

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

POSTGRADO EN QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN Y ROMPIMIENTO DE
EMULSIONES PARA EL ANÁLISIS DE METALES TRAZAS EN
CRUDOS EXTRAPESADOS MEDIANTE ICP-MS**

Autor:

Lic. Henry Wuyke

Tutor:

Dra. Llinaber Feo

Caracas, Julio, 2016

RESUMEN

Se evaluó la Extracción por Formación y Rompimiento de Emulsiones (EFRE) en la determinación de As, Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Pb y Zn en crudos pesados y extrapesados venezolanos mediante ICP-MS. Se estudiaron diversos parámetros en el método EFRE y las condiciones óptimas fueron: se agregan 0,5 mL de xileno a 0,5 g de la muestra en un vial de 5 mL, posteriormente se agregan 3 g de la solución emulsificante que contiene 10% m/v Tritón X-100 y 20% v/v HNO_{3(c)}, la mezcla se agita por 30 min y luego se lleva a 90 °C para romper la emulsión, se toma 1 g del extracto acuoso, se agrega Rh como estándar interno y se diluye a 3 g para su análisis por ICP-MS. Sin embargo, se determinó que para el As la condición óptima es realizar el rompimiento por centrifugación o utilizar un estándar interno como el Se, de similar masa atómica y potencial de ionización. La veracidad fue evaluada por comparación con los valores certificados de As y Co del material de referencia SRM 1634c sin mostrar diferencias significativas de acuerdo a la prueba T de Student con un nivel de significancia de $\alpha = 0,05$. Se obtuvieron buenas recuperaciones entre 79 y 117% para Cd, Co, Cr, Mn y Zn en crudos enriquecidos con estándares organometálicos. La metodología EFRE fue comparada con la Introducción Directa de Emulsiones (IDE) en el análisis de 7 muestras de crudos pesados y extrapesados sin diferencias significativas para la mayoría de los elementos de acuerdo a la prueba de rangos con signo de Wilcoxon, solo se observó diferencias en Mo y Zn. La precisión del método EFRE se encuentra entre 1 y 15 % expresada como desviación estándar relativa. Los límites de detección obtenidos están entre 0,13 y 0,60 $\mu\text{g L}^{-1}$ y los límites de cuantificación prácticos tomando en cuenta la dilución total realizada a la muestra en el tratamiento están entre 8 y 36 $\mu\text{g L}^{-1}$.

ÍNDICE GENERAL

1. MARCO TEÓRICO	9
1.1. Introducción	9
1.2. Análisis de metales en crudos	11
1.3. Instrumentación. Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS).....	16
1.3.1. Interfase	18
1.3.2. Analizadores de masas.....	19
1.3.2.1. Analizador cuadrupolar.....	19
1.3.3. Detectores.....	20
1.3.3.1. Electro-multiplicador	21
1.3.4. Interferencias	21
1.3.4.1. Interferencias isobáricas.....	22
1.3.4.2. Interferencias poliatómicas.....	24
1.3.4.3. Interferencias por especies doblemente cargadas	26
1.3.5. Soluciones para las interferencias	26
1.3.5.1. Condiciones de plasmas fríos.....	26
1.3.5.2. Celdas de reacción.....	27
1.4. Antecedentes.....	28
1.4.1. Formación y rompimiento de emulsiones para el análisis de crudos extrapesados mediante ICP-MS	28
2. OBJETIVOS.....	33
2.1. General.....	33
2.2. Específicos	33
3. PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1. Instrumentación	34
3.1.1. ICP-MS	34
3.2. Muestras y reactivos.....	34
3.3. Extracción por Formación y Rompimiento de Emulsiones (EFRE) para el análisis de elementos en crudos extrapesados por ICP-MS	35
3.3.1. Tratamiento de muestra	36
3.4. Introducción Directa de Emulsiones (IDE) al ICP-MS.....	38

3.4.1. Tratamiento de muestra	39
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	40
4.1. Evaluación de los parámetros de Extracción por formación y rompimiento de emulsiones	41
4.2. Efecto de la concentración de triton X-100	53
4.2.1. Efecto de la concentración de triton X-100 sobre la señal de los elementos en el ICP-MS	53
4.2.2. Efecto de la concentración de triton X-100 sobre la extracción de los elementos en el crudo.....	56
4.3. Efecto de la concentración de HNO ₃	58
4.3.1. Efecto de la concentración de HNO ₃ sobre la señal de los elementos	59
4.3.2. Efecto de la concentración de HNO ₃ sobre la extracción de los elementos en el crudo.....	61
4.4. Efecto de la metodología de rompimiento de la emulsión: temperatura y centrifugación	64
4.5. Estudio de recuperación	81
4.6. Determinación de la veracidad por comparación con los valores certificados del material de referencia 1634c	84
4.7. Comparación de los métodos Extracción por Formación y Rompimiento de Emulsiones (EFRE) e Introducción Directa de Emulsiones (IDE).....	85
4.8. Precisión.....	90
4.9. Límites de detección y cuantificación	93
5. CONCLUSIONES	95
6. BIBLIOGRAFÍA	98
Anexo A	106
Anexo B	118
Anexo C	121

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los crudos por °API	12
Tabla 2. Efecto de la presencia de metales y metaloides en crudos y derivados ^[3]	14
Tabla 3. Técnicas utilizadas en el análisis de metales en crudos	15
Tabla 4. Interferencias isobáricas para el periodo 4 de la tabla periódica.....	23
Tabla 5. Interferencias poliatómicas potenciales.....	25
Tabla 6. Determinación de metales en crudos mediante la formación y rompimiento de emulsiones	32
Tabla 7. Especificaciones del ICP-MS Agilent 7500ce.....	34
Tabla 8. Características generales de las muestras de crudos pesados y extrapesados.....	35
Tabla 9. Condiciones típicas de análisis en el ICP-MS	38
Tabla 10. Diseño 2^{6-2}_{IV} para la evaluación de los parámetros de la extracción por formación y rompimiento de emulsiones.....	44
Tabla 11. Resultados en µg/Kg del diseño 2^{6-2}_{IV} para la muestra de Crudo.....	45
Tabla 11. Continuación. Resultados en µg/Kg del diseño 2^{6-2}_{IV} para la muestra de Crudo	46
Tabla 12. Resultados en µg/Kg del diseño 2^{6-2}_{IV} para la muestra de Crudo enriquecido.....	47
Tabla 12. Continuación. Resultados en µg/Kg del diseño 2^{6-2}_{IV} para la muestra de Crudo enriquecido.....	48
Tabla 13. Efectos significativos para la muestra de crudo	52
Tabla 14. Efectos significativos para la muestra de crudo enriquecido.....	52
Tabla 15. Comparación tipo de rompimiento de emulsión (valores en ppb)	65
Tabla 16. Recuperación de los elementos al agregarlos directamente sobre la solución a medir en el ICP-MS (valores en ppb).....	71
Tabla 17. Comparación de As mediante rompimiento por centrifugación Vs rompimiento por temperatura usando Se como estándar interno	74

Tabla 18. Comparación de análisis de muestras de crudo extrapesados con He y sin He en la celda de colisión del ICP-MS. Valores en ppb.....	80
Tabla 19. Estudio de recuperación sobre un aceite mineral enriquecido con estándares organometálicos	82
Tabla 20. Estudio de recuperación de diversas muestras de crudos enriquecidas con estándares organometálicos	83
Tabla 21. Determinación de As, Co y Ba en SRM 1634c Elementos Trazas en Fuel Oil mediante la extracción por formación y rompimiento de emulsiones e ICP-MS	85
Tabla 22. Determinación de As, Co y Ba en SRM 1634c Elementos Trazas en Fuel Oil mediante la introducción directa de emulsiones al ICP-MS	86
Tabla 23. Comparación de extracción por formación y rompimiento de emulsiones Vs introducción directa de emulsiones.....	87
Tabla 24. Comparación metodología de rompimiento de emulsiones Vs introducción directa de emulsiones en la determinación de Pb	88
Tabla 25. Precisión en condiciones de repetibilidad del método EFRE	91
Tabla 26. Precisión en condiciones de repetibilidad del método IDE	92
Tabla 27. Límites de detección y cuantificación obtenidos. Valores en ppb	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de un Plasma Inductivamente Acoplado axial ^[19]	16
Figura 2. Grado de ionización en función de la primera energía de ionización ^[19]	17
Figura 3. Interfase del acoplamiento de ICP con Espectrómetro de Masas ^[20] . 18	
Figura 4. Analizador de Masas cuadrupola ^[20]	20
Figura 5. Detector Electro-Multiplicador ^[19]	21
Figura 6. Diagrama de ubicación de la celda de reacción en un ICP-MS ^[19]	27
Figura 7. Esquema del procedimiento de extracción por formación y rompimiento de emulsiones (EFRE)	37
Figura 8. Gráficos de probabilidad normal muestra de crudo.....	49
Figura 9. Gráficos de probabilidad normal muestra de crudo enriquecido con aprox. 500 ppb de los elementos estudiados.....	50
Figura 9 continuación. Gráficos de probabilidad normal muestra de crudo enriquecido con aprox. 500 ppb de los elementos estudiados.....	51
Figura 10. Residuales de concentración de soluciones patrón en función del porcentaje de triton X-100 a) 5 ppb y b) 20 ppb	55
Figura 11. Efecto de la concentración de Triton X-100 sobre la extracción de los elementos estudiados a) Crudo “a” y b) Crudo “a” enriquecido.....	57
Figura 12. Residuales de concentración de soluciones patrón en función del porcentaje de HNO ₃ a) 5 ppb y b) 20 ppb	60
Figura 13. Efecto de la concentración de HNO _{3(c)} sobre la extracción de los elementos estudiados a) Crudo y b) Crudo enriquecido	62
Figura 14. Soluciones introducidas al ICP-MS provenientes de la extracción en crudo con a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 15%, e) 20%, f) 25% y g) 30% v/v HNO _{3(c)} todas a 10% triton X-100.....	64
Figura 15. Comparación relativa de las concentraciones obtenidas en diferentes muestras de crudo pesados y extrapesados mediante dos métodos de rompimiento de emulsión: Temperatura (90 °C por 30 min) y Centrifugación (45	

min a 4000rpm). —◆—◆—: Rompimiento por temperatura, —*—*—*: Rompimiento por centrifugación..... 66

Figura 15. Continuación. Comparación relativa de las concentraciones obtenidas en diferentes muestras de crudo pesados y extrapesados mediante dos métodos de rompimiento de emulsión: Temperatura (90 °C por 30 min) y Centrifugación (45 min). —◆—◆—: Rompimiento por temperatura, —*—*—*: Rompimiento por centrifugación 67

Figura 16. Rompimiento de la emulsión por temperatura y centrifugación. a) rompimiento por temperatura, b) solución de “a” extraída y diluida para el ICP-MS, c) rompimiento por centrifugación, d) solución de “c” extraída y diluida para el ICP-MS..... 69

Figura 17. Calentamiento de la fase acuosa del rompimiento por centrifugación a) sin calentar, b) calentamiento a 90 °C, al fondo se observa la fase enriquecida en la materia orgánica 70

Figura 18. Residual de la determinación de As respecto al patrón de 20 ppb utilizando Rh y Se como estándares internos para la cuantificación..... 72

Figura 19. Señal relativa en Cuentas por Segundo (CPS) de As, Rh y Se en función del porcentaje de triton X-100..... 73

Figura 20. Residuales de concentración de soluciones patrón de Cr en función del porcentaje de triton X-100 a) 5 ppb y b) 20 ppb 76

Figura 21. Señales de 52Cr y 53Cr en función del % m/v de triton X-100 77

1. MARCO TEÓRICO

1.1. *Introducción*

En la espectroscopia atómica, el método de preparación de la muestra es uno de los pasos más críticos para la determinación de la concentración de elementos. La selección del método implica una serie de consideraciones: (i) la naturaleza de la muestra, (ii) la técnica analítica que es empleada para la determinación del analito, (iii) el número de muestras; (iv) el analito y su gama de concentración; (v) la veracidad y la precisión requerida, y (vi) el tiempo de pre-tratamiento de la muestra. Debido a la alta viscosidad y/o la volatilidad de algunos derivados del petróleo, estos no pueden ser introducidos directamente al plasma, por lo tanto requieren de un tratamiento previo.

La introducción de crudos en los equipos ICP, al poseer una matriz muy compleja, representa un reto para su análisis ya que se presentan problemas como la contaminación o pérdida por volatilización, largos procedimientos de descomposición de la matriz, disminución en la eficiencia de nebulización que puede ser afectada por las altas cantidades de sales presentes en la descomposición.^[1]

Con el propósito de disminuir el tiempo de preparación de muestras, se ha estudiado la introducción de crudos mediante solubilización en un solvente orgánico como tolueno, xileno y/o kerosene. Esta metodología es más rápida y

más reproducible que mediante la descomposición.^[1] Sin embargo, la introducción de solventes orgánicos al plasma crea inestabilidad y en algunos casos la extinción del mismo, incrementa la señal de fondo debido a las emisiones de C₂ y otras especies como CN, OH, esto puede reducirse utilizando cámaras de sedimentación refrigeradas, variando la altura de observación y con altas potencias del plasma (1,5 a 2 KW).^[1]

En el caso del ICP-MS, la introducción de solventes orgánicos trae otras consecuencias, la deposición de carbón sobre los conos de la interfase y sobre las lentes afectando la eficiencia de transporte de los iones^[2] e interferencias por especies de carbono, esto sin embargo, se puede reducir con la adición de oxígeno al argón pero nuevas interferencias pueden aparecer ej. ArO⁺ a m/z 56 (Fe), CO₂⁺ a m/z 48 (Ti).

Las emulsiones y/o microemulsiones tienen la principal ventaja sobre la disolución en solventes orgánicos que se reduce la cantidad de componentes orgánicos, disminuyendo las interferencias de las señales de fondo, la deposición de carbón sobre los conos en la interfase y minimizando la adición de oxígeno, además, se pueden utilizar estándares acuosos. La principal desventaja de este método es la pérdida de sensibilidad y la degradación de los límites de detección debido a la dilución realizada.^[3]

La formación y rompimiento de emulsiones es una metodología novedosa en la cual los elementos son extraídos de la fase orgánica a la fase acuosa luego del

contacto íntimo entre ambas fases en la etapa de la emulsión. Esto ofrece las ventajas de evitar la introducción de materia orgánica que podría extinguir el plasma y/u obstruir los orificios de los conos de la interfase, evitar el uso de oxígeno y además, la cuantificación puede ser realizada mediante patrones acuosos. De esta manera, se propone el estudio de esta metodología para el análisis de metales trazas en muestras de crudos extrapesados para lograr la optimización de las condiciones experimentales que permitan una eficiente extracción de los elementos.

En las siguientes secciones se describirá 1) la importancia del análisis de metales en crudos y sus propiedades, 2) la instrumentación utilizada en ICP-MS y 3) se hará una revisión de los trabajos más relevantes que contemplan el estudio de los análisis de crudos y derivados mediante formación de emulsiones y rompimiento.

1.2. Análisis de metales en crudos

El petróleo o crudo es hoy en día la mayor fuente de energía, aún por encima de otros tipos de energía como la hidroeléctrica o el carbón.^[4] Los crudos pueden clasificarse a grandes rasgos en livianos y pesados, sin embargo, esta clasificación puede variar de acuerdo a las necesidades de cada industria, por ejemplo, en Venezuela la empresa Petróleos de Venezuela S.A. (PDVSA) clasifica sus crudos en base a la gravedad API como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los crudos por °API

Clasificación	°API
Crudos livianos	30-40
Crudos medianos	22-29,9
Crudos pesados	10-21,9
Crudos extrapesados	<10

Generalmente el crudo liviano contiene mayor cantidad de compuestos parafínicos de bajo punto de ebullición, de gran valor comercial, mientras que los crudos pesados y extrapesados contienen menor cantidad de compuestos parafínicos, mayor cantidad de heteroátomos como azufre, tienen mayor densidad y viscosidad, características todas que lo hacen poseer menor valor comercial.^[5] Sin embargo, la disminución de las reservas de crudos livianos, ha llevado a una significativa investigación de los procesos de refinación para convertir más eficientemente el crudo pesado en productos de alto valor^[5].

Venezuela es hoy en día el país con la mayor cantidad de reservas internacionales de crudo, la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) representa el 80,6% del total, del cual 79,8% corresponde a crudo extrapesado.

La importancia de los metales en la industria petrolera se debe principalmente a tres razones, 1) en la exploración, se ha demostrado que existe correlación entre la cantidad y/o relaciones de metales entre el crudo y la roca madre, esto puede proveer información acerca de familias de crudos, madurez y

migración^[6]. Además, algunos metales radioactivos sirven para la datación del crudo^[7]; 2) en los procesos de refinación, los metales causan envenenamiento de los catalizadores y corrosión de equipos entre otros efectos negativos; y 3) el crudo contiene metales muy tóxicos como As, Hg y Sb entre otros, los cuales pueden ser liberados al ambiente por derrames y afectar al ambiente, seres humanos, la vida salvaje, la vida acuática, cosechas y suelos^[8]. En la tabla 2 se muestra un resumen de los efectos de la presencia de metales y metaloides en crudos y derivados.

Los compuestos metálicos están presentes en el crudo a niveles de pocas partes por billón en crudos livianos convencionales y a cientos de partes por millón en crudos pesados. Los elementos más abundantes son Ni, V y Fe los cuales están generalmente presentes en un rango entre 10 y 1000ppm, otros elementos tales como Pb, Ba, Sn, Ag, Ca, Cu, Mo, Ti y Zn están presente entre 1 y 50 ppm^[9]. También se han reportado otros elementos aunque en menor concentración, como por ejemplo los lantanidos entre 0,01 – 1,58ppb^[6].

En la tabla 3 se muestran las características principales de las diferentes técnicas por las que se han realizado determinaciones de metales en crudos. Las más utilizadas han sido ICPOES, ICP-MS y FRX.^[1]

Tabla 2. Efecto de la presencia de metales y metaloides en crudos y derivados^[3]

Elementos	Efecto
Si	De naturaleza abrasiva y capacidad para formar depósitos causando problemas en el transporte y almacenamiento de crudos y derivados.
As, B	Actúa como agente antibacterial, antisedimentación y anticorrosión en la operaciones de perforación de pozos.
Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, V	Afecta la eficiencia de los procesos de craqueo catalítico.
Cu	Afecta la estabilidad de los productos terminados. Reduce la actividad de antioxidantes en las gasolinas.
As, Hg, Pb	Afecta la salud humana.
Mn	Posee propiedades antidetonantes.
K, Na, Pb	Formación de cenizas que alteran la composición de los productos.
K, Na, S, V	Corrosivos.
Ba	Degradación de las partes de motores de diesel. Indicador de control de calidad de productos derivados.
As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, S, V	Contaminación ambiental.
Ca, Mg	Formación de depósitos.
Ba, Fe, Mn, Mo, Ni, S, V	Marcadores geoquímicos (origen y edad).
B	Mejora el número de cetano en diesel o el índice de viscosidad de aceites lubricantes. Reduce el tiempo entre la inyección y la combustión.
Co, Mn	Mejora la combustión. Reduce la cantidad de humo y hollín generado.
K, Na	Produce depósitos en los filtros de los vehículos con biodiesel.
Cu, Fe, Mn	Incrementa la oxidación de los productos.
S, Se, Zn	Inhibición del proceso oxidativo de lubricantes.
Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Problemas de corrosión en los motores.
Ba, Ca, Mg, Mo, P, Si	Usados como aditivos antiespumante.
Co	Usado para reducir la cantidad de mercaptanos presentes en el crudo.

Tabla 3. Técnicas utilizadas en el análisis de metales en crudos

Técnica		Característica(s)
FAAS	Absorción Atómica con Llama. ^[1]	Baja sensibilidad. Baja temperatura de atomización.
ICPOES	Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado. ^[10]	Multielemental. Introducción de muestras líquidas. Interferencias con solventes orgánicos.
ICP-MS	Espectrometría de Masas de Plasma Inductivamente Acoplado. ^[11]	Multielemental. Mejor sensibilidad que ICPOES. Introducción de muestras líquidas. Interferencias con solventes orgánicos.
FRX	Fluorescencia de Rayos X. ^[12]	Límites de detección de pocas partes por millón. ^[13]
TIM	Espectrometría de Masas con Ionización Térmica. ^[14]	Procedimiento tedioso de tratamiento de muestra.
INAA	Análisis Instrumental por Activación Neutrónica. ^[15]	Límites de detección variantes e.j. ^[15] (mg/Kg) As: 0,2-0,8; Zn: 0,6-6; Fe: 8-100; Ni: 2-30; Ir: 0,0006-0,004. ^[16]
ETAAS	Espectroscopia de Absorción Atómica con Atomización Electro-Térmica. ^[1]	Hasta 6 elementos. Mejor sensibilidad que ICPOES. No muy reproducible. Posibilidad de introducción directa de muestra.
LA-ICP-MS	Ablación Láser - Espectrometría de Masas de Plasma Inductivamente Acoplado. ^[17]	Introducción directa de muestra. Límites de detección en el orden de los ppm o menos.
LIBS	Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser. ^[8]	Introducción directa de muestra. Menos sensible que LA-ICP-MS. ^[18]

1.3. Instrumentación. Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS)

Un plasma es un gas parcialmente ionizado pero macroscópicamente neutro. Un Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) es formado cuando un gas inerte, usualmente argón, es introducido en una antorcha de cuarzo que consiste de tres tubos concéntricos (figura 1), a la salida de la antorcha, cuando el gas fluye de manera tangencial, se le aplica una chispa de alto voltaje que ioniza al gas, produciendo electrones los cuales son acelerados en el campo magnético inducido por la aplicación de una radiofrecuencia a una bobina de cobre que rodea la antorcha, estos electrones con gran energía cinética, colisionan con átomos del gas ionizándolos también, de esta manera el plasma se sustenta mientras se aplique el campo magnético.^[19]

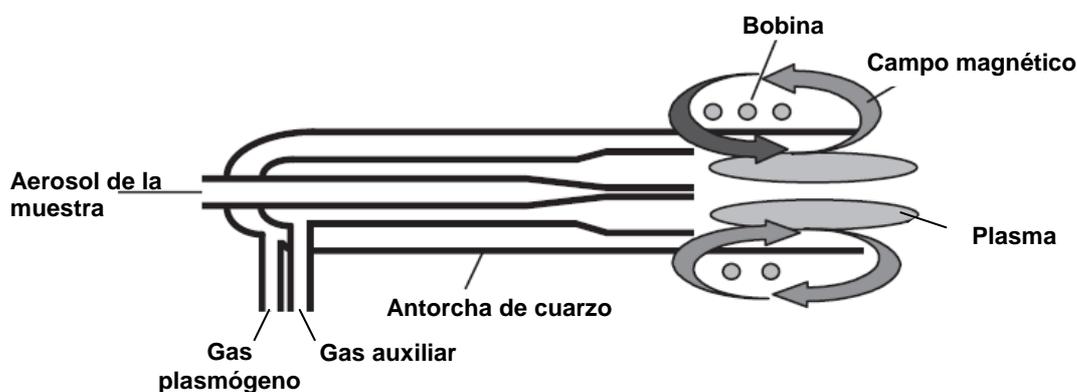


Figura 1. Diagrama de un Plasma Inductivamente Acoplado axial^[19]

Las temperaturas de operación de un ICP varían entre 5000 y 10000 K, aunque el plasma realmente no está en un equilibrio térmico. Estas temperaturas conducen a la desolvatación y atomización térmica de los analitos y una vez

atomizados, la ionización puede ocurrir por colisión con electrones u otros átomos, intercambio de carga entre especies metaestables del gas y el analito y por transferencia de carga causada por transferencia de energía de un ión al analito.^[19]

El grado de ionización depende de la energía de ionización del elemento, en la figura 2 se muestra el grado de ionización en función del primer potencial de ionización (PI) predicho por la ecuación de Saha a condiciones típicas de un ICP.^[19]

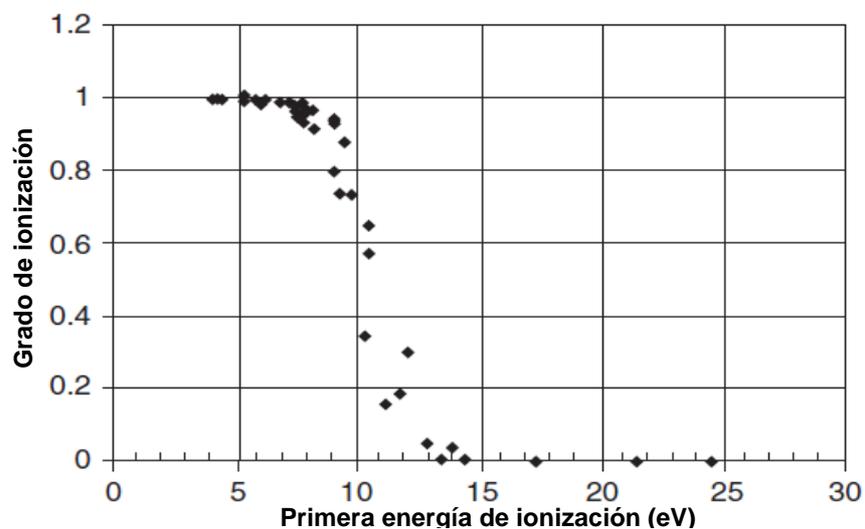


Figura 2. Grado de ionización en función de la primera energía de ionización^[19]

Como se muestra en la figura 2, no ocurre una eficiente ionización en aquellos elementos que poseen un PI mayor a 10 eV. La mayoría de los elementos de la tabla periódica poseen un PI menor a 9 eV por lo que son eficientemente ionizados (>80%), entre los elementos poco ionizados en un típico ICP

podemos nombrar He, Ne, F, O (<1%); Kr, Cl (1-10%); C, Br, Xe, S (10-30%); P, I, Hg, As, Au y Pt (30-80%).^[19]

1.3.1. Interfase

La interfase permite el acoplamiento de un ICP que trabaja a presión atmosférica y temperaturas elevadas, a un espectrómetro de masas que opera a alto vacío y temperatura ambiente (figura 3).

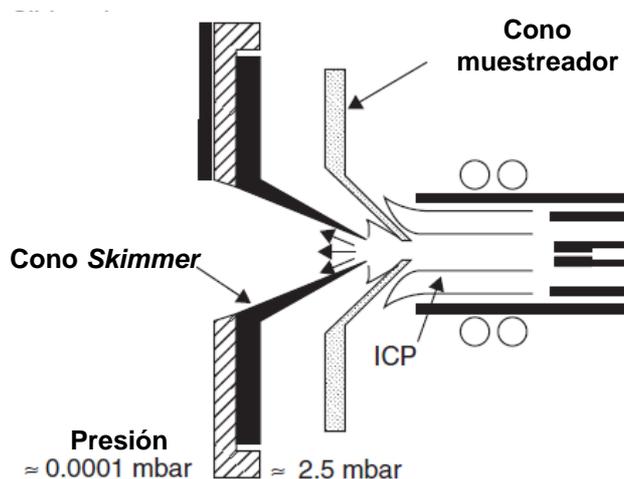


Figura 3. Interfase del acoplamiento de ICP con Espectrómetro de Masas^[20]

La interfase consiste de un cono muestreador, generalmente de níquel, cobre o platino, que es colocado dentro del plasma, por el orificio del cono (≈1,0 mm) pasan los iones y el gas del plasma debido a la caída de presión ya que esta región es mantenida a ≈2,5 mbar con el uso de una bomba rotatoria. Como el gas que fluye a través del cono muestreador es grande, un segundo cono es colocado detrás para permitir que la porción central del chorro de plasma pase a las lentes electrostáticas que llevarán los iones hasta el analizador de masas.

Este cono llamado *Skimmer* generalmente de níquel tiene un orificio de $\approx 0,75$ mm y la presión detrás de él es mantenida a $\approx 10^{-4}$ mbar.^[20]

1.3.2. Analizadores de masas

Los iones generados en el ICP son separados de acuerdo a su relación masa/carga m/z en un analizador de masas. Generalmente los iones recorren una distancia para lograr ser separados en la cual no deben haber colisiones, es por ello que a estos equipos se le incorporan bombas para trabajar a vacío, por debajo de 10^{-6} torr.^[19]

1.3.2.1. Analizador cuadrupolar

Un cuadrupolo consiste en cuatro barras de metal paralelas y equidistantes de un eje central (figura 4). Aplicando voltajes de corriente directa (DC) y de radiofrecuencia (RF) a las barras opuestas, es posible tener una situación donde el voltaje DC es positivo para un par y negativo para el otro par de barras opuestas. De igual manera, los voltajes de RF en cada par están 180° fuera de fase, es decir, con signos opuestos pero con la misma amplitud. Los iones que entran en el cuadrupolo están sujetos a un camino oscilatorio debido al voltaje en RF. Sin embargo, seleccionando una apropiada combinación de voltajes DC y RF, sólo iones con una relación m/z adecuada serán capaces de atravesar el camino de las barras y llegar al detector, los otros iones chocan con las barras debido a que su camino oscilatorio es muy grande y son neutralizados.^[20]

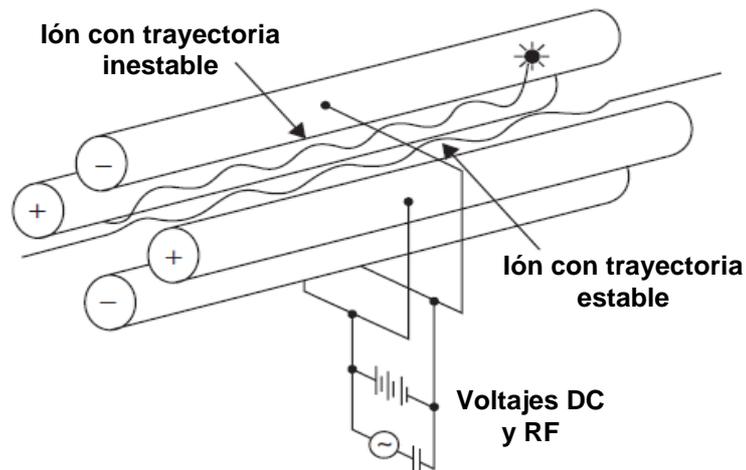


Figura 4. Analizador de Masas cuadrupolar^[20]

Entre las características más importantes de un cuadrupolo podemos mencionar que estos analizadores sólo son capaces de separar iones con una diferencia en m/z de una unidad^[20], además son esencialmente secuenciales aunque ellos puedan realizar un escáner hasta aproximadamente 200 m/z en 1 ms.^[19]

Sin embargo, la carencia de resolución de los cuadrupolos, que hace imposible separar iones interferentes a una misma masa nominal, llevó al uso de analizadores de doble enfoque, tiempo de vuelo, entre otros que pueden operar a una mayor resolución^[19].

1.3.3. Detectores

Existen varios tipos de detectores pero el electro-multiplicador es el más común.

1.3.3.1. Electro-multiplicador

En la figura 5 se muestra un diagrama de un electro-multiplicador de dinodos discretos (existen también de dinodo continuo de funcionamiento similar). Un ión que entra al detector choca con un primer dinodo produciendo electrones, estos electrones son acelerados chocando en un segundo dinodo produciendo mayor cantidad de electrones, el proceso de multiplicación se repite en los demás dinodos, obteniéndose finalmente una amplificación del orden $10^7 - 10^9$ sobre el ión original.^[19]

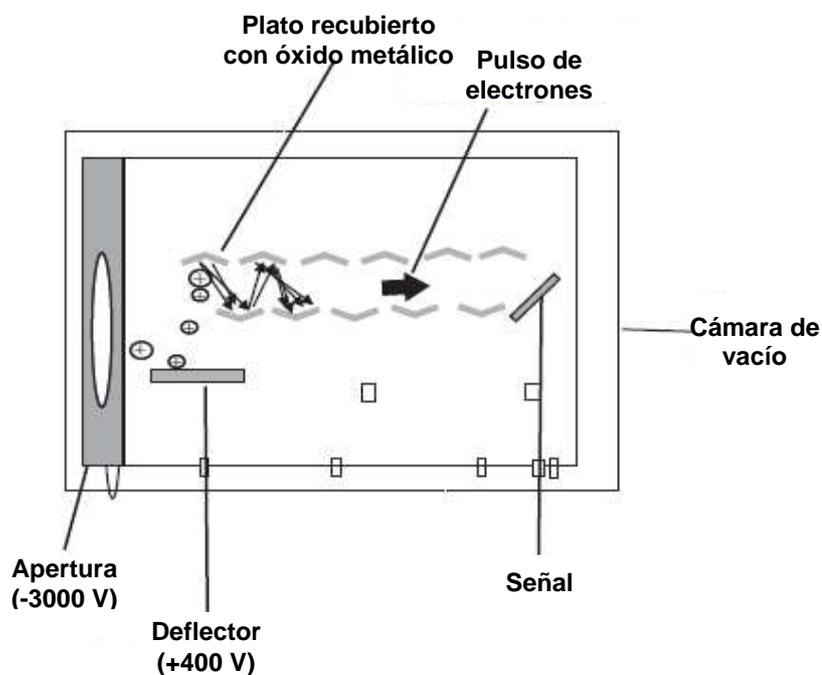


Figura 5. Detector Electro-Multiplicador^[19]

1.3.4. Interferencias

De acuerdo a su origen, las interferencias pueden ser clasificadas en espectrales y no espectrales. Las interferencias espectrales pueden ocurrir como resultado del solapamiento de masas atómicas de diferentes elementos

mientras que las no espectrales son causadas por efectos de la matriz. Las interferencias espectrales las podemos clasificar como sigue:

1.3.4.1. Interferencias isobáricas

Las interferencias isobáricas son aquellas en la cual un elemento interfiere en la medida de otro elemento de interés debido a que poseen la misma masa. Estas interferencias están bien caracterizadas y por el hecho de que alrededor del 70% de los elementos en la tabla periódica tienen más de un isótopo, pueden ser evitadas seleccionando un isótopo alternativo. Sin embargo, la elección de otro isótopo con menor abundancia supone una pérdida de sensibilidad que puede ser importante en ciertas aplicaciones^[20]. En la tabla 4 se muestran las interferencias isobáricas para el periodo 4 de la tabla periódica.

Tabla 4. Interferencias isobáricas para el periodo 4 de la tabla periódica

Atomic mass	Element of interest (% abundance)	Interfering element (% abundance)
39	K (93.10)	—
40	Ca (96.97)	Ar (99.6) ^a ; K (0.01)
41	K (6.88)	—
42	Ca (0.64)	—
43	Ca (0.14)	—
44	Ca (2.06)	—
45	Sc (100)	—
46	—	Ca (0.003); Ti (7.93)
47	—	Ti (7.28)
48	Ti (73.94)	Ca (0.19)
49	—	Ti (5.51)
50	—	Ti (5.34); V (0.24); Cr (4.31)
51	V (99.76)	—
52	Cr (83.76)	—
53	—	Cr (9.55)
54	—	Cr (2.38); Fe (5.82)
55	Mn (100)	—
56	Fe (91.66)	—
57	—	Fe (2.19)
58	Ni (67.88)	Fe (0.33)
59	Co (100)	—
60	Ni (26.23)	—
61	—	Ni (1.19)
62	—	Ni (3.66)
63	Cu (69.09)	—
64	Zn (48.89)	Ni (1.08)
65	Cu (30.91)	—
66	Zn (27.81)	—
67	—	Zn (4.11)
68	—	Zn (18.57)
69	Ga (60.40)	—
70	—	Zn (0.62); Ge (20.52)
71	Ga (39.60)	—
72	Ge (27.43)	—
73	—	Ge (7.76)
74	Ge (36.54)	Se (0.87)
75	As (100)	—
76	—	Ge (7.76); Se (9.02)
77	—	Se (7.58)
78	Se (23.52)	Kr (0.35)
79	Br (50.54)	—
80	Se (49.82)	Kr (2.27)
81	Br (49.46)	—
82	—	Se (9.19); Kr (11.56)
83	Kr (11.55)	—
84	Kr (56.90)	Sr (0.56) ^b
85	—	—
86	—	Kr (17.37); Sr (9.86) ^b

^aNot in Period 4 of the Periodic Table but included because of its origin from the plasma source.

^bNot in Period 4 of the Periodic Table but included for completeness.

1.3.4.2. Interferencias poliatómicas

Las interferencias poliatómicas se deben a iones moleculares formados entre los elementos de la matriz, el gas del plasma, el solvente, ácidos y gases atmosféricos^[19]. Estas interferencias son más difíciles de corregir ya que dependen de la naturaleza de la matriz. Es probable que los iones poliatómicos sean formados dentro de la interfase^[20]. En la tabla 5 se muestran las interferencias poliatómicas potenciales.

Tabla 5. Interferencias poliatómicas potenciales

Atomic mass	Element of interest (% abundance)	Polyatomic interference
39	K (93.10)	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$
40	Ca (96.97)	$^{40}\text{Ar}^+$
41	K (6.88)	$^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$
42	Ca (0.64)	$^{40}\text{Ar}^2\text{H}^+$
43	Ca (0.14)	—
44	Ca (2.06)	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
45	Sc (100)	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
46	—	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+; ^{32}\text{S}^{14}\text{N}^+$
47	—	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+; ^{33}\text{S}^{14}\text{N}^+$
48	Ti (73.94)	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^1\text{H}^+; ^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+; ^{34}\text{S}^{14}\text{N}^+$
49	—	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+; ^{33}\text{S}^{16}\text{O}^+; ^{14}\text{N}^{35}\text{Cl}^+$
50	—	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+; ^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$
51	V (99.76)	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+; ^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+; ^{14}\text{N}^{37}\text{Cl}^+; ^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
52	Cr (83.76)	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+; ^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+; ^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+; ^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
53	—	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
54	—	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+; ^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
55	Mn (100)	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$
56	Fe (91.66)	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
57	—	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
58	Ni (67.88)	—
59	Co (100)	—
60	Ni (26.23)	—
61	—	—
62	—	—
63	Cu (69.09)	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$
64	Zn (48.89)	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+; ^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+; ^{32}\text{S}^{32}\text{S}^+$
65	Cu (30.91)	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+; ^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$
66	Zn (27.81)	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+; ^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$
67	—	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
68	—	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+; ^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+; ^{32}\text{S}^{36}\text{S}^+$
69	Ga (60.40)	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
70	—	$^{35}\text{Cl}_2^+; ^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$
71	Ga (39.60)	$^{40}\text{Ar}^{31}\text{P}^+; ^{36}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
72	Ge (27.43)	$^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+; ^{36}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+; ^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$
73	—	$^{40}\text{Ar}^{33}\text{S}^+; ^{36}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$
74	Ge (36.54)	$^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+; ^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+; ^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$
75	As (100)	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
76	—	$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+; ^{40}\text{Ar}^{36}\text{S}^+$
77	—	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+; ^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$
78	Se (23.52)	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$
79	Br (50.54)	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$
80	Se (49.82)	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$
81	Br (49.46)	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$
82	—	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^1\text{H}^+$
83	Kr (11.55)	—
84	Kr (56.90)	—
85	—	—
86	—	—

1.3.4.3. Interferencias por especies doblemente cargadas

Recordando que un analizador de masas discrimina por la relación masa/carga m/z , un ión doblemente cargado se registrará a la mitad de su masa real. Para este tipo de interferencias, son de particular interés la formación de especies doblemente cargadas de Ce, La, Sr, Th y Ba.^[20]

1.3.5. Soluciones para las interferencias

Como ya se mencionó anteriormente, los analizadores de doble enfoque poseen una elevada resolución tal que pueden minimizar las interferencias causadas por un ión a la misma masa nominal del ión de interés. Sin embargo, el elevado costo de estos instrumentos no lo hace accesible a muchos laboratorios, por lo cual se han desarrollado otras estrategias para reducir las interferencias espectrales cuando un analizador cuadrupolar o de baja resolución es utilizado, entre ellas las más importantes son el uso de plasmas fríos que no requieren modificación instrumental y celdas de colisión/reacción que si requieren una modificación del analizador de masas.^[20]

1.3.5.1. Condiciones de plasmas fríos

El uso de plasmas fríos fue desarrollado para reducir las interferencias del argón. Estas condiciones se refieren a la operación del ICP a baja potencia, 0,6 kW comparado con 1 kW a condiciones normales, y una inyección mayor del flujo de gas, 1,11 mL/min comparado con 0,71 mL/min. Ha sido reportado que el uso de estas condiciones reducen los iones de Ar^+ , ArH^+ , ArO^+ y Ar_2^+ pero

incrementa H_3O^+ y NO^+ ^[34]. Sin embargo, el uso de plasmas fríos son menos robustos, son más susceptibles a interferencias de la matriz y reduce la sensibilidad de elementos refractarios y de elementos con medio o alto potencial de ionización.^[19]

1.3.5.2. Celdas de reacción

La celda de reacción usualmente toma la forma de un cuadrupolo u octopolo colocado después del *Skimmer* y antes del analizador cuadrupolar. En la figura 6 se muestra un esquema de la disposición de la celda de reacción en el equipo. Un gas tal como hidrógeno, helio o amoníaco, es introducido a la celda y por colisión, disocia o neutraliza los iones moleculares y/o sus precursores reduciendo así este tipo de interferencias. El gas juega un rol primordial, y este es elegido para que reaccione efectivamente con el ión molecular interferente pero no eficientemente con el analito.^[19]

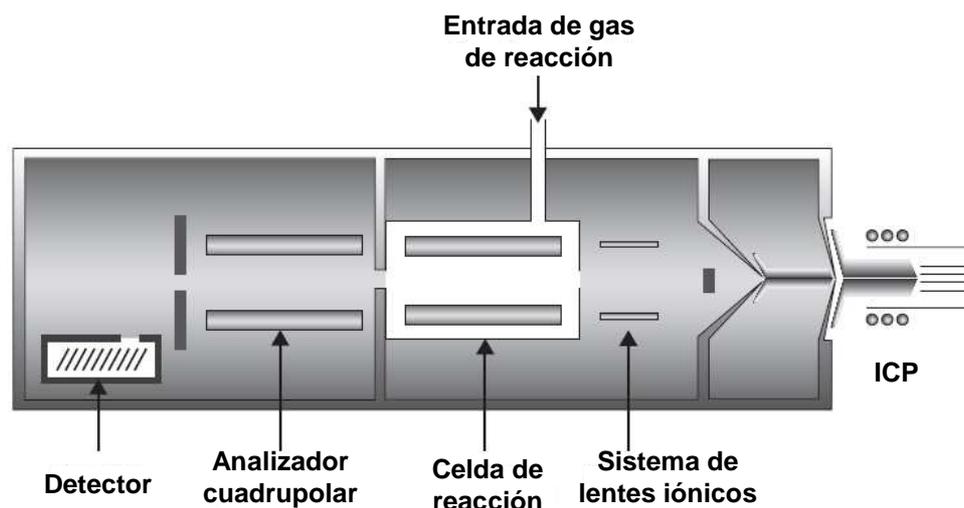


Figura 6. Diagrama de ubicación de la celda de reacción en un ICP-MS^[19]

1.4. Antecedentes

1.4.1. Formación y rompimiento de emulsiones para el análisis de crudos extrapesados mediante ICP-MS

La emulsificación implica adicionar a la muestra una fase acuosa que contiene un tensioactivo en una proporción apropiada. Comúnmente, los tensioactivos se clasifican de acuerdo a su polaridad. Por lo tanto, podrían ser divididos principalmente en dos grupos, iónico y no iónico. Mediante la mezcla de agua, aceite y uno o más tensioactivos bajo condiciones experimentales controladas, se obtiene una mezcla opaca (es decir, emulsión) o una mezcla transparente (es decir, microemulsión).^[21] La principal diferencia con emulsión es que las gotitas son mucho más pequeñas (en el orden de 5 a 100 nm), por tanto, la luz pasa a través sin dispersión.

Generalmente, para preparar una emulsión o microemulsión, el tensioactivo se disuelve en agua y luego se añade a la muestra. Se prepara la dispersión mediante agitación vigorosa o mediante el uso de un baño ultrasónico. Este método ha sido propuesto como una alternativa a la dilución de la muestra para la introducción a equipos ICP, porque la masa de materia orgánica que alcanza el plasma es mucho menor, y su principal ventaja es que los efectos de la matriz debido a la presencia de compuestos orgánicos se minimizan. Por otra parte, tanto estándares emulsionados como acuosos pueden ser empleados para realizar la curva de calibración.^[22,23,24,25,26,27]

Cuando la emulsión se forma para luego romperla y extraer los elementos en la fase acuosa, existen nuevas variables a considerar para lograr una extracción eficiente. El tipo de tensioactivo o surfactante y su concentración son los que promueven la formación de la emulsión, un agente de extracción, generalmente HNO_3 favorece la migración de los elementos a la fase acuosa. Adicionalmente, pueden influir los tiempos de agitación en la etapa de emulsión, temperatura de rompimiento entre otros.

Cassella R, y colaboradores (2010)^[28] aplicaron la metodología de formación y rompimiento de emulsiones en la determinación de Cu, Fe, Ni y Pb en muestras de diesel mediante espectrometría de absorción atómica con vaporización electrotérmica. Una porción de 10 mL de diesel fue emulsionado con 2 mL de una solución ácida 10 %v/v de HNO_3 y 7 % de Triton X-114, la emulsión se colocó por 15 min a 80 °C para romper la emulsión y obtener 3 fases i) superior: diesel, ii) media: solución acuosa y iii) inferior: fase rica en surfactante. Se tomaron 1,5 mL de la fase acuosa para análisis por ETAAS. En este trabajo se estudió el efecto del surfactante y del HNO_3 obteniendo que ninguno tenía efecto sobre la señal de los elementos estudiados pero si sobre los tiempos requeridos para romper la emulsión. Se determinó la recuperación mediante el enriquecimiento con estándares organometálicos con resultados entre 85 y 109%.

Cassella R, y colaboradores (2012)^[29] realizaron la determinación de Al, Cu, Mn, Ni, Sn y V en muestras de diesel mediante la formación y rompimiento de emulsiones y el análisis por ICP-MS. El diesel se emulsionó con un tensoactivo

en solución ácida (Triton X-114) para formar una emulsión estable de agua en aceite. A continuación, la emulsión fue rota por centrifugación durante 60 min a 3200 rpm, produciendo dos fases: (i) la fase orgánica, que contiene el diesel mezclado con el agente tensoactivo, y (ii) la fase acuosa, que contiene los metales extraídos a partir del diesel. Después, la fase acuosa se diluyó y se determinaron los analitos por ICP-MS usando el método de estándar interno. Los límites de detección para los elementos de interés estaban en el rango de 26 a 88 ng L⁻¹ y el porcentaje de recuperación para el enriquecimiento con estándares organometálicos entre 84-113 %. No se obtuvo variación de las señales con respecto al porcentaje de surfactante, sin embargo, la extracción de los elementos no era satisfactoria a bajas concentraciones de HNO₃.

Recientemente, Trevelin A, y colaboradores (2016)^[30] determinaron los elementos Ba, Ca, Mg y Na en muestras de crudo mediante la formación y rompimiento de emulsiones y el análisis por ICP OES. Aproximadamente 200 mg de la muestra de crudo fueron mezclados con 1 mL de xileno, luego de agitar, se agregaron 2 mL de una solución 5% Triton X-100 y 10 % HNO₃ y se mantuvo la mezcla en ultrasonido por 25 min y se llevó a 10 mL. La emulsión se colocó a 80 °C por 10 min y luego a centrifugación por 5 min a 4000 rpm. Finalmente se tomó una porción de 5 mL del extracto acuoso para el análisis por ICP OES. Se observó que la máxima intensidad para los elementos se obtuvo a 5% de surfactante y solo para el Ba se observaron mayores señales cuando se utilizó Triton X-100 como surfactante en lugar de Triton X-114. Para la concentración de HNO₃ en el rango de 1 a 20%, no se obtuvo mayor diferencia en cuanto a las señales por lo que se concluyó que 1% de HNO₃

sería suficiente para promover la total extracción de los metales estudiados del crudo a la fase acuosa, sin embargo, se decidió utilizar 10% de HNO₃ ya que resultó en mejor recuperación cuando se enriqueció con estándares organometálicos (99 – 104%). Adicionalmente, se obtuvo buena concordancia con los valores del material de referencia 1634c para los elementos Ba y Na.

He Y, y colaboradores (2015)^[31] realizaron la determinación de Mg, Cr, Ni, Cu y Pb en aceites lubricantes mediante la formación y rompimiento de emulsiones y el análisis por ICP-MS. Se mezclaron 4 mL de la muestra con 1 mL de tolueno y la mezcla se emulsificó con 1 ML de Triton X-114 en solución ácida. La emulsión se rompió mediante centrifugación por 10 min a 6000 rpm y la fracción acuosa llevada al ICP-MS. La veracidad del método se chequeó mediante análisis de recuperación, análisis de los estándares de referencia SRM 1084a y 1085b y comparación con digestión por microondas.

La metodología de formación y rompimiento de emulsiones ha sido también utilizada en otro tipo de muestras como aceites comestible y con diversas técnicas de análisis.^[32,33,34,35,36,37,38]

En la tabla 6 se muestra un resumen de los trabajos más relevantes en cuanto a la determinación de metales en crudos mediante la formación y rompimiento de emulsiones.

Tabla 6. Determinación de metales en crudos mediante la formación y rompimiento de emulsiones

Matriz	Preparación de muestra	Equipo	Observaciones	Autores
Diesel	Emulsión: Diesel/solución ácida Triton X-114 ; 10mL/2mL Rompimiento: 80 °C	ETAAS	No evidenció efecto del Triton X-114 ni del HNO ₃ en la determinación de los elementos Cu, Fe, Ni y Pb Recuperación en diesel enriquecido 85 - 109%.	Casella R. y colaboradores (2010) ^[28]
Diesel	Emulsión: Diesel/solución ácida Triton X-114 ; 10mL/2mL Rompimiento: centrifugación 60 min	ICP-MS	La extracción de los elementos no fue satisfactoria a bajas concentraciones de HNO ₃ . Recuperación en diesel enriquecido 84-113%. Elementos: Al, Cu, Mn, Ni, Sn y V	Casella R. y colaboradores (2012) ^[29]
Aceites lubricantes	Emulsión: Muestra/Tolueno/solución ácida Triton X-114 ; 4mL/1mL/1mL Rompimiento: centrifugación 10 min a 6000 rpm	ICP-MS	La veracidad del método se chequeó mediante análisis de recuperación, análisis de los estándares de referencia SRM 1084a y 1085b y comparación con digestión por microondas. Elementos: Mg, Cr, Ni, Cu y Pb	He Y, y colaboradores (2015) ^[31]
Crudo	Emulsión: Muestra/Xileno/solución ácida Triton X-100 ; 200mg/1mL/2mL Rompimiento: 80°C por 10min y centrifugación 5min a 4000rpm	ICP OES	Mejores a 5% de surfactante. Para el Ba se observaron mayores señales con Triton X-100 en lugar de Triton X-114. No se observó variación respecto al HNO ₃ entre 1 y 20%. Recuperaciones: 99 – 104%. Buena concordancia para Ba y Na en CRM 1634c. Elementos: Ba, Ca, Mg y Na	Trevelin A, y colaboradores(2016) ^[30]

2. OBJETIVOS

2.1. General

Evaluar los fenómenos y comportamiento asociado a la extracción por formación y rompimiento de emulsiones para el análisis de metales en crudos pesados y extrapesados por ICP-MS.

2.2. Específicos

- Evaluar el efecto de los diferentes parámetros involucrados en la extracción por formación y rompimiento de emulsiones: Concentración de Triton X-100, Concentración de HNO₃, Temperatura de rompimiento, Tiempo de extracción, Relación crudo:xileno, Relación crudo:solución de extracción.
- Estudiar y optimizar las condiciones experimentales del método de extracción por formación y rompimiento de emulsión para los elementos As, Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Pb y Zn.
- Comparación de la metodología de extracción por formación y rompimiento de emulsiones con la introducción directa de emulsiones.
- Validación del método mediante comparación con el material de referencia 1634c.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentación

3.1.1. ICP-MS

Se utilizó un **ICP-MS Agilent Technologies 7500ce** con las características que se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Especificaciones del ICP-MS Agilent 7500ce

Nombre	Agilent 7500 Series ICP-MS (Agilent 7500ce)
ICP	Frecuencia: 27,12 MHz
	Potencia RF: máximo 1600 W
	Antorcha: tipo Fassel
Celda de reacción	Octopolar: H ₂ , He u otro gas.
MS	Analizador de masas: cuadrupolar
	Frecuencia: ≈ 3 MHz
	Rango de masas: 2 – 260 amu
	Detector: electromultiplicador

3.2. Muestras y reactivos

Las muestras de crudos pesados y extrapesados fueron suministradas por PDVSA-INTEVEP, en la tabla 8 se muestran sus características generales. Se utilizaron tres estándares organometálicos Conostan, USA, “S-21” con 100 ppm (p/p) de los metales Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V y Zn, 100 ppm de As y 300 ppm de Co, Sc e Y. Para la disolución del crudo se utilizó Xileno (puriss. p.a.) Sigma-Aldrich. El surfactante

utilizado fue Triton X-100 Aldrich Chemical Company. Las soluciones acuosas de referencia de 1000 ppm con trazabilidad NIST, Absolute Standards. Se utilizó ácido nítrico HNO₃ destilado.

Tabla 8. Características generales de las muestras de crudos pesados y extrapesados

Muestra	°API a 60 °F	Gravedad específica 60/60 °F	Viscosidad cinemática (cSt)	Viscosidad cinemática (cSt)	Azufre (%P/P)	Punto de fluidez (°C)
a	8,1	1,0136	5021,0 (a 60°C)	310,4 (a 98,89°C)	4,21	24
b	11,0	0,9930	6735 (a 37,78 °C)	2117 (a 50 °C)	2,8	18
c	20,6	0,9301	259,2 (a 20 °C)	99,20 (a 37,8 °C)	2,4	-33
d	15,1	0,9642	1050 (a 37,78 °C)	221,9 (a 60 °C)	2,54	-15
e	11,1	0,9919	34090 (a 20 °C)	4102 (a 40 °C)	2,72	12
f	9,2	1,0057	6723 (a 50 °C)	6190 (a 60 °C)	2,61	15
g	8,4	1,0114	17045 (a 50 °C)	5507 (a 60 °C)	3,65	21

3.3. Extracción por Formación y Rompimiento de Emulsiones (EFRE) para el análisis de elementos en crudos extrapesados por ICP-MS

En la extracción por formación y rompimiento de emulsiones, la muestra de crudo, previamente mezclada con xileno para reducir su viscosidad, es emulsionada con una solución que contiene un surfactante, generalmente Triton X-100 o Triton X-114, y un agente de extracción, generalmente HNO₃. El surfactante se agrega con la finalidad de reducir la tensión interfacial del medio, promover la emulsión e incrementar el contacto entre la solución de extracción

y la muestra de crudo. Se ha reportado que la concentración de surfactante tiene efecto sobre la señales de los elementos,^[30] el tiempo en romper la emulsión cuando se realiza por centrifugación^[28] y el tiempo que toma para formar la emulsión^[29]. El HNO₃ facilita la extracción de los elementos presentes como complejos organometálicos en la fase orgánica a la fase acuosa.^[28,29] Finalmente, para romper la emulsión, se aplica calentamiento, lo cual reduce la adsorción de los surfactantes en la interfase, disminuye la viscosidad de la fase orgánica y la rigidez de la película interfacial, esto provoca la coalescencia de las gotas y la separación de las fases^[40] donde los analitos de interés se encuentran en la fase acuosa y son llevados al ICP-MS luego de la adición del estándar interno.

3.3.1. Tratamiento de muestra

Se pesan aproximadamente 0,5 g de muestra de crudo en un tubo de centrifuga de 5 mL de capacidad. Se agregan 0,5 mL de xileno para reducir la viscosidad del crudo. Luego se agregan 3 g de la solución emulsificante (10% m/v Tritón X-100, 20% v/v HNO_{3(c)}) y la mezcla se agita vigorosamente mediante vortex por 1min y luego en agitación continua por 30 min. Finalmente la mezcla se mantuvo en un baño de agua a 90 °C sin agitación hasta el rompimiento de la emulsión (aproximadamente 30 min). Se extrae 1 g de la fase acuosa, se agregan 0,6 g de la solución de estándar interno (Rh 100 ppb) y se diluye a 3 g con agua desionizada para su análisis por ICP-MS. En la figura 7 se muestra un esquema del procedimiento.

Nota: para la preparación de la solución emulsificante se disuelven 10 g de Triton X-100 en 50 mL de agua desionizada, se agregan 20 mL de $\text{HNO}_{3(c)}$ destilado y se enrasa a 100 mL con agua desionizada.

La curva de calibración se prepara a partir de soluciones acuosas estándar de 1000 ppm en un rango entre 1 y 100 ppb e incluyendo un blanco de patrón (0 ppb) y todos con aproximadamente 20 ppb de Rh como estándar interno. En cada uno de los patrones se simula la matriz de la muestra que finalmente es introducida al ICP-MS, es decir, 3,33 % m/v Tritón X-100 y 6,67 % v/v $\text{HNO}_{3(c)}$. Las condiciones típicas de análisis en el ICP-MS se muestran en la tabla 9.

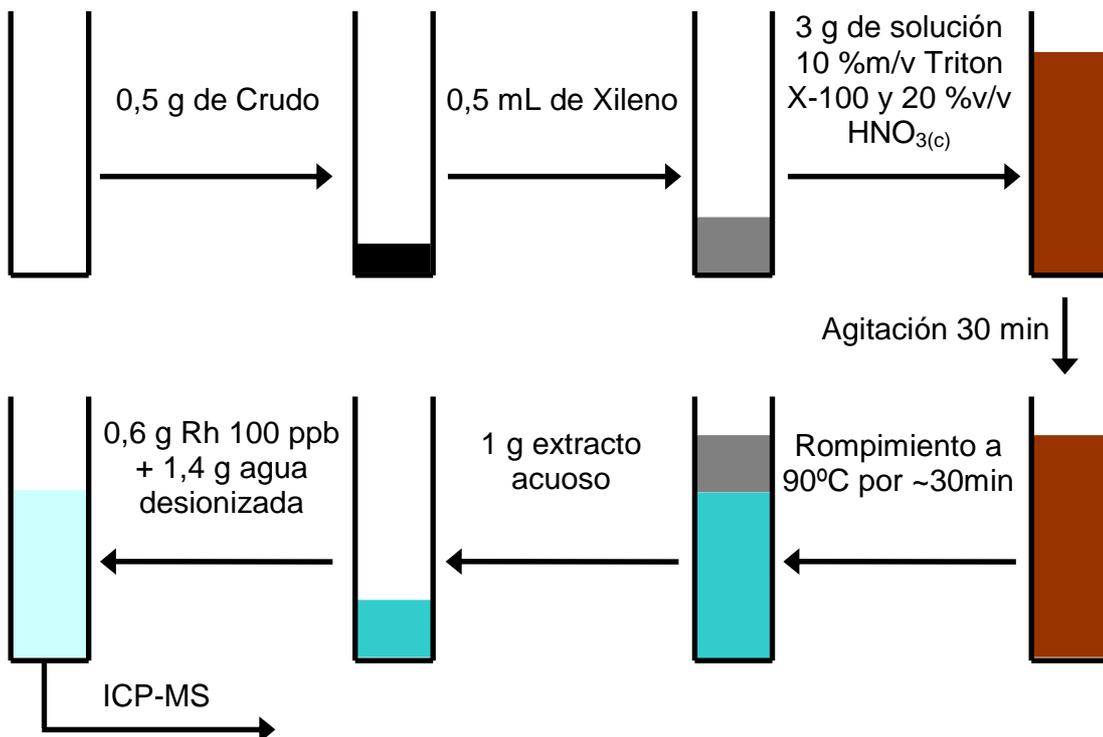


Figura 7. Esquema del procedimiento de extracción por formación y rompimiento de emulsiones (EFRE)

Tabla 9. Condiciones típicas de análisis en el ICP-MS

Parámetro	EFRE	IDE
Potencia RF	1500 W	1300 W
Flujo gas de arrastre (Ar)	0,75 L/min	0,65 L/min
Flujo de Oxígeno	0 L/min	0,06 L/min
Temperatura cámara de sedimentación	2 °C	2 °C
Diámetro interno del inyector	1 mm	1 mm
Profundidad de muestreo	7 mm	7 mm
Material de los conos	Ni	Pt
Flujo de He en celda de colisión	4 mL/min	4 mL/min
Tiempo de integración por punto	0,1 s	0,1 s
Tiempo total de lectura	~100 s	~25 s
Isótopos de cuantificación	⁷⁵ As, ¹³⁸ Ba, ¹¹¹ Cd, ⁵⁹ Co, ⁵³ Cr, ⁵⁵ Mn, ⁹⁸ Mo, ²⁰⁸ Pb, ⁶⁶ Zn, ¹⁰³ Rh (EI) y ⁸² Se (EI)	⁷⁵ As, ¹³⁸ Ba, ¹¹¹ Cd, ⁵⁹ Co, ⁵⁵ Mn, ⁹⁸ Mo, ²⁰⁸ Pb, ⁶⁶ Zn, ¹⁰³ Rh (EI) y ⁸² Se (EI)

3.4. Introducción Directa de Emulsiones (IDE) al ICP-MS

En la introducción directa de emulsiones se desea obtener una emulsión homogénea y estable, por ello, la forma de preparación difiere en proporciones y reactivos a la metodología por EFRE, por ejemplo, no se agrega HNO₃ ya que el cambio de pH de la solución acuosa inestabiliza la emulsión.^[40] Se ha reportado^[11,22,24] que las condiciones óptimas de preparación consiste en mezclar el crudo con una cantidad de xileno, luego con el surfactante puro hasta lograr una completa homogeneización y finalmente con agua hasta formar la emulsión. Una ventaja de este procedimiento es que se pueden utilizar patrones acuosos emulsificados para la curva de calibración^[24], sin embargo, entre sus desventajas se encuentra que debido a la gran cantidad de materia orgánica, la determinación es más susceptible a efectos matriz, se

debe utilizar oxígeno, conos de platino y se pueden obstruir los conos de la interfase y el nebulizador.

3.4.1. Tratamiento de muestra

Se pesan aproximadamente 0,3 g de la muestra de crudo en un vial de 10 mL de capacidad, Se agregan 0,3 mL de xileno para reducir la viscosidad del crudo. Se agregan 0,15 g de Triton X-100 y se agita mediante vortex para lograr la homogeneización de la mezcla. Se agregan 0,2 g de la solución de estándar interno (Rh 500 ppb y Se 5000 ppb). Finalmente se agrega agua desionizada hasta completar 5 g y se agita vigorosamente para formar la emulsión.

La curva de calibración se prepara a partir de soluciones acuosas estándar de 1000 ppm en un rango entre 1 y 100 ppb e incluyendo un blanco de patrón (0 ppb) y todos con aproximadamente 20 ppb de Rh y 200 ppb de Se como estándares internos. Los patrones son emulsionados con las mismas proporciones de Triton X-100 y xileno que en las muestras (se agrega una porción adicional de xileno para completar la contribución de materia orgánica proveniente de la muestra). Las condiciones típicas de análisis en el ICP-MS se muestran en la tabla 9.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Venezuela es hoy en día el país con la mayor cantidad de reservas internacionales de crudo, donde el 79,8% corresponde a crudo extrapesado, por lo tanto existe la necesidad de crear tecnologías u optimizar aquellas existentes para el mejor aprovechamiento del crudo. En este sentido, el conocimiento de la cantidad de metales proporciona información valiosa para el ajuste de procesos de refinación, información geoquímica y de contaminación ambiental. Por ejemplo, los elementos As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, V entre otros afectan la eficiencia de los procesos catalíticos. Ba, Mn y Mo son marcadores geoquímicos. As, Cd, Co y Pb tienen impacto ambiental y el As y Pb afectan a la salud humana. Debido a la importancia de los elementos trazas As, Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Pb y Zn y la información que proporcionan a la industria petrolera, estos elementos fueron seleccionados para este trabajo de investigación. Los elementos Ni y V fueron excluidos debido a que generalmente poseen una concentración elevada en crudos y su determinación se puede realizar por metodologías ya establecidas para FRX o ICP OES.

En este trabajo se propone la extracción por formación y rompimiento de emulsiones como tratamiento de muestra para la determinación de metales trazas en muestras de crudos pesados y extrapesados por ICP-MS. Debido a que solo se introduce la fracción acuosa de la emulsión, tiene las ventajas de minimizar la cantidad de materia orgánica que alcanza al plasma, evitando la introducción de oxígeno, uso de conos de platino, extinción del plasma y

obstrucción de los conos de la interfase, así como la ventaja adicional de utilizar patrones acuosos para la realización de la curva de calibración.

4.1. Evaluación de los parámetros de Extracción por formación y rompimiento de emulsiones

Los parámetros y los rangos evaluados de manera preliminar, en la extracción por formación y rompimiento de emulsiones fueron elegidos tomando como referencia los valores de trabajos previos^[28,29] en la extracción de metales en diesel, sin embargo, debido a las características de los crudos pesados y extrapesados, se agregó como parámetro la adición de xileno para disminuir la viscosidad y facilitar el contacto del crudo y la solución de extracción, adicionalmente, se disminuyó la relación crudo : solución de extracción para aumentar la eficiencia de la extracción pero manteniendo el factor de dilución total en valores aceptables según las concentraciones de los metales en el crudo. Finalmente, los parámetros y rangos fueron:

- ✓ Factor A: concentración de Triton X-100; 2,5 – 7,5 %
- ✓ Factor B: concentración de HNO₃; 5 – 15 %
- ✓ Factor C: temperatura de rompimiento; 70 – 90 °C
- ✓ Factor D: tiempo de extracción; 10 – 50 min
- ✓ Factor E: relación crudo : xileno; 1:0,5 – 1:1,5
- ✓ Factor F: relación crudo : solución de extracción; 1:4 – 1:8

La evaluación se llevó a cabo sobre la muestra de crudo extrapesado “a” pura y enriquecida con aproximadamente 500 ppb de los elementos As, Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Pb y Zn. El crudo extrapesado “a” fue elegido para esta evaluación ya que según sus características fisicoquímicas (ver tabla 8) representa la matriz más compleja de crudo para la extracción de los metales. Un enriquecimiento de 500 ppb está en el orden de concentración en el cual los metales estudiados se encuentran naturalmente en el crudo^[9].

Se utilizó un diseño factorial fraccionado 2^{6-2}_{IV} con 5 réplicas del punto central mostrado en la tabla 10. Cada corrida se realizó por triplicado a excepción de las 5 réplicas del punto central (corrida 17). El diseño fue llevado a cabo de manera totalmente aleatoria. En las tablas 11 y 12 se muestran los resultados obtenidos.

La elección de este diseño se realizó con la intención de minimizar el número de experimentos sin dejar de obtener la información acerca de los efectos de los factores principales. Para 6 factores existen principalmente 4 diseños factoriales posibles: 2^6 , 2^{6-1}_{VI} , 2^{6-2}_{IV} , 2^{6-3}_{III} . El diseño 2^6 (el 2 significa dos niveles y el 6 el número de factores) ofrece información sobre los efectos (A, B, C, D, E y F) y todas sus interacciones (AB, AC..., ABC, ABD..., ABCDEF), sin embargo, el número de corridas asciende a 64. En el diseño 2^{6-1}_{VI} solo se pierde información de las interacciones de ordenes superiores pero el número de corridas es aún alto (32). En el diseño 2^{6-2}_{IV} solo se pierde información de algunas interacciones de dos factores. En el diseño 2^{6-3}_{III} con 8 corridas, los

efectos principales comienzan a ser alias con las interacciones de dos, es decir, no se puede resolver cual de los dos factores causa realmente el efecto. Considerando que el estudio realizado es un estudio preliminar para conocer en primera medida el efecto de los factores principales, el diseño 2^{6-2}_{IV} con 16 corridas fue la elección debido a que se obtienen los efectos de los factores principales sin ser alias de las interacciones de dos factores y con el menor número de experimentos. Se agregaron los puntos centrales para obtener información preliminar de la linealidad o curvatura de los efectos en función de los niveles de los factores. Finalmente, se realizaron 3 réplicas de cada corrida para obtener información acerca de la precisión del método.

Tabla 10. Diseño 2^{6-2}_{IV} para la evaluación de los parámetros de la extracción por formación y rompimiento de emulsiones

Corrida	A: Concentración Triton X-100 (%)	B: Concentración $\text{HNO}_{3(c)}$ (%)	C: Temperatura de rompimiento ($^{\circ}\text{C}$)	D: Tiempo de agitación (min)	E: Relación Crudo:Xileno	F: Relación Crudo:Solución de extracción
1	2,5	5	70	10	1:0,5	1:4
2	7,5	5	70	10	1:1,5	1:4
3	2,5	15	70	10	1:1,5	1:8
4	7,5	15	70	10	1:0,5	1:8
5	2,5	5	90	10	1:1,5	1:8
6	7,5	5	90	10	1:0,5	1:8
7	2,5	15	90	10	1:0,5	1:4
8	7,5	15	90	10	1:1,5	1:4
9	2,5	5	70	50	1:0,5	1:8
10	7,5	5	70	50	1:1,5	1:8
11	2,5	15	70	50	1:1,5	1:4
12	7,5	15	70	50	1:0,5	1:4
13	2,5	5	90	50	1:1,5	1:4
14	7,5	5	90	50	1:0,5	1:4
15	2,5	15	90	50	1:0,5	1:8
16	7,5	15	90	50	1:1,5	1:8
17	5	10	80	30	1:1	1:6

Tabla 11. Resultados en µg/Kg del diseño 2⁶⁻²_{IV} para la muestra de Crudo

Corrida	As	Ba	Cd	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn
1	12,0	2009	<18	291	11,6	241	168	<18	42,1
1	15,0	1991	<18	299	13,1	225	184	<18	61,1
1	14,2	1949	<18	267	9,9	225	184	<18	54,5
2	27,3	2177	<18	400	21,8	248	269	<18	98,5
2	33,7	2302	<18	433	23,2	380	288	<18	110,6
2	59,0	2175	<18	414	27,4	280	257	<18	106,1
3	26,1	2346	<18	424	79,2	314	806	<18	504,2
3	35,6	2169	<18	387	28,4	248	665	<18	81,8
3	18,8	2191	<18	400	24,6	252	683	<18	100,8
4	80,7	2119	<18	418	54,8	257	606	<18	122,4
4	45,8	2208	<18	436	42,9	620	591	<18	154,4
4	50,8	2202	<18	421	47,2	260	598	<18	125,5
5	22,5	2265	<18	318	18,8	244	544	<18	90,0
5	17,6	2253	<18	318	110,3	237	488	<18	54,8
5	23,1	2290	<18	319	20,0	239	551	<18	52,4
6	40,0	2393	<18	437	32,4	276	577	<18	248,6
6	39,7	2392	<18	442	34,2	278	564	<18	78,5
6	41,4	2376	<18	444	34,9	275	551	<18	81,6
7	30,8	2150	<18	341	26,0	249	679	<18	95,0
7	37,5	2363	<18	384	33,8	276	745	<18	93,5
7	25,5	2084	<18	330	25,4	252	646	<18	112,2
8	60,5	2498	<18	504	43,7	290	918	<18	124,3
8	61,8	2591	<18	520	49,8	433	924	<18	128,8
8	57,8	2479	<18	516	56,0	296	965	<18	133,4
9	14,0	2150	<18	356	17,6	262	305	<18	27,4
9	18,5	2117	<18	348	20,3	258	254	<18	94,3
9	13,0	2145	<18	349	16,3	246	274	<18	34,0
10	31,4	2411	<18	503	34,4	275	381	<18	100,2
10	30,7	2341	<18	497	33,4	265	382	<18	87,8
10	31,1	2361	<18	484	33,0	282	397	<18	85,4
11	20,6	2190	<18	393	20,5	250	631	<18	492,3
11	21,7	2234	<18	399	17,7	254	725	<18	94,2
11	15,3	2249	<18	388	20,4	247	751	<18	78,8
12	43,2	2284	<18	416	39,0	387	453	<18	137,3
12	50,9	2421	<18	456	46,4	286	397	<18	123,2
12	37,5	2314	<18	419	35,4	339	428	<18	123,8
13	15,5	2243	<18	306	16,0	227	370	<18	66,3
13	13,9	2250	<18	264	14,7	209	396	<18	150,7
13	13,4	2225	<18	289	15,9	223	384	<18	82,9
14	26,3	2470	<18	415	23,0	280	335	<18	98,4
14	26,2	2462	<18	414	23,1	281	364	<18	105,4
14	24,2	2477	<18	395	24,9	282	313	<18	102,5
15	37,0	2175	<18	387	42,4	251	1016	<18	130,7
15	38,9	2173	<18	383	39,3	251	972	<18	77,7
15	41,4	2204	<18	403	42,6	263	1019	<18	84,5

Tabla 11. Continuación. Resultados en $\mu\text{g}/\text{Kg}$ del diseño 2⁶⁻²_{IV} para la muestra de Crudo

Corrida	As	Ba	Cd	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn
16	59,9	2374	<18	513	73,5	283	1044	<18	107,2
16	59,7	2400	<18	526	75,3	353	1022	<18	98,2
16	65,0	2431	<18	515	63,8	302	1111	<18	113,6
17	34,4	2227	<18	429	36,1	261	543	<18	76,2
17	31,3	2271	<18	428	36,1	266	582	<18	67,7
17	36,6	2262	<18	419	37,0	260	544	<18	90,5
17	34,7	2271	<18	437	36,4	276	592	<18	100,2
17	45,4	2222	<18	432	36,6	259	519	<18	118,1

Tabla 12. Resultados en $\mu\text{g}/\text{Kg}$ del diseño 2⁶⁻²_{IV} para la muestra de Crudo enriquecido

Corrida	As	Ba	Cd	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn
1	219	2190	476	879	370	689	316	236	544
1	179	2212	492	925	383	766	315	239	513
1	182	2351	515	1001	413	771	328	254	596
2	165	2490	557	1132	423	852	426	256	628
2	197	2454	554	1130	423	856	378	258	611
2	169	2477	550	1121	410	845	419	261	630
3	155	2437	521	1121	459	777	1060	240	551
3	172	2380	512	1078	444	758	914	242	577
3	213	2415	521	1089	448	836	1038	246	616
4	229	2358	550	1191	516	841	503	228	632
4	271	2433	565	1154	527	858	571	252	676
4	251	2466	563	1248	545	872	561	239	662
5	145	2372	521	1098	376	795	739	240	573
5	169	2412	524	1114	385	800	822	238	552
5	155	2393	525	1118	384	800	859	244	556
6	255	2776	616	1305	555	949	900	258	686
6	210	2689	592	1257	541	905	867	273	637
6	260	2796	618	1369	592	948	829	271	721
7	181	2496	550	1159	475	862	1042	268	628
7	188	2560	559	1152	460	1167	1069	268	629
7	199	2510	541	1119	459	837	1084	257	619
8	224	2660	589	1277	567	956	1296	266	694
8	230	2742	598	1301	594	924	1280	297	730
8	217	2686	580	1262	566	883	1358	271	711
9	167	2397	535	1129	416	817	398	246	570
9	147	2415	535	1117	423	805	411	240	547
9	145	2342	523	1091	405	1059	408	223	519
10	257	2451	549	1191	412	820	635	245	576
10	218	2439	551	1181	416	810	645	261	609
10	163	2471	545	1192	415	823	587	246	627
11	189	2454	532	1103	458	808	1067	229	622
11	148	2412	521	1118	454	809	1026	251	617
11	191	2411	527	1088	453	798	1046	221	614
12	299	2372	553	1129	512	826	497	248	667
12	285	2351	549	1122	504	805	472	257	649
12	260	2461	554	1148	517	863	448	267	660
13	140	2332	460	603	261	502	549	231	477
13	137	2304	467	636	261	472	549	224	430
13	202	2397	494	648	278	503	577	245	457
14	202	2868	630	1278	541	972	601	288	746
14	195	2762	606	1209	520	906	600	284	917
14	183	2661	589	1182	505	900	498	268	675
15	199	2585	571	1292	560	911	1461	245	664
15	191	2514	548	1227	525	1105	1468	258	621
15	210	2729	588	1313	563	914	1591	260	743

Tabla 12. Continuación. Resultados en $\mu\text{g}/\text{Kg}$ del diseño 2^{6-2}_{IV} para la muestra de Crudo enriquecido

Corrida	As	Ba	Cd	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn
16	321	2645	595	1424	645	927	1581	253	1205
16	228	2590	579	1376	615	893	1520	260	839
16	229	2744	597	1409	613	929	1634	270	706
17	242	2395	538	1097	483	868	589	257	636
17	243	2415	541	1112	490	814	644	271	629
17	213	2461	550	1156	490	853	704	248	648
17	251	2471	554	1209	528	871	814	221	654
17	201	2469	556	1136	496	838	687	279	680

Las estimaciones de los efectos fueron analizadas mediante gráficos de probabilidad normal para determinar los factores que tienen efectos significativo sobre la concentración de los elementos (en el anexo A se encuentran los análisis de varianza). Los gráficos se muestran en las figuras 8 y 9.

El gráfico de probabilidad normal es una herramienta visual que nos permite determinar los factores significativos del diseño. Los valores de los efectos se grafican en función de los valores Z determinados por los valores tabulados de la distribución normal. Los efectos insignificantes siguen una distribución normal y tienden a localizarse sobre una línea recta en esta gráfica, por el contrario, los efectos significativos no se localizaran sobre la línea recta^[39]. En las figuras 8 y 9 se indican con letras los efectos considerados significativos según este análisis, por ejemplo, para el As en la muestra de crudo, los factores considerados significativos fueron A y B concentración de Triton X-100 y concentración de $\text{HNO}_{3(c)}$ respectivamente.

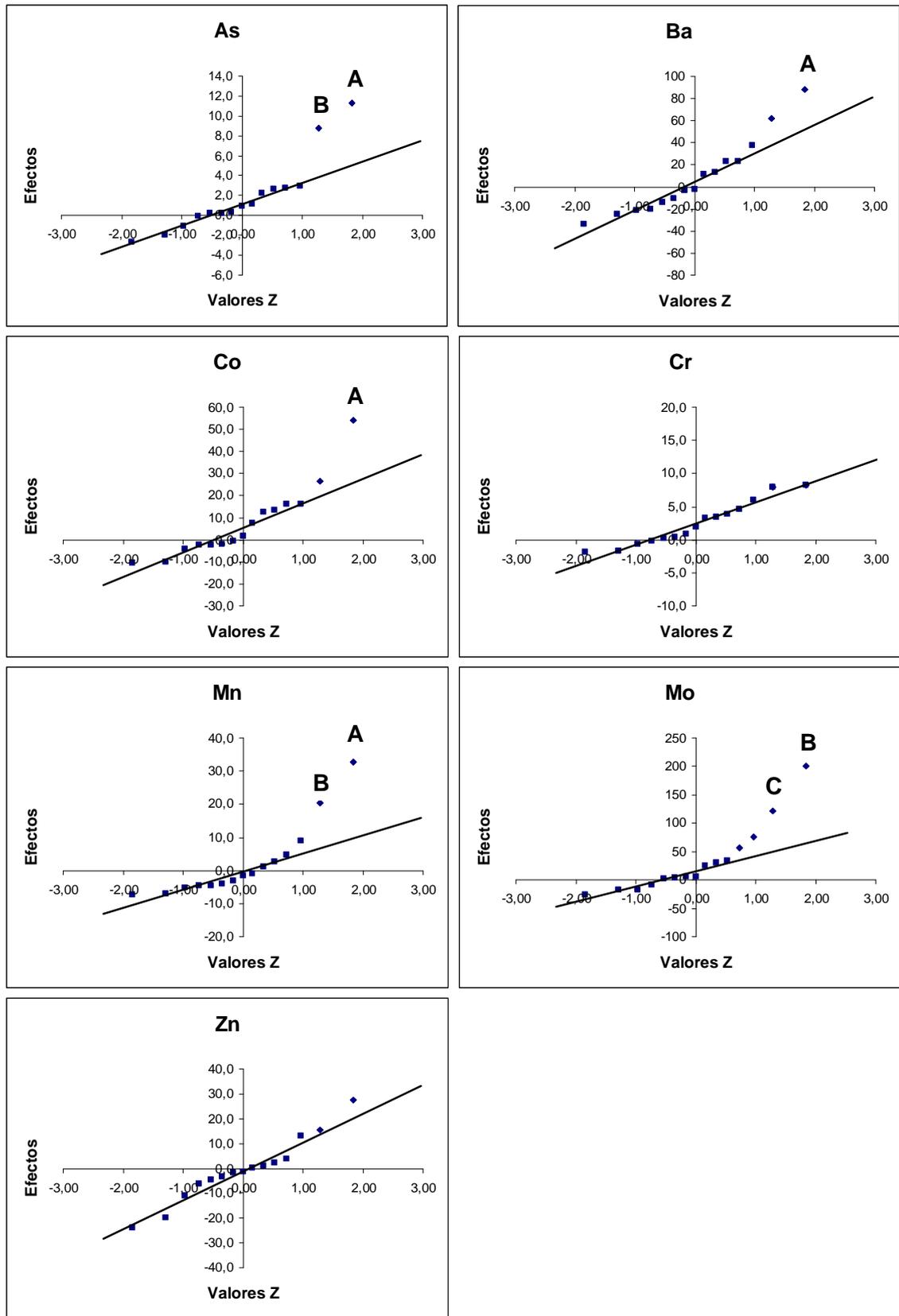


Figura 8. Gráficos de probabilidad normal muestra de crudo

(Factores: A: Concentración de Triton X-100, B: Concentración de HNO₃(c), C: Temperatura de rompimiento)

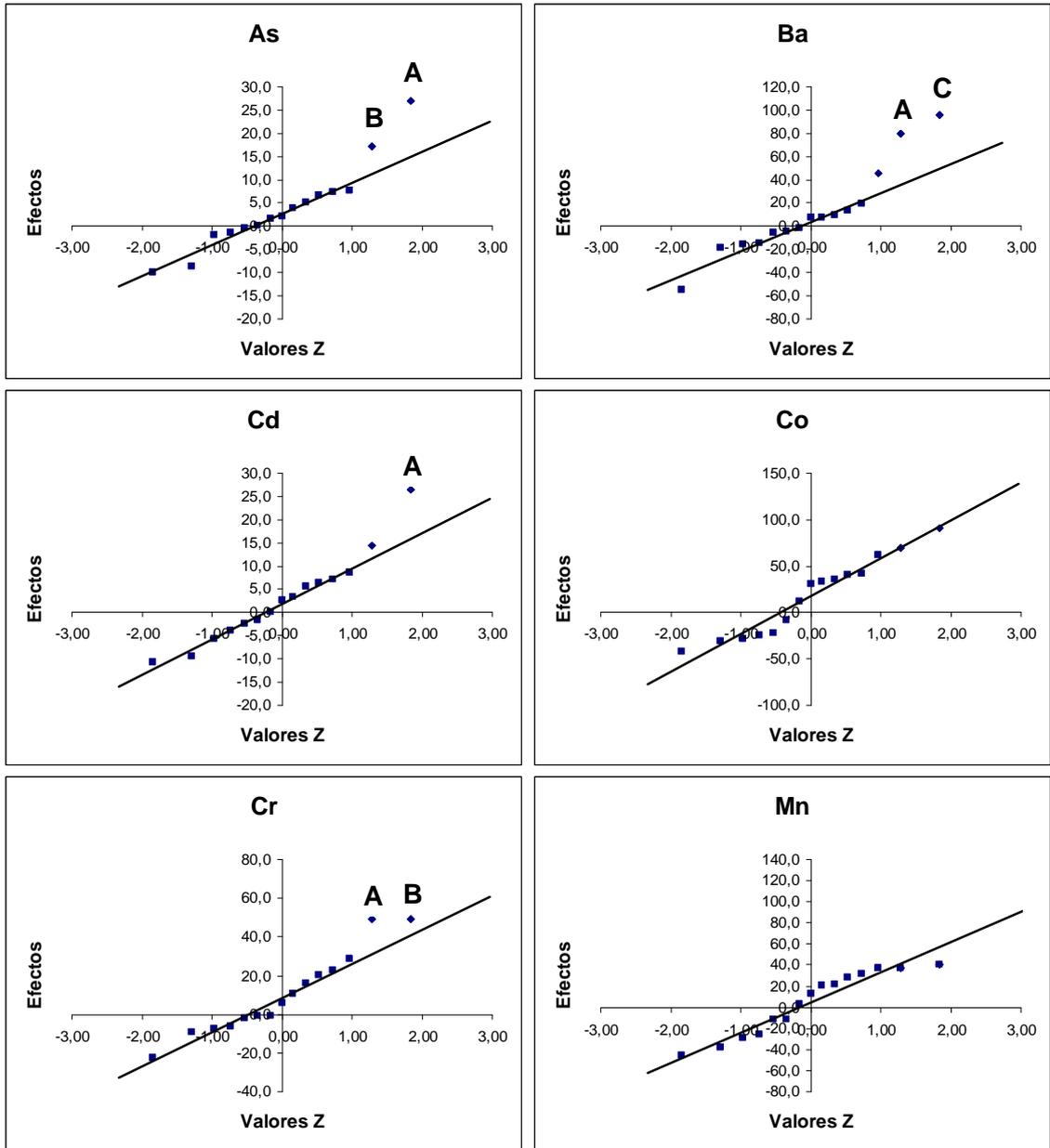


Figura 9. Gráficos de probabilidad normal muestra de crudo enriquecido con aprox. 500 ppb de los elementos estudiados

(Factores: A: Concentración de Triton X-100, B: Concentración de HNO₃, C: Temperatura de rompimiento)

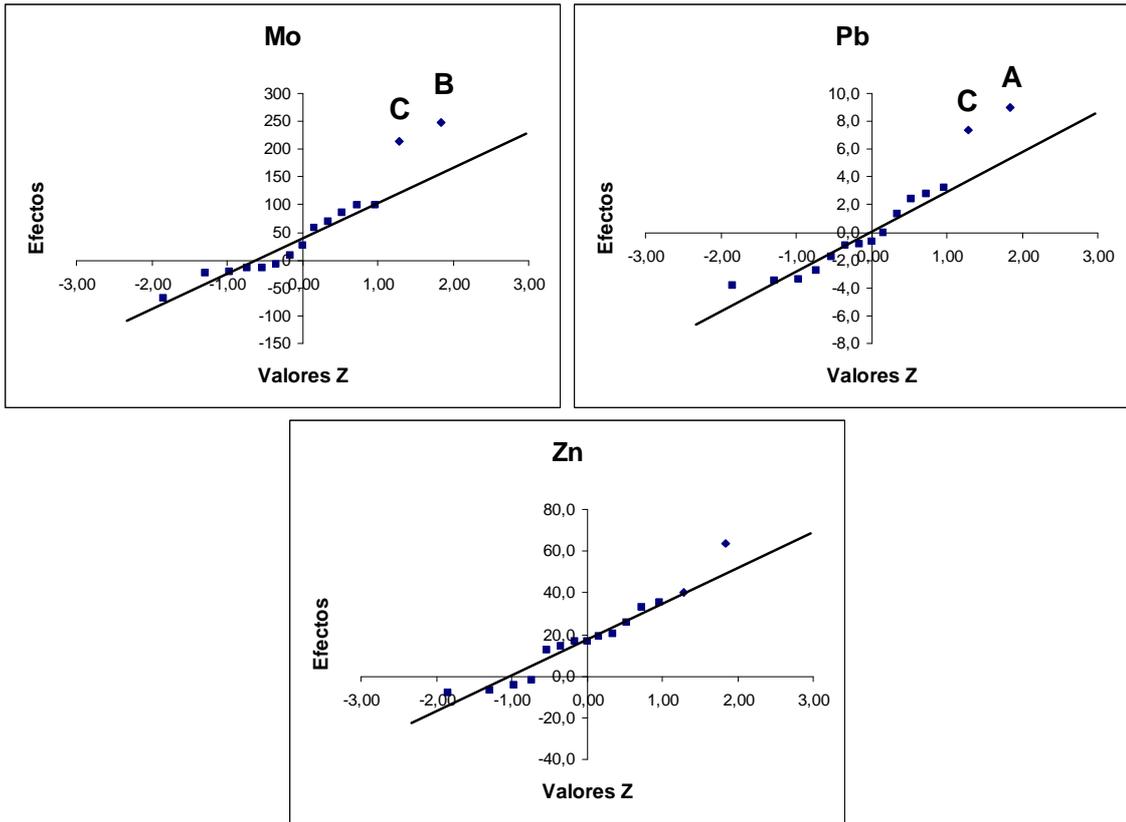


Figura 9 continuación. Gráficos de probabilidad normal muestra de crudo enriquecido con aprox. 500 ppb de los elementos estudiados

(Factores: A: Concentración de Triton X-100, B: Concentración de HNO₃, C: Temperatura de rompimiento)

En las tablas 13 y 14 se resume la información contenida en las figuras 8 y 9, donde se muestra para cada elemento el promedio de concentración obtenida en el diseño, los factores considerados significativos según los gráficos de probabilidad normal, su efecto y el porcentaje de variación del efecto con respecto al promedio.

Tabla 13. Efectos significativos para la muestra de crudo

Elemento	Promedio (µg/Kg)	Factor*: efecto en µg/Kg (Porcentaje de variación del efecto respecto al promedio)
As	34,1	A: 11 (32%) – B: 9 (26%)
Ba	2270	A: 88 (4%)
Cd	<18	-
Co	404	A: 54 (13%)
Cr	34,7	-
Mn	279	A: 33 (12%) – B: 20 (7%)
Mo	565	B: 200 (35%) – C: 121 (21%)
Pb	<18	-
Zn	113	-

* (Factores: A: Concentración de Triton X-100, B: Concentración de HNO₃, C: Temperatura de rompimiento, D: Tiempo de agitación, E: Relación crudo:xileno y F: Relación crudo:solución de extracción)

Tabla 14. Efectos significativos para la muestra de crudo enriquecido

Elemento	Promedio (µg/Kg)	Factor*: efecto en µg/Kg (Porcentaje de variación del efecto respecto al promedio)
As	206	A: 27 (13%) – B: 17 (8%)
Ba	2492	C: 95 (4%) – A: 80 (3%)
Cd	549	A: 26 (5%)
Co	1142	-
Cr	473	B: 49 (10%) – A: 49 (10%)
Mn	845	-
Mo	805	B: 249 (30%) – C: 215 (26%)
Pb	253	A: 9 (4%) – C: 7 (3%)
Zn	641	-

* (Factores: A: Concentración de Triton X-100, B: Concentración de HNO₃, C: Temperatura de rompimiento, D: Tiempo de agitación, E: Relación crudo:xileno y F: Relación crudo:solución de extracción)

En las tablas 13 y 14 se observa que de los seis factores estudiados, tres de ellos aparecen como significativos. La concentración de triton X-100 causa un efecto positivo en los elementos As, Ba, Co y Mn en la muestra de crudo y en As, Ba, Cd, Cr y Pb en la muestra de crudo enriquecida siendo más importante para el As en la muestra de crudo con un 32% respecto al promedio del diseño. La concentración de HNO₃ causa un efecto positivo en los elementos As, Mn y Mo en la muestra de crudo y en As, Cr y Mo en la muestra de crudo enriquecida siendo más significativo para el Mo en ambas muestras por encima del 30% respecto al promedio del diseño. Para determinar el efecto de estos

dos factores a niveles superiores y alcanzar unas condiciones robustas de análisis, ambos fueron estudiados por separado a diversas concentraciones. La temperatura de rompimiento también muestra un efecto positivo en algunos elementos, sin embargo, se decidió utilizar 90°C en los próximos experimentos ya que se obtienen las mayores concentraciones y no es posible utilizar temperaturas mayores.

4.2. Efecto de la concentración de triton X-100

El efecto positivo del triton X-100 obtenido en el diseño factorial puede deberse a dos factores: (1) a una mejor extracción de los elementos en el crudo o (2) al efecto del surfactante sobre la señal de los elementos en el ICP-MS debido a que la curva de calibración se preparó con una concentración de triton X-100 intermedia (1,7 % m/v) del rango utilizado en el diseño factorial (0,8 – 2,5 %m/v). Por esta razón, antes de determinar el efecto de la concentración de triton X-100 sobre la extracción de los elementos en el crudo, se desea conocer su efecto sobre la señal de los elementos en el ICP-MS.

4.2.1. Efecto de la concentración de triton X-100 sobre la señal de los elementos en el ICP-MS

Para determinar el efecto de la concentración de triton X-100 sobre la señal de los elementos, se prepararon soluciones de 5 y 20 ppb entre 0,8 y 5 % de triton X-100, todas a 6,7 % v/v de HNO_{3(c)}. En las figuras 10a y 10b se grafican los residuales (diferencia entre la concentración obtenida en el análisis y la

teórica) Vs la concentración de triton X-100 (en el anexo B se encuentran los valores de concentración).

Se observa que el As es el único elemento que presenta cambios en la señal en función de la concentración de triton X-100 y la magnitud del cambio es similar al efecto obtenido en el diseño factorial, por lo tanto, el efecto en el diseño, al menos para el As, puede ser explicado por la variación respecto a la concentración de triton X-100 y no por una mejor extracción del As en el crudo. La magnitud promedio del incremento del As en los primeros dos puntos (concentraciones de triton X-100 estudiadas en el diseño) en la gráfica de 5 ppb es de 0,6 ppb, lo que arrojaría un efecto aproximado de 10,8 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ en la concentración de As, efecto similar al observado en la tabla 13.

La variación de la señal del As en función de la concentración de triton X-100 puede deberse a que la naturaleza orgánica del surfactante hace que el plasma sea más energético, aumentando el porcentaje de ionización del As en el plasma y consecuentemente su señal. Debido al alto potencial de ionización del As (9,79 eV), su porcentaje de ionización en un plasma típico es de 60%^[19], por lo tanto un aumento en la energía del plasma aumentará su porcentaje de ionización, mientras que para el resto de los elementos estudiados, con más bajos potenciales de ionización (5,21 – 9,39 eV), la concentración de triton X-100 en el rango estudiado no resultó en un cambio significativo en sus concentraciones.

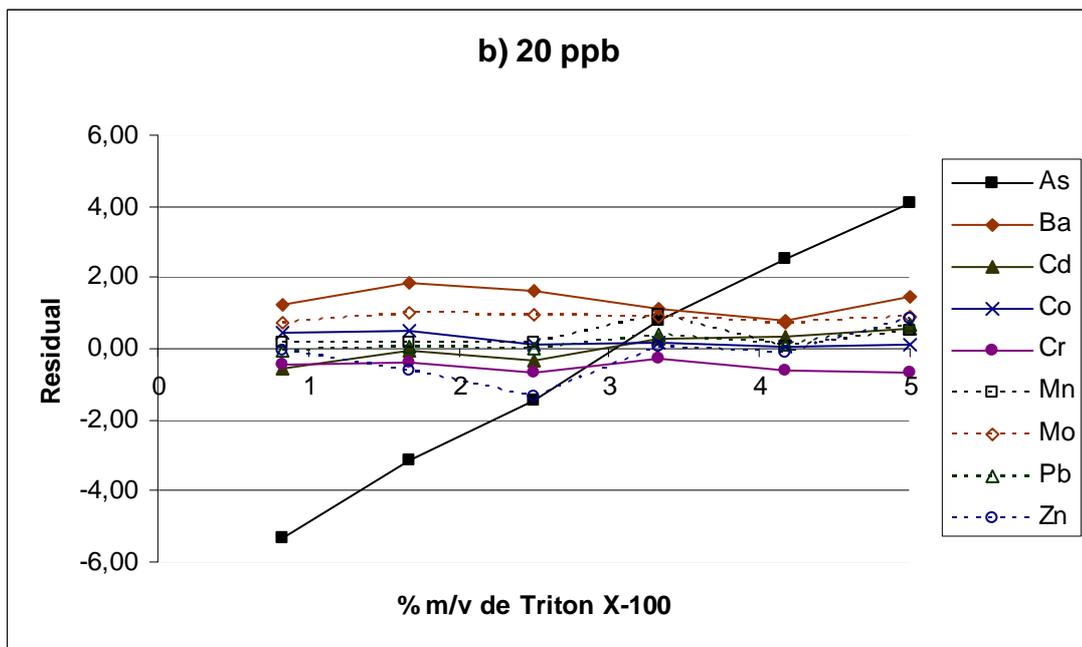
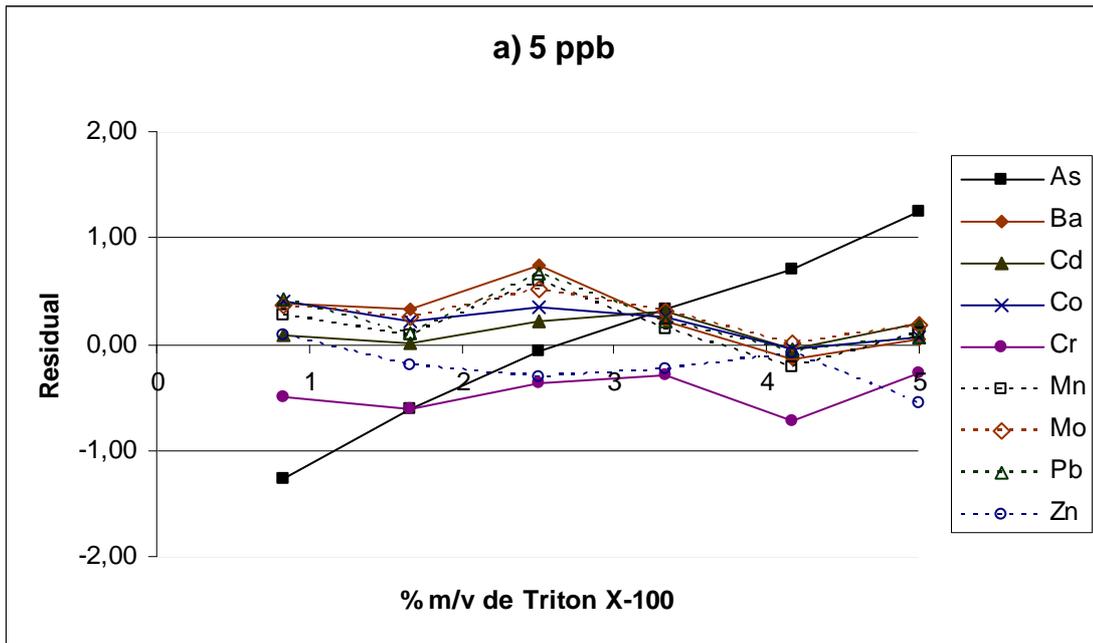


Figura 10. Residuales de concentración de soluciones patrón en función del porcentaje de triton X-100 a) 5 ppb y b) 20 ppb

Nota: cada punto graficado es el promedio de dos determinaciones.

4.2.2. Efecto de la concentración de triton X-100 sobre la extracción de los elementos en el crudo

El efecto de la concentración de triton X-100 sobre la extracción de los elementos fue estudiado en el crudo "a" puro y enriquecido con soluciones a 0 - 2,5 - 5 - 7,5 - 10 - 12,5 - 15 % m/v de triton X-100, todas a 20% v/v de $\text{HNO}_{3(c)}$. Para cada concentración de surfactante estudiada, se preparó una curva de calibración diferente para que tanto patrones como muestras tuvieran la misma concentración de triton X-100 y HNO_3 .

En la figura 11 se muestran los gráficos de la concentración relativa en función de la concentración de triton X-100. A 0 % m/v de triton X-100 los valores de concentración son muy bajos e incluso cero (por debajo del límite de cuantificación) en algunos elementos. En este caso, aunque la solución de extracción esta en contacto con el crudo, no existe una extracción eficiente debido a que la superficie de contacto entre ambas fases es mínima.

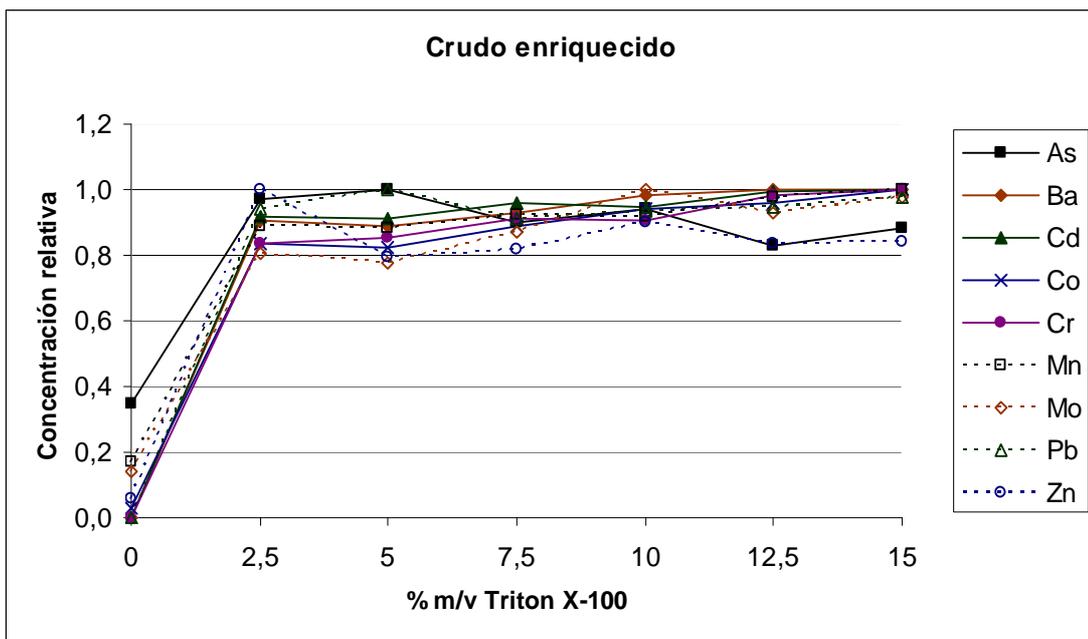
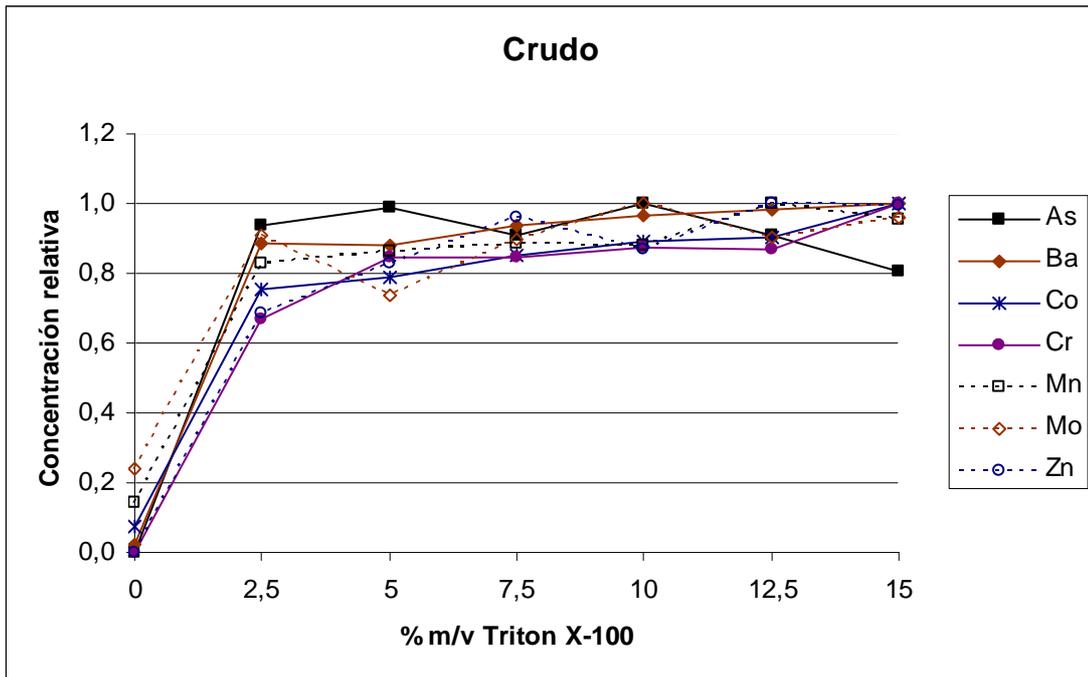


Figura 11. Efecto de la concentración de Triton X-100 sobre la extracción de los elementos estudiados a) Crudo “a” y b) Crudo “a” enriquecido

Nota: cada punto graficado es el promedio de dos réplicas.

La importancia de agregar el surfactante para formar la emulsión y así aumentar la superficie de contacto entre las fases se observa a partir de 2,5 %m/v de triton X-100 donde existe una extracción relativamente alta, sin embargo, para la muestra de crudo, la extracción de los elementos Cr, Co y Zn aún está por debajo del 80% y parece alcanzar el máximo por encima de 7,5 % de Triton X-100. Finalmente se decidió trabajar a 10 % Triton X-100 para asegurar mayor robustez ya que se ha reportado que a mayor concentración de surfactante, las emulsiones tienden a tomar menos tiempo en formarse y más tiempo en romperse^[28,29], todo esto probablemente por una mejor y más eficiente emulsificación.

4.3. Efecto de la concentración de HNO_3

El efecto positivo del HNO_3 obtenido en el diseño factorial puede deberse a dos factores: (1) a una mejor extracción de los elementos en el crudo o (2) al efecto del ácido sobre la señal de los elementos en el ICP-MS debido a que la curva de calibración se preparó con una concentración de HNO_3 intermedia (3,3 % m/v) del rango utilizado en el diseño factorial (1,7 – 5,0 % m/v). Por esta razón, antes de determinar el efecto de la concentración de HNO_3 sobre la extracción de los elementos en el crudo, se desea conocer su efecto sobre la señal de los elementos a concentraciones conocidas.

4.3.1. Efecto de la concentración de HNO₃ sobre la señal de los elementos

Para determinar el efecto de la concentración de HNO₃ sobre la señal de los elementos, se prepararon soluciones de 5 y 20 ppb entre 1,7 y 10 % v/v HNO_{3(c)}, todas a 3,3 %m/v de triton X-100. En las figuras 12a y 12b se grafican los residuales (la diferencia entre la concentración obtenida del análisis y la teórica) Vs % v/v HNO₃ (en el anexo B se encuentran los valores de concentración). No se observa cambio significativo de concentración de los elementos con respecto al porcentaje de HNO₃.

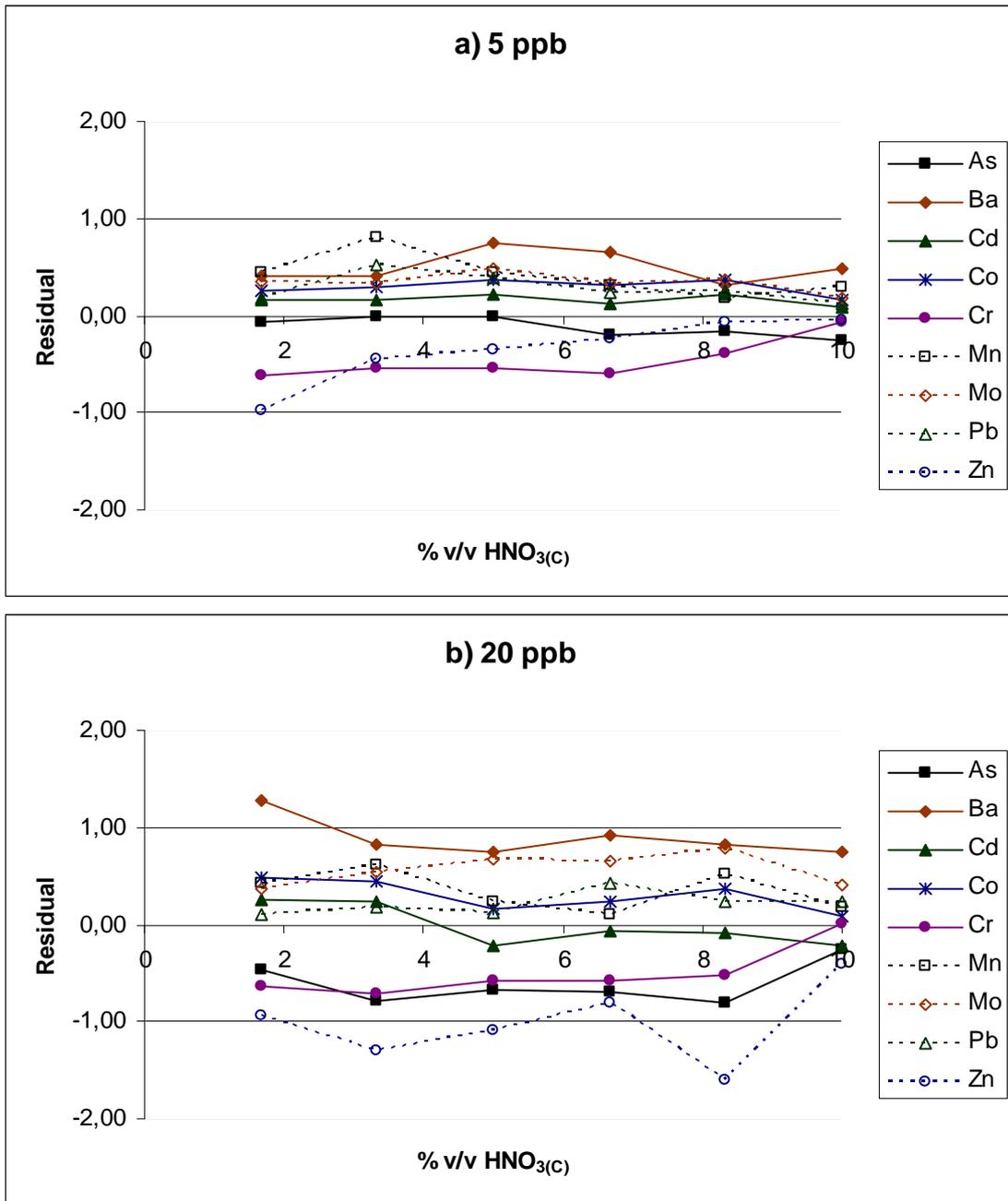


Figura 12. Residuales de concentración de soluciones patrón en función del porcentaje de HNO₃ a) 5 ppb y b) 20 ppb

Nota: cada punto graficado es el promedio de dos determinaciones.

4.3.2. Efecto de la concentración de HNO₃ sobre la extracción de los elementos en el crudo

El efecto de la concentración de HNO₃ sobre la extracción de los elementos fue estudiado en el crudo "a" puro y enriquecido con soluciones a 0 - 5 - 10 - 15 - 20 - 25 - 30 % v/v HNO₃, todas a 10% m/v de triton X-100. Para cada concentración de HNO₃ estudiada, se preparó una curva de calibración diferente para que tanto patrones como muestras tuvieran la misma concentración de triton X-100 y HNO₃. Los resultados se muestran en las figuras 13a y b.

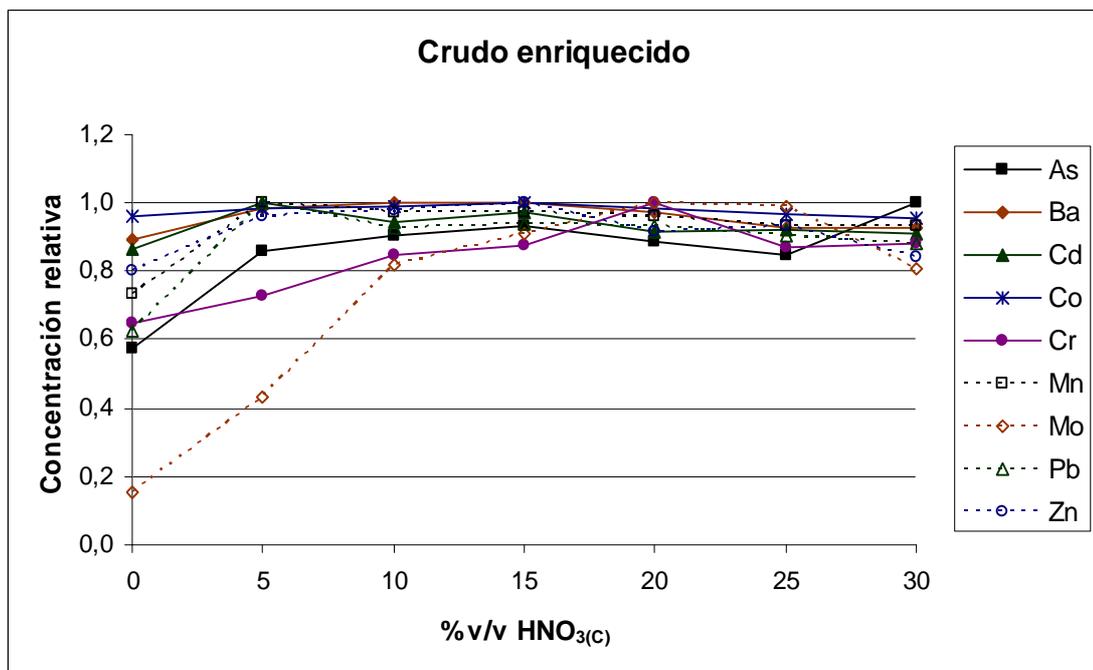
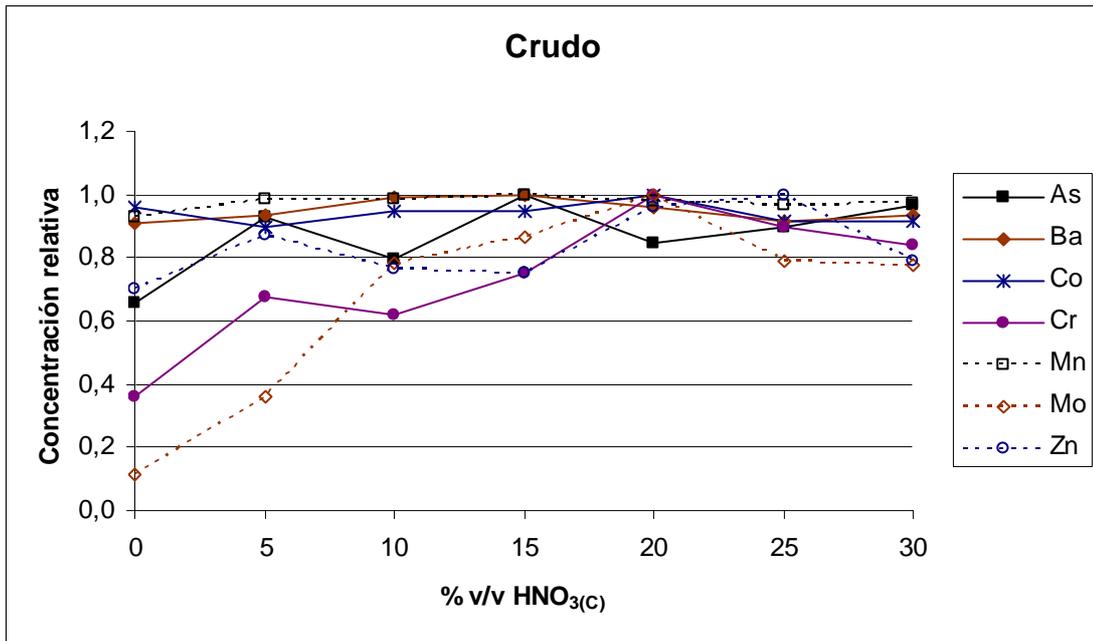


Figura 13. Efecto de la concentración de HNO_{3(c)} sobre la extracción de los elementos estudiados a) Crudo y b) Crudo enriquecido

Nota: cada punto graficado es el promedio de dos réplicas.

Para la mayoría de los elementos, la concentración relativa aumenta de manera notoria en función de la concentración de $\text{HNO}_{3(\text{C})}$ de 0% a 5 % v/v, punto en el cual, las concentraciones relativas sobrepasan el 80% exceptuando los elementos Mo y Cr que alcanzan niveles óptimos a partir de 15 % v/v $\text{HNO}_{3(\text{C})}$. Esto supone que los elementos Mo y Cr están más fuertemente enlazados a la fracción orgánica y por ello necesitan mayor concentración de HNO_3 para ser extraídos, caso contrario al resto de los elementos que parecen estar débilmente enlazados a la fracción orgánica, o están de forma inorgánica en el crudo, que ya muestran buena recuperación a concentraciones bajas de HNO_3 .

Adicionalmente, se observa en la figura 14 que a 0 % v/v $\text{HNO}_{3(\text{C})}$ el extracto acuoso está contaminado en gran proporción con el crudo, siendo esto desfavorable ya que aumenta la cantidad de materia orgánica introducida al ICP-MS y el particulado puede obstruir los orificios del equipo. El aumento de la concentración de ácido desestabiliza las emulsiones^[40] haciendo que los extractos acuosos sean más limpios y es a partir de 15 % v/v $\text{HNO}_{3(\text{C})}$ donde las soluciones extraídas son más claras. Finalmente, se decidió trabajar a 20 % v/v $\text{HNO}_{3(\text{C})}$ como condición más robusta.

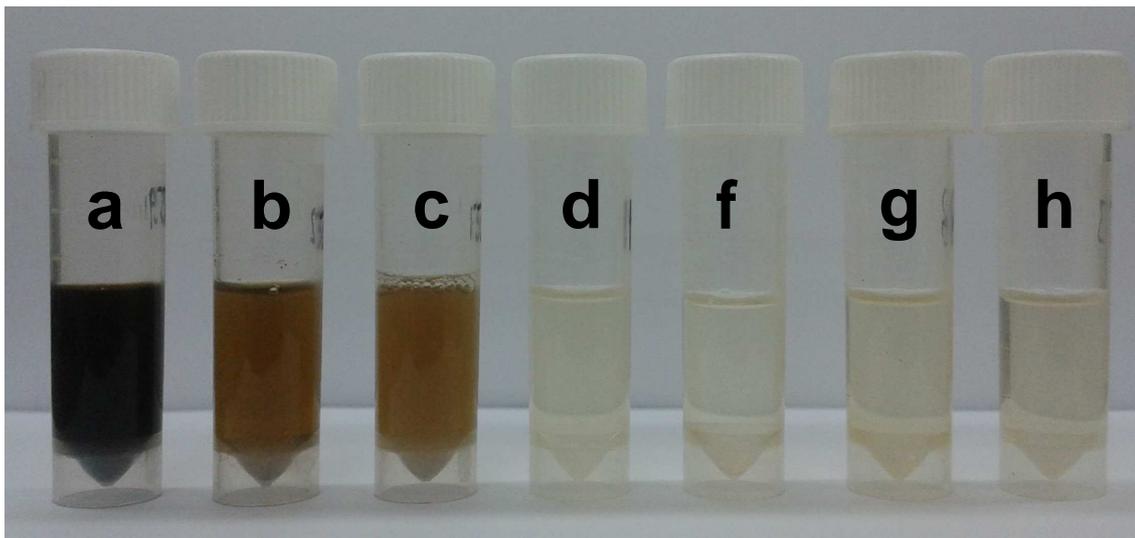


Figura 14. Soluciones introducidas al ICP-MS provenientes de la extracción en crudo con a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 15%, e) 20%, f) 25% y g) 30% v/v HNO₃(C) todas a 10% triton X-100

4.4. Efecto de la metodología de rompimiento de la emulsión: temperatura y centrifugación

Un parámetro adicional no evaluado en el diseño factorial, es la forma de rompimiento de la emulsión. Se evaluaron dos metodologías de rompimiento de la emulsión en 7 muestras de crudos pesados y extrapesados, 1) por temperatura a 90 °C y 30 min y 2) por centrifugación durante 45 min a 4000 rpm. Los resultados se muestran en la figura 15, donde se grafica para cada elemento la concentración relativa en función de las diferentes muestras de crudo (las líneas que conectan los puntos no indican secuencia, se muestran solo como ayuda visual). En los casos donde la determinación de los elementos en las muestras originales de crudos era menor al límite de cuantificación, se utilizaron los valores de los crudos enriquecidos entre 100 y 500 ppb, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 15.

Nota: la concentración relativa “R” se refiere a la concentración del elemento entre la mayor concentración de ambas metodologías, por ejemplo $[As]_{\text{temperatura}} = 28$, $[As]_{\text{centrifugación}} = 82$. $R_{\text{temperatura}} = 28/82 = 0,34$ y $R_{\text{centrifugación}} = 82/82 = 1$.

Tabla 15. Comparación tipo de rompimiento de emulsión (valores en ppb)

Muestra	Tipo de rompimiento	As	Ba	Cd	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn
a	Temperatura	28	2070	269	334	27	240	705	150	90
	Centrifugación	82	1530	273	251	81	195	211	156	87
b	Temperatura	76	251	297	205	342	164	148	171	270
	Centrifugación	216	195	274	127	327	115	19	148	263
c	Temperatura	53	326	521	36	489	578	105	296	44
	Centrifugación	101	253	519	24	609	470	35	313	55
d	Temperatura	28	286	84	264	78	123	132	61	199
	Centrifugación	121	182	70	150	163	75	25	52	187
e	Temperatura	49	660	217	290	210	1037	158	180	205
	Centrifugación	203	453	202	240	711	921	90	199	263
f	Temperatura	19	60152	317	555	284	1179	659	191	773
	Centrifugación	90	39678	312	488	735	1197	90	117	958
g	Temperatura	23	93	412	339	27	542	1065	47	284
	Centrifugación	155	53	393	306	120	550	463	40	393

Nota: los valores sombreados en gris corresponden a las muestras de crudos enriquecidas con soluciones Conostan ya que la muestra original esta debajo del límite de cuantificación en al menos una de las dos metodologías. Cada valor es el promedio de tres réplicas.

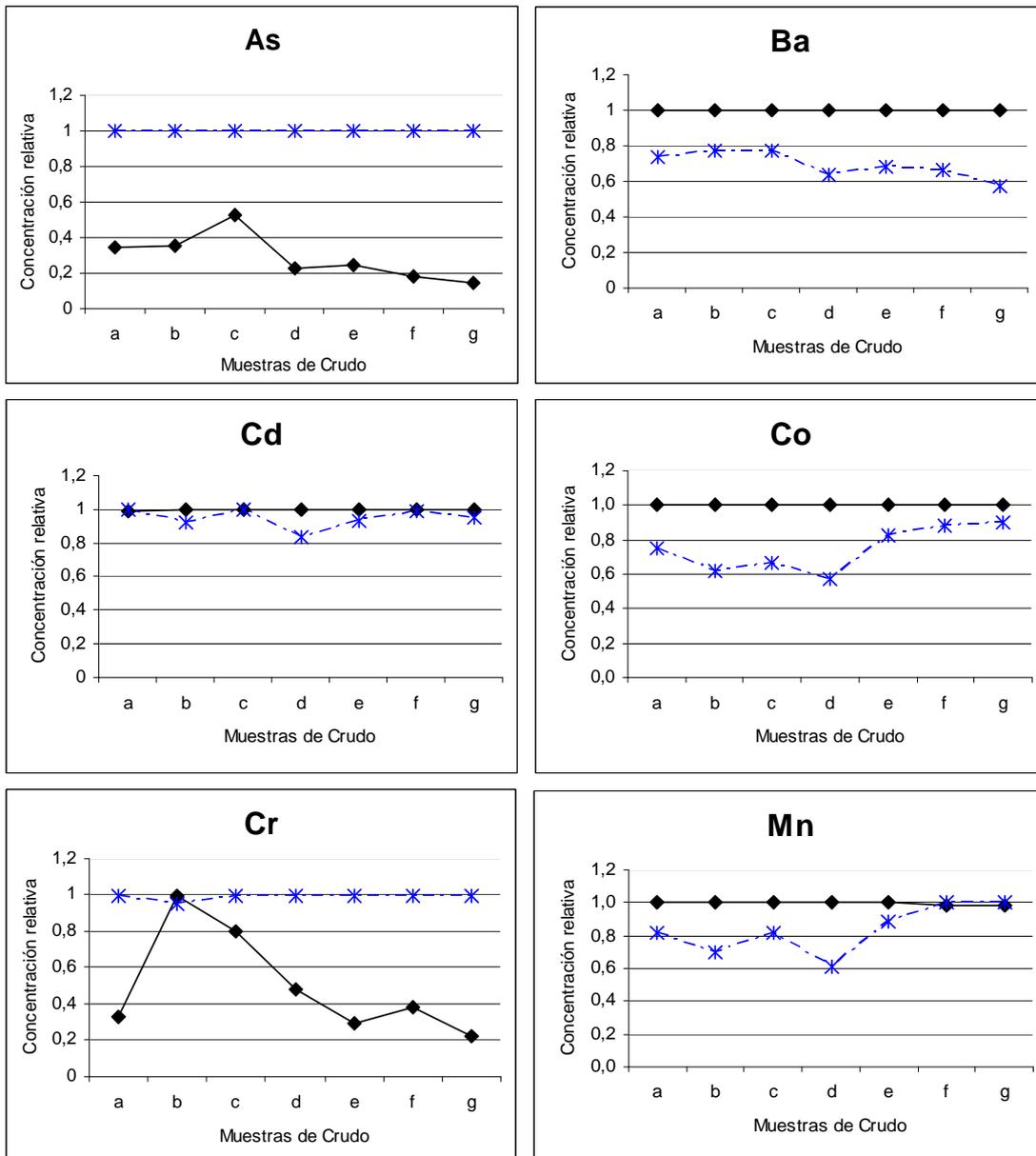


Figura 15. Comparación relativa de las concentraciones obtenidas en diferentes muestras de crudo pesados y extrapesados mediante dos métodos de rompimiento de emulsión: Temperatura (90 °C por 30 min) y Centrifugación (45 min a 4000rpm). —◆—◆—: Rompimiento por temperatura, —*—*—: Rompimiento por centrifugación

Cada valor graficado es el promedio de tres réplicas.

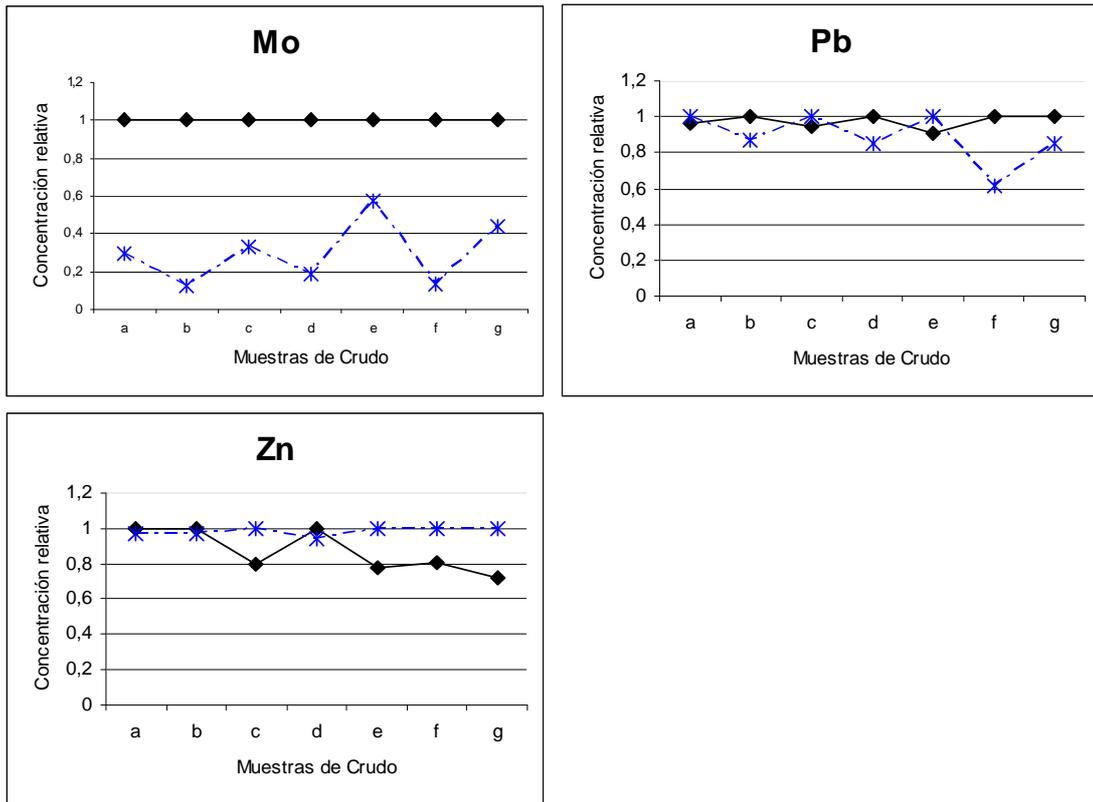


Figura 15. Continuación. Comparación relativa de las concentraciones obtenidas en diferentes muestras de crudo pesados y extrapesados mediante dos métodos de rompimiento de emulsión: Temperatura (90 °C por 30 min) y Centrifugación (45 min). —◆—◆—: Rompimiento por temperatura, —*—*—: Rompimiento por centrifugación

Cada valor graficado es el promedio de tres réplicas.

En la figura 15 se observa que para la mayoría de los elementos, realizar el rompimiento por temperatura es igual o más eficiente que realizar el rompimiento por centrifugación. La temperatura desestabiliza la emulsión, reduciendo la adsorción de los surfactantes en la interfase, disminuyendo la viscosidad de la fase orgánica y la rigidez de la película interfacial, esto provoca la coalescencia de las gotas y la separación de las fases.^[40] Este proceso de separación no es inmediato, permitiendo que el HNO₃ actúe por un determinado periodo de tiempo a una mayor temperatura, aumentando su eficiencia en la extracción de los elementos. Sin embargo, para el As y Cr los valores obtenidos por centrifugación son considerablemente mayores que los obtenidos por temperatura, por lo que a continuación se muestran las pruebas adicionales realizadas para explicar su comportamiento.

Arsénico

En general en el rompimiento por temperatura, la fase acuosa es clara, mientras que por centrifugación la fase acuosa es oscura y solo se observa la separación a trasluz (ver figura 16). Cuando la emulsión se rompe por temperatura, el triton X-100 al ser un surfactante no-iónico, migra hacia la fase orgánica.^[40] Para el As, este hecho es desfavorable ya que como se observó en la figura 10, las señales de As dependen de la concentración de triton X-100 y esta debe ser igual a la concentración de triton X-100 en la curva de calibración, por lo tanto, si el triton X-100 migra a la fase orgánica, la señal del As disminuye explicando el comportamiento observado en la figura 15.

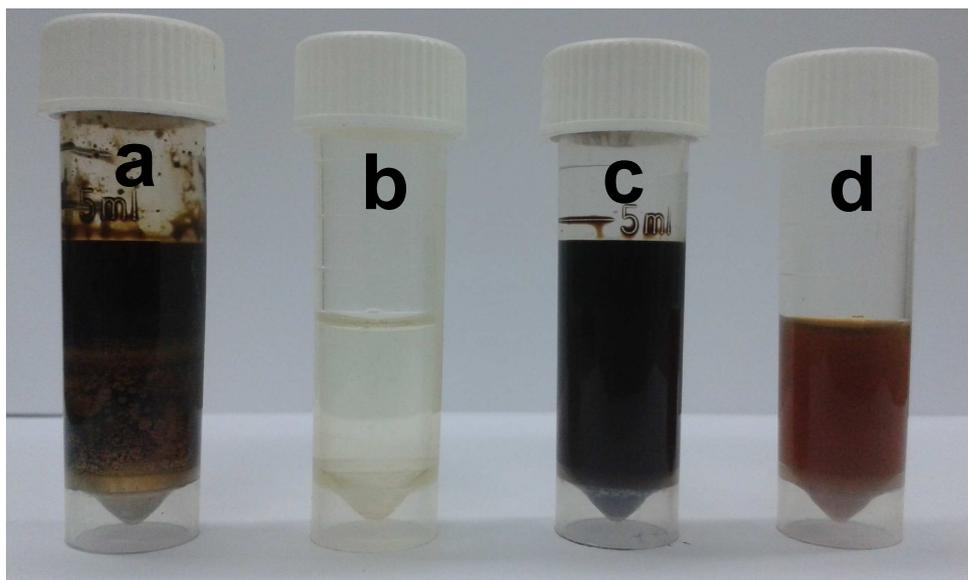


Figura 16. Rompimiento de la emulsión por temperatura y centrifugación. a) rompimiento por temperatura, b) solución de “a” extraída y diluida para el ICP-MS, c) rompimiento por centrifugación, d) solución de “c” extraída y diluida para el ICP-MS

Cuando la emulsión se rompe por centrifugación, se observa en la figura 16 que el extracto acuoso contiene materia orgánica proveniente del crudo. Al tomar la fase acuosa del rompimiento por centrifugación y calentarla a 90 °C, se observa la separación de una fase enriquecida en el surfactante y materia orgánica (la densidad del triton X-100 es 1,07 g/mL, ligeramente superior a la del agua y por ello se va al fondo del vial) (ver figura17).

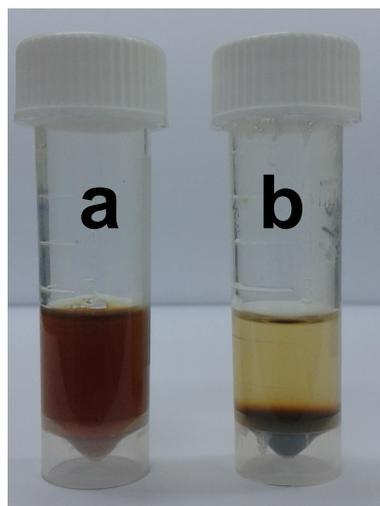


Figura 17. Calentamiento de la fase acuosa del rompimiento por centrifugación a) sin calentar, b) calentamiento a 90 °C, al fondo se observa la fase enriquecida en la materia orgánica

Para determinar el efecto de la distribución de triton X-100 en las distintas fases se realizó por duplicado el rompimiento de emulsión de un crudo a las dos condiciones (temperatura y centrifugación). De cada réplica se tomaron dos porciones de 1 g, se agregó el estándar interno (Rh) y a una de las porciones se agregaron 0,15 mL de una solución de 400 ppb de los elementos estudiados para obtener 20 ppb de enriquecimiento al enrasar a 3 g con agua. Con este experimento se están agregando directamente 20 ppb de los elementos a las soluciones de ambos tipos de rompimiento de emulsión para determinar su recuperación. En la tabla 16 se muestran los resultados.

Tabla 16. Recuperación de los elementos al agregarlos directamente sobre la solución a medir en el ICP-MS (valores en ppb)

		As	Ba	Cd	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn
Temperatura	Crudo ^a	1,1	35,9	<0,5	17,4	<1	70,2	7,8	<1	10,3
		1,1	37,0	<0,5	18,0	<1	72,8	8,1	<1	10,7
	Añadido ^b	24,0	24,2	24,2	24,2	24,1	24,2	23,8	24,1	24,0
		22,4	22,6	22,6	22,5	22,4	22,6	22,2	22,5	22,4
	Crudo + añadido ^c	14,8	60,6	23,5	41,6	24,8	91,9	28,4	22,2	34,8
		13,7	60,0	21,9	41,3	23,1	96,1	27,1	20,7	32,4
	Recuperado ^d	13,7	24,7	23,5	24,3	24,8	21,7	20,6	22,2	24,5
		12,6	23,0	21,9	23,3	23,1	23,3	19,0	20,7	21,7
% ^e	57	102	97	100	103	90	86	92	102	
	56	102	97	103	103	103	86	92	97	
Centrifugación	Crudo ^a	9,4	33,7	<0,5	15,3	15,7	60,2	2,6	<1	14,1
		7,7	27,4	<0,5	12,5	13	49,2	2,2	<1	11,5
	Añadido ^b	24,2	24,3	24,3	24,3	24,2	24,3	23,9	24,2	24,1
		23,9	24,1	24,0	24,0	23,9	24,0	23,7	24,0	23,9
	Crudo + añadido ^c	35,7	58,8	22,7	36,4	37,2	88,5	22,9	23,6	36,9
		32,6	50,5	23,1	33,0	33,8	76,6	21,1	24,3	41,4
	Recuperado ^d	26,3	25,1	22,7	21,2	21,5	28,3	20,3	23,6	22,8
		24,9	23,1	23,1	20,6	20,9	27,4	18,8	24,3	29,8
% ^e	109	103	93	87	89	116	85	97	95	
	104	96	96	86	88	114	80	101	125	

a) valores de la determinación de la solución extraída del crudo "e", b) concentración agregada, c) valores de la determinación de la solución extraída del crudo más el añadido, d) valor "crudo + añadido" menos "crudo" y e) porcentaje de recuperación. Se muestran respectivamente los valores de las dos réplicas.

En la tabla 16 se puede observar que para todos los elementos y en ambas metodologías de rompimiento de emulsión se obtienen buenas recuperaciones, excepto para el As cuando el rompimiento se realiza por calentamiento. Esto indica que cuando la emulsión es llevada a 90 °C, parte del triton X-100 se une a la fase orgánica,^[40] dejando a la fase acuosa con una deficiencia de surfactante afectando así negativamente las señales de As. Por lo tanto, para el As, el rompimiento por centrifugación es la mejor opción.

El As es un elemento con elevada energía de ionización (9,79 eV) por lo que es más susceptible a efectos de matriz. Del resto de los elementos estudiados, sigue el Cd con 8,99 eV, sin embargo, el Cd no fue afectado por las diferentes concentraciones de triton X-100 (ver figura 10).

Para determinar si existe correlación entre la concentración de triton X-100 y la señal según la energía de ionización, se preparó una serie de patrones a diferentes concentraciones de triton X-100 (0,8 – 1,7 – 2,5 – 3,3 – 4,2 – 5,0 % m/v) a 20 ppb de los elementos estudiados evaluando, además del Rh, al Se como estándar interno que posee una energía de ionización de 9,75 eV, similar al As y ambos elementos poseen pesos atómicos similares. En las figura 18 y 19 se muestran los resultados.

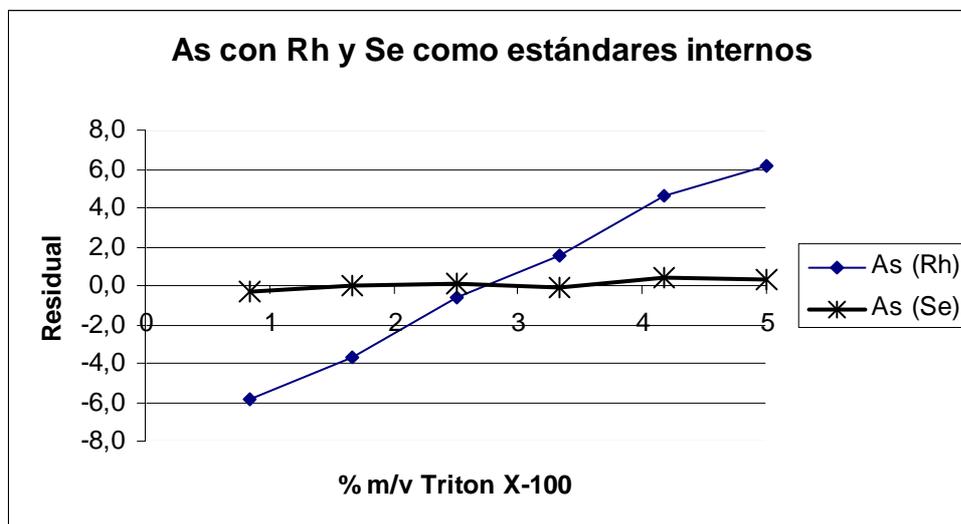


Figura 18. Residual de la determinación de As respecto al patrón de 20 ppb utilizando Rh y Se como estándares internos para la cuantificación

Cada punto es el promedio de dos determinaciones

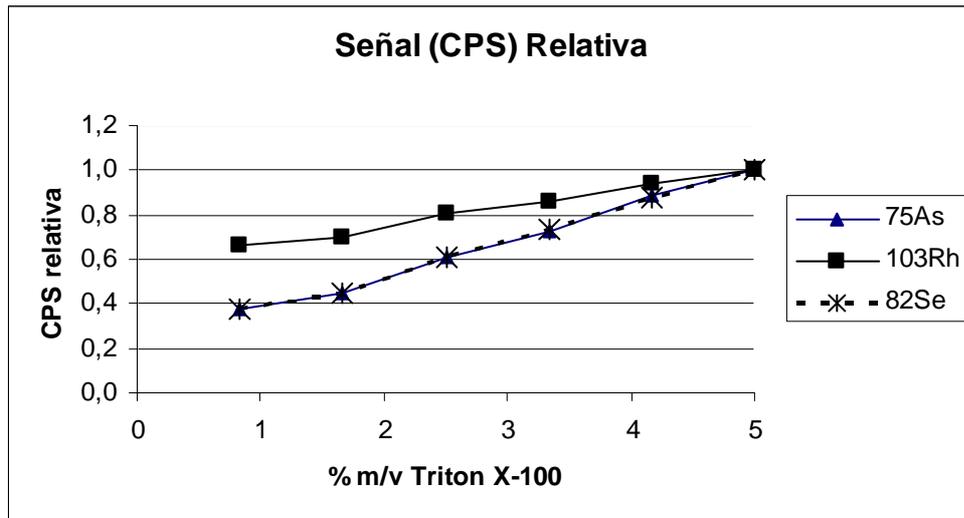


Figura 19. Señal relativa en Cuentas por Segundo (CPS) de As, Rh y Se en función del porcentaje de triton X-100

Cada punto es el promedio de dos determinaciones

En la figura 18 se muestra que la dependencia del As con respecto al porcentaje de triton X-100 se compensa utilizando al Se como estándar interno, esto se debe a que ambos elementos son similares en cuanto a energía de ionización y peso atómico, de esta manera son afectados en una proporción similar por los efectos de matriz.

En la figura 19 se observa que la señal relativa de los elementos aumenta con el incremento del porcentaje de triton X-100, sin embargo, el incremento es mayor para los elementos con alta energía de ionización (As y Se), lo que indica que el surfactante está afectando los procesos en el plasma aumentando la ionización de As y Se y su señal.

El uso del Se como estándar interno (EI) en el rompimiento por temperatura se comparó con la centrifugación (y uso de Rh como EI) en una muestra de crudo,

los resultados se muestran en la tabla 17 donde se observa que no existen diferencias significativas entre ambos métodos. La desventaja de utilizar el Se como estándar interno es que este se puede encontrar en las muestras.

Tabla 17. Comparación de As mediante rompimiento por centrifugación Vs rompimiento por temperatura usando Se como estándar interno

Muestra	As (ppb)		T de Student	T crítico	¿Diferencia significativa?
	Centrifugación (Rh como EI)	Temperatura (Se como EI)			
g	174	138	2,13	2,77	NO
	145	146			
	147	156			
Promedio	155	147			
Desviación	16	9			

Cromo

Como se observa en la figura 15, se obtienen mayores concentraciones de Cr cuando el rompimiento de la emulsión se realiza por centrifugación en comparación con el rompimiento por temperatura, lo que puede suponer una mejor extracción de este elemento, sin embargo, cuando la emulsión se rompe por centrifugación, el extracto acuoso queda enriquecido con materia orgánica proveniente del crudo (ver figura 16), pudiendo ocasionar algunas interferencias espectrales sobre el Cr.

Debido a la naturaleza orgánica del triton X-100, primero se determinó si este surfactante tenía algún efecto sobre los dos isótopos más abundantes del Cr (^{52}Cr 83,79% y ^{53}Cr 9,50%) que sufren de algunas interferencias, principalmente $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ sobre $^{52}\text{Cr}^+$ y $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^1\text{H}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ sobre $^{53}\text{Cr}^+$. Los resultados se muestran en la figura 20 donde se grafican los residuales de concentración de soluciones patrón de Cr (valor de la determinación por ICP-MS menos valor teórico) en función del porcentaje de triton X-100 a) 5 ppb y b) 20 ppb. Por otra parte, en la figura 21 se grafican las señales de los blancos (0 ppb) a diferentes concentraciones de triton X-100.

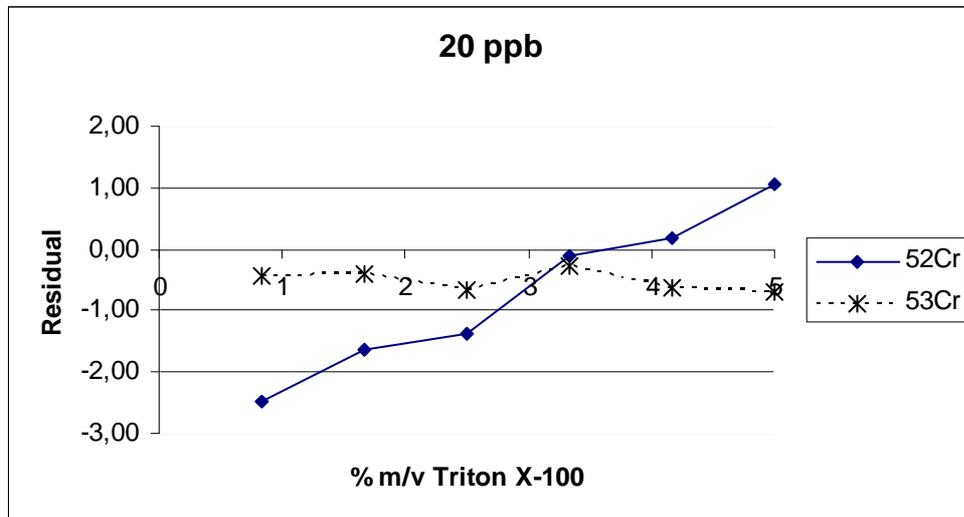
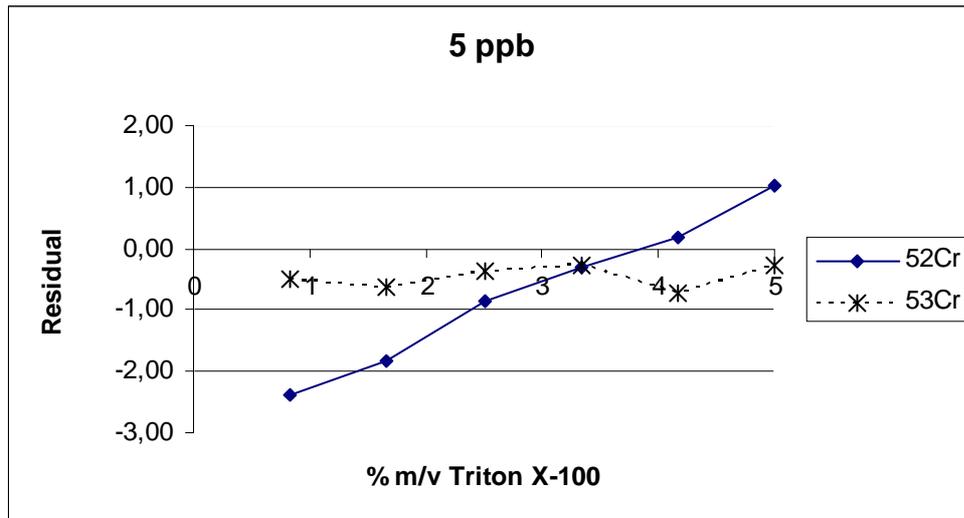


Figura 20. Residuales de concentración de soluciones patrón de Cr en función del porcentaje de triton X-100 a) 5 ppb y b) 20 ppb

Cada punto es el promedio de dos determinaciones

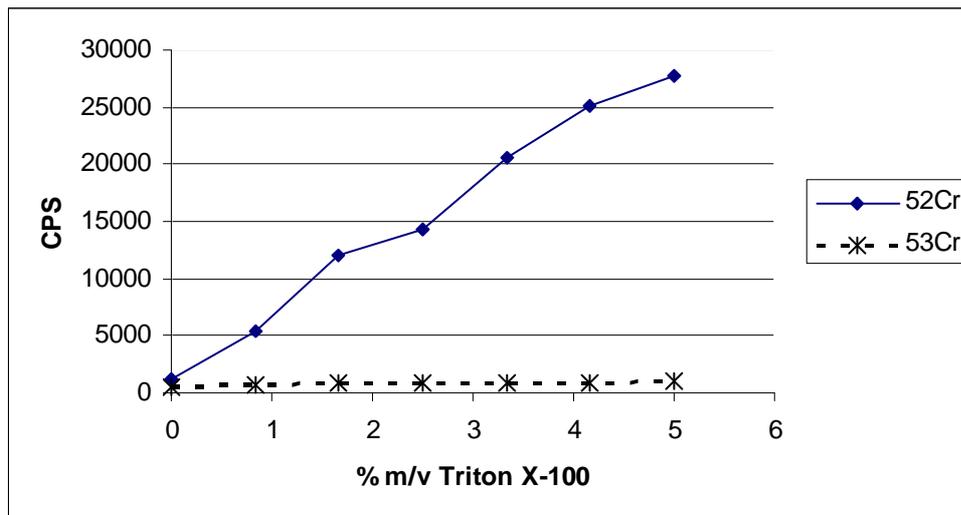


Figura 21. Señales de ^{52}Cr y ^{53}Cr en función del % m/v de triton X-100

Cada punto es el promedio de dos determinaciones. CPS: Cuentas por Segundo.

En la figura 20 se observa como los residuales de ^{52}Cr aumentan en función de la concentración de triton X-100 mientras el isótopo ^{53}Cr no se ve afectado. En la figura 21 donde el Cr no está presente en la solución, la señal del ^{52}Cr aumenta en función de la concentración de triton X-100 concluyendo que el efecto es debido a una interferencia espectral probablemente $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$. El isótopo ^{53}Cr no se vio afectado por la concentración del surfactante, por esta razón fue seleccionado para los análisis.

Aunque el isótopo ^{53}Cr no fue afectado por la concentración del surfactante, la presencia de materia orgánica proveniente del crudo cuando se realiza la extracción y su posterior rompimiento por centrifugación (ver figura 16), puede ocasionar nuevas especies poliatómicas interferentes sobre el isótopo ^{53}Cr .

Para determinar si la materia orgánica proveniente del crudo estaría formando especies poliatómicas interferentes, se realizó la determinación de tres muestras de crudo pesados y extrapesados con los dos métodos de rompimiento de emulsión (temperatura y centrifugación) y empleando la celda de colisión con y sin He, los resultados se muestran en la tabla 18.

Nota: las interferencias del elemento Cl no fueron consideradas ya que las señales en $m/z = 77$ de $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ fueron muy bajas para todas las muestras.

En la tabla 18 se observa que para la mayoría de los elementos, independientemente del método de rompimiento de emulsión, las diferencias en concentraciones con y sin He no son significativas. Mientras que para el Cr se observa que cuando se utiliza la celda de colisión con He las concentraciones son menores. Esto se debe a que el He colisiona con las especies poliatómicas, rompiendo las moléculas y así minimizando las interferencias, sin embargo, la eficiencia de este proceso no es de 100% (se ha determinado que para el Cr el mejor gas de reacción es el NH_3).^[41]

Estos resultados muestran que el incremento de la señal obtenido por el método de rompimiento por centrifugación sobre la señal del Cr se debe a interferencias espectrales causadas por la materia orgánica proveniente del crudo y no por una mejor extracción.

Por otra parte, en el método de rompimiento por temperatura las soluciones extraídas no muestran presencia de materia orgánica (ver figura 16), por lo que se selecciona este método de rompimiento para el análisis de Cr utilizando He en la celda de colisión para minimizar las interferencias.

Tabla 18. Comparación de análisis de muestras de crudo extrapesados con He y sin He en la celda de colisión del ICP-MS. Valores en ppb

Muestra de crudo		As	Ba	Cd	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn	
e	T ¹	He	<10	660	<8	290	<18	1037	158	<16	205
		Sin He	<10	583	<8	284	<18	1146	127	<16	168
		Diferencia	N/A	-77	N/A	-6	N/A	109	-31	N/A	-37
		%	N/A	-12	N/A	-2	N/A	10	-22	N/A	-20
	C ²	He	149	453	<8	240	62	921	90	<16	263
		Sin He	137	490	<8	223	229	879	74	<16	206
		Diferencia	-12	37	N/A	-17	167	-42	-16	N/A	-57
		%	-8	8	N/A	-7	115	-5	-20	N/A	-24
f	T ¹	He	19	60152	<8	555	<18	1179	659	191	773
		Sin He	32	56494	<8	609	<18	1420	524	178	811
		Diferencia	13	-3658	N/A	54	N/A	241	-135	-13	38
		%	52	-6	N/A	9	N/A	19	-23	-7	5
	C ²	He	90	39678	<8	488	107	1197	90	117	958
		Sin He	94	53638	<8	455	279	1067	107	197	807
		Diferencia	4	13960	N/A	-33	172	-130	17	80	-151
		%	4	30	N/A	-7	89	-11	17	51	-17
g	T ¹	He	23	93	<8	339	27	542	1065	47	284
		Sin He	40	90	<8	390	46	648	740	39	352
		Diferencia	17	-3	N/A	51	19	106	-325	-8	68
		%	55	-4	N/A	14	52	18	-36	-20	21
	C ²	He	155	53	<8	306	120	550	463	40	393
		Sin He	157	79	<8	309	202	521	517	37	311
		Diferencia	2	26	N/A	3	82	-29	54	-3	-82
		%	1	40	N/A	1	51	-5	11	-7	-23

1) Rompimiento de la emulsión por temperatura. 2) Rompimiento de la emulsión por centrifugación. Los valores son el promedio de tres réplicas

4.5. Estudio de recuperación

Una vez establecidas las condiciones óptimas de análisis para el método de extracción por formación y rompimiento de emulsiones, se procede a realizar estudios de recuperación y comparación con el material de referencia 1634c para determinar el desempeño del método. En resumen, las condiciones óptimas son: para los elementos Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Pb y Zn el rompimiento de la emulsión se realiza por temperatura, utilizando He en la celda de colisión para minimizar las interferencias sobre el Cr. Para el As, el rompimiento de la emulsión se debe realizar por centrifugación o utilizar Se como estándar interno (para más detalles ver sección 3.3.1).

Debido a que el comportamiento de las especies organometálicas en los estándares Conostan puede ser diferente en la matriz de los crudos, primero se realizó la EFRE sobre un aceite mineral enriquecido con los estándares organometálicos, sin utilizar el crudo. Los resultados se muestran en la tabla 19.

Tabla 19. Estudio de recuperación sobre un aceite mineral enriquecido con estándares organometálicos

Muestra		As*	Ba	Cd	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn
Aceite mineral + Conostan	ppb	533	528	528	900	528	528	528	528	528
	Recup. ^a	145	315	517	885	517	607	374	244	526
	Recup. ^a	139	305	509	845	516	554	375	233	522
	Recup. ^a	150	299	526	849	526	549	377	236	529
	Recup. (%)	26-28%	57-60%	96-100%	94-98%	98-100%	104-115%	70,8-71,5%	44-46%	99-100%
T de Student ¹	122	48	2,2	3,2	2,8	2,2	147	85	1,1	
T crítico ²	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	
Diferencia ³	Sí	Sí	No	No	No	No	Sí	Sí	No	

*Para el As, el rompimiento de la emulsión se realizó por centrifugación. a) Se muestran los valores de tres réplicas. 1) Estadístico T de Student = $|X-100|/(S/\text{raiz}(n))$. 2) Valor crítico con $\alpha = 0,05$ y $n-1 = 2$. 3) Si T de Student es mayor que T crítico, se concluye que existe diferencia significativa entre la recuperación obtenida y el valor esperado (100).

De los resultados obtenidos podemos observar que los elementos As, Ba, Mo y Pb no son extraídos 100% del aceite mineral enriquecido. Aunque los estándares organometálicos han sido ampliamente utilizados en estudios de recuperación para métodos de digestión total o introducción directa de la muestra, por su parecido a la matriz de crudo, para el método de extracción EFRE las pequeñas diferencias entre ambas matrices (crudo - aceite mineral) comienzan a ser importantes para algunos elementos, es decir, la efectividad del método EFRE depende de la matriz de estudio. Sin embargo, podemos utilizar los elementos Cd, Co, Cr, Mn y Zn, que no presentaron diferencias significativa con respecto al valor esperado de 100% de recuperación en el aceite mineral (ver tabla 19), para realizar el estudio de recuperación sobre las muestras de crudos pesados y extrapesados y así determinar si la matriz de crudo afecta la extracción de estos elementos.

Para realizar el estudio de recuperación sobre las muestras de crudos se enriquecieron diversas muestras con estándares organometálicos Conostan en un rango entre 100 y 700 ppb aproximadamente, los resultados se muestran en la tabla 20. Se observa que se obtienen buenas recuperaciones entre 79 y 117% sin diferencias significativas al aplicar la prueba T de Student, lo que indica que el método EFRE funciona adecuadamente para los elementos Cd, Co, Cr, Mn y Zn en los tipos de muestras estudiados.

Tabla 20. Estudio de recuperación de diversas muestras de crudos enriquecidas con estándares organometálicos

Muestra		Cd	Co	Cr	Mn	Zn
a	Muestra (ppb)	<18	334	27	240	90
	Añadido (ppb)	301	468	301	301	301
	Recup. (%)	89	101	97	103	79
b	Muestra (ppb)	<18	205	<18	164	270
	Añadido (ppb)	314	707	314	314	314
	Recup. (%)	95	102	109	110	110
c	Muestra (ppb)	<18	36	<18	<18	44
	Añadido (ppb)	532	714	532	532	532
	Recup. (%)	98	107	92	109	112
d	Muestra (ppb)	<18	264	<18	123	199
	Añadido (ppb)	89	397	89	89	89
	Recup. (%)	94	104	88	106	83
e	Muestra (ppb)	<18	290	<18	1037	205
	Añadido (ppb)	219	713	219	219	219
	Recup. (%)	99	95	96	117	85
f	Muestra (ppb)	<18	555	<18	1179	773
	Añadido (ppb)	305	593	305	305	305
	Recup. (%)	104	101	93	87	87
g	Muestra (ppb)	<18	339	27	542	284
	Añadido (ppb)	443	453	443	443	443
	Recup. (%)	93	103	102	101	99
-	Promedio (%)	96	102	97	105	94
	T de Student ¹	2,2	1,3	1,2	1,3	1,3
	T crítico ²	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45
	Diferencia ³	No	No	No	No	No

Los valores son el promedio de tres réplicas. 1) Estadístico T de Student = $(X-100)/(S/\text{raiz}(n))$. 2) Valor crítico con $\alpha = 0,05$ y $n-1 = 6$. 3) Si T de Student es mayor que T crítico, se concluye que existe diferencia significativa entre la recuperación obtenida y el valor esperado (100).

4.6. Determinación de la veracidad por comparación con los valores certificados del material de referencia 1634c

La determinación de los valores certificados en el material de referencia 1634c ofrece la ventaja que la matriz es similar a las muestras de interés y las especies químicas de los elementos de estudio son naturales y no sintéticas como en los estándares organometálicos. La desventaja de este material de referencia es que solo posee dos valores certificados de los elementos estudiados, As y Co y un valor informativo del Ba. Con este estudio podemos determinar la veracidad del As que no pudo ser obtenida en el estudio de recuperación y del Co para verificar que la forma química natural de este elemento en el material de referencia es extraíble en esta matriz.

Se aplicó la metodología EFRE a la determinación de As, Co y Ba en el material de referencia SRM 1634c Elementos Trazas en Fuel Oil, los resultados se muestran en la tabla 21. Para los elementos certificados As y Co no se obtuvo diferencia significativa con respecto a los valores de referencia, lo que indica que el método EFRE funciona adecuadamente para este tipo de matriz y forma química de estos elementos contenidos naturalmente en el material de referencia. Para el Ba se obtuvo una diferencia significativa con respecto al valor informativo en el certificado que a su vez indica que no es un valor certificado debido a heterogeneidad del material, por lo tanto, se desconoce en que medida afecta la falta de homogeneidad a la prueba de veracidad.

Tabla 21. Determinación de As, Co y Ba en SRM 1634c Elementos Trazas en Fuel Oil mediante la extracción por formación y rompimiento de emulsiones e ICP-MS

	As* (ppb)	Co (ppb)	Ba (ppb)
Réplica 1	127	144	2901
Réplica 2	135	138	2846
Réplica 3	129	141	2872
Promedio	130,3	141,0	2873
Desviación	4,2	3,0	28
Valor de referencia SRM 1634c	142,6	151,0	1800¹
Desviación del valor de referencia ²	3,2	2,6	n/s
T de Student	-3,1	-3,2	67,5
T crítico $\alpha = 0,05$	4,3	4,3	4,3
¿Diferencia significativa?	NO	NO	SÍ

*Para el As, el rompimiento de la emulsión se realizó por centrifugación. Nota 1) Valor no certificado. 2) Debido a que el certificado presenta la incertidumbre expandida al 95% de confianza, se divide el valor dado en el certificado entre 2 para obtener la desviación típica. n/s no suministrado.

4.7. Comparación de los métodos Extracción por Formación y Rompimiento de Emulsiones (EFRE) e Introducción Directa de Emulsiones (IDE)

El método EFRE ha demostrado tener buen desempeño en cuanto a la veracidad de los resultados al obtener buena recuperación de los elementos Cd, Co, Cr, Mn y Zn y sin diferencia significativa con los valores certificados de As y Co del material de referencia 1634c. Sin embargo, la veracidad no pudo ser determinada para los elementos Ba, Mo y Pb. Por esta razón se decidió comparar el método EFRE con la introducción directa de emulsiones (IDE) al ICP-MS que como se observa en la tabla 22, muestra también un buen

desempeño al comparar los resultados con los valores certificados de As y Co del material de referencia 1634c. En principio, ambos métodos de tratamiento de muestras son independientes ya que en EFRE se realiza una extracción mientras que en IDE la muestra es introducida directamente al ICP-MS. Los resultados se muestran en la tabla 23.

Tabla 22. Determinación de As, Co y Ba en SRM 1634c Elementos Trazas en Fuel Oil mediante la introducción directa de emulsiones al ICP-MS

	As (ppb)	Co (ppb)	Ba (ppb)
Réplica 1	153	141	2798
Réplica 2	144	139	2861
Réplica 3	149	148	2753
Promedio	148,7	142,7	2804
Desviación	4,5	4,7	54
Valor de referencia SRM 1634c	142,6	151,0	1800¹
Desviación del valor de referencia ²	3,2	2,6	n/s
T de Student	1,5	-2,2	32,1
T crítico $\alpha = 0,05$	4,3	4,3	4,3
¿Diferencia significativa?	NO	NO	SÍ

Nota 1) Valor no certificado. 2) Debido a que el certificado presenta la incertidumbre expandida al 95% de confianza, se divide el valor dado en el certificado entre 2 para obtener la desviación típica. n/s no suministrado.

Tabla 23. Comparación de extracción por formación y rompimiento de emulsiones Vs introducción directa de emulsiones

Muestra	Metodología	As*	Ba	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn
a	EFRE ¹	82 ± 3	2070 ± 27	334 ± 17	27 ± 8	240 ± 4	705 ± 79	<16	90 ± 13
	IDE ¹	68 ± 1	1973 ± 64	241 ± 9	nd	195 ± 3	1324 ± 31	<29	356 ± 4
	% ²	19,0	5	32	n/a	21	-61	n/a	-119
b	EFRE ¹	116 ± 6	251 ± 8	205 ± 3	<18	164 ± 2	148 ± 2	<16	270 ± 29
	IDE ¹	124 ± 4	334 ± 9	303 ± 7	nd	173 ± 3	251 ± 5	<29	319 ± 4
	% ²	-7	-28	-39	n/a	-5	-52	n/a	-17
c	EFRE ¹	<10	<13	36 ± 4	<18	<12	105 ± 10	<16	44 ± 9
	IDE ¹	<32	<147	48 ± 3	nd	<21	163 ± 3	<29	359 ± 16
	% ²	n/a	n/a	-29	n/a	n/a	-43	n/a	-156
d	EFRE ¹	107 ± 4	286 ± 60	264 ± 2	<18	123 ± 1	132 ± 2	<16	199 ± 36
	IDE ¹	139 ± 5	384 ± 45	356 ± 6	nd	129 ± 3	227 ± 6	<29	342 ± 27
	% ²	-26	-29	-30	n/a	-5	-53	n/a	-53
e	EFRE ¹	149 ± 4	660 ± 13	290 ± 20	<18	1037 ± 64	158 ± 23	<16	205 ± 19
	IDE ¹	132 ± 3	594 ± 39	363 ± 12	nd	1126 ± 20	267 ± 7	<29	404 ± 7
	% ²	12	11	-22	n/a	-8	-51	n/a	-65
f	EFRE ¹	90 ± 2	60152 ± 3562	555 ± 22	<18	1179 ± 31	659 ± 52	191 ± 2	773 ± 49
	IDE ¹	106 ± 6	52526 ± 3567	491 ± 9	nd	1242 ± 76	1239 ± 28	205 ± 14	1050 ± 21
	% ²	-16	14	12	n/a	-5	-61	-7	-30
g	EFRE ¹	155 ± 16	93 ± 2	339 ± 15	27 ± 7	542 ± 12	1065 ± 12	47 ± 4	284 ± 21
	IDE ¹	180 ± 12	142 ± 9	374 ± 33	nd	655 ± 28	1668 ± 98	47 ± 6	340 ± 12
	% ²	-15	-42	-10	n/a	-19	-44	0	-18
Ts³		6	9	9	-	3	0	-	0
T crítico⁴		2	2	4	-	2	4	-	4
¿Diferencia significativa?		NO	NO	NO	n/a	NO	SÍ	-	SÍ

*Para el As, el rompimiento de la emulsión se realizó por centrifugación. Notas: 1) Valores en ppb ± desviación estándar de tres réplicas. 2) Diferencia porcentual (EFRE – IDE) / promedio *100. 3) Ts: estadístico de la prueba de rangos con signo de Wilcoxon (ver anexo C para descripción). 4) Valor crítico de la prueba de Wilcoxon obtenido de la referencia 42. Si el estadístico Ts es mayor o igual al valor crítico, se acepta la hipótesis nula de que no existen diferencias significativas. Los valores de significación α para n = 6 es $\alpha = 0,0469$ y para n = 7 es $\alpha = 0,0547$. n/a: no aplica.

Se observa que para los elementos As, Ba, Co y Mn, el análisis estadístico de Wilcoxon (ver anexo C) arrojó que no existen diferencias significativas entre ambos métodos y para la mayoría de los casos, la diferencia porcentual no excede el 30%.

Debido a que sólo fue posible cuantificar la cantidad de Pb en dos muestras, la comparación se realizó mediante una prueba T de Student, los resultados se muestran en la tabla 24. Se observa que no existe diferencia significativa entre ambos métodos para la determinación de Pb.

Tabla 24. Comparación metodología de rompimiento de emulsiones Vs introducción directa de emulsiones en la determinación de Pb

Muestra	Pb (ppb)		T de Student	T crítico	¿Diferencia significativa?
	EFRE	IDE			
f	190	189	1,63	4,30 ¹	NO
	190	209			
	194	216			
Promedio	191	205			
Desviación	2	14			
g	45	40	0	2,77	NO
	52	49			
	44	52			
Promedio	47	47			
Desviación	4	6			

Nota 1) valor crítico para la prueba T de Student suponiendo varianzas desiguales según prueba F de Fisher

Para todas las muestras el Cd estuvo por debajo del límite de cuantificación en ambas metodologías por lo que la comparación no pudo ser realizada. Adicionalmente, con estos resultados se concluye que los crudos venezolanos estudiados no contienen Cd en concentraciones detectables por estos métodos. Sin embargo, el método EFRE podría ser ajustado para obtener

factores de dilución más bajos realizando el estudio a mayores relaciones crudo : solución de extracción y/o reduciendo la dilución del extracto acuoso hasta la solución final introducida al ICP-MS.

No fue posible la determinación de Cr en la introducción directa de emulsiones debido al incremento de las señales de fondo por la gran cantidad de materia orgánica introducida al ICP-MS que produce los iones $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ y $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^1\text{H}^+$ interfiriendo con los principales isótopos de Cr. Esto muestra una de las ventajas adicionales del método EFRE sobre IDE, ya que al solo introducir el extracto acuoso del rompimiento de la emulsión, se evita la introducción de toda la materia orgánica del crudo, que en conjunto con el oxígeno necesario para la combustión, incrementan las interferencias producidas por la matriz y la formación de óxidos.

Los resultados de la comparación de los métodos EFRE e IDE muestran ser equivalentes para la mayoría de los elementos (ver tablas 23 y 24), sin embargo, Mo y Zn mostraron tener diferencias significativas.

Para el Zn los resultados son mayores con el método IDE, esto puede deberse a interferencias producidas por los compuestos de azufre contenidos en los crudos y por el oxígeno introducido al ICP-MS, principalmente, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ y $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$ sobre $^{66}\text{Zn}^+$ ya que los crudos estudiados contienen entre 2 y 5% de azufre (ver tabla 8). Estos resultados muestran nuevamente las ventajas de EFRE con respecto a IDE al minimizar la cantidad de materia orgánica introducida al ICP-MS.

Para el Mo existe igualmente diferencia significativa entre los métodos EFRE e IDE (ver tabla 23). Los resultados menores por EFRE pueden deberse a una baja extracción de este elemento, recordando que el Mo fue el que mostró estar más unido a la fase orgánica requiriendo mayor cantidad de HNO_3 para su extracción (ver figura 13) Por otro lado, las mayores concentraciones encontradas para IDE puede deberse a interferencias producidas por la materia orgánica u oxígeno introducido al ICP-MS, sin embargo, la razón específica es difícil de determinar sobre todo por la falta de materiales de referencia certificados con este elemento.

4.8. Precisión

De los análisis de las muestras de crudos pesados y extrapesados podemos obtener la precisión en condiciones de repetibilidad. En la tabla 25 se puede observar que para el método EFRE el coeficiente de variación esta entre 1 y 15% para la mayoría de los elementos, aunque se encuentran algunos valores más altos para Ba, Cr y Zn, sin embargo, este estudio preliminar muestra una precisión aceptable para el método EFRE. Podemos observar en la tabla 26 que los coeficientes de variación para el método IDE están entre 1 y 13%, ligeramente menores a los obtenidos por el método EFRE, probablemente debido a que el método IDE posee menos pasos de preparación de muestra y por lo tanto es un poco más reproducible.

Tabla 25. Precisión en condiciones de repetibilidad del método EFRE

Muestra	Réplica	As*	Ba	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn
a	1	80	2076	334	35	243	716	<16	91
	2	85	2093	350	20	241	777	<16	77
	3	82	2041	317	24	236	621	<16	103
	(X ± S)¹	82 ± 3	2070 ± 27	334 ± 17	27 ± 8	240 ± 4	705 ± 79	n/a	90 ± 13
	CV²	4%	1%	5%	30%	2%	11%	n/a	14%
b	1	113	243	206	<18	163	147	<16	302
	2	112	259	208	<18	166	150	<16	261
	3	123	250	203	<18	163	148	<16	246
	(X ± S)¹	116 ± 6	251 ± 8	205 ± 3	n/a	164 ± 2	148 ± 2	n/a	270 ± 29
	CV²	5%	3%	1%	n/a	1%	1%	n/a	11%
c	1	<10	<13	33	<18	<12	96	<16	52
	2	<10	<13	35	<18	<12	105	<16	35
	3	<10	<13	41	<18	<12	115	<16	45
	(X ± S)¹	n/a	n/a	36 ± 4	n/a	n/a	105 ± 10	n/a	44 ± 9
	CV²	n/a	n/a	11%	n/a	n/a	10%	n/a	20%
d	1	110	245	265	<18	123	131	<16	237
	2	108	259	264	<18	125	134	<16	165
	3	102	355	262	<18	123	132	<16	196
	(X ± S)¹	107 ± 4	286 ± 60	264 ± 2	n/a	123 ± 1	132 ± 2	n/a	199 ± 36
	CV²	4%	21%	1%	n/a	1%	2%	n/a	18%
e	1	152	645	295	<18	1080	130	<16	213
	2	151	665	308	<18	1068	172	<16	183
	3	144	670	269	<18	964	168	<16	218
	(X ± S)¹	149 ± 4	660 ± 13	290 ± 20	n/a	1037 ± 64	158 ± 23	n/a	205 ± 19
	CV²	3%	2%	7%	n/a	6%	15%	n/a	9%
f	1	92	57332	566	<18	1166	686	190	731
	2	88	57961	570	<18	1214	694	190	826
	3	90	63792	530	<18	1157	600	194	761
	(X ± S)¹	90 ± 2	60152 ± 3562	555 ± 22	n/a	1179 ± 31	659 ± 52	191 ± 2	773 ± 49
	CV²	2%	6%	4%	n/a	3%	8%	1%	6%
g	1	174	94	355	30	538	1075	45	286
	2	145	95	335	33	556	1053	52	263
	3	147	91	326	19	533	1071	44	304
	(X ± S)¹	155 ± 16	93 ± 2	339 ± 15	27 ± 7	542 ± 12	1065 ± 12	47 ± 4	284 ± 21
	CV²	10%	2%	4%	26%	2%	1%	9%	7%

*Para el As, el rompimiento de la emulsión se realizó por centrifugación. Notas: 1) Valores en ppb ± desviación estándar de tres réplicas. 2) Coeficiente de variación: desviación estándar / promedio * 100.

Tabla 26. Precisión en condiciones de repetibilidad del método IDE

Muestra	Réplica	As	Ba	Co	Mn	Mo	Pb	Zn
a	1	69	2026	249	198	1357	<29	359
	2	67	1992	244	195	1295	<29	356
	3	68	1902	231	192	1319	<29	352
	(X ± S)¹	68 ± 1	1973 ± 64	241 ± 9	195 ± 3	1324 ± 31	n/a	356 ± 4
	CV²	1%	3%	4%	2%	2%	n/a	1%
b	1	123	333	310	172	249	<29	323
	2	120	325	297	176	247	<29	315
	3	128	343	301	171	256	<29	320
	(X ± S)¹	124 ± 4	334 ± 9	303 ± 7	173 ± 3	251 ± 5	n/a	319 ± 4
	CV²	3%	3%	2%	2%	2%	n/a	1%
c	1	<32	<147	47	<21	160	<29	355
	2	<32	<147	51	<21	162	<29	376
	3	<32	<147	45	<21	166	<29	345
	(X ± S)¹	n/a	n/a	48 ± 3	n/a	163 ± 3	n/a	359 ± 16
	CV²	n/a	n/a	6%	n/a	2%	n/a	4%
d	1	144	348	349	130	221	<29	366
	2	138	369	358	131	233	<29	313
	3	134	434	361	125	228	<29	348
	(X ± S)¹	139 ± 5	384 ± 45	356 ± 6	129 ± 3	227 ± 6	n/a	342 ± 27
	CV²	4%	12%	2%	2%	3%	n/a	8%
e	1	130	558	353	1103	262	<29	406
	2	131	635	376	1139	263	<29	400
	3	135	589	359	1136	275	<29	414
	(X ± S)¹	132 ± 3	594 ± 39	363 ± 12	1126 ± 20	267 ± 7	n/a	404 ± 7
	CV²	2%	7%	3%	2%	3%	n/a	2%
f	1	113	48686	490	1330	1242	189	1073
	2	102	53158	500	1196	1265	209	1046
	3	103	55735	482	1201	1209	216	1032
	(X ± S)¹	106 ± 6	52526 ± 3567	491 ± 9	1242 ± 76	1239 ± 28	205 ± 14	1050 ± 21
	CV²	6%	7%	2%	6%	2%	7%	2%
g	1	177	145	346	630	1559	40	344
	2	193	132	365	685	1749	49	349
	3	169	148	410	651	1695	52	326
	(X ± S)¹	180 ± 12	142 ± 9	374 ± 33	655 ± 28	1668 ± 98	47 ± 6	340 ± 12
	CV²	7%	6%	9%	4%	6%	13%	4%

Notas: 1) Valores en ppb ± desviación estándar de tres réplicas. 2) Coeficiente de variación: desviación estándar / promedio * 100.

4.9. Límites de detección y cuantificación

Para ambas metodologías los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) fueron calculados como la concentración correspondiente en la curva de calibración a las señales:

Señal LOD = Señal del blanco + 3 * Desviación estándar del blanco

Señal LOQ = Señal del blanco + 10 * Desviación estándar del blanco

Donde la señal del blanco fue el promedio de 5 determinaciones de la solución patrón de 0 ppb medidas de manera equidistante en una sesión de análisis de muestras.

En la tabla 27 se muestran los límites de detección, cuantificación y límites de cuantificación prácticos de acuerdo a las diluciones realizadas en el procedimiento de tratamiento de muestra. Se observa que se obtienen mejores límites de detección instrumental con la calibración del método de extracción por formación y rompimiento de emulsiones. Los límites de detección prácticos obtenidos para el método de formación y rompimiento de emulsiones pueden ser mejorados modificando las diluciones realizadas.

Tabla 27. Límites de detección y cuantificación obtenidos. Valores en ppb

Metodología		As*	Ba	Cd	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn
EFRE	LOD ¹	0,17	0,21	0,13	0,15	0,31	0,20	0,22	0,27	0,60
	LOQ ²	0,56	0,70	0,43	0,49	1,0	0,65	0,73	0,89	2,0
	LOQ práctico ³	10	13	8	9	18	12	13	16	36
IDE	LOD ¹	0,63	2,9	0,16	0,33	nd	0,42	0,54	0,57	1,1
	LOQ ²	2,1	9,8	0,54	1,1	nd	1,4	1,8	1,9	3,6
	LOQ práctico ⁴	32	147	8	17	nd	21	27	29	54

*Para el As, el rompimiento de la emulsion se realizó por centrifugacion. Notas 1) LOD = limite de detección. 2) LOQ = límite de cuantificación. 3) Límite de cuantificación utilizando 18 como factor de dilución. 4) Límite de cuantificación utilizando 15 como factor de dilución.

5. CONCLUSIONES

- Se determinó que de los factores estudiados, aquellos que afectan al método de extracción por formación y rompimiento de emulsiones (EFRE) en muestras de crudos pesados y extrapesados venezolanos son la concentración de triton X-100, concentración de HNO_3 y temperatura de rompimiento de la emulsión.
- El As mostró un comportamiento diferente al resto de los elementos al aplicar la metodología EFRE con rompimiento por temperatura, por lo que se realizó un estudio adicional concluyendo que su análisis debe ser llevado a cabo por rompimiento de la emulsión por centrifugación o utilizar Se como estándar interno, ya que, al poseer características similares de potencial de ionización y masa atómica puede compensar los efectos producidos en el rompimiento por temperatura.
- Para la determinación de Cr se debe realizar el rompimiento de la emulsión por temperatura y utilizar He en la celda de colisión del ICP-MS para minimizar las interferencias poliatómicas.
- Aunque los estándares organometálicos han sido ampliamente utilizados en estudios de recuperación en crudos y derivados para métodos de digestión total o introducción directa de la muestra, se observó en este trabajo que el método EFRE es más sensible a los cambios de matriz obteniendo, por ejemplo, baja recuperación para As en el aceite mineral pero sin diferencias significativas con respecto al valor certificado en la determinación de este mismo elemento en el material de referencia 1634c.

- Se obtuvieron buenas recuperaciones para los elementos Cd, Co, Cr, Mn y Zn en crudos enriquecidos con estándares organometálicos, indicando que la matriz del crudo no afecta la extracción de estos elementos.
- Al aplicar la extracción por formación y rompimiento de emulsiones y análisis por ICP-MS a la determinación de As y Co en el material de referencia 1634c Elementos Trazas en Fuel Oil no se obtuvo diferencia significativa con respecto a los valores certificados, lo que indica que el método de extracción funciona adecuadamente para estos elementos en este tipo de matriz.
- La metodología EFRE se comparó con la introducción directa de emulsiones (IDE) sin obtener diferencias significativas para la mayoría de los elementos. Aunque IDE es más rápido en cuanto al tiempo empleado para la preparación de la muestra, EFRE ofrece la principal ventaja de minimizar la cantidad de materia orgánica introducida al ICP-MS, evitando las interferencias observadas sobre Cr y Zn, la formación de carbón en los conos de la interfase y la introducción de oxígeno al ICP-MS. Para el para Mo se observó diferencia significativa entre ambos métodos, sin embargo, a falta de materiales de referencia con valores certificados para el Mo no se pudo determinar cual de los métodos presenta la desviación.
- La precisión obtenida para el método EFRE, expresada como coeficiente de variación, esta entre 1 y 15% para la mayoría de los elementos, aunque se encuentran algunos valores más altos para Ba, Cr y Zn, sin

embargo, este estudio preliminar muestra una precisión aceptable. Para el método IDE los coeficientes de variación están entre 1 y 13%.

- Los límites de detección (LOD) obtenidos para EFRE están entre 0,13 y 0,60 $\mu\text{g L}^{-1}$ y los límites de cuantificación prácticos (LOQP) tomando en cuenta la dilución total realizada a la muestra en el tratamiento están entre 8 y 36 $\mu\text{g L}^{-1}$. El método EFRE muestra más bajos límites de detección y límites de cuantificación prácticos en comparación con IDE los cuales están entre 0,16 y 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ (LOD) y 8 y 147 $\mu\text{g L}^{-1}$ (LOQP).

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] Duyck C., Miekeley N., Porto da Silveira C., Aucélio R., Campos R., Grinberg P., Brandão G. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B.* 62 (2007) 939–951.

[2] Duyck C., Miekeley N., Porto da Silveira C., Szatmari P., Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene Solutions. *Spectrochimica Acta Part B.* 57 (2002) 1979–1990.

[3] Sanchez R., Todolí J., Lienemann C., Mermet J. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: a critical review. *Spectrochimica Acta Part B.* 88 (2013) 104–126.

[4] Speight J. Handbook of Petroleum Product Analysis. John Wiley & Sons. New Jersey 2002. Cap 1.

[5] Speight J. The Desulfurization of Heavy Oils and Residua. Segunda Edición, Marcel Dekker. New York 1999. Cap. 1, 2 y 3.

[6] Akinlua A., Torto N., Ajayi T. Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fuel.* 87 (2008) 1469–1477.

- [7] BING-QUAN Z., JING-LIAN Z., XIANG-LIN T., XIANG-YANG C., CAI-YUAN F., YING L., JU-YING L. Pb, Sr, and Nd isotopic features in organic matter from China and their implications for petroleum generation and migration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65 (2001) 2555–2570.
- [8] Gondal M., Hussain T., Yamani H., Baig M. Detection of heavy metals in Arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy. *Talanta*. 69 (2006) 1072–1078.
- [9] Caumette G., Lienemann C., Merdrignac I., Bouyssiére B., Lobinski R. Element speciation analysis of petroleum and related materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 24 (2009) 263-276.
- [10] De Souza R., Meliande A., Da Silveira C., Aucélio R.. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions. *Microchemical Journal*. 82 (2006) 137–141.
- [11] Lord C. Determination of Trace Metals in Crude Oil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microemulsion Sample Introduction. *Analytical Chemistry*. 63 (1991) 1594-1599.
- [12] López L., Mónaco L., Galarraga L., Lira A., Cruz C. V/Ni ratio in maltene and asphaltene fractions of crude oils from the west Venezuela basin: correlation studies. *Chemical Geology*. 119 (1995) 255-262.

[13] Skoog D., Holler F., Nieman T. Principios de Análisis Instrumental. Quinta edición. McGraw HILL. Madrid, 2001. Cap. 7 y 12.

[14] Selby D., Creaser R., Fowler M. Re–Os elemental and isotopic systematics in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 71 (2007) 378–386.

[15] Olsen S., Filby R., Brekke T., Isaksen G. Determination of Trace Elements in Petroleum Exploration Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Instrumental Neutron Activation Analysis. *Analyst*. 120 (1995) 1379-1390.

[16] Greenberg R., Bode P., De Nadai Fernandes E. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 66 (2011) 193-241.

[17] Heilmann J., Boulyga S., Heumann K. Development of an isotope dilution laser ablation ICP-MS method for multi-element determination in crude and fuel oil samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 24 (2009) 385–390.

[18] Becker J., Sela H., Dobrowolska J., Zoriy M., Becker J.S. Recent applications on isotope ratio measurements by ICP-MS and LA-ICP-MS on biological samples and single particles. *International Journal of Mass Spectrometry*. 270 (2008) 1–7.

[19] Hill S. Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications. Blackwell Publishing. Oxford, 2007. Cap. 2, 5 y 9.

[20] Dean J. Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. John Wiley & Sons Ltd. England 2005. Cap. 6.

[21] Burguera J., Burguera M. Analytical applications of organized assemblies for on-line spectrometric determinations: present and future. *Talanta*. 64 (2004) 1099–1108.

[22] Murillo M., Chirinos J. Study of the effect of organic emulsified samples in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 11 (1996) 253-257.

[23] Brenner I., Zander A., Kim S. Direct determination of lead in gasoline using emulsification and argon and argon–oxygen inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 11 (1996) 91–97.

[24] Murillo M., Chirinos J. Use of emulsion Systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude oil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 9 (1994) 237-240.

[25] De Souza R., Silveira C., Aucelio R. Determination of refractory elements in used lubricating oil by ICPOES employing emulsified sample introduction and calibration with inorganic standards. *Analytical Sciences*. 20 (2004) 351–355.

[26] Santelli R., Oliveira E., Carvalho B., Bezerra M., Freire A. Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions. *Spectrochimica Acta Part B*. 63 (2008) 800–804.

[27] Kumar S., Gangadharan S. Determination of trace elements in naphtha by inductively coupled plasma mass spectrometry using water-in-oil emulsions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 14 (1999) 967–971.

[28] Cassella R., Brum D., De Paula C., Lima C. Extraction induced by emulsion breaking: a novel strategy for the trace metals determination in diesel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 25 (2010) 1704–1711.

[29] Cassella R., Brum D., Robaina N., Rocha A., Lima C. Extraction induced by emulsion breaking for metals determination in diesel oil by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 27 (2012) 364-370.

- [30] Trevelin A., Marotto R., De Castro E., Brandão G., Cassella R., Carneiro M. Extraction induced by emulsion breaking for determination of Ba, Ca, Mg and Na in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*. 124 (2016) 338–343.
- [31] He Y., Zhao F., Zhou Y., Ahmad F., Ling Z. Extraction induced by emulsion breaking as a tool for simultaneous multi-element determination in used lubricating oils by ICP-MS. *Analytical Methods*. 7 (2015) 4493-4501.
- [32] Zanetti M., Teixeira C. Development and feasibility of emulsion breaking method for the extraction of cadmium from omega-3 dietary supplements and determination by flow injection TS-FF-AAS. *Microchemical Journal*. 127 (2016) 145–151.
- [33] Cassella R., Brumb D., Lima C., Caldas L., De Paula C. Multivariate optimization of the determination of zinc in diesel oil employing a novel extraction strategy based on emulsion breaking. *Analytica Chimica Acta*. 690 (2011) 79–85.
- [34] Bakircioglu D., Bakircioglu Y., Yurtsever S. Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES. *Food Chemistry*. 138 (2013) 770–775.

[35] Robaina N., Brum D., Cassella R. Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of chromium and manganese in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 99 (2012) 104–112.

[36] Pereira F., Zimpeck R., Brum D., Cassella R. Novel extraction induced by emulsion breaking as a tool for the determination of trace concentrations of Cu, Mn and Ni in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 117 (2013) 32–38.

[37] He Y., Chen J., Zhou Y., Wang X., Liu X. Extraction induced by emulsion breaking for trace multi-element determination in edible vegetable oils by ICP-MS. *Analytical Methods*. 6 (2014) 5105-5111.

[38] Bakircioglu D., Topraksever N., Bakircioglu Y. Determination of zinc in edible oils by flow injection FAAS after extraction induced by emulsion breaking procedure. *Food Chemistry*. 151 (2014) 219–224.

[39] Montgomery D. Diseño y análisis de experimentos. Limusa Wiley. Mexico DF. 2004.

[40] Marfisi S., Salager J. Deshidratación de crudo – Principios y tecnología. Laboratorio FIRP. Mérida – Venezuela. 2004.

[41] D'Ilio S., Violante N., Majorani C., Petrucci F. Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex matrices: Still a challenge? A review. *Analytical Chimica Acta*. 698 (2011) 6–13.

[42] Sokal R., Rohlf F. Introduction to Biostatistics. Reverté. Barcelona 1980.

Anexo A

Análisis de Varianza del Diseño 2^{6-1}_{IV}

El diseño utilizado para la evaluación de los parámetros de formación y rompimiento de emulsiones es un diseño factorial fraccionado 2^{6-2}_{IV} con 5 réplicas del punto central y tres réplicas de cada corrida mostrado en la tabla 10. En la tabla A.1 se muestra el diseño con la codificación de niveles (+1, 0 y -1).

En la tabla A.2 se muestra como ejemplo el análisis de varianza del As para la muestra de crudo y en la figura A.1 el gráfico de probabilidad normal.

En la tabla A.2 se muestra que aunque son 7 los factores significativos según los valores de probabilidad P, los factores A y B reúnen en conjunto alrededor del 82% de la variabilidad total, por lo que se consideran solo estos dos factores como significativos. Igual conclusión se llega a través del gráfico de probabilidad normal mostrado en la figura A.1.

Tabla A.1. Diseño 2^{6-2}_{IV} para la evaluación de los parámetros de formación y rompimiento de emulsiones

Factor	A: Concentración Triton X-100 (%)	B: Concentración $HNO_{3(c)}$ (%)	C: Temperatura de rompimiento ($^{\circ}C$)	D: Tiempo de agitación (min)	E: Relación Crudo:Xileno	F: Relación Crudo:Solución de extracción
Corrida						
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	1	-1
3	-1	1	-1	-1	1	1
4	1	1	-1	-1	-1	1
5	-1	-1	1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1	-1	1
7	-1	1	1	-1	-1	-1
8	1	1	1	-1	1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1	1
10	1	-1	-1	1	1	1
11	-1	1	-1	1	1	-1
12	1	1	-1	1	-1	-1
13	-1	-1	1	1	1	-1
14	1	-1	1	1	-1	-1
15	-1	1	1	1	-1	1
16	1	1	1	1	1	1
Central	0	0	0	0	0	0

Tabla A.2. Análisis de varianza del As para la muestra de crudo

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
A	11,3	6141	51,8	1	6141	123,2	<0,05
B	8,7	3663	30,9	1	3663	73,5	<0,05
F	2,9	403	3,4	1	403	8,1	<0,05
C	2,8	366	3,1	1	366	7,3	<0,05
D	-2,7	341	2,9	1	341	6,8	<0,05
AE	2,6	326	2,8	1	326	6,5	<0,05
AB	2,2	235	2,0	1	235	4,7	<0,05
AD	-2,0	196	1,7	1	196	3,9	0,055
BF	1,1	61	0,5	1	61	1,2	0,274
AC	-1,1	57	0,5	1	57	1,1	0,292
BD	1,0	46	0,4	1	46	0,9	0,345
E	0,4	6,3	0,1	1	6,3	0,1	0,725
ABD	0,3	3,6	0,03	1	3,6	0,1	0,790
ACD	0,2	2,4	0,02	1	2,4	0,0	0,827
AF	-0,1	0,2	0,002	1	0,2	0,0	0,947
Curvatura		30		1	30	0,6	0,440
Error		1794		36	50		
Total		13673		52			

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

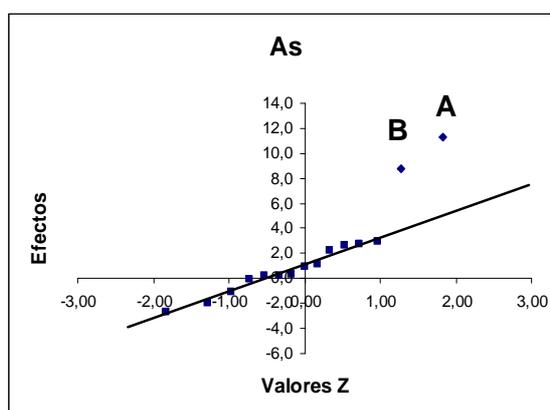


Figura A.1. Gráfico de probabilidad normal del As muestra de crudo. (Factores: A: Concentración de Triton X-100, B: Concentración de HNO₃, C: Temperatura de rompimiento)

Nota: para el cálculo del porcentaje de contribución %SS no se tomó en cuenta la suma de cuadrados del error ya que este valor se incrementa con el número

de réplicas por corrida sin ningún efecto sobre la magnitud del efecto principal. Tampoco se considero la suma de cuadrados de la curvatura ya que no tiene efecto en la magnitud de los efectos principales. Sin embargo, hacer esta exclusión no cambia la conclusión ya que de igual manera el mayor porcentaje de contribución lo tienen los factores A y B.

En las tablas de A.3 a A.8 y A.9 a A.17 se muestran los análisis de varianza para los elementos determinados en la muestra de crudo y la muestra de crudo enriquecida respectivamente.

Tabla A.3. Análisis de varianza del Ba para la muestra de crudo

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
A	88,4	375051	45,0	1	375051	126,0	<0,05
C	61,7	182850	21,9	1	182850	61,4	<0,05
E	37,9	69082	8,3	1	69082	23,2	<0,05
BF	-34,0	55486	6,7	1	55486	18,6	<0,05
AF	-24,7	29211	3,5	1	29211	9,8	<0,05
D	23,5	26573	3,2	1	26573	8,9	<0,05
AC	22,8	24891	3,0	1	24891	8,4	<0,05
BD	-21,4	22024	2,6	1	22024	7,4	<0,05
AE	-20,2	19609	2,4	1	19609	6,6	<0,05
AB	-13,7	9054	1,1	1	9054	3,0	0,090
B	13,0	8115	1,0	1	8115	2,7	0,107
AD	11,2	5991	0,7	1	5991	2,0	0,165
ACD	-10,4	5178	0,6	1	5178	1,7	0,196
ABD	-2,8	369	0,04	1	369	0,1	0,727
F	-2,2	224	0,03	1	224	0,1	0,785
Curvatura		2120		1	2120	0,7	0,404
Error		107181		36	2977		
Total		943009		52			

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.4. Análisis de varianza del Co para la muestra de crudo

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
A	54,1	140617	60,9	1	140617	745,5	<0,05
B	26,6	34077	14,8	1	34077	180,7	<0,05
E	16,2	12647	5,5	1	12647	67,1	<0,05
F	16,2	12521	5,4	1	12521	66,4	<0,05
AE	13,4	8677	3,8	1	8677	46,0	<0,05
AC	12,6	7584	3,3	1	7584	40,2	<0,05
AB	-10,7	5518	2,4	1	5518	29,3	<0,05
BF	-10,0	4808	2,1	1	4808	25,5	<0,05
D	7,4	2602	1,1	1	2602	13,8	<0,05
ACD	-4,1	806	0,3	1	806	4,3	<0,05
BD	-2,5	297	0,1	1	297	1,6	0,218
AF	-2,3	245	0,1	1	245	1,3	0,262
ABD	-2,0	186	0,1	1	186	1,0	0,327
C	1,8	151	0,1	1	151	0,8	0,377
AD	-0,4	8	0,004	1	8	0,0	0,833
Curvatura		3394		1	3394	18,0	<0,05
Error		6790		36	189		
Total		240929		52			

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.5. Análisis de varianza del Cr para la muestra de crudo

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
B	8,3	3302	29,0	1	3302	15,3	<0,05
F	7,9	3021	26,5	1	3021	14,0	<0,05
A	6,0	1734	15,2	1	1734	8,1	<0,05
C	4,6	1016	8,9	1	1016	4,7	<0,05
E	3,9	714	6,3	1	714	3,3	0,077
AB	3,5	576	5,1	1	576	2,7	0,111
AD	3,2	496	4,4	1	496	2,3	0,138
BD	1,9	167	1,5	1	167	0,8	0,384
AF	-1,8	164	1,4	1	164	0,8	0,388
D	-1,7	136	1,2	1	136	0,6	0,433
ACD	0,8	30	0,3	1	30	0,1	0,713
AC	-0,6	18	0,2	1	18	0,1	0,771
BF	0,4	8	0,1	1	8	0,0	0,852
AE	0,2	2	0,02	1	2	0,0	0,929
ABD	-0,2	1	0,01	1	1	0,0	0,940
Curvatura		16		1	16	0,1	0,787
Error		7753		36	215		
Total		19153		52			

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.6. Análisis de varianza del Mn para la muestra de crudo

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
A	32,6	51127	59,5	1	51127	15,1	<0,05
B	20,3	19751	23,0	1	19751	5,9	<0,05
AB	9,0	3919	4,6	1	3919	1,2	0,288
C	-7,4	2597	3,0	1	2597	0,8	0,386
D	-7,0	2339	2,7	1	2339	0,7	0,411
AF	-5,1	1256	1,5	1	1256	0,4	0,546
ACD	4,8	1098	1,3	1	1098	0,3	0,572
BD	-4,6	1018	1,2	1	1018	0,3	0,586
AD	-4,5	989	1,2	1	989	0,3	0,592
E	-4,0	774	0,9	1	774	0,2	0,635
AC	-3,2	484	0,6	1	484	0,1	0,707
F	2,7	352	0,4	1	352	0,1	0,749
AE	-1,6	126	0,1	1	126	0,04	0,848
BF	1,3	75	0,1	1	75	0,02	0,882
ABD	-0,9	39	0,04	1	39	0,01	0,915
Curvatura		1147		1	1147	0,3	0,563
Error		121494		36	3375		
Total		208585		52			

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.7. Análisis de varianza del Mo para la muestra de crudo

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
B	200,3	1926335	59,1	1	1926335	1580,9	<0,05
C	121,3	705843	21,6	1	705843	579,3	<0,05
F	75,6	274463	8,4	1	274463	225,2	<0,05
E	56,9	155135	4,8	1	155135	127,3	<0,05
AE	34,0	55490	1,7	1	55490	45,5	<0,05
AC	30,5	44616	1,4	1	44616	36,6	<0,05
AD	-25,7	31771	1,0	1	31771	26,1	<0,05
BD	25,3	30742	0,9	1	30742	25,2	<0,05
AB	-17,9	15388	0,5	1	15388	12,6	<0,05
ABD	-17,4	14610	0,4	1	14610	12,0	<0,05
ACD	-8,2	3198	0,1	1	3198	2,6	0,114
A	6,1	1799	0,1	1	1799	1,5	0,232
D	5,6	1527	0,05	1	1527	1,3	0,270
AF	4,2	839	0,03	1	839	0,7	0,412
BF	2,4	271	0,01	1	271	0,2	0,640
Curvatura		475		1	475	0,4	0,536
Error		43866		36	1219		
Total		3306367		52	63584		

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.8. Análisis de varianza del Zn para la muestra de crudo

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
B	27,6	36509	32,4	1	36509	5,2	<0,05
AE	-24,0	27547	24,5	1	27547	3,9	0,056
AB	-19,7	18676	16,6	1	18676	2,6	0,113
E	15,3	11255	10,0	1	11255	1,6	0,216
AC	12,9	8011	7,1	1	8011	1,1	0,295
C	-11,0	5842	5,2	1	5842	0,8	0,370
AD	-6,3	1894	1,7	1	1894	0,3	0,608
ACD	-4,8	1090	1,0	1	1090	0,2	0,697
ABD	3,9	741	0,7	1	741	0,1	0,748
D	-3,3	523	0,5	1	523	0,1	0,787
AF	2,1	218	0,2	1	218	0,0	0,862
F	-1,7	133	0,1	1	133	0,0	0,892
BD	-1,5	106	0,1	1	106	0,0	0,903
A	0,8	33	0,03	1	33	0,0	0,946
BF	0,2	2	0,001	1	2	0,0	0,988
Curvatura		2861		1	2861	0,4	0,529
Error		255066		36	7085		
Total		370505		52	7125		

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.9. Análisis de varianza del As para muestra de crudo enriquecido

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
A	27,0	34957	51,9	1	34957	52,9	<0,05
B	17,1	14000	20,8	1	14000	21,2	<0,05
E	-9,9	4662	6,9	1	4662	7,0	<0,05
ACD	-8,6	3571	5,3	1	3571	5,4	<0,05
BD	7,7	2836	4,2	1	2836	4,3	<0,05
AF	7,3	2582	3,8	1	2582	3,9	0,056
AB	6,7	2175	3,2	1	2175	3,3	0,078
AD	5,2	1289	1,9	1	1289	1,9	0,171
F	3,8	691	1,0	1	691	1,0	0,314
ABD	2,2	239	0,4	1	239	0,4	0,551
AE	-1,9	168	0,3	1	168	0,3	0,617
D	1,5	106	0,2	1	106	0,2	0,691
BF	-1,3	86	0,1	1	86	0,1	0,720
AC	-0,5	12	0,02	1	12	0,02	0,894
C	-0,02	0,03	0,00004	1	0,03	0,00004	0,995
Curvatura		3302		1	3302	5,0	<0,05
Error		23812		36	661		
Total		94488		52	1817		

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.10. Análisis de varianza del Ba para muestra de crudo enriquecido

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
C	95,4	437306	41,1	1	437306	136,6	<0,05
A	79,6	304415	28,6	1	304415	95,1	<0,05
AB	-54,4	142140	13,3	1	142140	44,4	<0,05
AC	46,0	101619	9,5	1	101619	31,7	<0,05
B	20,0	19164	1,8	1	19164	6,0	<0,05
AF	-18,5	16445	1,5	1	16445	5,1	<0,05
AD	-16,1	12518	1,2	1	12518	3,9	0,056
E	-15,1	10983	1,0	1	10983	3,4	0,072
F	13,2	8403	0,8	1	8403	2,6	0,114
AE	9,2	4028	0,4	1	4028	1,3	0,269
ACD	7,9	3003	0,3	1	3003	0,9	0,339
D	7,3	2550	0,2	1	2550	0,8	0,378
BF	-5,6	1527	0,1	1	1527	0,5	0,494
ABD	-4,2	832	0,1	1	832	0,3	0,613
BD	-2,1	204	0,02	1	204	0,1	0,802
Curvatura		13707		1	13707	4,3	<0,05
Error		115254		36	3201		
Total		1194099		52	22963		

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.11 Análisis de varianza del Cd para muestra de crudo enriquecido

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
A	26,4	33574	50,8	1	33574	260,3	<0,05
C	14,4	9886	15,0	1	9886	76,6	<0,05
AB	-10,7	5458	8,3	1	5458	42,3	<0,05
E	-9,3	4175	6,3	1	4175	32,4	<0,05
AC	8,6	3516	5,3	1	3516	27,3	<0,05
B	7,1	2444	3,7	1	2444	18,9	<0,05
F	6,3	1895	2,9	1	1895	14,7	<0,05
AF	-5,8	1607	2,4	1	1607	12,5	<0,05
ACD	5,6	1500	2,3	1	1500	11,6	<0,05
BF	-3,9	733	1,1	1	733	5,7	<0,05
AE	3,4	555	0,8	1	555	4,3	<0,05
BD	2,6	317	0,5	1	317	2,5	0,126
ABD	-2,5	300	0,5	1	300	2,3	0,136
AD	-1,6	129	0,2	1	129	1,0	0,324
D	0,2	1	0,002	1	1	0,01	0,920
Curvatura		19		1	19	0,1	0,703
Error		4643		36	129		
Total		70753		52			

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.12 Análisis de varianza del Co para muestra de crudo enriquecido

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
A	91,0	397800	29,0	1	397800	341,4	<0,05
F	70,1	235589	17,2	1	235589	202,2	<0,05
B	62,3	186382	13,6	1	186382	160,0	<0,05
AB	-41,8	83680	6,1	1	83680	71,8	<0,05
AE	41,5	82700	6,0	1	82700	71,0	<0,05
AC	41,0	80497	5,9	1	80497	69,1	<0,05
ACD	35,7	61182	4,5	1	61182	52,5	<0,05
BD	33,2	52753	3,8	1	52753	45,3	<0,05
BF	-30,7	45160	3,3	1	45160	38,8	<0,05
C	30,2	43679	3,2	1	43679	37,5	<0,05
AF	-28,1	37878	2,8	1	37878	32,5	<0,05
E	-24,7	29377	2,1	1	29377	25,2	<0,05
ABD	-22,4	24166	1,8	1	24166	20,7	<0,05
AD	12,1	7054	0,5	1	7054	6,1	<0,05
D	-8,2	3203	0,2	1	3203	2,7	0,106
Curvatura		0,3		1	0,3	0,0002	0,988
Error		41949		36	1165		
Total		1413049		52	27174		

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.13. Análisis de varianza del Cr para muestra de crudo enriquecido

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
B	49,3	116868	31,7	1	116868	554,7	<0,05
A	49,2	116342	31,5	1	116342	552,2	<0,05
AC	28,6	39333	10,7	1	39333	186,7	<0,05
C	22,8	24926	6,8	1	24926	118,3	<0,05
E	-22,2	23738	6,4	1	23738	112,7	<0,05
F	20,3	19780	5,4	1	19780	93,9	<0,05
BD	15,9	12203	3,3	1	12203	57,9	<0,05
AE	10,7	5452	1,5	1	5452	25,9	<0,05
AB	-9,1	3936	1,1	1	3936	18,7	<0,05
AF	-7,3	2561	0,7	1	2561	12,2	<0,05
ABD	-6,5	2018	0,5	1	2018	9,6	<0,05
ACD	5,7	1579	0,4	1	1579	7,5	<0,05
BF	-1,9	177	0,05	1	177	0,8	0,366
D	-1,0	48	0,01	1	48	0,2	0,635
AD	-0,9	40	0,01	1	40	0,2	0,666
Curvatura		3283		1	3283	15,6	<0,05
Error		7585		36	211		
Total		379868		52	7305		

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.14. Análisis de varianza de Mn para muestra de crudo enriquecido

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
E	-45,2	98086	16,3	1	98086	22,9	<0,05
AE	40,0	76627	12,8	1	76627	17,9	<0,05
AB	-37,7	68363	11,4	1	68363	16,0	<0,05
A	37,6	67799	11,3	1	67799	15,9	<0,05
B	37,4	67043	11,2	1	67043	15,7	<0,05
ACD	31,1	46469	7,7	1	46469	10,9	<0,05
AF	-29,3	41145	6,9	1	41145	9,6	<0,05
F	28,7	39502	6,6	1	39502	9,2	<0,05
BF	-25,3	30755	5,1	1	30755	7,2	<0,05
AC	21,8	22769	3,8	1	22769	5,3	<0,05
C	20,8	20716	3,5	1	20716	4,8	<0,05
BD	12,7	7682	1,3	1	7682	1,8	0,189
D	-11,9	6747	1,1	1	6747	1,6	0,217
ABD	-11,2	6058	1,0	1	6058	1,4	0,242
AD	3,0	426	0,1	1	426	0,1	0,754
Curvatura		96		1	96	0,0	0,882
Error		153956		36	4277		
Total		754239		52	14505		

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.15. Análisis de varianza de Mo para muestra de crudo enriquecido

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
B	248,6	2965651	41,3	1	2965651	1217,3	<0,05
C	214,7	2212137	30,8	1	2212137	908,0	<0,05
E	99,4	473941	6,6	1	473941	194,5	<0,05
F	99,1	471568	6,6	1	471568	193,6	<0,05
AE	84,5	342551	4,8	1	342551	140,6	<0,05
AC	69,6	232296	3,2	1	232296	95,4	<0,05
AB	-67,9	221036	3,1	1	221036	90,7	<0,05
BD	57,8	160637	2,2	1	160637	65,9	<0,05
D	27,0	34923	0,5	1	34923	14,3	<0,05
ABD	-23,0	25418	0,4	1	25418	10,4	<0,05
A	-21,5	22224	0,3	1	22224	9,1	<0,05
ACD	-14,9	10648	0,1	1	10648	4,4	<0,05
AD	-13,3	8491	0,1	1	8491	3,5	0,070
AF	7,5	2681	0,04	1	2681	1,1	0,301
BF	-6,8	2230	0,03	1	2230	0,9	0,345
Curvatura		76541		1	76541	31,4	<0,05
Error		87704		36	2436		
Total		7350678		52	141359		

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.16. Análisis de varianza del Pb para muestra de crudo enriquecido

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
A	9,0	3901	38,3	1	3901	27,3	<0,05
C	7,4	2609	25,6	1	2609	18,3	<0,05
AB	-3,8	711	7,0	1	711	5,0	<0,05
AF	-3,5	577	5,7	1	577	4,0	0,052
F	-3,4	562	5,5	1	562	3,9	0,055
AE	3,2	483	4,7	1	483	3,4	0,074
E	-2,8	366	3,6	1	366	2,6	0,118
AC	2,8	363	3,6	1	363	2,5	0,120
AD	2,4	285	2,8	1	285	2,0	0,166
D	-1,7	143	1,4	1	143	1,0	0,324
B	1,3	82	0,8	1	82	0,6	0,452
BF	-0,9	43	0,4	1	43	0,3	0,585
ACD	-0,8	33	0,3	1	33	0,2	0,633
BD	-0,6	19	0,2	1	19	0,1	0,716
ABD	-0,04	0,1	0,001	1	0,1	0,001	0,979
Curvatura		30		1	30	0,2	0,648
Error		5140		36	143		
Total		15349		52			

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Tabla A.17. Análisis de varianza del Zn para muestra de crudo enriquecido

Variable	Efecto (ppb)	SS	%SS	G.L.	C.M.	F	P
A	63,7	194893	38,6	1	194893	37,1	<0,05
B	40,4	78204	15,5	1	78204	14,9	<0,05
C	35,5	60578	12,0	1	60578	11,5	<0,05
AC	32,8	51631	10,2	1	51631	9,8	<0,05
ACD	25,5	31091	6,2	1	31091	5,9	<0,05
BD	20,4	19961	4,0	1	19961	3,8	0,059
AD	19,3	17966	3,6	1	17966	3,4	0,073
AE	16,5	13110	2,6	1	13110	2,5	0,123
D	16,4	12886	2,6	1	12886	2,5	0,126
BF	14,6	10182	2,0	1	10182	1,9	0,173
F	12,5	7527	1,5	1	7527	1,4	0,239
AB	-8,3	3301	0,7	1	3301	0,6	0,433
E	-6,6	2092	0,4	1	2092	0,4	0,532
ABD	-4,4	937	0,2	1	937	0,2	0,675
AF	-1,9	165	0,03	1	165	0,0	0,860
Curvatura		391		1	391	0,1	0,787
Error		189218		36	5256		
Total		694132		52			

A: Concentración Triton X-100 (%), B: Concentración HNO₃ (%), C: Temperatura de rompimiento (°C), D: Tiempo de agitación (min), E: Relación Crudo:Xileno, F: Relación Crudo:Solución de extracción. SS: Suma de cuadrados, %SS: porcentaje de contribución de la suma de cuadrados, G.L: Grados de libertad, C.M: Cuadrado medio, F: estadístico F de Fisher, P: Probabilidad.

Anexo B

Valores utilizados para los gráficos de residuales de concentración de soluciones patrón en función del porcentaje de triton X-100 y % HNO_{3(c)}

Tabla B.1. Análisis de patrones de 5 ppb a diferentes concentraciones de Triton X-100 (Valores en ppb)

% Triton		As	Ba	Cd	Co	Cr*	Cr**	Mn	Mo	Pb	Zn
0,8	Análisis	3,8	5,5	5,2	5,5	2,7	4,6	5,4	5,4	5,5	5,1
	Patrón	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,0	5,1	5,1
	Residual	-1,3	0,4	0,1	0,4	-2,4	-0,5	0,3	0,4	0,4	0,1
1,7	Análisis	4,4	5,4	5,1	5,3	3,2	4,4	5,1	5,2	5,1	4,8
	Patrón	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	Residual	-0,6	0,3	0,0	0,2	-1,8	-0,6	0,1	0,3	0,1	-0,2
2,5	Análisis	4,9	5,8	5,2	5,4	4,1	4,6	5,6	5,4	5,7	4,7
	Patrón	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,9	5,0	5,0
	Residual	-0,1	0,7	0,2	0,3	-0,9	-0,4	0,6	0,5	0,7	-0,3
3,3	Análisis	5,4	5,3	5,4	5,3	4,8	4,8	5,2	5,3	5,3	4,8
	Patrón	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,0	5,1	5,1
	Residual	0,3	0,2	0,3	0,2	-0,3	-0,3	0,1	0,3	0,2	-0,2
4,2	Análisis	5,7	4,9	4,9	4,9	5,1	4,2	4,8	4,9	4,9	4,9
	Patrón	4,9	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,9	5,0	4,9
	Residual	0,7	-0,1	0,0	0,0	0,2	-0,7	-0,2	0,0	-0,1	-0,1
5,0	Análisis	6,2	5,1	5,2	5,1	6,0	4,7	5,1	5,1	5,1	4,4
	Patrón	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,9	5,0	5,0
	Residual	1,2	0,0	0,2	0,1	1,0	-0,3	0,1	0,2	0,1	-0,6

*Utilizando el isótopo ⁵²Cr para la cuantificación. **Utilizando el isótopo ⁵³Cr para la cuantificación.

Residual = análisis – Patrón.

Tabla B.2. Análisis de patrones de 20 ppb a diferentes concentraciones de Triton X-100 (Valores en ppb)

% Triton		As	Ba	Cd	Co	Cr*	Cr**	Mn	Mo	Pb	Zn
0,8	Análisis	14,9	21,6	19,8	20,8	17,7	19,8	20,5	20,7	20,2	20,1
	Patrón	20,2	20,4	20,3	20,3	20,2	20,2	20,3	20,0	20,3	20,2
	Residual	-5,3	1,3	-0,6	0,4	-2,5	-0,4	0,1	0,7	0,0	-0,1
1,7	Análisis	17,2	22,3	20,4	20,9	18,7	19,9	20,6	21,1	20,4	19,7
	Patrón	20,3	20,4	20,4	20,4	20,3	20,3	20,4	20,1	20,3	20,3
	Residual	-3,1	1,9	0,0	0,5	-1,6	-0,4	0,2	1,0	0,1	-0,6
2,5	Análisis	19,0	22,2	20,2	20,7	19,1	19,8	20,8	21,3	20,5	19,1
	Patrón	20,5	20,6	20,6	20,6	20,5	20,5	20,6	20,3	20,5	20,4
	Residual	-1,4	1,6	-0,4	0,1	-1,4	-0,7	0,1	1,0	0,0	-1,3
3,3	Análisis	21,3	21,8	20,9	20,8	20,4	20,3	21,6	21,3	21,0	20,6
	Patrón	20,5	20,7	20,7	20,6	20,5	20,5	20,7	20,3	20,6	20,5
	Residual	0,8	1,1	0,3	0,2	-0,1	-0,3	0,9	0,9	0,4	0,1
4,2	Análisis	23,1	21,5	21,1	20,7	20,8	20,0	20,8	21,1	20,8	20,4
	Patrón	20,6	20,7	20,7	20,7	20,6	20,6	20,7	20,4	20,7	20,6
	Residual	2,5	0,8	0,3	0,0	0,2	-0,6	0,0	0,7	0,1	-0,1
5,0	Análisis	24,6	22,1	21,2	20,7	21,5	19,8	21,1	21,2	21,2	21,3
	Patrón	20,5	20,6	20,6	20,6	20,5	20,5	20,6	20,3	20,5	20,4
	Residual	4,1	1,5	0,6	0,1	1,0	-0,7	0,5	0,9	0,7	0,9

*Utilizando el isótopo ⁵²Cr para la cuantificación. **Utilizando el isótopo ⁵³Cr para la cuantificación.

Residual = análisis – Patrón.

Tabla B.3. Análisis de patrones de 5 ppb a diferentes concentraciones de HNO_{3(c)} (Valores en ppb)

% HNO _{3(c)}		As	Ba	Cd	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn
1,7	Análisis	5,2	5,7	5,4	5,5	4,6	5,7	5,5	5,4	4,3
	Patrón	5,2	5,3	5,3	5,3	5,2	5,3	5,2	5,3	5,2
	Residual	-0,1	0,4	0,2	0,3	-0,6	0,4	0,3	0,2	-1,0
3,3	Análisis	5,1	5,5	5,3	5,4	4,5	5,9	5,4	5,6	4,6
	Patrón	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,0	5,1	5,1
	Residual	0,0	0,4	0,2	0,3	-0,5	0,8	0,3	0,5	-0,4
5,0	Análisis	5,1	5,9	5,3	5,5	4,6	5,6	5,5	5,5	4,8
	Patrón	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
	Residual	0,0	0,8	0,2	0,4	-0,5	0,4	0,5	0,4	-0,3
6,7	Análisis	4,8	5,7	5,2	5,3	4,4	5,4	5,3	5,3	4,8
	Patrón	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,9	5,0	5,0
	Residual	-0,2	0,6	0,1	0,3	-0,6	0,3	0,3	0,2	-0,2
8,3	Análisis	4,9	5,4	5,3	5,4	4,6	5,2	5,3	5,3	4,9
	Patrón	5,0	5,1	5,0	5,0	5,0	5,1	5,0	5,0	5,0
	Residual	-0,2	0,3	0,2	0,4	-0,4	0,2	0,4	0,3	-0,1
10	Análisis	4,7	5,5	5,0	5,1	4,9	5,3	5,1	5,1	4,9
	Patrón	4,9	5,0	5,0	5,0	4,9	5,0	4,9	4,9	4,9
	Residual	-0,3	0,5	0,1	0,2	-0,1	0,3	0,2	0,1	-0,1

Residual = análisis – Patrón.

Tabla B.4. Análisis de patrones de 20 ppb a diferentes concentraciones de HNO₃(C) (Valores en ppb)

%v/v HNO₃(C)		As	Ba	Cd	Co	Cr	Mn	Mo	Pb	Zn
1,7	Análisis	20,6	23,2	21,5	21,7	20,5	21,7	21,3	21,3	20,1
	Patrón	21,1	21,2	21,2	21,2	21,1	21,2	20,9	21,2	21,1
	Residual	-0,5	2,0	0,3	0,5	-0,6	0,4	0,4	0,1	-0,9
3,3	Análisis	19,1	21,8	20,7	20,9	19,7	21,1	20,7	20,6	19,0
	Patrón	20,3	20,5	20,5	20,5	20,4	20,5	20,2	20,4	20,3
	Residual	-1,3	1,3	0,2	0,4	-0,7	0,6	0,5	0,2	-1,3
5,0	Análisis	19,1	21,9	20,4	20,8	20,0	20,9	21,0	20,7	19,4
	Patrón	20,5	20,7	20,7	20,7	20,6	20,7	20,4	20,6	20,5
	Residual	-1,5	1,2	-0,2	0,2	-0,6	0,2	0,7	0,1	-1,1
6,7	Análisis	18,4	21,6	20,2	20,5	19,5	20,3	20,6	20,6	19,3
	Patrón	20,1	20,2	20,2	20,2	20,1	20,2	19,9	20,2	20,1
	Residual	-1,7	1,3	-0,1	0,2	-0,6	0,1	0,6	0,4	-0,8
8,3	Análisis	18,5	22,0	20,3	20,8	19,8	21,0	20,9	20,6	18,7
	Patrón	20,3	20,4	20,4	20,4	20,3	20,4	20,1	20,4	20,3
	Residual	-1,8	1,5	-0,1	0,4	-0,5	0,5	0,8	0,2	-1,6
10	Análisis	18,4	21,7	20,0	20,3	20,1	20,4	20,3	20,4	19,7
	Patrón	20,1	20,3	20,2	20,2	20,1	20,3	19,9	20,2	20,1
	Residual	-1,8	1,4	-0,2	0,1	0,0	0,2	0,4	0,2	-0,4

Residual = análisis – Patrón.

Anexo C

Prueba de rangos con signos de Wilcoxon^[42]

La prueba de rangos con signos de Wilcoxon es una prueba no paramétrica para el modelo de comparaciones pareadas, se utiliza como alternativa a la prueba T de Student de observaciones pareadas cuando la distribución subyacente no cumple con ser simétrica, unimodal y/o continua.

Método

- 1) Calcular las diferencias entre los n pares de observaciones.
- 2) Ordenar estas diferencias de menor a mayor sin considerar el signo.
- 3) Asignar a los rangos los signos originales de las diferencias.
- 4) Sumar los rangos positivos y negativos por separado. La suma que sea menor en valor absoluto, T_s , se compara con los valores de la tabla de valores críticos.
- 5) Si T_s es mayor que $T_{crítico}$ al nivel de significancia establecido (α), se acepta la hipótesis nula de que no existen diferencias significativas.

Nota: como el nivel exacto de probabilidad deseado no puede obtenerse con valores críticos enteros de T , se dan los valores de probabilidad aproximados al nivel deseado.

Ejemplo

Se utilizan los valores de la tabla 20 (comparación de los dos métodos) para el As. En la tabla C.1 se muestran los valores para la prueba de Wilcoxon.

Tabla C.1. Prueba de Wilcoxon para la comparación de la determinación de As mediante formación y rompimiento de emulsiones Vs introducción directa de emulsiones

Muestra	As (ppb)		Diferencia	Rango
	EFRE	IDE		
a	82	68	14	2
b	116	124	-8	-1
d	107	139	-32	-6
e	149	132	17	4
f	90	106	-16	-3
g	155	180	-25	-5
Suma de rangos positivos (Ts)				6
Suma absoluta de rangos negativos (Ts)				15

Para $n = 6$, el valor crítico es $T_{\text{crítico}} = 2$ con $\alpha = 0,0469$. Como $T_s = 6$ es mayor que $T_{\text{crítico}}$, se concluye que no existen diferencias significativas entre ambos métodos.