

Análisis directo de productos líquidos petroquímicos con el programa precalibrado OilQuant

Dr. Arnd Bühler

Introducción

El análisis de fluorescencia por rayos-X, FRX, de muestras líquidas ha experimentado últimamente un auge. Una razón principal es la posibilidad del análisis directo y sin dilución, también de combustibles líquidos y aceites. Además, la preparación de estas muestras se vuelve relativamente simple. Muestras líquidas se pueden analizar directamente en un frasco de uso único, cuyo fondo consiste de una lámina de polipropileno, prolen, Mylar® o una lámina parecida. La lámina del frasco de líquidos absorbe la emisión fluorescente, y por eso es posible un análisis de líquidos por FRX para elementos que son más pesados que el flúor, es decir a partir del sodio.

Condiciones instrumentales

El análisis de muestras sólidas se realiza normalmente en el vacío, ya que la absorción del aire im-

posibilitaría la determinación de elementos más livianos que el titanio. Ésto no es posible con líquidos, los cuales deben analizarse en una atmósfera de helio o nitrógeno. Para la medición de muestras líquidas, hasta el momento, se ha llenado también la cámara del espectrómetro con helio. Esto ha resultado en una serie de desventajas. La carga intermitente que sufre la ventana del contador, y que es causada por el frecuente cambio entre una ope-

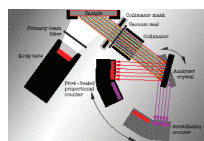


Fig. 1.: En espectrómetros modernos se ha instalado una esclusa entre el compartimento del espectrómetro y el de la muestra.

ración al vacío y en atmósfera de helio, reduce la vida útil especialmente de la misma ventana muy fina del detector y del gas detector. Este gas difunde, atravesando la ventana, y por ende puede con-

ducir a problemas de estabilidad. Además, llenar la cámara del espectrómetro enteramente con helio implica un alto consumo del gas noble. En espectrómetros de rayos-X modernos se ha instalado una esclusa entre el compartimento del espectrómetro y el de la muestra, vea Fig. 1. Esta esclusa, controlada por el procesador, separa la cámara, siempre evacuada, del espectrómetro que incluye los colimadores, cristales y detectores, del pequeño compartimento de la muestra, el cual se llena de helio. Una lámina muy fina, fortificada mediante una rejilla, en la esclusa combina una separación segura con una transparencia alta para la radiación de fluorescencia. Así se aumenta la estabilidad del sistema y la seguridad durante la medición. Además, los componentes físicos analíticamente esenciales (colimadores, cristales y detectores) están dentro de la cámara del espectrómetro separados de la muestra, evacuados y protegidos. Esta construcción también tiene sus ventajas en la operación

SOLUCIONES EN DRX Y EN FRX PARA EL ANÁLISIS DE MATERIALES

Bruker AXS ofrece 2 soluciones poderosas y confiables para sus aplicaciones en la Difracción de rayos-X (DRX) y en la Espectrometría de Fluorescencia de rayos-X (FRX).

El sistema de DRX del **D4 ENDEAVOR** ofrece:

- Máxima flexibilidad analítica para
 - Análisis cualitativo y cuantitativo de fases
 - Determinaciones de estructuras
 - Análisis de perfil de pico
 - Determinación de estrés residual
- Alta precisión y alta resolución
- Alto rendimiento de muestras
- Un completo y poderoso paquete de software
- DIFFRACplus fácil de manejar; con TOPAS - la mejor solución en Rietveld

El sistema de FRX del **S4 EXPLORER** ofrece:

- Análisis multielementales desde Be hasta U
- Concentraciones desde ppm a un 100%
- En muestras sólidas, líquidas y polvos
- Alta precisión y alta flexibilidad analítica
- Precalibrado para todos los elementos

BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS



BRUKER
axs

España: Tfno.: +34 (91) 655 9013, Fax: +34 (91) 656 6237, Email: bruker@bruker.es, <http://www.bruker.es>
México: Tfno.: +52 (55) 5630 5747 Ext. 107, Fax: 52 (55) 5630 5747, Email: info@bruker-axs.de, <http://www.bruker-axs.de>
Otros países: Tfno.: +49 (721) 595 2888, Fax: +49 (721) 595 4587, Email: info@bruker-axs.de, <http://www.bruker-axs.de>

netamente al vacío con aquellas muestras sólidas, que pueden ser contaminantes. Además se pueden observar otras ventajas, como p. ej. un consumo reducido de helio, un cambio rápido del modo de operación (vacío/helio/vacío) y una absorción mínima de la radiación fluorescente por el volumen pequeño de helio en la cámara de muestras.

Áreas de aplicación

Introducir las mejoras en las técnicas espectrométricas para el análisis de líquidos ha sido el primer paso. Paralelamente se han afinado los programas de FRX para el análisis universal, precalibrado y sin estándares. Estos programas resultaron más exitosos por las correcciones de matriz con "alfas variables". Ésto ha desarrollado en un programa especializado y precalibrado para el análisis cuantitativo de productos petroquímicos – el OilQuant. Aunque el OilQuant ha sido optimizado para el análisis cuantitativo de combustibles líquidos y aceites, ofrece también la posibilidad de analizar productos petroquímicos sólidos, p.ej. grasas, resinas, polímeros y productos similares. Es decir, el OilQuant ofrece una excelente solución analítica por FRX para el análisis de combustibles alternativos, sean sólidos o líquidos. Estas fuentes energéticas alternativas se utilizan por ej. en la industria del cemento, ahorrando un 50% de fuentes energéticas fósiles.

Preparación de muestras

Algunos parámetros de la preparación de muestras líquidas afectan el resultado analítico. Así p.ej. influyen: el diámetro interior del frasco, el cual debería ser constante, y el material de la lámina, cuya selección depende de la absorción tolerable para cada radiación fluorescente a ser medida. Además hay que considerar: el tiempo de análisis, es

decir cuan resistente es la lámina frente a los rayos-X primarios, la resistencia química de la lámina frente al material de la muestra (es especialmente importante con soluciones corrosivas o agresivas), y el nivel de relleno o la masa de la muestra. Para hidrocarburos el espesor teórico analizable para el análisis de FRX alcanza el rango de centímetros, y por ello es necesario considerar en el cálculo la desviación hasta el "espesor infinito".

Durante el desarrollo del OilQuant se han considerado todos estos factores y todos ellos forman parte de las normas de preparación de muestras. Por regla general, una muestra analizada debería tener una masa de 7,0 g en frascos con un diámetro de 35 mm, o se llena el recipiente hasta una altura predeterminada, la cual ha de mantenerse constante tanto para las muestras como para el estándar.

Para gasolina normal y súper se ha utilizado una lámina de 2,5µm Mylar, para diesel y aceite una lámina de 4 µm de Prolen. Las láminas de Mylar disponen de una mayor rigidez y de una resistencia más alta frente a líquidos agresivos en comparación con las láminas de Prolen, las cuales se caracterizan por su mayor transmisión de la radiación fluorescente. Mediante el software analítico se pueden corregir factores influyentes como p.ej. el material y espesor de la lámina y sus posibles contaminaciones.

Calibración

Para calibrar se han utilizado diferentes juegos de muestras estándar de aceites, de CONOSTAN (conteniendo sulfonatos) y de ANALYTICAL SERVICES (libres de sulfonatos), los cuales se analizaron con el S4 EXPLORER aplicando una excitación de 1000 W (tubo de rayos-X cerámico con ánodo de Rh y una ventana 75µm). Según la línea del elemento se ha empleado un colimador de 0,23° ó de 0,46° y los cristales analizadores LiF(200), PET, y OVO-55. Para los elementos livianos se ha utilizado el nuevo contador proporcional Pro4 sellado, con una transmisión muy alta, y para los elementos más pesados el contador de centelleo. El tiempo de medida fue seleccionado a 25 s, tanto para la señal como para la línea base. Para una corrección óptima de la matriz se utilizaron los "Alfas Variables" del software de evaluación SPECTRAplus.

Se calibraron 24 elementos desde sodio hasta plomo. Para los elementos cloro y azufre se utilizaron dos calibraciones para el rango inferior y el superior respectivamente. En la Tab. 1. se enseñan para cada elemento los valores de la calibración, como también el rango de concentración, desviación residual, sensibilidad, y límite inferior de detección.

Estándar	Concentración certificada [µg/g]	Conc. FRX [µg/g]	Dev. Abs. [µg/g]	Esta dística [µg/g]	LID [µg/g] (3σ; 100s)
Gasolina1	0,0	0,5	-0,2	0,3	0,4
Gasolina2	1,0	1,1	0,1	0,3	0,4
Gasolina3	5,0	5,0	0,0	0,3	0,4
Gasolina4	10,0	10,1	0,1	0,3	0,4
Gasolina5	15,0	15,2	0,2	0,3	0,4
Gasolina6	20,0	19,8	-0,2	0,3	0,4

Tab. 2.: Calibración de azufre en gasolina

Ejemplo

Mediante la calibración del contenido de azufre en gasolina se ha demostrado el potencial y la exactitud del programa OilQuant. Las nuevas leyes europeas reducirán significativamente el contenido de azufre en gasolina en los próximos años, a valores por debajo de 20µg/g y posiblemente a menos de 10 µg/g. Ésto implica naturalmente también la definición de nuevas normas analíticas. Las normas ISO 14596 y ASTM D2622 exigen el uso de FRX dispersivo de longitud de onda para la determinación del contenido de azufre en productos petroquímicos.

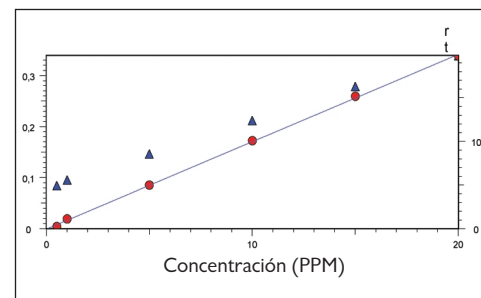


Fig. 2.: Calibración de azufre para concentraciones muy pequeñas.

En la Fig. 2 se muestra una calibración de azufre en gasolina para concentraciones desde el límite inferior de detección (0,4 µg/g) hasta 20 µg/g con una variación residual de 0,2µg/g. Los triángulos indican las intensidades netas, mientras que los círculos los valores calculados mediante la corrección de matriz. En la Tab. 2. se han resumido los valores de la calibración de azufre en gasolina.

Consideraciones finales

En el análisis de fluorescencia por rayos-X, FRX, ya se ha alcanzado en los últimos años un alto grado de funcionalidad y calidad con el software de evaluación. Se da por entendido que hoy en día los programas analíticos ofrezcan una instalación fácil y rápida, el control de la instrumentación fácil y segura, la disponibilidad de una multitud de métodos de evaluación y modelos de corrección para el análisis cuantitativo, el cálculo de los coeficientes y parámetros fundamentales (es decir del uso de alfas teóricos o variables), una presentación gráfica flexible e identificación automática de elementos durante el análisis cuantitativo, y la conexión universal del sistema analítico y transferencia de datos rápido y segura. Un paso más allá son los métodos precalibrados y sin estándar para el análisis cuantitativo y semicuantitativo, los cuales abren nuevas posibilidades a la FRX por dispersión de longitud de onda. Ha sido posible demostrar en este trabajo, basado en el programa OilQuant, una determinación cuantitativa, fácil y flexible, de los elementos más importantes contenidos en productos petroquímicos líquidos.

Dr. Arnd Bühler, Bruker AXS GmbH, Oestliche Rheinbrueckenstrasse 49, D-76187 Karlsruhe, www.bruker-axs.de; info@bruker-axs.de

	Rango de concentraciones [µg/g]	Desviación residual [µg/g]	Sensibilidad [Kcps/%]	LID (3σ; 100s) [µg/g]
Na	LID - 500	7	8,79	7,1
Mg	LID - 500	5	17,4	2,8
Al	LID - 500	2	14,4	2,0
Si	LID - 500	2	11,8	2,3
P	LID - 2500	5	11,9	1,4
S	LID - 1000	2	17,8	1,1
S	LID - 5,00 %	0,0047%	5,11	2,6
Cl	LID - 1000	3	11,2	2,7
Cl	LID - 5,00 %	0,0040%	1,51	6,0
K	LID - 300	2	19,5	1,3
Ca	LID - 6000	5	19,2	1,2
Ti	LID - 500	1	11,0	1,0
V	LID - 500	2	27,7	0,8
Cr	LID - 500	2	32,6	0,8
Mn	LID - 500	3	36,5	0,7
Fe	LID - 500	2	18,6	1,0
Ni	LID - 500	1	18,0	1,0
Cu	LID - 500	1	21,2	0,9
Zn	LID - 2500	3	26,6	0,7
Br	LID - 1000	0,6	41,8	0,7
Mo	LID - 500	0,6	27,4	1,9
Ag	LID - 500	3	1,61	6,0
Cd	LID - 500	3	1,54	7,1
Sn	LID - 500	4	3,23	3,7
Ba	LID - 2000	3	1,68	3,8
Pb	LID - 1000	2	7,6	1,2

Tab. 1.: Rango de concentraciones por elemento, LID (Límite Inferior de Detección) y datos de calibración