

Desarrollo metodológico para la determinación de las relaciones isotópicas del $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, en matrices de azufre de origen orgánico e inorgánico, utilizando flujo continuo EA-IRMS

Rivas Delfín, Díaz Miriam, Contreras Yolmar

Petróleos de Venezuela PDVSA-Intevep, Gerencia General de Exploración, Gerencia Departamental de Investigación Estratégica (EYIE)

Copyright 2012, ALAGO.

This paper was selected for presentation by an ALAGO Technical Committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s).

Introducción

El azufre está distribuido en la litósfera, biosfera, hidrosfera y atmósfera de la tierra. Se presenta en su forma oxidada como sulfato en los océanos y rocas evaporita. También se encuentra en su forma nativa en regiones volcánicas. En su forma reducida formando sulfuros en depósitos de minerales metálicos asociados con rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. Además, es un elemento esencial para todas las plantas, animales y microorganismo. En cuanto al azufre de origen orgánico, un gran número de ellos se han encontrados en los crudos, entre los principales grupos identificados están los tioles, tiofenos, sulfuros y disulfuro orgánico[1].

Debido a la presencia que tiene el azufre en múltiples procesos naturales es importante profundizar en el conocimiento de su ciclo, de manera de establecer vínculos entre el azufre de origen orgánico e inorgánico, el cual es complejo por la diversidad de los estados de valencia que van desde -2 a +6 y una herramienta indispensable que permite la comprensión del mismo, es la relaciones de los isótopos estables del azufre de cada uno de los factores que intervienen en el ciclo, el cual está gobernado por transformaciones bacterianas y reacciones oxidación-reducción, donde los valores isotópicos de azufre son característicos de los procesos que están involucrados en las transformaciones de la materia orgánica y los minerales que contienen azufre, convirtiéndola así en una herramienta fundamental en la determinación de la fuente.

Las relaciones isotópicas de azufre se puede determinar mediante el uso de la espectrometría de masas de relaciones isotópica (IRMS), donde el valor isotópico del azufre se mide en forma de SF_6 o SO_2 , esta última se puede introducir de dos formas diferentes a la IRMS, la primera es vía *dual inlet*, en la cual las muestras son preparadas *off-line*, es decir, el SO_2 se genera por la combustión en vacío del mineral de azufre al mezclarlo con diferentes agentes oxidantes, aproximadamente entre los 950 y 1100°C, donde posteriormente el SO_2 generado en la combustión es purificado en una línea de destilación criogénica al vacío. Todo este procedimiento es realizado en un espacio que no tiene relación con el espectrómetro de masa.

Una vez preparada la muestra *vía off-line*, el gas puro es introducido en el IRMS a través de un depósito de volumen variable de gas, conocido como fuelle. El gas de referencia también es introducido en el espectrómetro de

masas a través de un sistema de fuelles[2]. El sistema de fuelles permite comparaciones entre la muestra a analizar y la referencia, la cual es generada en idénticas condiciones. Los fuelles están conectados a la fuente de iones del espectrómetro de masas a través de un capilar, que están conectados con un sistema de válvulas, conocido como la válvula de conmutación, y se utiliza para alternar el fluido proveniente del fuelle de la muestra a analizar y el fluido del fuelle de la referencia hacia la fuente de iones del IRMS, esto asegura mantener un flujo constante a través de los capilares [3].

Otra forma de introducción de muestra, es por la vía de flujo continuo, también llamado *on-line*. La espectrometría de masas de relaciones isotópica por vía flujo continuo (CF-IRMS) consiste en acoplar el IRMS a una serie de dispositivos automáticos conocidos como periféricos, los cuales facilitan la introducción de la muestra con un flujo de He que actúa como gas de transporte al IRMS con la ayuda de una interface. En nuestro caso la interface es un analizador elemental EA-IRMS y es utilizada comúnmente cuando la muestra es sólida. El primer intento conocido del uso de un analizador elemental acoplado a un espectrómetro de masas se remonta a 1965[4], otro grupo de investigadores en 1983 diseñaron un montaje que consistía en un analizador elemental, con auto muestreador acoplado a un IRMS [5], por lo cual, son considerados los creadores de la técnica de flujo continuo, midiendo originalmente las relaciones isotópicas para el nitrógeno y posteriormente ampliado para el carbono y el azufre.

La técnica de EA-IRMS para el análisis isotópico de azufre fue impulsada por Giesemann en el 1994 [6] la cual consiste en pesar una muestra que contenga azufre en una cápsula de estaño, que inmediatamente se sella y es colocada en el carrusel del automuestreador. Después la cápsula cae automáticamente en el horno en el cual suceden procesos de oxidación y reducción. Obteniéndose como productos NO_x , SO_2 y H_2O , además de trazas de SO_3 . Comúnmente este horno trabaja entre los 950-1100°C, los productos de combustión son transportados a una trampa de H_2O , y los gases que fluyen (N_2 y SO_2) son separados en una columna empacada de cromatografía para gases (GC). La muestra que eluye de la columna cromatográfica es dirigida hacia la interface, cuya función principal es reducir el flujo del gas que sale del analizador elemental (EA), para posteriormente introducirla a IRMS, por medio de un capilar.

La introducción de muestra, por vía flujo continuo presenta una serie de ventajas con respecto al dual inlet, entre las cuales podemos mencionar: la cantidad de muestra que se necesita es pequeña, los tiempos de análisis son cortos, es más sencillo el tratamiento de la muestra antes de introducirla a los periféricos, además, de ser la vía de introducción de muestras más común utilizada actualmente.

El objetivo de este trabajo consistió en evaluar 10 compuestos de azufre, para ser usados como posibles patrones internos en los análisis isotópicos de azufre, por vía flujo continuo EA-IRMS.

Materiales y métodos

La instrumentación usada en este estudio fue un espectrómetro de masa de relaciones isotópica (IRMS) de thermo scientific modelo DELTA V plus, acoplado a un analizador elemental Costech ECS modelo 4010. Como patrón internacional se usó el NBS-127 el cual está referenciado al (CDT), que es un mineral de Triolita (FeS) que se utiliza desde 1960 su relación isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ como referencia internacional, este se encuentra en un meteorito del cañón del diablo en E.E.U.U.

La metodología experimental consistió en evaluar 10 compuestos de azufre entre sulfatos y sulfuros con el objetivo de ser usado como patrones internos del laboratorio en el análisis de las relaciones isotópicas de azufre. De todos los compuestos evaluados el MRC ya había sido medido por el laboratorio de isotopos estables del departamento de ciencias geológica, de la Universidad de Queen's de Canadá, Kingston. Lo cual permitió junto con el NBS-127 realizar la curva de calibración.

La técnica analítica utilizada para la introducción de los compuestos de azufre fue vía flujo continuo EA-IRMS, en la cual las muestras se pesaron en una capsula de estaño en base a su porcentaje de azufre mezclándola en una relación 1:1 con el V_2O_5 como agente oxidante para facilitar la reacción, sobre todo en materiales refractario como los sulfatos, posteriormente las capsulas selladas se introdujeron en un automuestreador con capacidad de 50 muestras y una purga de helio para prevenir la introducción de trazas de agua, oxígeno y nitrógeno. Posteriormente las capsula cae y son combustionada a 1000°C alcanzando aproximadamente 1700°C después de cada reacción por ser exotérmica, en un horno dispuesto de un reactor de cuarzo, combinándose con un pulso de oxígeno que reemplaza temporalmente al flujo de helio de 100 ml/min. El reactor está dispuesto de dos secciones: Oxidación y reducción separadas por lana de cuarzo: la primera posee WO_3 el cual facilita la oxidación formándose NO_x , SO_2 y H_2O , además de las trazas de SO_3 , la segunda esta provista de cobre metálico, para reducir el NO_x a N_2 y las trazas de SO_3 a SO_2 , además de forma oxido de cobre con el exceso de oxígeno añadido en la combustión.

Los productos finales de la combustión (H_2O , N_2 y SO_2), fueron transportados hacia la trampa de agua provista de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, mientras los otros productos fluyen hacia una columna cromatográfica empacada de 1,2m de largo a 90°C , para separar el N_2 y SO_2 los cuales eluyeron de la columna para ser dirigidas a la interface (*conflo III*), la cual las principales funciones es controlar el flujo de muestra que llega al IRMS, además de evitar las grandes caída de presión. El tiempo del método para completar el análisis por muestra fueron 12 min.

Por otra parte, es importante indicar que antes de la evaluación de los 10 compuestos azufre como posibles patrones internos para los análisis de isotópicos, se monitorearon las líneas bases de trabajo del equipo principalmente la del H_2O , la cual tiene que ser baja, de manera de evitar la absorción del SO_2 . Además, de realizar pruebas de estabilidad de la señal del gas de referencia de manera de garantizar que el gas no este fraccionando isotópicamente.

Otro punto importante, pero ya en proceso de análisis es evitar la saturación de la señal del SO_2 debido a que puede provocar un efecto memoria ya que es una molécula muy reactiva y tiende a absorberse en partes internas del equipo y esto se puede minimizar calentando el equipo periódicamente.

Resultados

La Tabla 1 presenta los valores del $\delta^{34}\text{S}$ medidos y corregidos con la ecuación 1 correspondientes a la calibración de las mediciones isotópicas de azufre de los diferentes compuestos evaluados como posibles patrones internos, que se codificaron como PSR los sulfuros y PSO. Encontrándose que las desviaciones estándar (*SD*) de los compuestos con código PSR-3, PSR-4 y PSO-4, son alta con respecto a la desviación máxima aceptadas por muchos autores[6,7,8,9,10] para la técnica de EA-IRMS que es $\pm 0,5\text{‰}$, esto puede ser debido a que los compuestos no son homogéneos, refractarios o que adsorben humedad y al ser sometidas al proceso de combustión, libera H_2O y SO_2 , que se combinan produciendo fraccionamiento isotópico.

Tabla 1. Valores medidos y corregidos del $\delta^{34}\text{S}$, de los diferentes compuestos de azufre

Código (Muestras)	Numero de mediciones	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (Medidos) (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (Corregidos) (‰)	SD
PSR-1	25	21,5	20,0	0,4
PSR-2	10	4,0	2,5	0,5
PSR-3	10	14,3	12,8	1,3
PSR-4	10	10,5	9,0	0,8
PSR-5	4	7,3	5,8	0,5
PSO-1	25	9,7	8,3	0,3
PSO-2	10	3,3	1,9	0,3
PSO-3	10	2,3	0,9	0,3
PSO-4	4	12,6	11,2	0,6
Patrones				

NBS-127	10	21,7	20,2	0,3
MRC	10	3,5	2,0	0,3

Los otros compuestos de azufre, mostraron desviaciones estándar que si están en el rango aceptado por la técnica de EA-IRMS. En este estudio, se mostró particular interés en las muestras PSR-1, PSO-1 y PSO-2, las cuales posee una buena precisión, se cuenta con suficiente cantidad en el laboratorio y son fáciles de manipular, además, los valores están dispersos en la curva de calibración, es decir abarcan los extremos y el medio de la curva, como se muestra en la Figura 1.

La curva de calibración mostró una buena linealidad la cual fue $R^2 = 0,9987$. Por otra parte, los sulfatos evaluados (PSO) mostraron valores isotópico $\delta^{34}\text{S}$ menores que 12,0‰, mientras que los sulfuros (PSR) mostraron una mayor dispersión de los valores isotópicos $\delta^{34}\text{S}$. La ecuación 1 describe el comportamiento de la curva de la curva de calibración de la Figura 1

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}_{\text{conocido}}} = 0,9824 \times \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}_{\text{medido}}} - 1,4552 \quad \text{Ec 1}$$

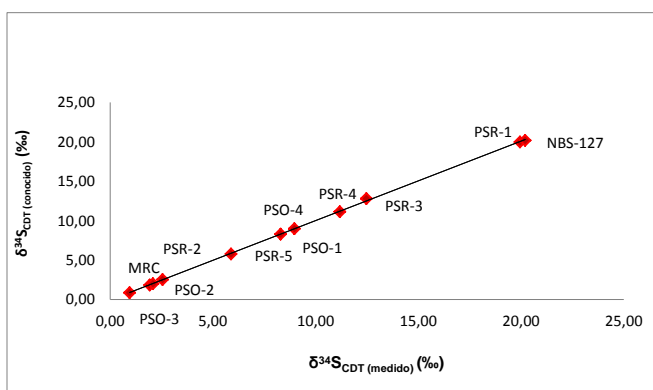


Figura 1. Curva de calibración para la determinación de los valores isotópicos de azufre.

Conclusiones

La metodología del EA-IRMS para la determinación del $\delta^{34}\text{S}$ en compuestos de azufre, ofrece varias ventajas como la rapidez, sencillez y poca cantidad de muestra requerida para los análisis, además de la reproducibilidad de los resultados.

Los compuestos de azufre seleccionados para ser usados como patrones internos fueron PSR-1, PSO-1 y PSO-2, debido a que mostraron una desviación estándar menor a la máxima permitida que es de $\pm 0,5$ ‰, por la técnica de EA-IRMS, además que los valores $\delta^{34}\text{S}$ de los mismos se distribuyeron en los extremos de la curva de calibración y en el medio.

Referencias

- [1] Orr, W. L., Sinninghe Damste, J.S. 1990. "Geochemistry of Sulfur in Petroleum Systems". *ACS Symposium serie 429; American Chemical Society: Washington, DC., Cap 1:* 1-29.
- [2] Benson, S., Lennard, Chris., Maynard, Philip., Roux, C. 2006. "Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry—A review". *Forensic Science International* ., **157:** 1-22.
- [3] Brand, W. 1996. "High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry"., *J. Mass Spectrom.* **31:** 225–235.
- [4] Barsdale, R.J., Dugdale, R.C. 1965. "Rapid conversion of organic nitrogen to N_2 for mass spectrometry: an automated Dumas procedure". *Anal. Biochem.*, **13:** 1–5.
- [5] Preston, T., Owens, N.J.P. 1983. "Interfacing an automatic elemental analyser with an isotope ratio mass spectrometer: the potential for fully automated total nitrogen and nitrogen-15 analysis". *Analyst.*, **108:** 971–977.
- [6] Giesemann, A., Jäger H.-J., Norman A. L., Krouse H. R. & Brand W. A. 1994. "On-line sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer". *Anal. Chem.*, **66:** 2816–2819
- [7] Pichlmayer, F., Blochberger, K. 1988. "Isotopenhaufigkeitsanalyse von Kohlenstoff, Stickstoff and Schwefelmittels Geratekopplung Elementaranalysator-Massenspektrometer. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **331(2):** 196–201
- [8] Haystead A. 1990. "Measuring natural abundance variations in sulphur isotopes by Dumas elemental analysis-mass spectrometry. In: Stable isotopes in plant nutrition, soil fertility and environmental Studies. IAEA, Vienna". *IAEA-SM-313.*, **49:** 37–48.
- [9] Kester C. L., Rye R. O., Johnson C. A., Schwartz C. & Holmes C. 2001. "On-line sulfur isotope analysis of organic material by direct combustion: preliminary results and potential applications". *Isot. Environ. Health Stud.*, **37(1):** 53–65.
- [10] Fry B., Silva S. R., Kendall C. & Anderson R. K. 2002. "Oxygen isotope corrections for online $\delta^{34}\text{S}$ analysis". *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **16(9):** 854–859.