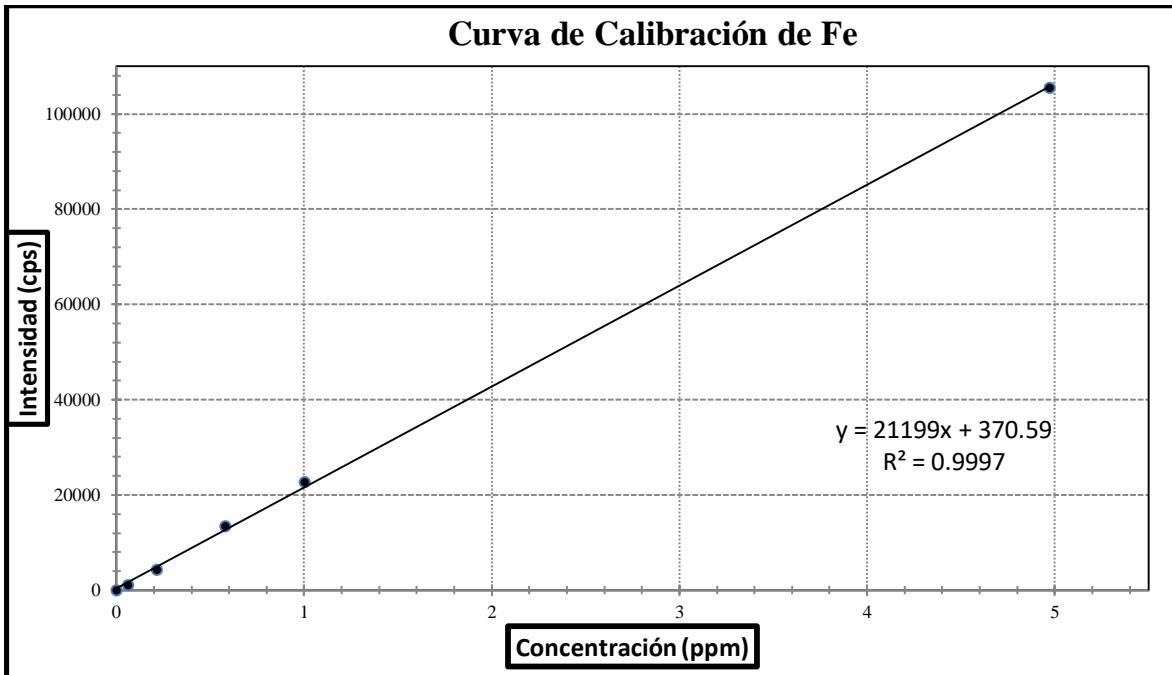
Gráfica 1. Curva de calibración de ICP-OES para aluminio



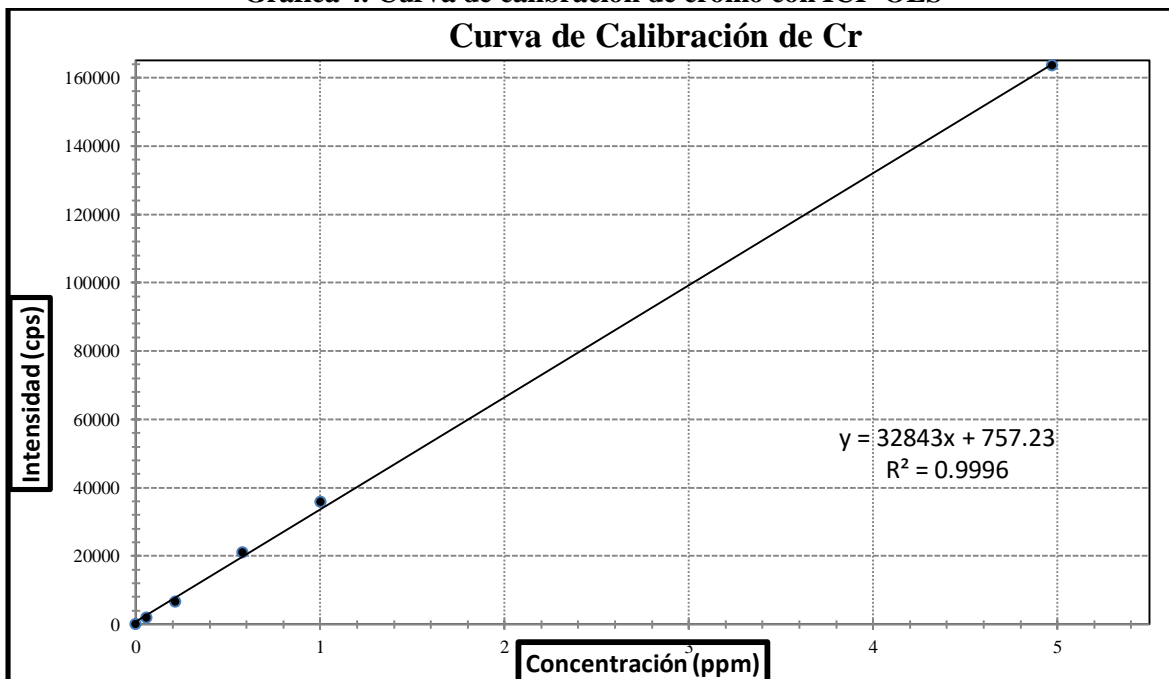
Gráfica 2. Curva de calibración de níquel con ICP-OES



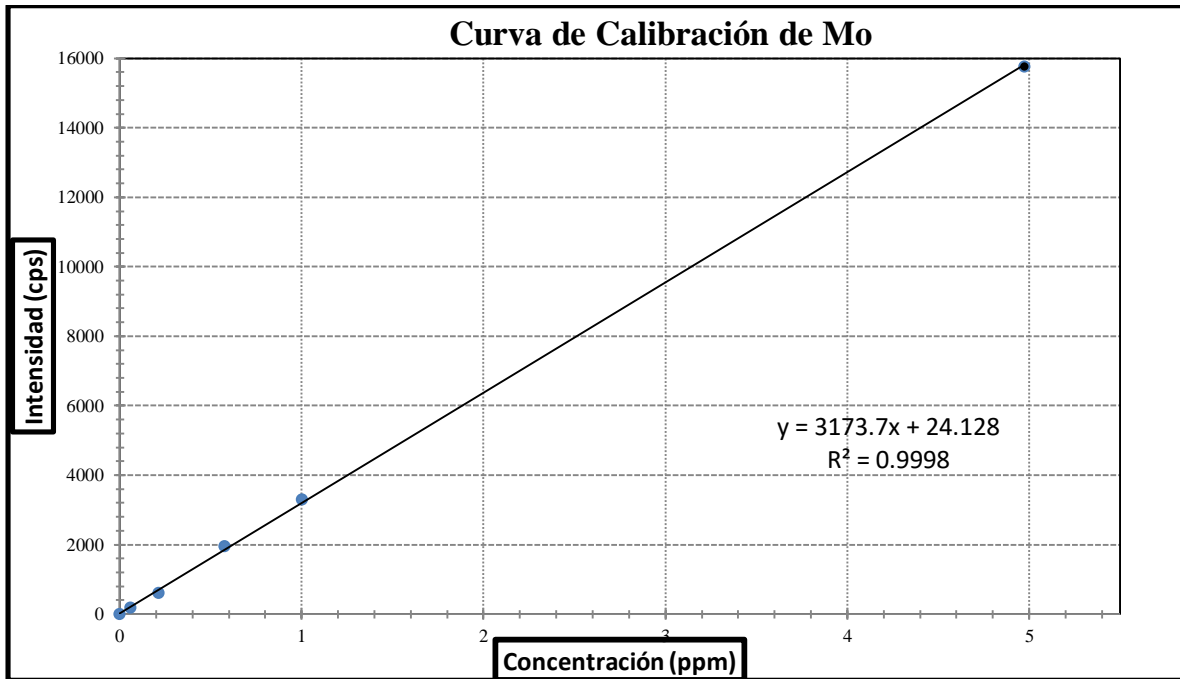
Gráfica 3. Curva de calibración de hierro con ICP-OES



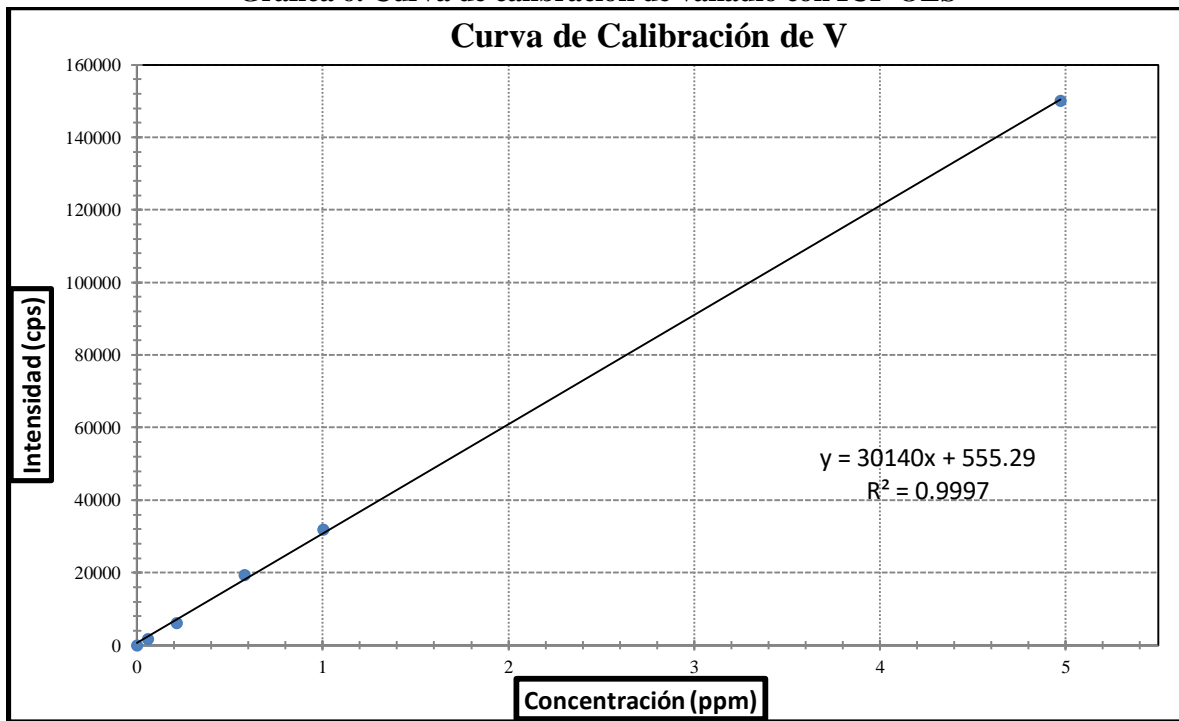
Gráfica 4. Curva de calibración de cromo con ICP-OES



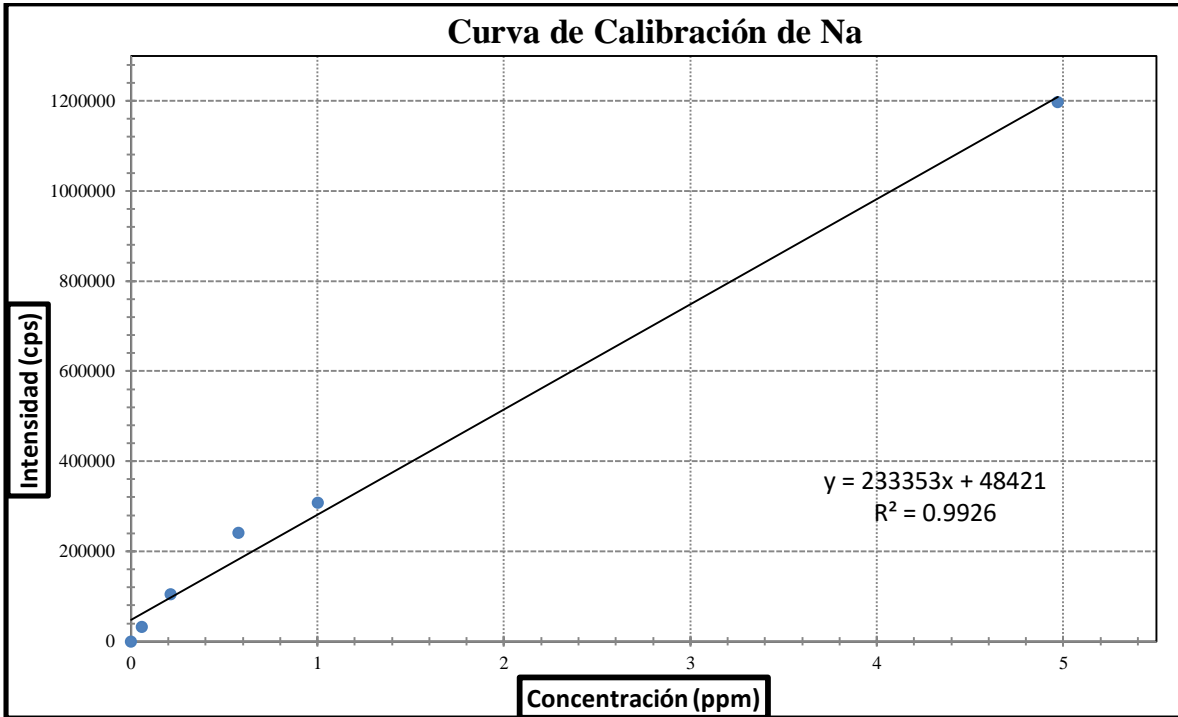
Gráfica 5. Curva de calibración de molibdeno con ICP-OES



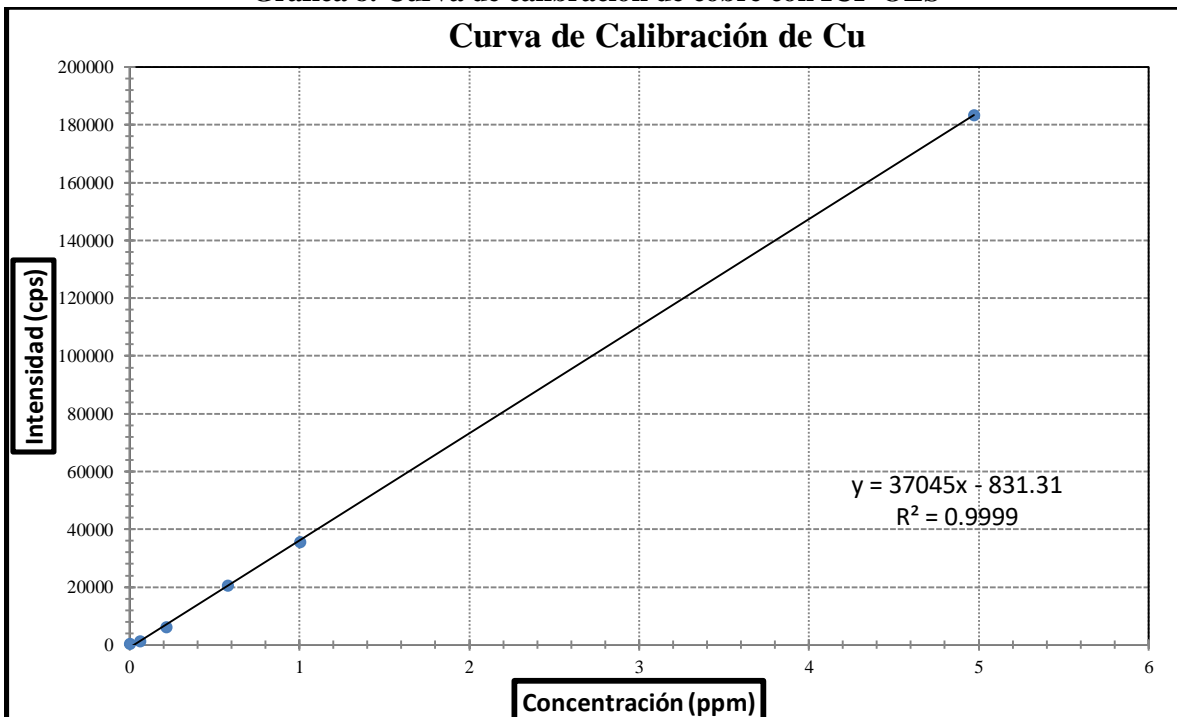
Gráfica 6. Curva de calibración de vanadio con ICP-OES



Gráfica 7. Curva de calibración de sodio con ICP-OES



Gráfica 8. Curva de calibración de cobre con ICP-OES



Para evaluar el criterio de linealidad se necesita calcular el coeficiente de correlación. En la [Tabla 11](#) se presentan los coeficientes de correlación obtenidos en las curvas de calibración. El criterio de aceptación usado en los 8 elementos analizados en este estudio fue de un coeficiente de correlación mayor o igual a 0.99 [35]. Además, se presenta la sensibilidad analítica por medio de la pendiente (m) de la recta de calibración para cada elemento y así determinar la respuesta producida de la concentración del analito.

**Tabla 11. Resumen: Coeficiente de correlación para las curvas de calibración en ICP-OES**

Elemento	Longitud de onda (nm)	Coeficiente de determinación ( $r^2$ )	Coeficiente de correlación (r)	Sensibilidad analítica (m)
Aluminio	396.153	0.9997	0.9998	80 298
Níquel	231.604	0.9998	0.9999	8 705.8
Hierro	238.204	0.9997	0.9998	21 199
Cromo	267.716	0.9996	0.9998	32 843
Molibdeno	202.031	0.9998	0.9998	3 173.7
Vanadio	290.880	0.9997	0.9998	30 140
Sodio	589.592	0.9926	0.9963	233 353
Cobre	327.393	0.9999	0.9999	37 045

#### ❖ Límite de detección y cuantificación

En la [Tabla 12](#) se presenta los límites de detección y cuantificación para la técnica ICP-OES a partir de la lectura del blanco de calibración como muestra. Para calcular los límites de detección y cuantificación se usó la ecuación 1 y 2 de la sección 3.6.4 y 3.6.5.

**Tabla 12. Muestra las desviaciones estándar y los límites de detección y cuantificación**

Elemento	$\lambda$ (nm)	SD (ppm)	LD (ppm)	LC (ppm)
Al	396.153	0.0081	0.2603	0.3170
Ni	231.604	0.1300	0.6580	1.5680
Fe	238.204	0.0003	0.0009	0.0030
Cr	267.716	0.0003	0.0009	0.0030
Mo	202.031	0.0037	0.2611	0.2870
V	290.880	0.0007	0.0041	0.0090
Na	589.592	0.0151	0.1124	0.2181
Cu	327.393	0.0390	0.1600	0.4330

En la [Tabla 13](#) se muestra los resultados del análisis de las concentraciones de los elementos de interés utilizando la técnica ICP-OES.

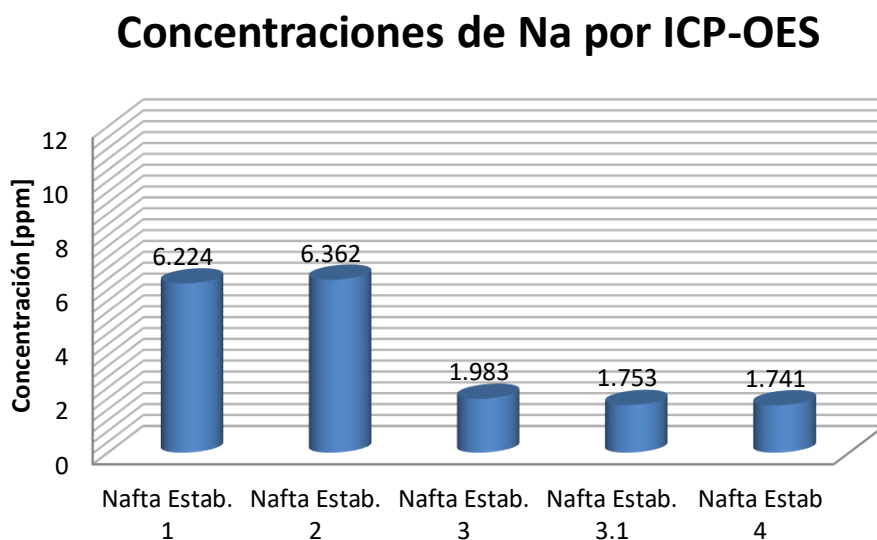
**Tabla 13. Concentraciones que registró el ICP-OES para muestras de refinería de Cadereyta**

Elemento	$\lambda$ (nm)	Nafta Estab. 1 [ppm]	Nafta Estab. 2 [ppm]	Nafta Estab. 3 [ppm]	Nafta Estab. 3.1 [ppm]	Nafta Estab 4 [ppm]
Aluminio	Al 396.153	*<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Níquel	Ni 231.604	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hierro	Fe 238.204	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cromo	Cr 267.716	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Molibdeno	Mo 202.031	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Vanadio	V 290.880	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sodio	Na 589.592	6.224	6.362	1.983	1.753	1.741
Cobre	Cu 327.393	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

\*<LD = La concentración se encuentra por debajo del límite de detección

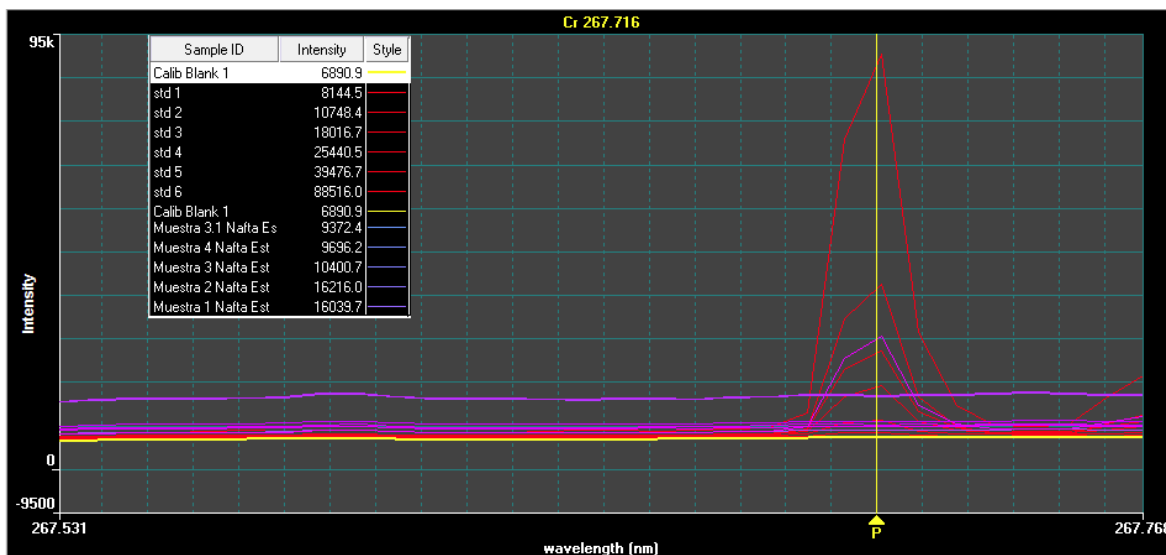
Resumen de la concentración obtenida mediante la técnica de ICP-OES para el elemento sodio mostrado en la [Gráfica 9](#).

**Gráfica 9. Concentraciones de sodio de muestras de la refinería de Cadereyta con ICP-OES**



A continuación, se presentan los espectros de emisión de cuatro longitudes de onda Cr, Fe, V y Mo como un ejemplo [Figura 23-26](#).

**Figura 23. Espectro de emisión de cromo a 267.716 nm**



**Figura 24. Espectro de emisión de hierro a 238.204 nm**

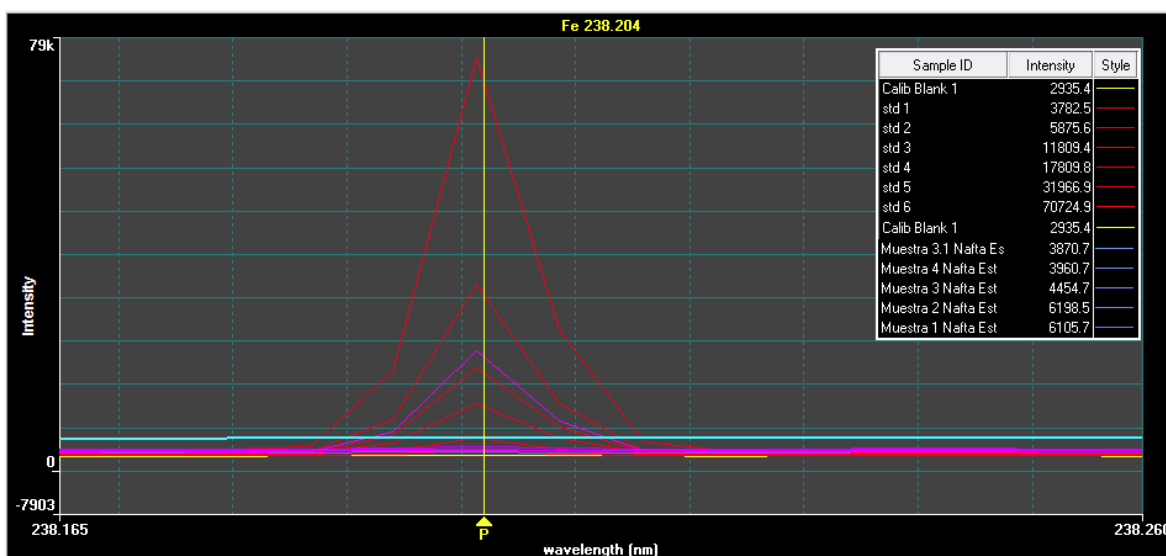


Figura 25. Espectro de emisión de vanadio a 290.880 nm

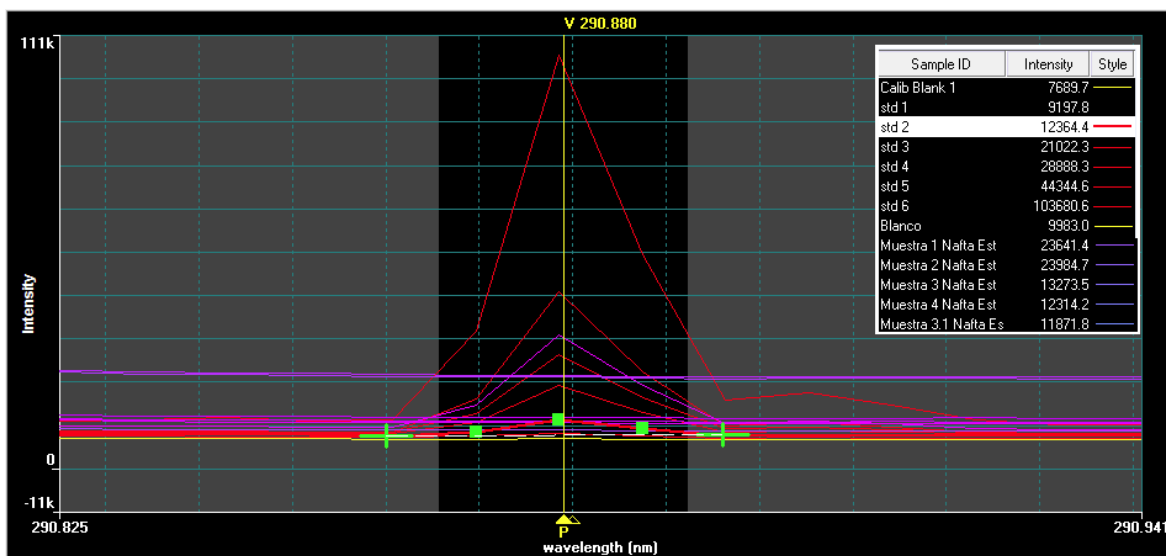
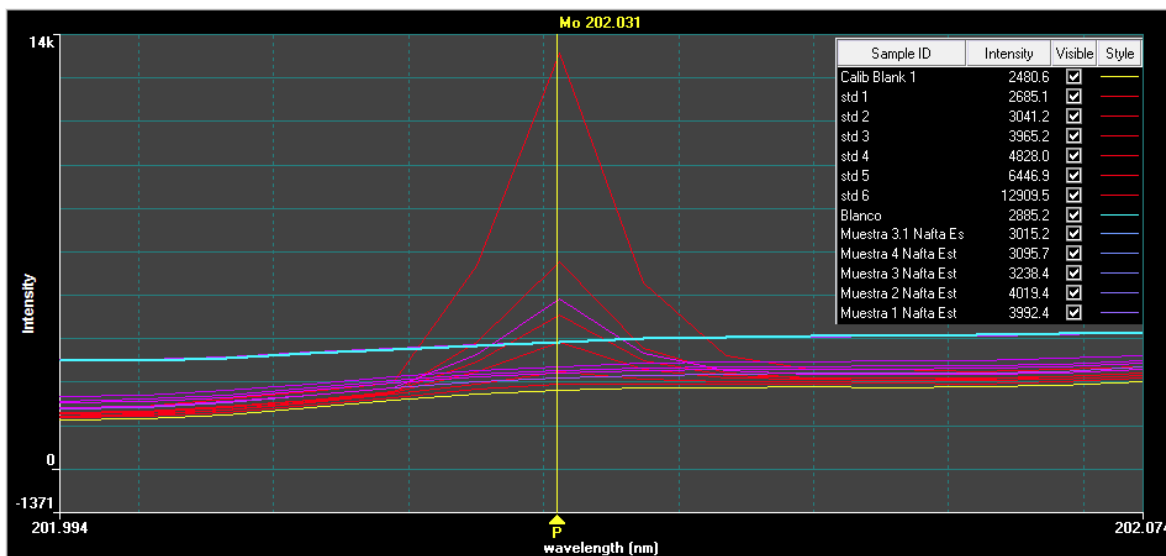


Figura 26. Espectro de molibdeno a 202.031 nm





## 5.2 MUESTRAS DE REFINERÍA DE TULA CON TÉCNICA ICP-MS

Se realizaron las pruebas de la presencia de elementos metálicos mediante el método de ICP-MS. La validación del método analítico dentro de los laboratorios de la refinería de Tula nos permitió evaluar la calidad de la muestra con respecto a sus elementos obtenidos después de pasar por el proceso de Ultra Bajo Azufre en gasolinas, además de utilizar la técnica ICP-MS para muestras orgánicas (gasolinas limpias).

Se probaron varias condiciones instrumentales hasta optimizar el equipo, la [Tabla 14](#) muestra las condiciones de operación usadas en el proyecto con ICP-MS donde permitió la introducción de la muestra sin que se apague el plasma, para las muestras de gasolina.

**Tabla 14. Condiciones de operación del ICP-MS Nexion 300D**

Plasma (L/min)	Auxiliar (L/min)	Nebulizador (L/min)	Potencia (w)	Oxígeno (L/min)
18	1.2	0.48	1600	0.80

Como nota se utilizó una cámara ciclónica enfriada a -20 °C (Cámara peltier) con adición de oxígeno para ayudar a una menor generación de carbón **pirolizado**, el cual puede ocasionar que los orificios de los conos se tapen.

### 5.2.1 Verificación de metodología de ICP-MS

#### ❖ Exactitud y precisión

Para la validación del método primero es necesario evaluar la precisión (precisión de la medida), la cual se expresa mediante parámetros estadísticos que se describen mediante los resultados de la desviación estándar o la desviación estándar relativa, además de la exactitud medida por el error absoluto, calculada a partir de los resultados obtenidos en el equipo ICP-MS mostrado en la [Tabla 15](#).

**Tabla 15. Resultados obtenidos del equipo ICP-MS para las muestras de gasolina UBA de la refinería de Tula, tales como: desviación estándar (SD), porcentaje de la desviación estándar relativa (%RSD) y error absoluto (E)**

Elemento	Masa atómica	X promedio	SD	%RSD	E
	[g/mol]	[ppb]	[ppb]	%	[ppb]
Aluminio	27	1.240	0.00033	0.027	0.24
Níquel	60	1.240	0.00024	0.019	0.24
Molibdeno	98	1.240	0.00015	0.012	0.24
Vanadio	51	1.240	0.00013	0.010	0.24
Arsénico	75	1.304	0.00041	0.031	0.30
Cobalto	59	1.335	0.00016	0.012	0.34
Sodio	23	1.240	0.00037	0.030	0.24
Cobre	63	1.240	0.00017	0.014	0.24
Hierro	54	1.240	0.00043	0.035	0.24
Cromo	53	1.240	0.00029	0.023	0.24

A continuación se presentan las curvas de calibración en las [Gráficas 10,11,12,13,14,15,16,17,18 y 19](#), con el fin de mostrar el comportamiento lineal obtenido de los elementos analizados: Al, Ni, Fe, Cr, Mo, V, Na, As, Cu y Co. En el [Anexo III](#) se encuentran los resultados de las intensidades obtenidas con el equipo ICP-MS.

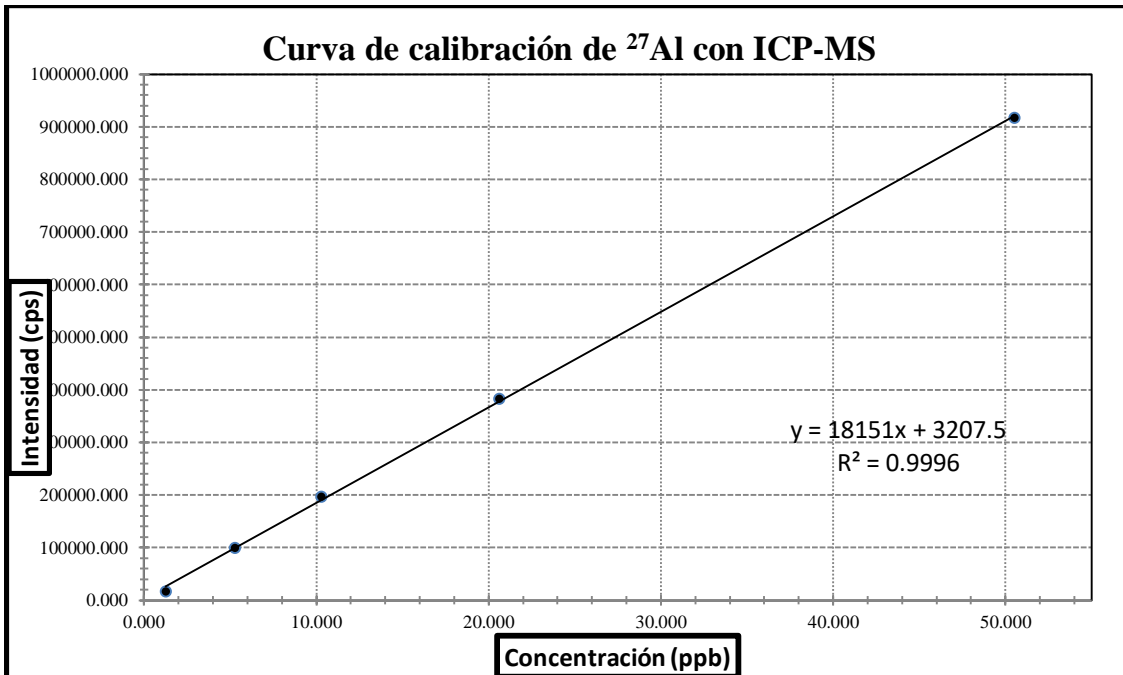
Es importante mencionar que en esta técnica para los elementos Fe y Cr se determinaron algunos de sus isótopos.

Se prepararon y analizaron curvas de calibración para obtener los parámetros necesarios para la verificación del método como: exactitud, precisión, linealidad, sensibilidad analítica y coeficiente de correlación y coeficiente de determinación, reportados en la [Tabla 16](#).

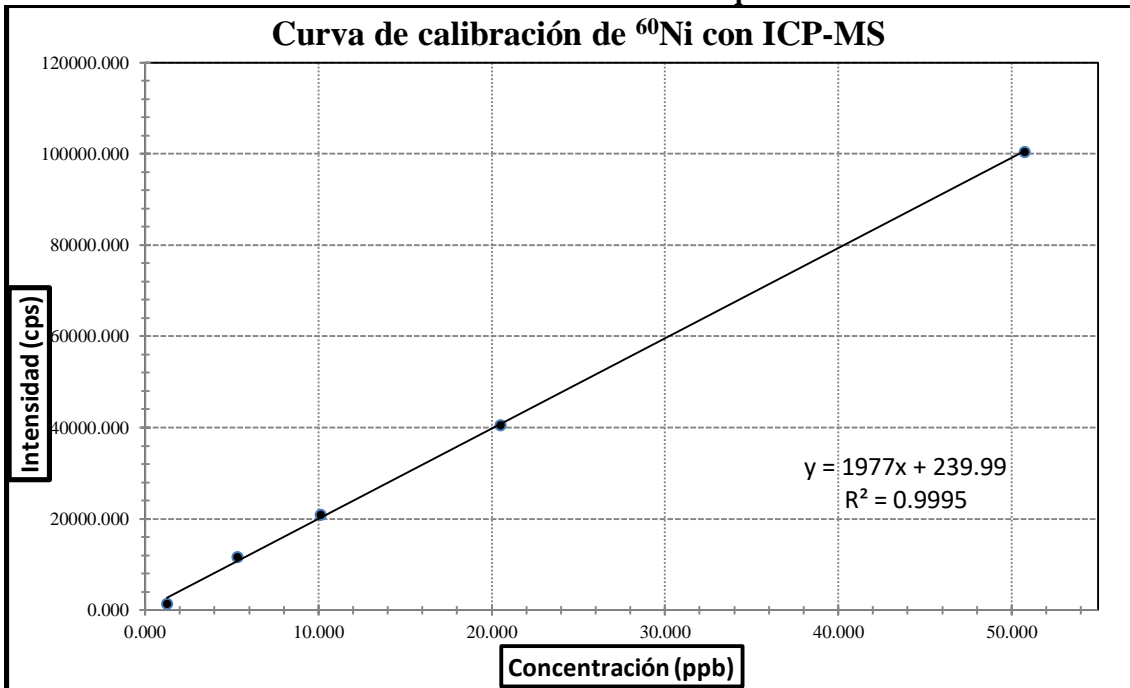
Además de obtener los parámetros de límite de detección y límite de cuantificación, con su respectiva desviación estándar procesándolo en una [Tabla 17](#).

❖ Linealidad y sensibilidad analítica

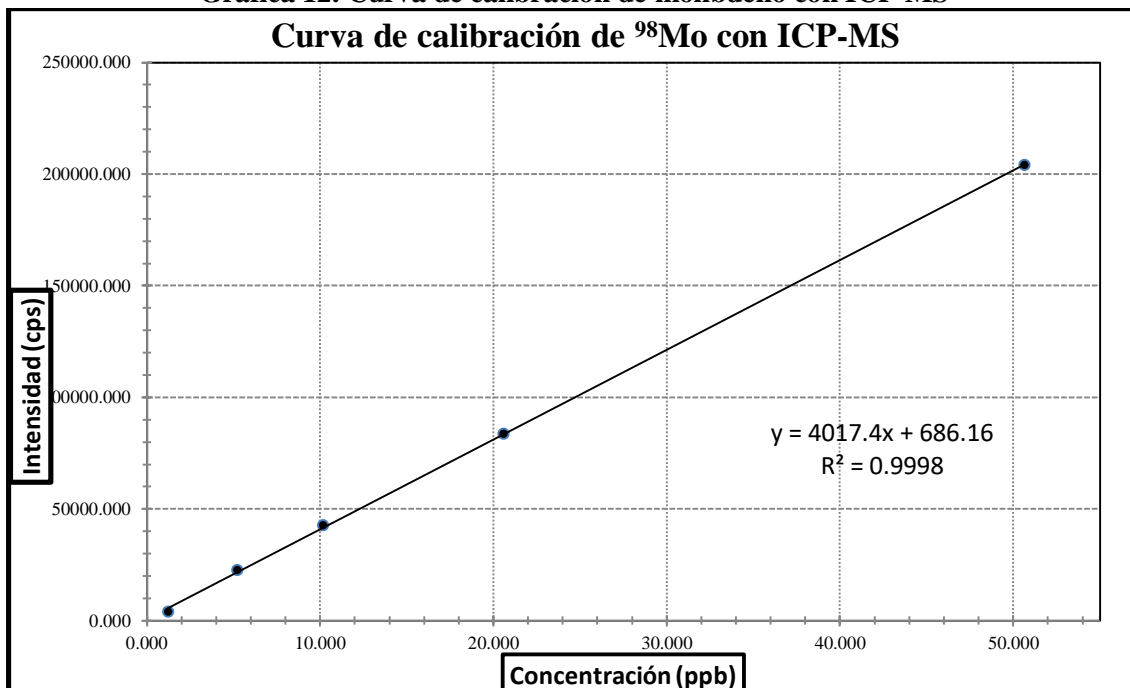
Gráfica 10. Curva de calibración de aluminio con ICP-MS



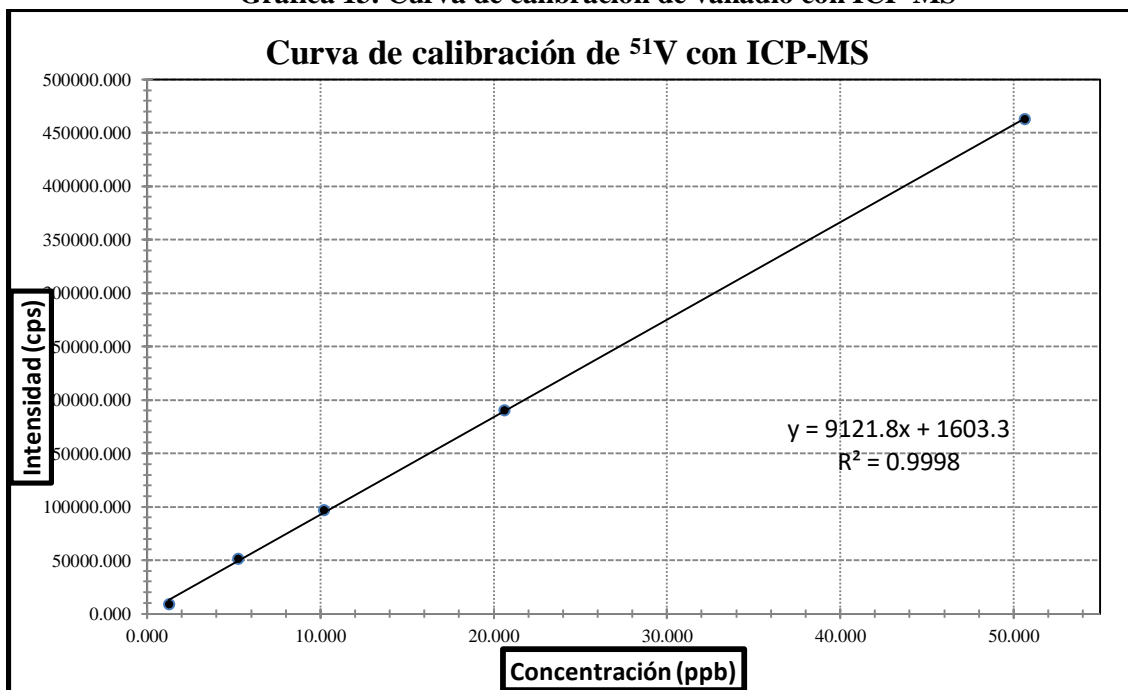
Gráfica 11. Curva de calibración de níquel con ICP-MS



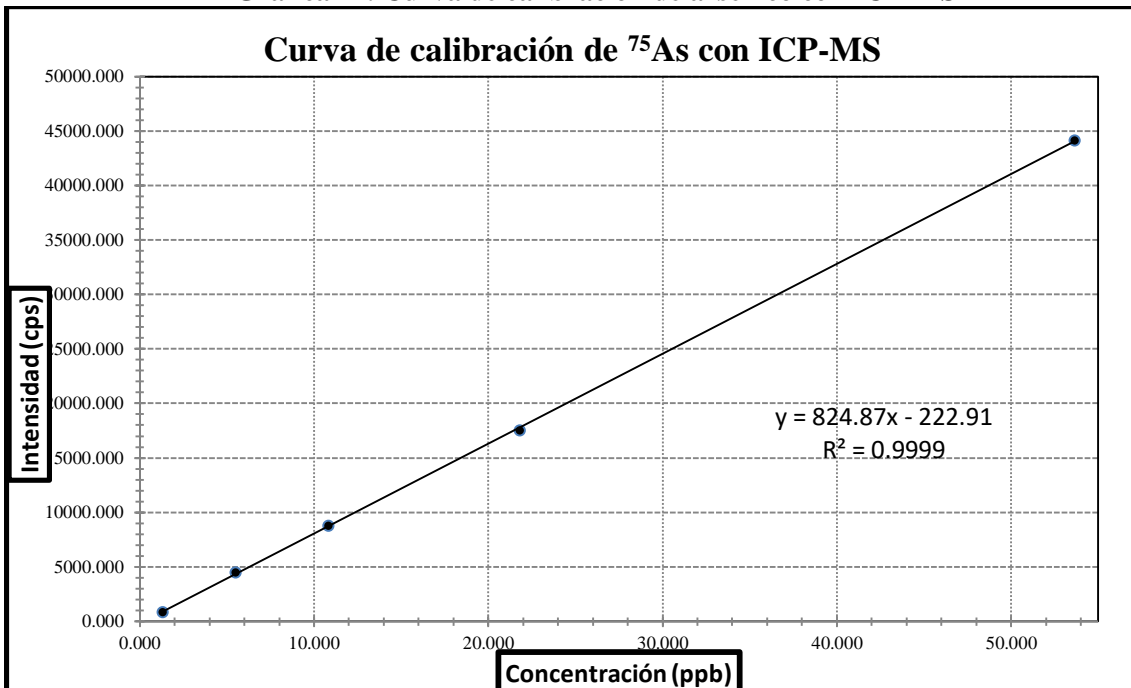
Gráfica 12. Curva de calibración de molibdeno con ICP-MS



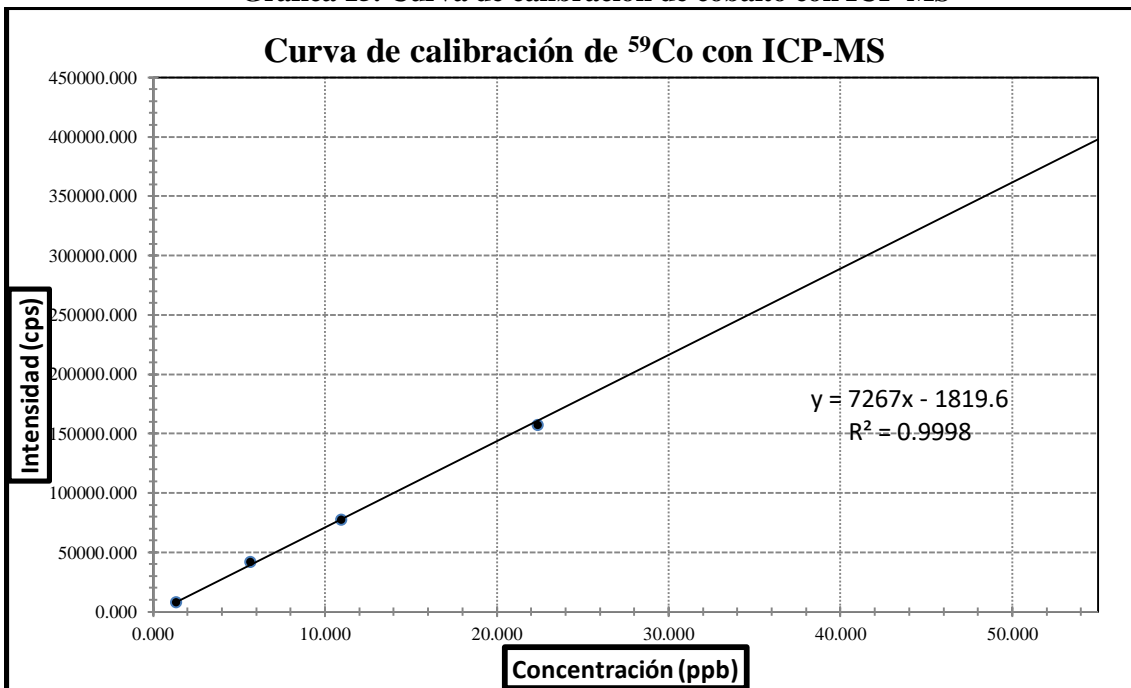
Gráfica 13. Curva de calibración de vanadio con ICP-MS



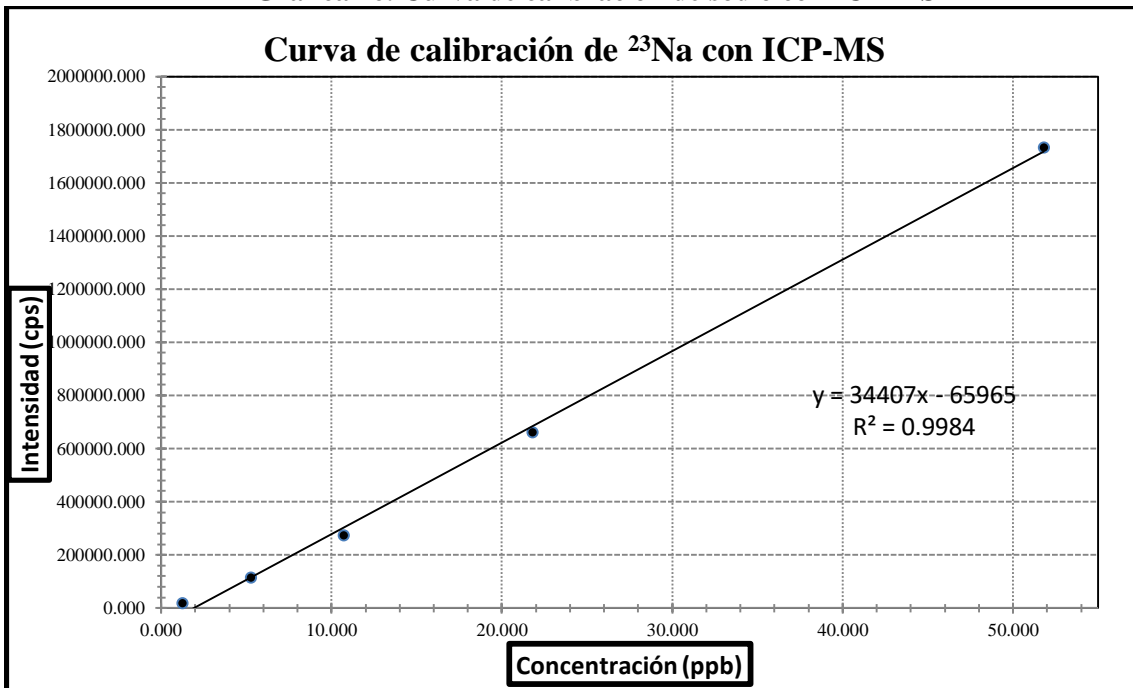
Gráfica 14. Curva de calibración de arsénico con ICP-MS



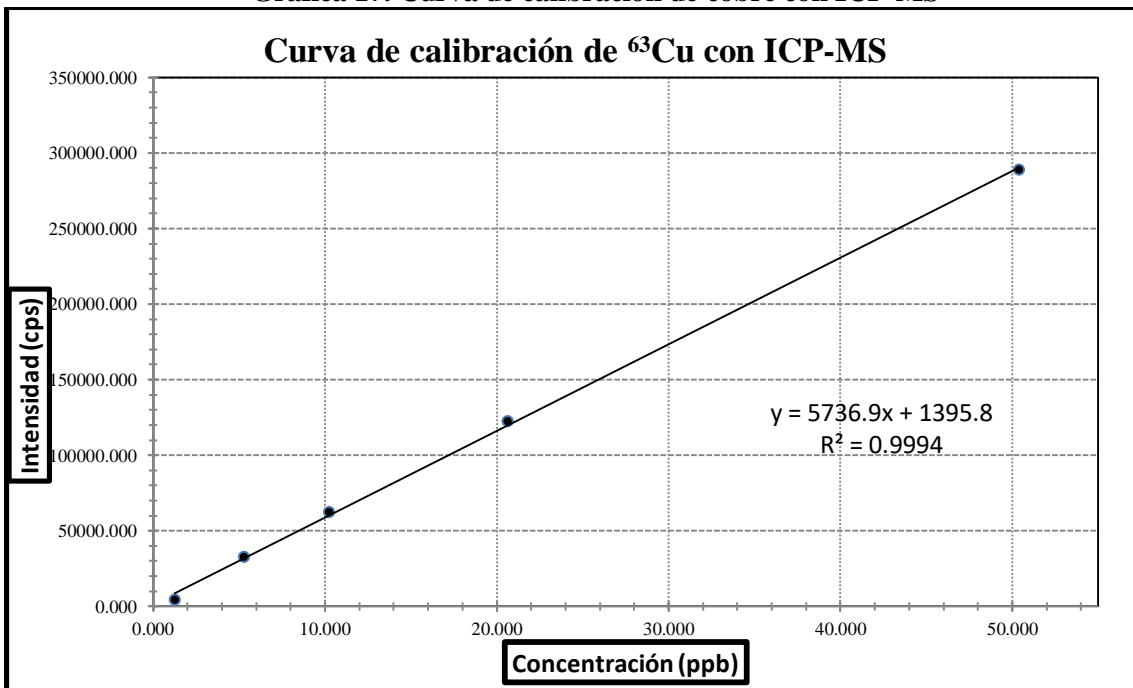
Gráfica 15. Curva de calibración de cobalto con ICP-MS



Gráfica 16. Curva de calibración de sodio con ICP-MS



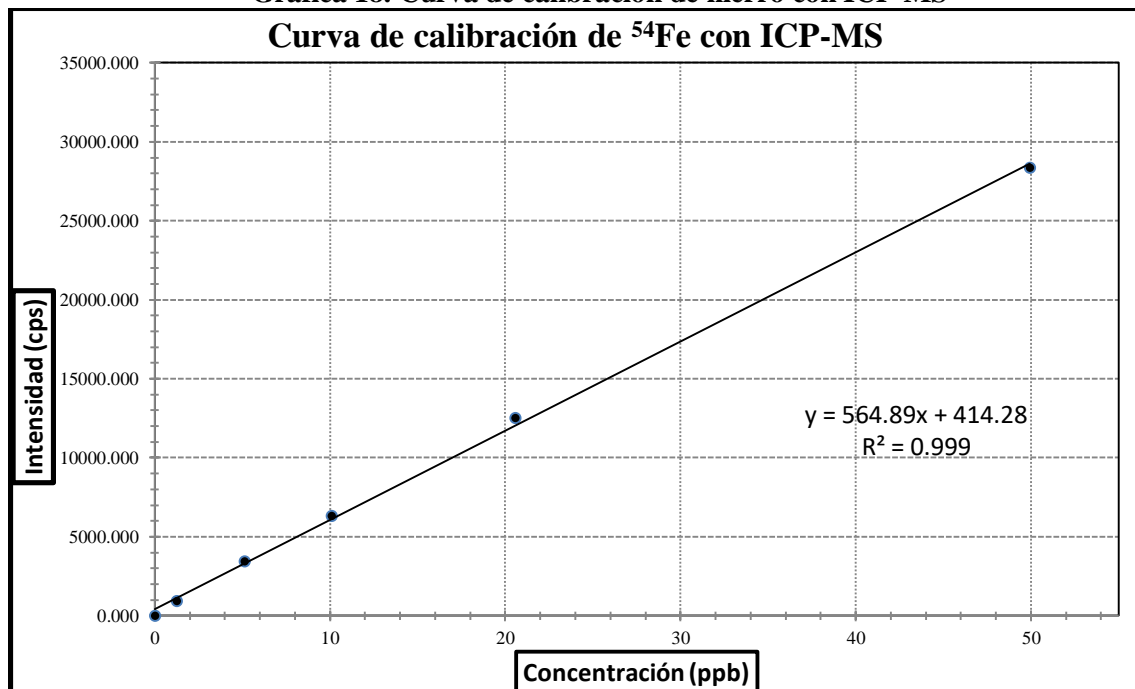
Gráfica 17. Curva de calibración de cobre con ICP-MS



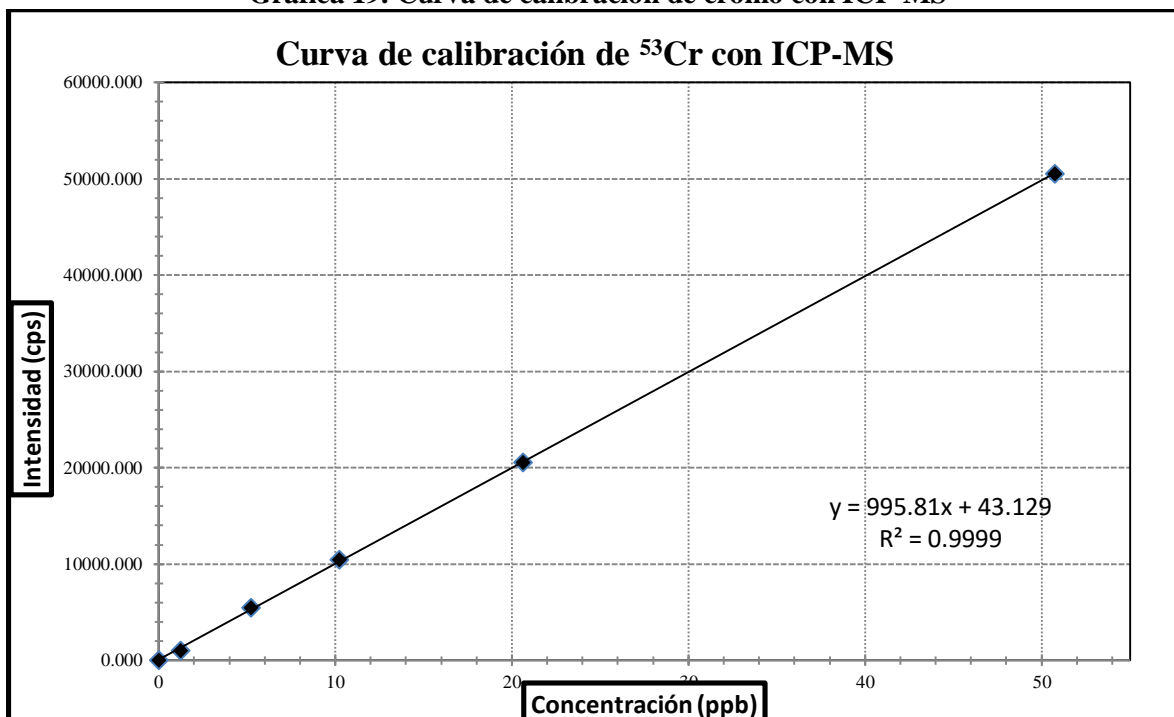
Todos los elementos tienen isótopos naturales, lo que significa que los átomos de un mismo elemento tienen el mismo número atómico (número de protones) pero diferentes masas atómicas (número de neutrones).

Se observó la linealidad de la curva de calibración de Fe y Cr, donde los isótopos con mayor abundancia ( $^{56}\text{Fe}$  y  $^{52}\text{Cr}$ ) presentaron un comportamiento no lineal, por lo que para algunos casos y para solucionarlo, es más fácil trabajar con otro isótopo (menos abundante). Por tanto, se trabajó con  $^{54}\text{Fe}$  (abundancia 5.8 %) y para el cromo se trabajó con  $^{53}\text{Cr}$  (abundancia 9.501 %), en las Gráficas 18 y 19 muestran el comportamiento lineal obtenido de los elementos Fe y Cr.

Gráfica 18. Curva de calibración de hierro con ICP-MS



**Gráfica 19. Curva de calibración de cromo con ICP-MS**



Para demostrar la linealidad, se requiere cumplir con los criterios de aceptación que son: la curva debe ser lineal y tener el coeficiente de correlación mayor o igual a 0.99 [35]. En la [Tabla 16](#) se presentan los coeficientes de correlación obtenidos en las curvas de los elementos de interés. Además, se presenta la sensibilidad analítica por medio de la pendiente (m) de la recta de calibración de cada gráfica.

**Tabla 16. Resumen: Coeficiente de correlación para las curvas de calibración en ICP-MS**

Elemento	Masa atómica (z)	Coefficiente de determinación ( $r^2$ )	Coefficiente de correlación (r)	Sensibilidad analítica (m)
Aluminio	27	0.9996	0.9998	18 177
Níquel	60	0.9995	0.9998	1 978.9
Molibdeno	98	0.9998	0.9999	4 022.9
Vanadio	51	0.9998	0.9999	9 134.6
Arsénico	75	0.9999	0.9999	823.19
Cobalto	59	0.9998	0.9999	7 253.7
Sodio	23	0.9984	0.9985	33 889.0
Cobre	63	0.9994	0.9997	5 748.2
Hierro	54	0.9990	0.9995	564.89
Cromo	53	0.9999	0.9999	995.81



### ❖ Límite de detección y límite de cuantificación

En la [Tabla 17](#) se recopila la información de los parámetros evaluados como: límite de detección, límite de cuantificación y desviación estándar para la técnica ICP-MS a partir de la lectura del blanco de calibración como muestra. Se calculó con la ecuación 1 y 2 de la sección 3.6.4 y 3.6.5.

**Tabla 17. Resultados de desviaciones estándar, límites de detección y cuantificación**

Elemento	Masa atómica	SD	LD	LC
		[ppb]	[ppb]	[ppb]
Aluminio	27	0.0417	0.2321	0.5240
Níquel	60	0.0255	0.3025	0.4810
Molibdeno	98	0.0018	0.0125	0.0247
Vanadio	51	0.0019	0.1057	0.1190
Arsénico	75	0.0342	0.2040	0.4434
Cobalto	59	0.0071	0.0803	0.1299
Sodio	23	0.0399	0.2817	0.5610
Cobre	63	0.0394	0.2312	0.2500
Hierro	54	0.1431	0.5563	1.5587
Cromo	53	0.2010	0.6150	2.0220

La [Tabla 18](#) presenta los resultados del análisis de las concentraciones de las muestras de gasolinas UBA, utilizando la técnica ICP-MS.

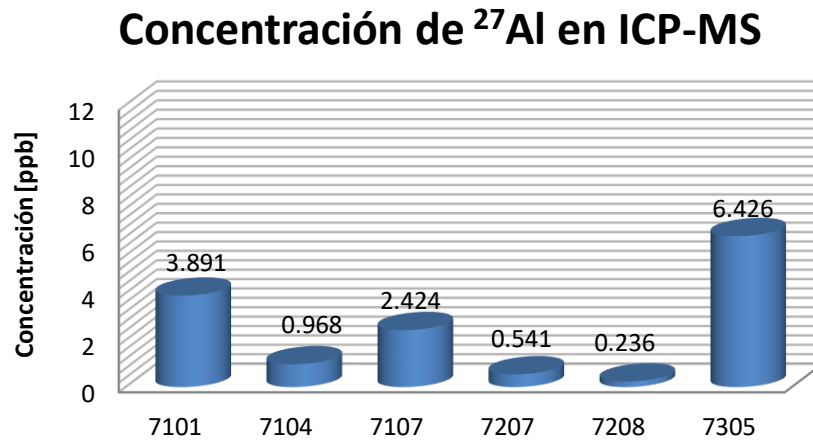
**Tabla 18. Concentraciones que registró el ICP-MS para muestras de refinería de Tula**

Elemento	Masa	7101	7104	7107	7207	7208	7305
	[g/mo]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]
Aluminio	Al 27	3.891	0.968	2.424	0.541	0.236	6.426
Níquel	Ni 60	9.372	2.717	15.566	1.558	2.286	4.232
Molibdeno	Mo 98	0.077	0.031	0.045	0.308	0.065	0.059
Vanadio	V 51	0.539	*<LD	0.549	<LD	<LD	1.922
Arsénico	As 75	12.556	5.273	8.702	4.018	1.638	4.909
Cobalto	Co 59	0.480	0.416	0.417	0.390	0.124	0.211
Sodio	Na 23	9.047	3.359	4.129	0.571	0.739	3.068
Cobre	Cu 63	3.429	0.258	5.439	<LD	<LD	1.856
Hierro	Fe 54	<LD	<LD	<LD	17.696	<LD	4.765
Cromo	Cr 53	15.231	27.903	4.520	<LD	2.429	5.397

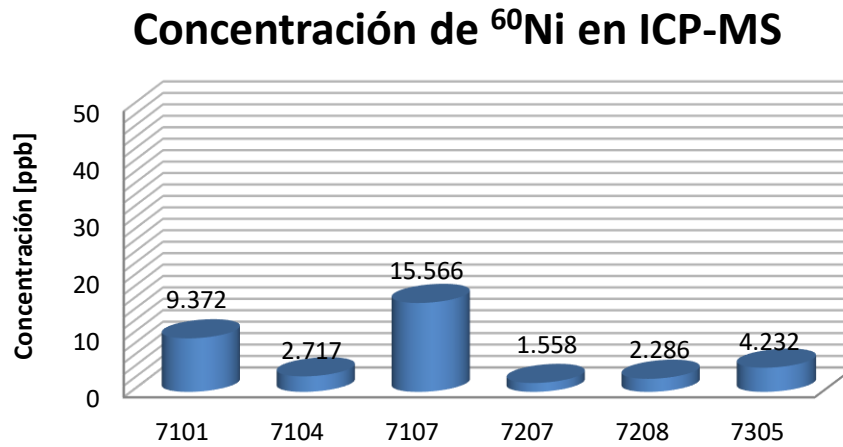
\*<LD= la concentración se encuentra por debajo del límite de detección

En las [Gráficas 20 –29](#) se encuentran las comparaciones de las concentraciones de cada muestra para cada elemento.

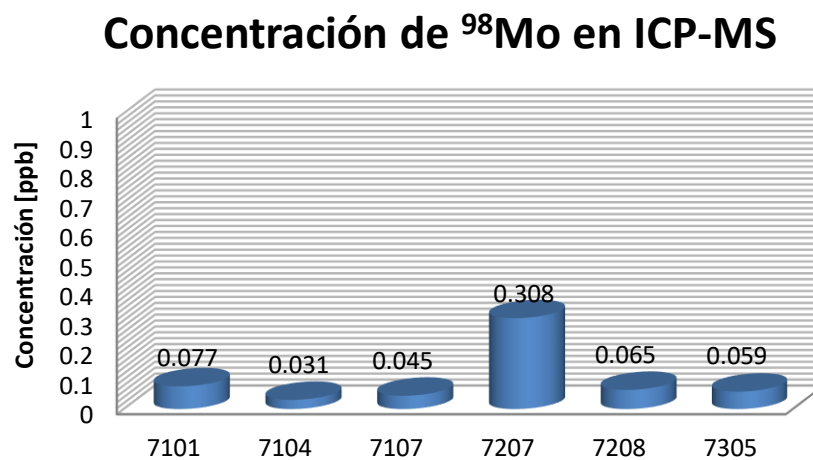
Gráfica 20. Concentración de aluminio de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS



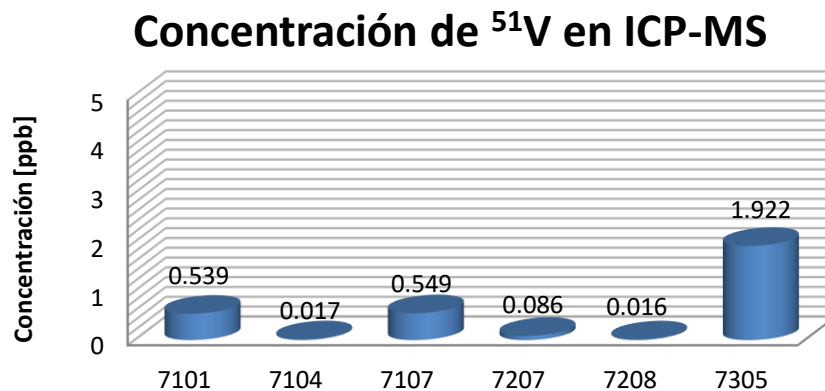
Gráfica 21. Concentración de níquel de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS



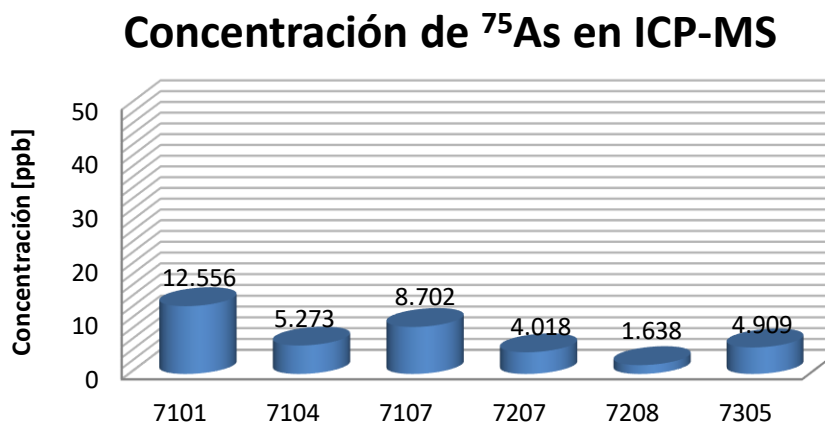
Gráfica 22. Concentración de molibdeno de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS



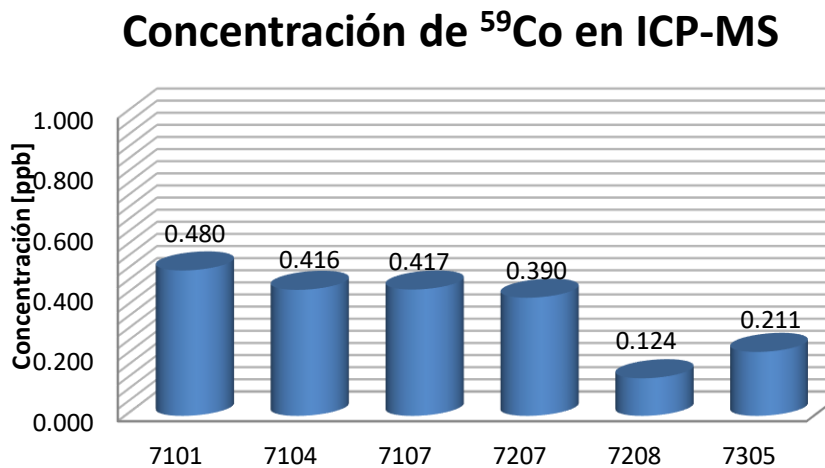
Gráfica 23. Concentración de vanadio de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS



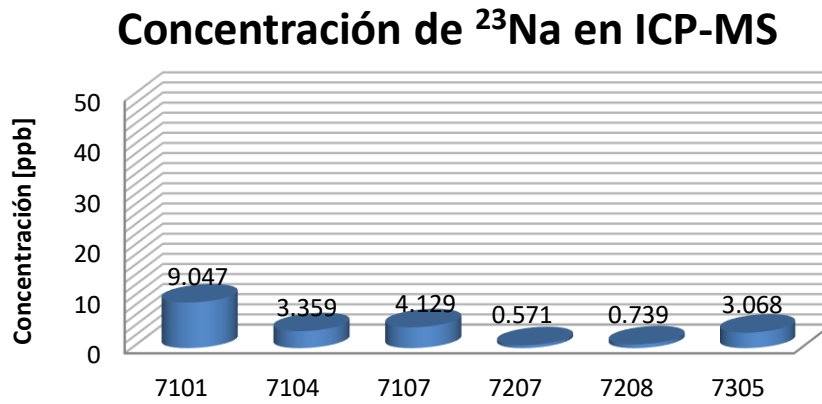
Gráfica 24. Concentración de arsénico de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS



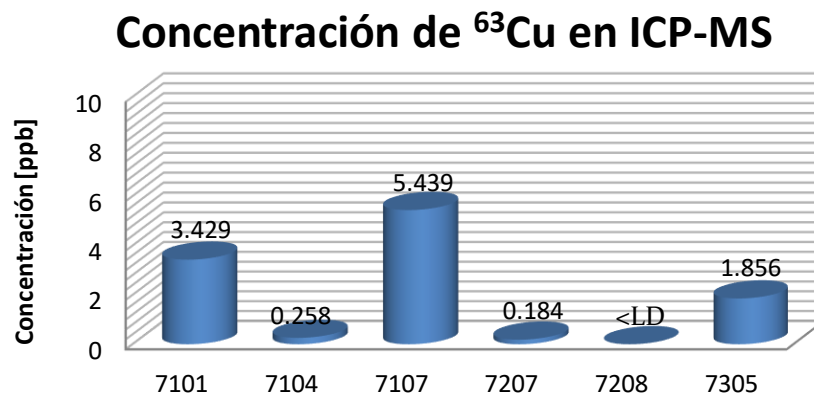
Gráfica 25. Concentración de cobalto de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS



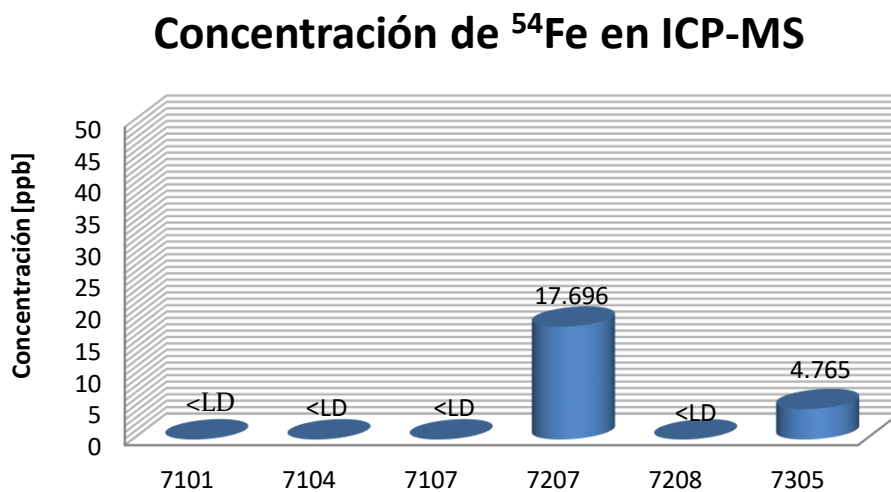
Gráfica 26. Concentración de sodio de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS



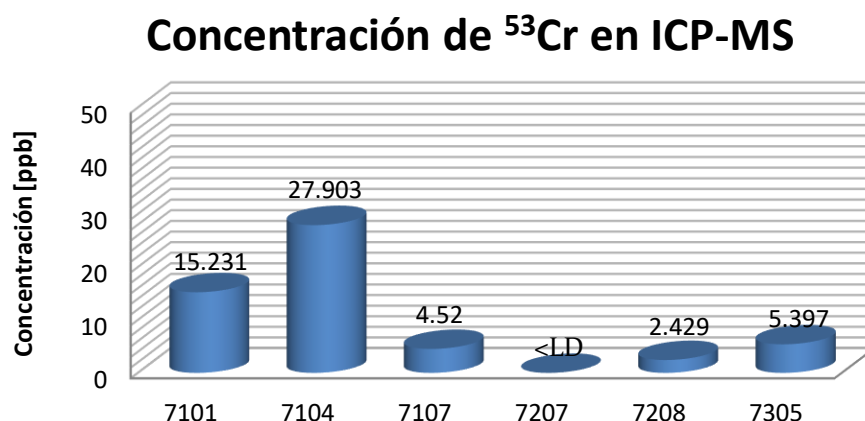
Gráfica 27. Concentración de cobre de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS



Gráfica 28. Concentración de hierro de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS



**Gráfica 29. Concentración de cromo de muestras de la refinería de Tula con ICP-MS**



### 5.3 COMPARACIÓN DE TÉCNICA ICP-OES Y TÉCNICA ICP-MS

En la [Tabla 19](#) se presenta la comparación de las desviaciones estándar relativa en porcentaje (%RSD) y precisión, para los resultados con el equipo ICP-OES y el equipo ICP-MS en las muestras de gasolinas UBA (procedentes de la refinería de Cadereyta y de la refinería de Tula, respectivamente).

**Tabla 19. Comparación de %RSD, SD y error absoluto (E), obtenidos en equipos ICP-MS e ICP-OES en gasolinas (UBA)**

Elemento	ICP-MS			ICP-OES		
	SD [ppb]	%RSD %	Error absoluto [ppb]	SD [ppb]	%RSD %	Error absoluto [ppb]
Aluminio	0.00033	0.027	0.24	11.7	900	300
Níquel	0.00024	0.019	0.24	6.8	520	300
Molibdeno	0.00015	0.012	0.24	13.9	1110	200
Vanadio	0.00013	0.010	0.24	4.2	330	300
Arsénico	0.00041	0.031	0.30	*ND	ND	ND
Cobalto	0.00016	0.012	0.33	ND	ND	ND
Sodio	0.00037	0.030	0.24	50.6	2400	1100
Cobre	0.00017	0.014	0.24	8.5	670	300
Hierro	0.00043	0.035	0.24	5.1	410	200
Cromo	0.00029	0.023	0.24	3.4	270	300

\*ND=No determinado debido a que el estándar utilizado para las lecturas de ICP-OES no contiene a dichos elementos

Se realizó la comparación de los límites de detección y cuantificación obtenidos de la técnica ICP-OES e ICP-MS reportadas en la [Tabla 20](#).

**Tabla 20. Límites de detección y cuantificación del equipo ICP-OES vs equipo ICP-MS**

Elemento	Símbolo	TÉCNICAS			
		ICP-OES		ICP-MS	
		LD [ppb]	LC [ppb]	LD [ppb]	LC [ppb]
Aluminio	<b>Al</b>	260.3	317.0	0.2321	0.5240
Níquel	<b>Ni</b>	650.0	1568	0.3025	0.4810
Molibdeno	<b>Mo</b>	0.9	3.0	0.1240	0.2500
Vanadio	<b>V</b>	261.1	287.0	0.1057	0.1190
Arsénico*	<b>As</b>	ND	ND	0.2040	0.4434
Cobalto*	<b>Co</b>	ND	ND	0.2720	0.7690
Sodio	<b>Na</b>	112.4	218.1	0.2817	0.5610
Cobre	<b>Cu</b>	39.0	160.0	0.2312	0.2500
Hierro	<b>Fe</b>	0.9	3.0	0.5563	1.5587
Cromo	<b>Cr</b>	0.9	3.0	0.6150	2.0220

\* ND=No determinado debido a que el estándar utilizado para las lecturas de ICP-OES no contiene a dichos elementos

Se realizó la comparación para los elementos que se pudieron cuantificar por ambos equipos [Tabla 21](#).

**Tabla 21. Comparación de los elementos que se pudieron determinar con las técnicas ICP-OES e ICP-MS**

Elementos cuantificados	Símbolo	Técnica utilizada	
		ICP-OES	ICP-MS
Aluminio	<b>Al</b>		✓
Níquel	<b>Ni</b>		✓
Molibdeno	<b>Mo</b>		✓
Vanadio	<b>V</b>		✓
Arsénico	<b>As</b>		✓
Cobalto	<b>Co</b>		✓
Sodio	<b>Na</b>	✓	✓
Cobre	<b>Cu</b>		✓
Hierro	<b>Fe</b>		✓
Cromo	<b>Cr</b>		✓

## 6 DISCUSIÓN

Para facilitar el seguimiento del documento, se mostrará los análisis de resultados en el siguiente orden:

- Análisis de resultados de las pruebas de ICP-OES
- Análisis de resultados obtenidos con el ICP-MS
- Comparación entre las dos técnicas

### 6.1 VALIDACIÓN DE MÉTODO USANDO LA TÉCNICA ICP-OES

En las [Gráficas 1 a 8](#) se observa el intervalo lineal para cada elemento obtenido en el equipo ICP-OES. Este intervalo lineal determina la concentración óptima del analito, donde la linealidad de los resultados se estableció mediante la observación y el comportamiento de la señal instrumental en función de la concentración. Por lo tanto, el analito es cuantificado confiablemente por el criterio de aceptación que establece que el coeficiente de correlación sea mayor o igual a 0.99 [\[35, 20\]](#). Cumpliendo en este caso con este requisito, podemos afirmar que el método es lineal.

En la [Tabla 10](#) se muestran los resultados obtenidos del equipo ICP-OES donde se seleccionó el estándar de gasolina UBA con una concentración de 1.0 ppm como muestra para ser analizado y obtener los siguientes parámetros: desviación estándar (SD), porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD) y error absoluto (E) experimentales, dando como resultado que los valores de la desviación estándar indican que no hay una diferencia significativa ya que oscilan en torno al 2 %. Estos valores se consideran razonables ya que cumplen con el criterio de aceptación según Horwitz [\[35, 20\]](#), la precisión de un método analítico se considera aceptable cuando el coeficiente de variación experimental, también conocido como porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD) es inferior al valor calculado con la siguiente ecuación:

$$\%CV = 2^{(1-0.5 \log c)}$$

donde  $c$  es la concentración del analito expresado en mg/L.

Los porcentajes de desviación estándar experimentales son inferiores a los de %CV de Horwitz, por lo que la precisión es satisfactoria para el método analítico utilizado en este trabajo.

El elemento que presenta mayor porcentaje de desviación estándar relativa experimental (2.40 %) es el Sodio. Este valor es ligeramente elevado respecto al resto de los elementos en estudio, debido a que este metal es de la 1ª familia, el cual es un elemento fácil de ionizar (excitar) y eso contribuye a que se sature los detectores con bajas concentraciones. Por el contrario, el elemento que presenta un coeficiente de variación experimental más bajo es el cromo con 0.27 %.

El estudio de exactitud se realizó con los resultados obtenidos del equipo ICP-OES del estándar de gasolina UBA de 1.0 ppb de concentración, obteniendo un valor de error absoluto (E) menor a 1, [Tabla 10](#). Sin embargo, el elemento que presenta mayor error absoluto (1.1 %) es el sodio, este resultado no es confiable ya que en el parámetro de validación de precisión no fue satisfactorio.

A pesar de esto, el resultado obtenido puede ser utilizado para confirmar que existe la presencia de sodio en la gasolina UBA y se encuentra en concentraciones de partes por millón (ppm).

En la [Tabla 11](#) se muestra el resumen de los coeficientes de correlación de los 8 elementos analizados, donde tienen una correlación positiva y cumplen con los criterios. Podemos ver en la [Tabla 11](#) que la pendiente mayor es para el sodio con un valor de 233 353 y la pendiente menor es para el molibdeno con 3173.7. Valores de pendiente más grandes permiten diferenciar concentraciones más parecidas.

En la [Tabla 12](#) se muestra el límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) de la técnica ICP-OES, donde el elemento Ni presenta el límite de detección más elevado 0.6580 ppm, así mismo, el límite de cuantificación será mayor 1.5680 ppm. Todos los datos de la [Tabla 12](#) cumplen con los criterios de aceptación establecidos,



por lo que es evidente que este método logra una identificación positiva con un nivel de confianza razonable.

En la [Tabla 13](#) se presentan las concentraciones de las muestras, donde la técnica de ICP-OES no fue capaz de cuantificar ciertos elementos como aluminio, níquel, hierro, cromo, molibdeno, vanadio y cobre, ya que éstos están por debajo del límite de detección del equipo, por lo que con esta técnica no se puede determinar con precisión si hay presencia de estos metales en la gasolina UBA.

El único elemento que se pudo determinar en el equipo ICP-OES se encuentra representado en la [Gráfica 9](#), donde se confirma la presencia del elemento sodio con la concentración más alta de 6.362 ppm.

En la [Tabla 22](#) se presenta el resumen en relación a los parámetros de validación que se determinaron para el equipo ICP-OES, dando como resultado que la metodología es apropiada para los analitos en estudio.

**Tabla 22. Resumen de parámetros evaluados para el equipo ICP-OES**

<b>Parámetro Evaluado</b>	<b>Cumplió verificación</b>	<b>No cumplió verificación</b>
<b>Exactitud</b>	✓	
<b>Precisión</b>	✓	
<b>Linealidad</b>	✓	
<b>Sensibilidad analítica</b>	✓	
<b>Límite de detección</b>	✓	
<b>Límite de cuantificación</b>	✓	

## **6.2 INTERFERENCIAS**

En las Figuras [23-26](#) se presentan los espectros de algunos de los elementos analizados, y se confirma que no hay presencia de interferencia espectral, que es la interferencia más común en espectroscopía de emisión atómica y que es debida al traslape de alguna otra línea de emisión, ya sea del propio elemento o de algún otro que se encuentre presente en la muestra. Este efecto es mayor cuando alguno de los elementos se encuentra en una alta concentración respecto a los demás, se

puede generar por el tipo de matriz de las muestras (contenido de carbón) causando que se deposite material en el inyector, debido a que el elemento carbón no se “quema”, sino que se hace una **pirólisis** (descomposición

química de materia orgánica causada por alta temperatura en ausencia de oxígeno), por lo que podría ser capaz de emitir como cualquier otro elemento; tomando en cuenta todos estos puntos, se tiene como resultado que ninguno de los espectros de los elementos analizados presenta este efecto.

### 6.3 VALIDACIÓN DE MÉTODO USANDO LA TÉCNICA ICP-MS

En las [Gráficas 10 a 19](#) se observa el intervalo lineal para cada elemento obtenido en el equipo ICP-MS. Este intervalo lineal determina la concentración óptima del analito, donde la linealidad de los resultados se estableció mediante la observación y el comportamiento de la señal instrumental en función de la concentración. Por lo tanto, el analito es cuantificado confiablemente cumpliendo con el criterio de aceptación que establece que el coeficiente de correlación sea mayor o igual a 0.99 [\[35, 20\]](#). Debido a que el ICP-MS tiene la capacidad de medir múltiples isótopos, que facilita la solución de la linealidad, se utilizó el segundo isótopo más abundante para ambos elementos mostrado en las [Gráficas 18 y 19](#), donde cumplen con el objetivo que es un comportamiento lineal y podemos afirmar que el método es lineal.

En la [Tabla 15](#) se muestran los resultados obtenidos del equipo ICP-MS donde se seleccionó el estándar de gasolina UBA con una concentración de 1.0 ppb como muestra para ser analizado y obtener los siguientes parámetros: desviación estándar (SD), porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD) y error absoluto (E) experimentales, dando como resultado que los valores de la desviación estándar indican que no hay una diferencia significativa, ya que oscilan en torno al 6 %, considerando la concentración del analito en mg/L. Se consideran razonables con el criterio de aceptación según Horwitz [\[35, 20\]](#), se considera aceptable cuando el coeficiente de variación experimental, también conocido como porcentaje de

desviación estándar relativa (%RSD) es inferior al valor calculado con la siguiente ecuación:

$$\%CV = 2^{(1-0.5 \log c)}$$

donde **c** es la concentración del analito expresado en mg/L

Por lo tanto, los porcentajes de desviación estándar experimentales son inferiores a los de %CV de Horwitz, por lo que la precisión es satisfactoria, para el método analítico utilizado en este trabajo.

Los elementos que presenta mayor porcentaje de desviación estándar relativa experimental son el aluminio, arsénico, sodio y hierro con 0.03 % RSD, la desviación estándar relativa experimental (%RSD) es inferior en un 98.5 % al coeficiente de variación de Horwitz. Los elementos que presentan un coeficiente de variación experimental bajo es molibdeno, vanadio, cobre y cobalto con 0.01 % de RSD.

El estudio de exactitud se realizó con los resultados obtenidos del equipo ICP-MS para el estándar de gasolina UBA de 1.0 ppb de concentración, obteniendo un valor del error absoluto (E) menor a 1, [Tabla 15](#). El elemento que presenta mayor error absoluto (0.30 %) es el arsénico. Este valor se encuentra dentro del criterio de aceptación que es inferior al 1 % en error absoluto.

En la [Tabla 16](#) se presenta el resumen de los coeficientes de correlación (r) que confirma la linealidad de ello. Además, en la [Tabla 16](#) podemos ver la sensibilidad analítica expresada como la pendiente de la curva, donde el de mayor sensibilidad analítica es el sodio con 33 889.0 y el de menor sensibilidad es hierro con 564.89. Valores de pendiente más grandes permiten diferenciar concentraciones más parecidas.

En la [Tabla 17](#) se muestra el límite de detección y límite de cuantificación de la técnica ICP-MS, donde los elementos cromo con masa 53 y hierro con masa 54, son los que presentan más elevado límite de detección 0.6150 ppb y 0.5563 ppb, respectivamente. Así mismo, el límite de cuantificación será mayor 2.0220 ppb y

1.5587 ppb, respectivamente. Es importante mencionar que para estos dos elementos se seleccionó un isótopo con menor abundancia natural [Anexo I](#), esto por presentar mejor resultado en cuanto a curva de calibración con un intervalo lineal y un coeficiente de correlación  $\geq 0.995$ . A partir de los resultados mostrados en la [Tabla 17](#) se puede afirmar que la metodología utilizada a lo largo del procedimiento analítico fue adecuada, permitiendo una identificación positiva con un nivel de confianza razonable.

En la [Tabla 18](#) se reporta los resultados de las concentraciones de partes por billón (ppb) de los elementos analizados de las muestras, que confirma que aún existe presencia de elementos a niveles de ultra traza y que la técnica ICP-MS permite cuantificarlos, excepto para el caso de hierro, cobre y vanadio (en algunas muestras) ya que no fue detectable, esto puede significar que no hay presencia de estos elementos en la muestra o que no es posible reportar una concentración debido a que está por debajo del límite de detección del equipo ICP-MS.

En las [Gráficas 20-29](#) se presentan las concentraciones de manera más visual para confirmar que aún hay presencia de los elementos de interés a niveles de ultra traza.

En la [Tabla 23](#), se presenta el resumen en relación a los parámetros de validación que se determinaron para el equipo ICP-MS, dando como resultado que la metodología es apropiada para los analitos en estudio, ya que todos los elementos de interés cumplieron con todos los puntos de la verificación, indicando que el ICP-MS funciona adecuadamente para cuantificar elementos; además de que cumple con uno de los objetivos de este trabajo, que es determinar la presencia de metales en gasolinas del proceso UBA a niveles de trazas o ultra traza.

**Tabla 23. Resumen de parámetros evaluados para el equipo ICP-MS**

<b>Parámetro Evaluado</b>	<b>Cumplió verificación</b>	<b>No cumplió verificación</b>
<b>Precisión</b>	✓	
<b>Exactitud</b>	✓	
<b>Linealidad</b>	✓	
<b>Sensibilidad analítica</b>	✓	
<b>Límite de detección</b>	✓	
<b>Límite de cuantificación</b>	✓	

## **6.4 INTERFERENCIAS**

Basándonos en la literatura se encontró una tabla con las interferencias poliatómicas más frecuentes que presenta el equipo ICP-MS; que es una interferencia muy común por formar combinaciones de especies derivadas de la muestra o del plasma. Este efecto es mayor para muestras complejas, en este caso orgánicas, por su alta concentración de componentes como: carbono, hidrógeno, entre otros. Sin embargo, con la introducción de la celda de reacción/colisión como sistema para el control de interferencias se ha disminuido este problema, ya que el gas (gas activo como hidrógeno o un gas inerte como helio <sup>[23]</sup>) utilizado en la celda rompe los iones poliatómicos. Por lo que observando la [Tabla 22](#) se confirma que no hay presencia de este tipo de interferencias, ya que no hay posibles combinaciones con los elementos mayoritarios, siendo este método adecuado para muestras orgánicas.

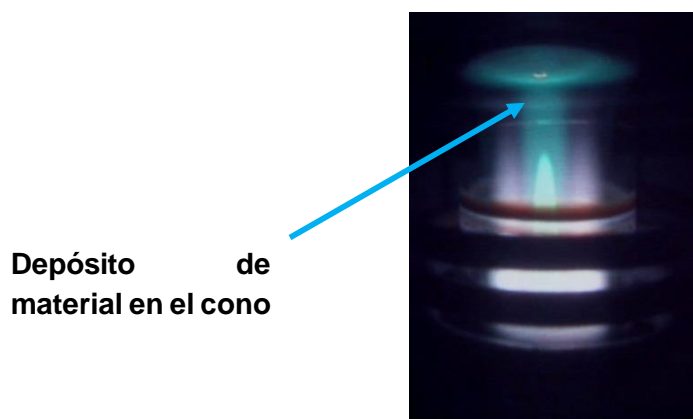
**Tabla 24. Interferencias poliatómicas más comunes en ICP-MS**

Isótopo	Abundancia	Interferencias
<sup>27</sup> Al	100.0	<sup>15</sup> C <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>13</sup> C <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>2</sup> , <sup>1</sup> H <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N <sup>+</sup>
<sup>75</sup> As	100.0	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>59</sup> Co <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>38</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>39</sup> K
<sup>59</sup> Co	100.0	<sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>25</sup> Na <sup>12</sup> C <sup>40</sup> Ar, <sup>12</sup> C <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>50</sup> Cr	4.35	<sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>42</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>24</sup> Mg <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>23</sup> Na <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>19</sup> F <sup>+</sup>
<sup>52</sup> Cr	83.76	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
<sup>53</sup> Cr	9.51	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup>
<sup>54</sup> Cr	2.38	<sup>34</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O
<sup>63</sup> Cu	69.1	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>19</sup> F <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>65</sup> Cu	30.9	<sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na <sup>+</sup> , <sup>47</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>23</sup> Na <sup>40</sup> Ca <sup>+</sup> , <sup>46</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>12</sup> C <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>16</sup> O <sup>12</sup> C <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>
<sup>54</sup> Fe	5.82	<sup>49</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>25</sup> Mg <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>56</sup> Fe	91.66	<sup>32</sup> S <sup>33</sup> S <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> ,
<sup>57</sup> Fe	2.19	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N, <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ,
<sup>58</sup> Fe	0.33	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>94</sup> Mo	9.3	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>19</sup> F <sup>+</sup>
<sup>95</sup> Mo	15.9	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>96</sup> Mo	16.7	<sup>39</sup> K <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>97</sup> Mo	9.6	<sup>40</sup> Ar <sup>39</sup> K <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>79</sup> Br <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>98</sup> Mo	24.1	<sup>39</sup> K <sup>41</sup> K <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>79</sup> Br <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
<sup>58</sup> Ni	67.77	<sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>41</sup> K <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>81</sup> Br <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>60</sup> Ni	26.16	<sup>81</sup> Br <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>41</sup> K <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
<sup>61</sup> Ni	1.25	<sup>23</sup> Na <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>42</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>29</sup> Si <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>62</sup> Ni	3.66	<sup>40</sup> Ca <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>64</sup> Ni	1.16	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>23</sup> Na <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>43</sup> Ca <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>50</sup> V	0.24	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>45</sup> Sc <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>51</sup> V	99.76	<sup>44</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>23</sup> Na <sup>39</sup> K <sup>+</sup> , <sup>46</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ,
		<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>
		<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
		<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>13</sup> C <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> ,
		<sup>37</sup> Cl <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup>

Fuente. (Perkin Elmer) Consultado 07-05-2018<sup>[31]</sup>, (Raquel Sánchez, 2013)<sup>[34]</sup>

En la [Figura 27](#) se muestra algunas de las dificultades que se pueden presentar en un ICP-MS con muestras orgánicas, el cual es un depósito de material en el cono inyector debido a que el elemento carbón no se “quema”, sino que se hace la pirólisis y que éste puede causar que se tape el cono. Para no tener este efecto, se tomaron todas las medidas necesarias.

**Figura 27. Depósito de material en el cono e inyector**



## **6.5 COMPARACIÓN ICP-OES E ICP-MS**

Haciendo la comparación de las técnicas ICP-OES e ICP-MS con respecto a la concentración del estándar para la curva de calibración, se tiene que ambos equipos tienen alta señal instrumental en función de la concentración. Esto se puede observar en las [Tablas 23 a 30](#) para ICP-OES y en las [Tablas 31 a 40](#) para ICP-MS.

En la [Tabla 17](#) se muestra la comparación de los límites de detección y límites de cuantificación en partes por billón (ppb) utilizando ambos equipos. Para los elementos Al, Ni, Mo, V, Na, Cu, Fe y Cr se tiene que el LD y LC es mucho más sensible para la técnica ICP-MS que para ICP-OES, implicando que para estos elementos es mejor la técnica ICP-MS por tener límites muy bajos.

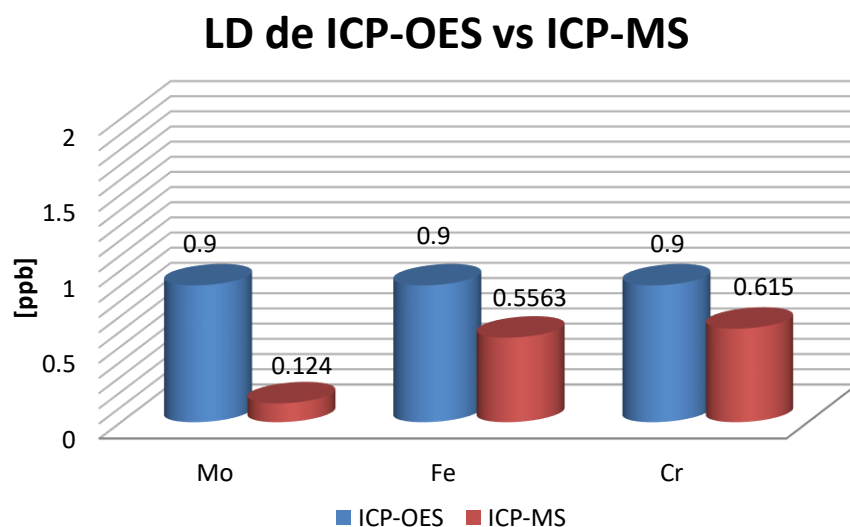
Para los elementos As y Co, con la técnica ICP-OES, no se tiene reportado los límites de detección y límites de cuantificación, ya que el estándar madre (multielement Metallo-Organic Estándar) no contiene a éstos. Sin embargo, para la técnica ICP-MS se confirmó la presencia de As y Co en concentraciones de partes por billón (ppb).

Con la técnica ICP-OES, los elementos que tienen el mayor límite de detección son Al, Ni, V y Na, comparando los resultados de la técnica ICP-OES con la técnica ICP-MS, hay una gran diferencia en el LD y LC. Con el ICP-MS se logró detectar concentraciones de estos elementos metálicos.

Los elementos Mo, Fe y Cr en ICP-OES tienen un límite de detección mucho mejor que el resto de los elementos (Al, Ni, V, Ar, Co, Na y Cu).

En la [Gráfica 30](#) se muestra el resumen de la comparación de los límites de detección que se obtuvieron en ambas técnicas y que se pueden visualizar en gráfica (Mo, Fe y Cr). Los límites de detección de ICP-OES en ppb de los elementos Al, Ni, V, Cu y Na tienen una enorme discrepancia con respecto a los LD de ICP-MS, por lo cual no se puede realizar una comparación gráficamente; el ICP-MS también tiene límites más bajos que el ICP-OES para estos elementos.

**Gráfica 30. Comparación de límites de detección con ICP-OES vs ICP-MS**



Es importante mencionar que una de las diferencias más importantes de ambas técnicas, es que el ICP-OES proporciona para una cuantificación una longitud de onda de cada elemento y grandes números de longitud de onda para cada elemento; mientras que para el ICP-MS es por medio de su masa/carga, aportando



también información de los diferentes isótopos de cada elemento, haciendo esto una ventaja adicional, debido a que puede distinguir más ampliamente qué elemento de mayor abundancia se tiene presente por medio de su masa atómica.

No se realizó comparación de concentraciones de cada elemento, debido a que para cada técnica se utilizó diferentes muestras, sin embargo, se aclara que son muestras similares del proceso de UBA, sólo que la evaluación se realizó en diferentes laboratorios. En la [Grafica 9](#) se muestra el único elemento que se puede determinar con el equipo ICP-OES, teniendo buenos resultados para este elemento, sin embargo, el Al, Ni, Fe, Cr, Mo, V y Cu, no se determinaron por la técnica ICP-OES por estar por debajo del límite de detección.

Las [Gráficas 20-29](#) se presentan las concentraciones de manera más visual para confirmar que aún hay presencia de los elementos de interés a niveles de ultra traza. Para Cu, Fe y Cr (de algunas muestras), el ICP-MS no fue capaz de cuantificar dichos elementos, ya que éstos están por debajo del límite de detección del equipo o puede significar que el elemento no esté presente en la muestra.

Ambas técnicas son buenas para analizar elementos, por lo tanto, dependerá de qué elementos son de interés para poder elegir la mejor técnica, sin embargo, para muestras orgánicas como gasolinas limpias (UBA), es mucho mejor la técnica ICP-MS, ya que puede determinar la mayoría de los elementos, siempre y cuando se tenga precaución de las interferencias poliatómicas y de la producción de depósitos de carbón en el cono.

Como recomendación, en el caso del ICP-MS, se requiere seguir “buscando” mejores condiciones en el equipo para no tener presencia de interferencias ocasionadas por hidrógeno, carbono y oxígeno, además de tener mucho cuidado de no producir depósitos de carbón en el cono por la pirólisis.

## 7 CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos, la forma de tratar las muestras por una disolución simple, es un método confiable para análisis en ICP-OES e ICP-MS, además es rápida, requiere menor tiempo de preparación (con respecto a los reportados en el trabajo de análisis de elementos en petróleo usando técnicas espectrométricas de absorción y emisión atómica <sup>[47]</sup> y ASTM D 5184-01<sup>[11]</sup>) y permite el análisis complejo como muestras orgánicas, en este caso gasolinas del proceso UBA.

Se confirma la presencia de elementos metálicos a niveles ultra traza en gasolinas UBA.

Los resultados evidencian que la técnica ICP-MS es más sensible para la mayoría de los elementos analizados en esta tesis y tiene límites más bajos para elementos como Al, Ni, Cr, Mo, V, As Co, Cu y Fe, que no se pueden determinar por la técnica ICP-OES.

Mediante el uso de los parámetros de validación como: exactitud, precisión, linealidad, sensibilidad, límite de detección y límite de cuantificación, se puede concluir que el método analítico con el equipo ICP-MS es confiable, ya que obtiene resultados satisfactorios en cada uno de los parámetros evaluados.

Los límites de detección y límites de cuantificación demuestran que con la técnica ICP-MS es posible cuantificar en ppm y ppb con confiabilidad.

Los resultados de esta validación permiten cuantificar en ambas técnicas ICP-MS e ICP-OES para muestras de gasolinas del proceso UBA. Dependiendo de elemento de interés, se puede elegir alguna de estas dos técnicas de análisis.

Este trabajo propone una técnica distinta que actualmente no se emplea en la industria de la refinación para el análisis de elementos a niveles ultra traza utilizando ICP-MS, siendo una alternativa para desarrollarla como una norma y que se aplique en un futuro.

## 8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] AAMX. (2016). Puntos importantes a considerar del Proyecto de NOM-016-CRE-2016. Recuperado el 22 de junio de 2017, de CAAAREM:  
[http://www.aaajuarez.org.mx/files/comunicados/CAAAREM/Circular/2016/20160511\\_Anexo134.pdf](http://www.aaajuarez.org.mx/files/comunicados/CAAAREM/Circular/2016/20160511_Anexo134.pdf)
- [2] ASTM: Designation D 1977-03. (s.f.). Obtenido de "Nickel and Vanadium in FCC equilibrium Catalysts by Hydrofluoric/ sulfuric Acid Descomposition and Atomic Spectroscopic Analysis": <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D1977-03.htm>
- [3] ASTM: Designation D 2789 - 95(2016). (s.f.). Obtenido de "Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Low Olefinic Gasoline by Mass Spectrometry":  
<https://www.astm.org/Standards/D2789.htm>
- [4] ASTM: Designation D 3231-13 . (s.f.). Obtenido de "Standard Test Method for Phosphorus in Gasoline": <https://www.astm.org/Standards/D3231.htm>
- [5] ASTM: Designation D 3237-12 . (s.f.). Obtenido de "Standard Test Method for Lead in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy":  
<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D3237-12.htm>
- [6] ASTM: Designation D 3610 - 00 (2015) . (s.f.). Obtenido de "Standard Test Method for Total Cobalt in Alumina-Base Cobalt-Molybdenum Catalyst by Potentiometric Titration Method": <https://www.astm.org/Standards/D3610.htm>
- [7] ASTM: Designation D 3831-12 (2017) . (s.f.). Obtenido de "Standard Test Method for Manganese in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy":  
<https://www.astm.org/Standards/D3831.htm>
- [8] ASTM: Designation D 4814 - 13. (s.f.). Obtenido de "Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel": <https://www.astm.org/Standards/D4814.htm>
- [9] ASTM: Designation D 5059 - 14. (s.f.). Obtenido de "Standard Test Methods for Lead in Gasoline by X-Ray Spectroscopy": <https://www.astm.org/Standards/D5059.htm>
- [10] ASTM: Designation D 5184 - 01. (s.f.). Obtenido de "Standard Test Methods for Determination of Aluminum and Silicon in Fuel Oils by Ashing, Fusion, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Atomic Absorption Spectrometry":  
<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D5184-01.htm>
- [11] ASTM: Designation D 5185-18. (s.f. ). Obtenido de "Standard Test Methods for multielement determination of used and unused lubricating oils and base oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)

- [12] ASTM: Designation D86 – 17. (s.f.). Obtenido de "Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure":  
<https://www.astm.org/Standards/D86.htm>
- [13] Barbosa, A. L., Vega, A. F., & De Rio, E. (Septiembre de 2014). Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: Base para el Mejoramiento de Combustibles. Una revisión. Recuperado el 11 de Agosto de 2017, de Avances en Ciencias e Ingeniería - ISSN: 0718-8706:  
[http://www.exeedu.com/publishing.cl/av\\_cienc\\_ing/2014/Vol1/Nro3/3-ACI1190-13-full.pdf](http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2014/Vol1/Nro3/3-ACI1190-13-full.pdf)
- [14] BDI. (2006). Términos usados en la Industria Petrolera. Recuperado el 28 de junio de 2017, de Base de Datos Institucional:  
[http://utilnet.bdi.pemex.com/glosariodeterminos/diccio\\_marzo2006.pdf](http://utilnet.bdi.pemex.com/glosariodeterminos/diccio_marzo2006.pdf)
- [15] Beninin Ribolli, R. s. (mayo de 2011). Refinación del petróleo. Parte 2. Programa de Fortalecimiento de Escuelas Técnicas . Una escuela hacia el futuro , 13.
- [16] Boss, C. B., & Fredeen, K. (1997). Concepts Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optimal Emission Spectrometry ,Modificado. Perkin Elmer .
- [17] Christiane Duyck, N. M. (2007). The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. Elsevier, 939-951.
- [18] Dean, J. R. (2005). Practical Inductively Couped Plasma Spectroscopy. New York: John Wiley & Sons.
- [19] EPA. (2001). Method 200.7 Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, 5 ed. Washington D.C.
- [20] Eurachem. (2014). The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Eurolab España.
- [21] INECC. (2014). "Factores de emisión para los diferentes tipos de combustibles fósiles que se consumen en México". Recuperado el 10 de 06 de 2017, de INECC:  
[https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/110131/CGCCDBC\\_2014\\_FE\\_tipos\\_combustibles\\_fosiles.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/110131/CGCCDBC_2014_FE_tipos_combustibles_fosiles.pdf)
- [22] Lecture 6: Catalytic Reforming. (s.f.). Recuperado el 19 de Julio de 2017, de Course: Chemical Technology (Organic):  
<http://nptel.ac.in/courses/103107082/module6/lecture6/lecture6.pdf>
- [23] Lledo, G. G. (febrero de 2003). Aplicación de las microondas a la desolvatación de disoluciones orgánicas en ICP-AES. Tesis de Licenciatura. Universidad de Alicante: Facultad de Ciencias, Dpto. de Química Analítica.

- [24] NOM- EM-005-CRE-2015. (s.f.). Obtenido de "Especificaciones de la calidad de los petrolíferos":  
[http://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5413788&fecha=30/10/2015](http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5413788&fecha=30/10/2015)
- [25] NOM-085-SEMARNAT-SENER-SCFI-2011. (s.f.). Obtenido de "Contaminación atmosférica- Niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición":  
[http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5232012&fecha=02/02/2012](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5232012&fecha=02/02/2012)
- [26] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. (s.f.). Obtenido de "Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental":  
<http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1278/1/nom-086-semarnat-sener-scfi-2005.pdf>
- [27] PEMEX. (s.f.). Indicadores petroleros Noviembre de 2017. Recuperado el 26 de Junio de 2017, de PEMEX: <http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/IndicadoresPetroleros.aspx>
- [28] PEMEX. (s.f.). Octanaje. Recuperado el 20 de Junio de 2017, de PEMEX:  
[www.ref.pemex.com/octanaje/que.htm](http://www.ref.pemex.com/octanaje/que.htm)
- [29] PEMEX. (04 de Septiembre de 2013). PEMEX Exploración y Producción. Recuperado el 13 de Junio de 2017, de Organismos subsidiarios y filiales:  
<http://www.pemex.com/organismos/Paginas/default.aspx>
- [30] PEMEX, comunicado. (s.f.). Nota informativa de mejoramiento de la calidad de los combustibles. Recuperado el 24 de 04 de 2018, de  
<http://www.mexicohazalgo.org/docs/comunicadopemex.pdf>
- [31] Perkin Elmer. (s.f.). A Table of Polyatomic interferences in ICP-MS. Recuperado el 07 de 05 de 2018, de [https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74379ATL\\_TableOfPolyatomicInterferences.pdf](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74379ATL_TableOfPolyatomicInterferences.pdf)
- [32] Perkin Elmer. (s.f.). Maxime Lab Efficiency with Unparalleled Speed & Stability. Recuperado el 04 de Octubre de 2017, de Perkin Elmer For the Better:  
[https://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/BRO\\_NexION350ICPMSBrochure.pdf](https://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/BRO_NexION350ICPMSBrochure.pdf)
- [33] Perkin Elmer. (s.f.). The 30-Minutes Guide to ICP-MS. Recuperado el 04 de Octubre de 2017, de ICP-Mass Spectrometry, Technical Note:  
[https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74849tch\\_icpmsthirtyminuteguide.pdf](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74849tch_icpmsthirtyminuteguide.pdf)
- [34] Raquel Sánchez, J. L.-P.-M. (2013). Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical Review. Elsevier , 104-126.

- [35] Sandoval, S., & Rojas, F. (2014). Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: " Aspectos generales sobre la validación de métodos". Santiago, Chile: Instituto de Salud Pública de Chile.
- [36] Satterfiel, C. N. (1980). Heterogeneous Catalysis in practice. Estados Unidos de América,: McGraw-Hill, Chemical Engineering Series.
- [37] Skoog, D. A., & Holler, F. J. (2001). Principios de Análisis instrumental. España, Madrid: McGraw-Hill.
- [38] Speight, J. G. (2002). Handbook of Petroleum Processing,. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- [39] Thomas, R. (2004). Practical Guide to ICP-MS. New York: Marcel Dekker, Inc.
- [40] Tyler, G., & Jobin, Y. (s.f.). ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared. Recuperado el 30 de Septiembre de 2017, de ICP OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY, TECHNICAL NOTE 05: [http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool\\_CN/TN/ICP/ICP-OES\\_\\_ICP-MS\\_and\\_AAS\\_Techniques\\_Compared.pdf](http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ICP/ICP-OES__ICP-MS_and_AAS_Techniques_Compared.pdf)
- [41] UAM. (s.f.). El Modelo Atómico de Bohr. Recuperado el 07 de Septiembre de 2017, de [http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/annik/FISICOQUIMICA\\_GENERAL/bohr-hartree-2010.pdf](http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/annik/FISICOQUIMICA_GENERAL/bohr-hartree-2010.pdf)
- [42] UANL. (s.f.). Plantas Desulfuradoras de Gasolina Catalítica ULSG 1 Y ULSG 2, Servicios Auxiliares y su integración, dentro de las instalaciones de la Refinería Francisco I. Madero. Recuperado el 30 de Julio de 2017, de UANL, Facultad de Ciencias Biológicas Subdirección de Servicios Profeseonales: <http://sinat.semarnat.gob.mx/dgiraDocs/documentos/tamp/estudios/2009/28TM2009X002.pdf>
- [43] UNAM. (s.f.). Estudio de Impacto Ambiental de la Planta Desulfuradora de Gasolinas Catalíticas (ULSG 1), sus servicios auxiliares e integración de la refinería "Ing. Antonio M. Amor", Salamanca, Gto. Recuperado el 07 de Agosto de 2017, de Semarnat: <http://sinat.semarnat.gob.mx/dgiraDocs/documentos/gto/estudios/2008/11GU2008X0013.pdf>
- [44] Urpí, J. L. (2008). Tecnología y margen de Refino del Petróleo. Madrid: Díaz de Santos, S.A.
- [45] Villarreal, A., Alejandre, A. G., & Ramírez, J. (Marzo de 2016). Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estudio por FTIR de la interacción ácido cítrico-soporte. Recuperado el 11 de Agosto de 2017, de Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales: file:///C:/Users/PC/Downloads/27-327-3-PB.pdf
- [46] Wauquier, J.-P. (2004). Petroleum Refinig . París, Francia: Díaz de Santos .

[47] Ramírez, H.G(2012) Tesis de licenciatura. Análisis de elementos en petróleo usando Técnicas espectrométricas de absorción y emisión atómica

9 ANEXO I [36]

Relative Abundance of the Natural Isotopes

Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%								
1	H	99.985		61			Ni	1.140	121			Sb	57.36	181	Th	99.988							
2	H	0.015		62			Ni	3.634	122	Sn	4.63	Th	2.603	Sb		W	26.3						
3			He	0.000137	63	Cu	69.17	Zn	48.6	Ni	0.926	123	Th	0.908	Sb	42.64	W	14.3					
4			He	99.999863	64							124	Sn	5.79	Th	4.816	Xe	0.10					
5					65	Cu	30.83	Zn	27.9			125	Th	7.139	Xe	0.09							
6			Li	7.5	66			Zn	4.1			126	Th	18.95	Xe	0.09	Os	1.58					
7			Li	92.5	67			Zn	18.8			127	I	100	Th	31.69	Xe	1.91					
8					68							128		Th	31.69	Xe	1.91	Os	1.6				
9	Be	100			69			Ga	60.108			129		Th	31.69	Xe	1.91	Os	13.3				
10					70	Ge	21.23	Zn	0.6			130	Ba	0.106	Th	33.80	Xe	4.1	Os	16.1			
11			B	19.9	71							131			Xe	21.2			Os	26.4			
12			B	80.1	72	Ge	27.66			Ga	39.892	132	Ba	0.101	Cs	100	Xe	26.9	Os	41.0			
13					73	Ge	7.73					133							Ir	37.3			
14			C	98.90	74	Ge	35.94	Se	0.89			134	Ba	2.417	Cs	100	Xe	10.4	Ir	62.7			
15	N	99.643			75					As	100	135	Ba	6.592							Pt		
16	N	0.366			76	Ge	7.44	Se	9.36			136	Ba	7.854	Ce	0.19	Xe	8.9			Pt		
17			O	99.762	77			Se	7.63			137	Ba	11.23							Pt		
18			O	0.038	78	Kr	0.35	Se	23.78			138	Ba	71.70	Ce	0.25	La	0.0902			Pt		
19			O	0.200	79							139			La	99.9098					Hg		
20	Ne	90.48			80	Kr	2.25	Se	49.61	Br	50.69	140			Ce	88.48	Pr	100			Hg		
21	Ne	0.27			81					Br	49.31	141	Nd	27.13	Ce	11.08					Hg		
22	Ne	9.25			82	Kr	11.6	Se	8.73			142	Nd	12.18							Hg		
23			Na	100	83	Kr	11.5					143	Nd	23.80	Sm	3.1					Hg		
24					84	Kr	57.0	Sr	0.56			144	Nd	8.30								Pb	
25					85	Kr	17.3	Sr	9.86	Rb	72.165	145	Nd	17.19								Pb	
26					86							146	Nd	15.0	Sm	15.0						Pb	
27					87							147	Nd	5.76	Sm	11.3						Pb	
28	Al	100			88							148	Nd	5.64	Sm	7.4						Pb	
29			Si	92.23	89							149	Nd	5.64	Sm	7.4							Pb
30			Si	4.67	90	Zr	51.45			Y	100	150										Pb	
31			Si	3.10	91	Zr	11.22					151											
32					92	Zr	17.15	Mo	14.84			152	Gd	0.20	Sm	26.7							
33	S	95.02			93					Nb	100	153											
34	S	0.75			94	Zr	17.38	Mo	9.25			154	Gd	2.18	Sm	22.7							
35	S	4.21			95							155	Gd	14.80									
36			Cl	75.77	96	Zr	2.80	Mo	16.68	Ru	5.52	156	Gd	20.47	Dy	0.06							
37			Cl	24.23	97							157	Gd	15.65									
38					98							158	Gd	24.84	Dy	0.10							
39	K	93.2581			99							159	Gd	21.86	Dy	2.34							
40	K	0.0117			100							160											
41			Ca	96.941	101							161											
42			Ca	0.647	102	Pd	1.02	Rh	100			162	Er	0.14	Dy	18.9							
43			Ca	0.135	103							163			Dy	25.5							
44			Ca	2.086	104	Pd	11.14					164	Er	1.61	Dy	24.9							
45					105	Pd	22.33					165											
46	Th	8.0	Ca	0.004	106	Pd	27.33	Cd	1.25			166	Er	33.6									
47	Th	7.3			107							167	Er	22.95									
48	Th	73.8	Ca	0.187	108	Pd	26.46	Cd	0.89			168	Er	26.8	Yb	0.13							
49	Th	5.5			109							169											
50	Th	5.4	V	0.250	110	Pd	11.72	Cd	12.49			170	Er	14.9	Yb	3.05							
51					111							171											
52			V	99.750	112	Sn	0.97	Cd	12.80			172											
53					113	Sn	0.65	Cd	24.13			173											
54	Fe	5.8			114	Sn	0.65	Cd	28.73	In	4.3	174											
55					115	Sn	0.34					175	Lu	97.41									
56	Fe	91.72	Mn	100	116	Sn	14.53	Cd	7.49			176	Lu	2.59	Yb	12.7							
57	Fe	2.2			117	Sn	7.68					177											
58	Fe	0.28			118	Sn	24.23					178											
59			Co	100	119	Sn	8.59					179											
60					120	Sn	32.59	Th	0.096			180	Th	0.012	W	0.13							

\*Isotopic Compositions of the Elements 1989' Pure Appl. Chem., Vol. 63, No. 7, pp. 991-1002, 1991. © 1991 IUPAC

Figura 28. Abundancia Relativa de los isótopos naturales de los elementos (De IUPAC Isotopic Composition of the Elements, Pure and Applied Chemistry 683-799, 2003) [36]



## 10 ANEXO II

### TABLAS DE INTENSIDADES Y CONCENTRACIONES PARA CADA ELEMENTO CON ICP-OES

**Tabla 25. Intensidades y concentraciones para aluminio con ICP-OES**

<b>Datos para la curva de calibración de aluminio con ICP-OES</b>						
	Blanco	1	2	Estándar		5
				3	4	
Intensidad (Cps)	20387.6	4976.8	16988.9	51631.9	85589.8	400154.7
Concentración (ppm)	0.00	0.0591	0.2138	0.5784	1.0036	4.9715

**Tabla 26. Intensidades y concentraciones para níquel con ICP-OES**

<b>Datos para la curva de calibración de níquel con ICP-OES</b>						
	Blanco	1	2	Estándar		5
				3	4	
Intensidad (Cps)	2671.4	561.4	1795.7	5468.4	9183.5	43357.0
Concentración (ppm)	0.00	0.0591	0.2138	0.5784	1.0036	4.9715

**Tabla 27. Intensidades y concentraciones para hierro con ICP-OES**

<b>Datos para la curva de calibración de hierro con ICP-OES</b>						
	Blanco	1	2	Estándar		5
				3	4	
Intensidad (Cps)	221.4	1851.6	6588.0	20967.7	35799.3	163536.0
Concentración (ppm)	0.00	0.0591	0.2138	0.5784	1.0036	4.9715

**Tabla 28. Intensidades y concentraciones para cromo con ICP-OES**

<b>Datos para la curva de calibración de cromo con ICP-OES</b>						
	Blanco	1	2	Estándar		5
				3	4	
Intensidad (Cps)	211.4	1851.6	6588.0	20967.7	35799.3	163536.0
Concentración (ppm)	0.00	0.0591	0.2138	0.5784	1.0036	4.9715

**Tabla 29. Intensidades y concentraciones para molibdeno con ICP-OES**

<b>Datos para la curva de calibración de molibdeno con ICP-OES</b>						
	Blanco	1	2	Estándar		5
				3	4	
Intensidad (Cps)	329.0	177.4	604.0	1948.0	3302.5	15777.5
Concentración (ppm)	0.00	0.0591	0.2138	0.5784	1.0036	4.9715

**Tabla 30. Intensidades y concentraciones para vanadio con ICP-OES**

<b>Datos para la curva de calibración de vanadio con ICP-OES</b>						
	Blanco	1	2	Estándar		5
				3	4	
Intensidad (Cps)	274.0	1633.6	6089.8	19417.0	31878.3	150060.3
Concentración (ppm)	0.00	0.0591	0.2138	0.5784	1.0036	4.9715

**Tabla 31. Intensidades y concentraciones para sodio con ICP-OES**

<b>Datos para la curva de calibración de sodio con ICP-OES</b>						
	Blanco	1	2	Estándar		5
				3	4	
Intensidad (Cps)	0	32300.5	104491.3	241594.1	308468.6	1196636.0
Concentración (ppm)	0.00	0.0591	0.2138	0.5784	1.0036	4.9715

**Tabla 32. Intensidades y concentraciones para cobre con ICP-OES**

<b>Datos para la curva de calibración de cobre con ICP-OES</b>						
	Blanco	1	2	Estándar		5
				3	4	
Intensidad (Cps)	507.56	1410.60	6256.67	20478.91	35731.63	183511.3
Concentración (ppm)	0.00	0.0591	0.2138	0.5784	1.0036	4.9715

## 11 ANEXO III

### TABLAS DE INTENSIDADES Y CONCENTRACIONES PARA CADA ELEMENTO CON ICP-MS

**Tabla 33. Intensidades y concentraciones para aluminio con ICP-MS**

<b>Datos para la curva de calibración de aluminio con ICP-MS</b>						
		<b>Estándar</b>				
	<b>Blanco</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Intensidad (Cps)</b>	4391.010	16073.319	99371.967	196834.483	382337.832	916408.178
<b>Concentración (ppb)</b>	0.0	1.240	5.251	10.290	20.593	50.501

**Tabla 34. Intensidades y concentraciones para níquel con ICP-MS**

<b>Datos para la curva de calibración de níquel con ICP-MS</b>						
		<b>Estándar</b>				
	<b>Blanco</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Intensidad (Cps)</b>	224.002	1434.761	11601.892	20885.583	40572.169	100471.344
<b>Concentración (ppb)</b>	0.0	1.240	5.297	10.099	20.499	50.759

**Tabla 35. Intensidades y concentraciones para molibdeno con ICP-MS**

<b>Datos para la curva de calibración de molibdeno con ICP-MS</b>						
		<b>Estándar</b>				
	<b>Blanco</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Intensidad (Cps)</b>	26.890	3978.302	22586.552	42541.590	83524.292	203957.084
<b>Concentración (ppb)</b>	0.0	1.240	5.233	10.173	20.589	50.671

**Tabla 36. Intensidades y concentraciones para vanadio con ICP-MS**

<b>Datos para la curva de calibración de vanadio con ICP-MS</b>						
		<b>Estándar</b>				
	<b>Blanco</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Intensidad (Cps)</b>	123.001	9020.928	51090.976	96644.361	190458.170	462600.076
<b>Concentración (ppb)</b>	0	1.240	5.233	10.182	20.612	50.632

**Tabla 37. Intensidades y concentraciones para arsénico con ICP-MS**

<b>Datos para la curva de calibración de arsénico con ICP-MS</b>						
		<b>Estándar</b>				
	<b>Blanco</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Intensidad (Cps)</b>	78.00	808.361	4450.051	8765.736	17500.809	44098.542
<b>Concentración (ppb)</b>	0.0	1.340	5.496	10.798	21.788	53.645

**Tabla 38. Intensidades y concentraciones para cobalto con ICP-MS**

<b>Datos para la curva de calibración de cobalto con ICP-MS</b>						
		<b>Estándar</b>				
	<b>Blanco</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Intensidad (Cps)</b>	219.002	7790.911	41644.588	77173.738	157234.650	399291.424
<b>Concentración (ppb)</b>	0.0	1.335	5.623	10.912	22.352	55.035

**Tabla 39. Intensidades y concentraciones para sodio con ICP-MS**

<b>Datos para la curva de calibración de sodio con ICP-MS</b>						
		<b>Estándar</b>				
	<b>Blanco</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Intensidad (Cps)</b>	5322.333	16601.483	112839.264	273158.224	660484.205	1731581.298
<b>Concentración (ppb)</b>	0.0	1.240	5.269	10.702	21.798	51.801

**Tabla 40. Intensidades y concentraciones para cobre con ICP-MS**

<b>Datos para la curva de calibración de cobre con ICP-MS</b>						
		<b>Estándar</b>				
	<b>Blanco</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Intensidad (Cps)</b>	804.358	4403.259	32529.158	62157.104	122456.456	288841.924
<b>Concentración (ppb)</b>	0.0	1.240	5.283	10.225	20.632	50.369

**Tabla 41. Intensidades y concentraciones para hierro con ICP-MS**

<b>Datos para la curva de calibración de <sup>54</sup>Fe con ICP-MS</b>						
		<b>Estándar</b>				
	<b>Blanco</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Intensidad (Cps)</b>	0.0	926.240	3436.483	6349.264	12529.32	28370.36
<b>Concentración (ppb)</b>	0.0	1.240	5.123	10.082	20.570	49.951

**Tabla 42. Intensidades y concentraciones para cromo con ICP-MS**

<b>Datos para la curva de calibración de <sup>53</sup>Cr con ICP-MS</b>						
		<b>Estándar</b>				
	<b>Blanco</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Intensidad (Cps)</b>	0.0	5597.430	970.079	5436.163	20540.46	50529.965
<b>Concentración (ppb)</b>	0.0	1.240	5.231	10.219	20.611	50.749

## 12 DEFINICIONES

### A

#### **Actividad catalítica**

La velocidad con que se realiza la reacción

#### **Aerosol**

Muestra líquida se convierte en una niebla de pequeñas gotitas finamente dividida

#### **Atomización**

Los componentes de la muestra son transformados en átomos o iones elementales en estado gaseoso

#### **Átomo**

Se representa como un núcleo rodeado de electrones que viajan alrededor de él

### C

#### **Catalizadores**

Son estructuras cristalinas, su principal función es romper cadenas largas de hidrocarburos de alto punto de ebullición para obtener moléculas mucho más cortas y útiles

#### **Curva de destilación**

Es una relación estandarizada entre temperatura y porcentaje evaporado de combustibles

### D

#### **Densidad de las gasolinas**

Es la masa (en vacío) del líquido por unidad de volumen

#### **Dinodo**

La superficie activa del detector

#### **Dispositivo de Schimidt**

Es una red tallada sobre una superficie esférica, que contiene un orificio en el centro para permitir que ciertas longitudes de onda pasen al detector mientras se bloquean otras longitudes de onda

#### **Dispositivo Echelle**

Es un espejo con líneas o ranuras estrechamente separadas que cuando la luz golpea tal rejilla se difracta en un ángulo que depende de la longitud de onda y de la densidad de línea de la rejilla

### E

#### **Efecto Venturi**

Es cuando un fluido en movimiento de un conducto cerrado disminuye su presión cuando aumenta la velocidad al pasar por una zona de sección menor

#### **Emisión**

Cuando los átomos o iones están en su estado excitado y decaen a su estado transitorio de energía térmica

### F

#### **FCC**

Proceso que consiste en descomponer las moléculas de hidrocarburos más grandes y pesadas en moléculas más ligeras y simples por medio de un proceso químico

### G

#### **Gasolina**

Mezcla compleja de hidrocarburos relativamente volátiles, utilizada como

combustible para impulsar los motores de los automóviles de combustión interna

## I

### Isómeros

Estructuras arregladas de diferentes formas con el mismo número de átomos de carbono

### Isótopos

Elementos que tienen formas diferentes con el mismo número atómico pero diferente masa atómica

## L

### Lecho fijo de catalizador

Es un hueco que se rellena con partículas de catalizador sólido que puede ser zeolitas o carbón activado granular

### Límites de cuantificación (LC)

La magnitud que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud

### Límites de detección (LD)

Concentración o cantidad del analito mínima que se puede detectar en un ensayo pero no cuantificarse como un valor exacto

### Linealidad

Es la capacidad de un método de análisis, dentro de un determinado intervalo

## M

### MON

Motor Octane Number. Para combustible de máquinas de encendido por chispa, es la relación numérica de resistencia a la detonación obtenida por comparación de su intensidad detonante con la de los combustibles de referencia primaria cuando ambos son probados en una máquina estandarizada bajo las condiciones especificadas en este método de prueba y se obtiene mediante una corrida de prueba en una máquina operada a una velocidad de 900 revoluciones por

minuto y con una temperatura de entrada de aire de 149 °C

### MTBE

Proceso donde se hace reaccionar olefinas con metanol para obtener éter metil-terbutílico

## N

### Nafta

Es la fracción de la destilación directa del crudo a temperatura de 70 a 160 °C

### Número de octano

Medida de la calidad y capacidad antidetonante para evitar las detonaciones y explosiones en las máquinas de combustión interna

## P

### Parafinas

Estructuras lineales de carbono de enlace sencillo

### Pirólisis

Descomposición química de materia orgánica causada por la alta temperatura en ausencia de oxígeno

### Plasma

Mezcla gaseosa conductora de electricidad que contiene iones positivos, electrones y especies neutras en un espacio aislado de gas inerte

### Potencial de ionización

Es la energía requerida para que un electrón pueda estar completamente disociado del átomo, dejando un ion con carga positiva neta

### Presión de Vapor Reíd (PVR)

La cantidad de vapores desprendidos por una muestra de carburante encerrada en un recipiente metálico a una temperatura de 37.8 °C

## R

### RON

Research Octane Number. Para combustible de máquinas de encendido por chispa, es la relación numérica de resistencia a la detonación obtenida por comparación de su intensidad detonante con la de las mezclas de combustibles primarias de referencia cuando ambas son probadas en una máquina estandarizada operando bajo las condiciones especificadas en este método de prueba y se determina efectuando una velocidad de 600 revoluciones por minuto a una temperatura de aire de 51.7 °C

## S

### Selectividad

Es el grado en que un método puede cuantificar o cualificar al analito en presencia de interferencias en la matriz

### Sensibilidad

Es el cociente entre el cambio en la indicación de un sistema de medición y el cambio correspondiente en el valor de la cantidad objeto de la medición

## U

### UBA

Ultra bajo contenido de Azufre

## V

### Validación de métodos

Proceso que permite determinar que un método analítico es aceptable

### Volatibilidad

Comportamiento que permite a los componentes de la gasolina pasar de fase líquida a fase gaseosa

## 13 SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

### **API**

American Petroleum Institute (Instituto Americano del Petróleo)

### **AISI**

American Iron and Steel Institute (Instituto Americano del Hierro y el Acero)

### **ASTM**

American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para pruebas y materiales)

### **DCP**

Plasma de corriente directa

### **FCC**

Fluid Catalytic Cracking (Desintegración catalítica fluida)

### **ICP**

Plasma acoplado inductivo

### **ICP-MS**

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente)

### **ICP-OES**

Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente)

### **LC**

Límite de cuantificación

### **LCN**

Nafta Catalítica ligera

### **LD**

Límite de detección

### **MIP**

Plasma inducido por microondas

### **MON**

Motor Octane Number (Número de octano del motor)

### **MTBE**

Methyl tert-butyl ether (éter metil tert-butílico)

### **NOM**

Norma Oficial Mexicana

### **PEMEX**

Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios

### **PVR**

Presión de Vapor Reíd

### **RON**

Research Octane Number (Número de octano de investigación)

### **SEA**

Society of Automotive Engineers (Sociedad de Ingenieros Automotrices)



**SNR**

Sistema Nacional de Refinación

**ZMVM**

Zona Metropolitana del Valle de México