



Application Note AN-RS-050

Detección de trazas de mercaptanos en el combustible

Detección rápida y segura de mercaptanos con espectroscopia Raman

Los mercaptanos son compuestos orgánicos de azufre con la fórmula general $R-SH$. Se encuentran naturalmente en el petróleo crudo y no pueden eliminarse eficazmente mediante el proceso de destilación.^{1,2} Las concentraciones elevadas de mercaptanos son corrosivas y pueden reducir la estabilidad térmica de los combustibles, lo que genera problemas en la salud del motor, el rendimiento y una mayor contaminación. En consecuencia, la norma ASTM D1655 establece la concentración máxima permitida de mercaptanos en el combustible para aviones en 30 mg/L (ppm) [3].

Los mercaptanos son activos Raman y en altas concentraciones pueden identificarse y cuantificarse analizando sus espectros Raman. Sin embargo, las cantidades traza de mercaptanos encontradas en los combustibles están generalmente por debajo del límite de detección (LOD) de la espectroscopia Raman estándar. Para superar esta limitación, se puede emplear la dispersión Raman mejorada por superficie (SERS), que mejora significativamente la señal Raman y permite la detección y cuantificación de mercaptanos en niveles traza.

MÉTODOS ACTUALES PARA EL ANÁLISIS DE MERCAPTANOS

Se utilizan métodos estándar como la titulación potenciométrica (ASTM D3227), la fluorescencia ultravioleta (ASTM D5453), la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) para cuantificar concentraciones bajas de mercaptanos. Sin

embargo, estos métodos consumen mucho tiempo y son costosos, requieren personal calificado que pueda realizar procedimientos complejos y generan desechos químicos. Por el contrario, la espectroscopia Raman es una técnica analítica fácil de utilizar, rentable y con resultados rápidos.

ANÁLISIS DE MERCAPTANOS CON SERS

SERS (dispersión Raman mejorada por superficie) es ideal para materiales traza por debajo del LOD de la espectroscopia Raman tradicional, como los mercaptanos que se encuentran en los combustibles. SERS amplifica la señal Raman de las moléculas unidas a las nanopartículas a través de la mejora del campo electromagnético generado a partir de la interacción láser de excitación-nanopartícula. Esta señal mejorada supera la

sensibilidad de las técnicas Raman estándar y permite la identificación y cuantificación rápida de trazas de sustancias químicas.

Además, SERS requiere una capacitación mínima y utiliza volúmenes de muestra muy pequeños (normalmente menos de 20 L) y mejora la seguridad al minimizar los riesgos de exposición y las preocupaciones sobre la eliminación de desechos.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

El metilmercaptano (MM; 2000 mg/L en tolueno) se diluyó en serie con aceite de parafina. Se aplicaron muestras diluidas (5 L) a sustratos de papel de plata SERS (Ag P-SERS) de Metrohm y se dejaron reposar durante cinco minutos. Después del descanso, se recopilaban datos SERS con MIRA XTR (**Figura 1**). Las muestras y condiciones experimentales se resumen en **Tabla 1**.



Figure 1. SERS se implementa fácilmente en cualquier instrumento Raman de 785 nm con sustratos dedicados. Los sustratos MIRA XTR y P-SERS de Metrohm son una solución conveniente, portátil y sensible.

Tabla 1. Muestras y condiciones experimentales para la determinación SERS de trazas de MM en combustibles.

Instrumento	MIRA XTR		
Software	Vision		
Muestras de calibración	Concentración.	0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50, 1,00 mg/L (ppm)	
	Método	Láser: Tiempo: Promedios:	100% (~50 mW) 1 segundo 10
Muestras de validación	Concentración.	0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50, 1,00 mg/L (ppm)	
	Método	Láser: Tiempo: Promedios:	100% (~50 mW) 1 segundo 3

RESULTADOS

El espectro Raman de la solución estándar MM solo muestra picos atribuidos al tolueno, la matriz del disolvente. No se observan picos específicos de mercaptano, lo que indica que una concentración de 2000 mg/L (ppm) es demasiado baja para su detección mediante espectroscopia Raman estándar (**Figura 2a**). Sin embargo, después del análisis con Ag P-SERS, la banda Raman a 675 cm^{-1} asociada con el estiramiento S–C se vuelve detectable incluso a 100 ppm (**Figura 2b**) y fue observable hasta 0,05 ppm (50 ppb; **Figura 2c**). Este resultado sugiere que SERS permite la detección de mercaptano en niveles traza significativamente por debajo del límite ASTM de 30 ppm [3].

Se desarrolló y validó una curva de calibración para MM de baja concentración frente a muestras medidas mediante diferentes métodos de recopilación de datos (**Figura 3**). Con una R^2 de 0,975, el modelo captura eficazmente la relación entre la intensidad máxima y la concentración. El valor PRESS (suma de cuadrados del error residual previsto) del modelo de 0,0632 es alto para distinguir cambios sutiles de concentración entre 0,00 y 0,05 ppm (50 ppb), pero es suficiente para diferenciar muestras con incrementos de $>0,05 \sim 0,10$ ppm. El modelo de calibración predice la concentración de conjuntos de validación con buena precisión, logrando un R^2 de 0,962 y un valor de PRESS de 0,053. La curva de validación se ajustó por sesgo y pendiente utilizando el software Vision, optimizando la validación de la muestra. Estos resultados confirman que MIRA XTR, combinado con sustratos Ag P-SERS, puede ser eficaz para el análisis cuantitativo de MM de baja concentración.

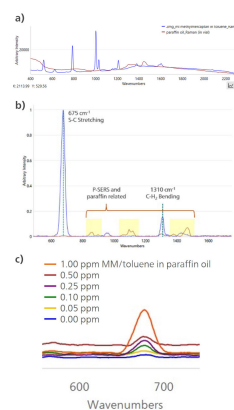


Figure 2. Espectros Raman de a) el estándar MM y aceite de parafina, b) sustratos Ag P-SERS con 0,00 y 100,00 mg/L (ppm) de MM, y c) sustratos Ag P-SERS con 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 y 1,00 mg/L (ppm) de mercaptano.

Una meseta en la curva de calibración por encima de 1 ppm (datos no mostrados) sugiere que la eficiencia de adsorción de MM en el sustrato de Ag disminuye a concentraciones más altas. Esto, combinado con el bajo límite de detección, indica una alta afinidad de los mercaptanos por el sustrato Ag P-SERS. Por lo tanto, puede ser necesaria una dilución para cuantificar con precisión concentraciones más altas de mercaptanos, como los combustibles que contienen 30 ppm de mercaptanos.

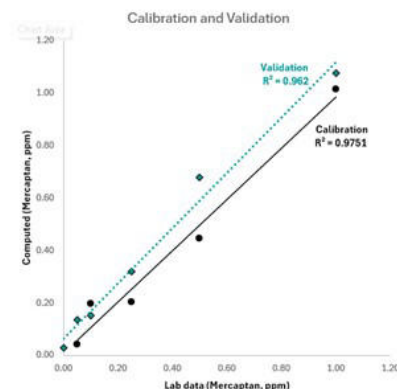


Figure 3 Curvas de calibración y validación de MM en el rango de concentración de 0,00–1,00 mg/L (ppm).

CONCLUSIÓN

El acoplamiento de MIRA XTR con sustratos Ag P-SERS permite la detección de concentraciones traza de mercaptano de hasta 0,05 ppm (50 ppb). Este límite de detección muy bajo supera el de los métodos tradicionales y permite la detección de

concentraciones de mercaptano muy por debajo del estándar ASTM [3]. Un análisis simple y rápido con SERS proporciona una solución segura, eficiente y altamente sensible para el análisis de mercaptanos en matrices de combustible complejas.

REFERENCIAS

1. Carroll, J. J. *Hidratos de gas natural: una guía para ingenieros*; Gulf Professional Pub., 2003.
2. *Manual de petróleo y gas de esquisto*; 2016.
3. *Especificación estándar D1655 para combustibles para turbinas de aviación*. <https://www.astm.org/d1655-22.html> (consultado el 03-02-2025).

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



MIRA XTR Advanced

El MIRA XTR es una alternativa para los sistemas de alta potencia de 1064 nm. Con un procesamiento computacional avanzado, el MIRA XTR utiliza un láser de 785 nm más sensible junto con algoritmos XTR para extraer los datos Raman de la fluorescencia de la muestra. El MIRA XTR también cuenta con el escaneo Orbital Raster Scanning (ORS) para proporcionar una mejor cobertura de la muestra, aumentando así la exactitud de los resultados.

El paquete Advanced de MIRA XTR incluye un patrón de calibración, el accesorio universal inteligente, el accesorio de ángulo recto, el accesorio para el vial y el accesorio MIRA SERS. Un paquete completo para cualquier tipo de análisis. Operación de clase 3B. El MIRA XTR es compatible con las librerías Raman de mano de Metrohm.



SERS Discovery Kit

Kit de introducción para el análisis SERS que contiene tiras P-SERS de plata y oro, así como coloides de plata y oro.