

Análisis multielemental de muestras geoquímicas por espectrometría de emisión con fuente de plasma.

LAMELA, M. (*); BARRIOS, F. (**); MARTINEZ, J. (***)



INTRODUCCION

La espectrometría de emisión óptica ha sido durante muchas décadas la técnica favorita entre los geoquímicos, pero el método presentaba muchos inconvenientes, entre ellos, el efecto matriz muy pronunciado en las muestras de geoquímica y la composición química. La preparación de standards de aproximadamente la misma composición química que la de las muestras así como la dilución de la misma en una matriz uniforme no resolvía el problema, originándose por todo ello resultados analíticos de precisión baja.

La llegada de la espectrometría de absorción atómica permitió determinaciones de constituyentes mayoritarios con una precisión más alta que las técnicas de emisión, no obstante, también presenta diferentes tipos de interferencias, como espectrales, de ionización y químicas, etc. muy posibles en muestras de geoquímica por el gran número de elementos que pueden incluir; es un método lento, tiene una capacidad limitada para determinar constituyentes traza y aquellos otros constituyentes que son difíciles de excitar en llamas de baja temperatura. A pesar de esto A. A. se usó extensivamente durante la pasada década en el análisis de rocas y otras determinaciones de constituyentes mayoritarios y minoritarios donde se exigían valores exactos por parte de los petrologistas y geoquímicos.

Varios laboratorios han combinado la A. A. para los elementos mayoritarios y la espectrometría de emisión óptica para elementos trazas; el principal problema de tal procedimiento, es que a una muestra dada hay que tratarla por diferentes caminos, dependiendo del grupo de elementos que se quiera determinar, lo que supone alargar el proceso analítico. Idealmente un laboratorio usaría únicamente aquel instrumento que pudiese proporcionarle con exactitud todas las determinaciones elementales y consecuentemente requiriese un solo procedimiento para tratar la muestra. La introducción de la espectrometría ICP nos ha llevado muy cerca de esta situación ideal.

La combinación de altas temperaturas y su distribución en la llama, la inercia química del Argon y un largo tiempo de residencia de los aerosoles y vapores atómicos en el ICP han proporcionado a esta fuente de emisión unas características óptimas para el análisis elemental de muchos tipos de muestras.

A pesar de ello, no existe duda, de que esta técnica, al igual que cualquier otra técnica de espectrometría de emisión, está sujeta a interferencias espectrales: Solapamientos de líneas, ensanchamiento con producción de líneas intensas que pueden acentuar el problema de la luz difusa, etc. Hay otro efecto interferente, que es de sustancial evidencia, el de la viscosidad y propiedades de la solución del analito sobre la velocidad de absorción del nebulizador. No

(*) Dr. Ciencias Químicas. Jefe Químico de Río Tinto Minera, S. A. Huelva.

(**) Licenciado en Ciencias Químicas. Jefe de Estudios de Procesos. Huelva.

(***) Licenciado en Ciencias Químicas. Jefe Laboratorio de Río Tinto Minera, S. A. Huelva.

existe evidencia alguna acerca de otros tipos de interferencias tales como efecto matriz por su condición de plasma anular, formación de compuestos refractarios, etc.

Las aplicaciones geoquímicas incluyen análisis de muestras de suelos, rocas silicatadas, componentes inorgánicos de plantas, aguas, etc. Por lo que se refiere al presente trabajo estudiaremos las posibilidades de aplicación de esta técnica de emisión al análisis de Cu, Pb, Zn, Mn y Ni en la geoquímica de suelos.

Se incluyen en este programa el Ni a pesar de no pertenecer a la familia del Cu, Pb, Zn y Mn, ello se debe a que frecuentemente nos lo piden con los demás elementos.

PARTE EXPERIMENTAL

— EQUIPO

— **Quantometro secuencial ARL 33.000** dotado de red de difracción de 1.920 líneas mm, con un grado de dispersión de 0,695 nm/mm. Posee 22 líneas de las que hemos empleado en este trabajo las referidas en la tabla 1.

— **Estativo ARL** para la generación de plasma, cuyas características principales son:

1. Antorcha de plasma, con los siguientes flujos de gases:

- exterior ó refrigerante: 10,5 l/min.
- intermedio ó gas plasma: 800 ml/min.
- central ó gas portador: 1000 ml/min.

2. Cámara de nebulización.

3. Nebulizador concéntrico de vidrio modelo T-230-A₂ con una presión de gas de entrada de P_s: 25-40 psig y una velocidad de aspiración de líquido R_A = 0,8-1,5 cm³/min.

4. Bomba peristáltica que impulsa al analito al sistema de nebulización a una velocidad de 0,8-1 cm³/min.

5. Circuito cerrado de refrigeración del solenoide.

6. Sistema de elevación de la antorcha para seleccionar la altura de observación a 10, 14, 18 y 22 mm. sobre el solenoide.

7. Carrousel para el análisis automático con acomodación para 24 muestras.

— **Generador de alta frecuencia** de Henry Radio 3000 PGC/27 con las siguientes características:

1. Frecuencia de salida: 27,120 MHz 2000 H_z.
2. Potencia de salida: 0-3000 W.

— Un computador Pdp 11/05 con una capacidad útil de 16 Kword controla el completo funcionamiento del sistema; esto incluye manejo de parámetros analíticos tales como tiempo de integración y preintegración, voltaje del detector, posición de la antorcha, recalibración periódica de intensidades, corrección de interferencias espectrales, almacenamiento de datos, etc. La entrada y salida de datos se realiza a través de un teletipo Digital Equipment Corporation La 36, Lenguaje ARL Extended BASIC.

TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Por regla general las muestras de geoquímica poseen matrices muy dispares y complejas tanto física como químicamente que deben conjugarse siempre con el procedimiento de ataque y la determinación analítica de interés.

Investigamos tres técnicas diferentes para la puesta en solución de las muestras:

- Fusión alcalina con metaborato de litio y posterior extracción con NO_3H .
- Digestión en reactor a presión con ClO_4H y FH, posterior extracción con agua y estabilización del fluoruro con ácido bórico.
- Digestión ácida con NO_3H , ClH y ClO_4H y extracción final con agua.

La primera de las técnicas es la más socorrida, y presenta la gran ventaja de poner toda la muestra en disolución; no obstante, la presencia de metaboratos reduce considerablemente la eficiencia analítica por la obstrucción parcial del nebulizador y por la reducción de la temperatura de excitación en la zona central del plasma.

La segunda técnica también presenta la ventaja de poner en disolución toda la muestra, pero presenta los inconvenientes de requerir gran cantidad de boro para neutralizar el efecto del fluor con los consiguientes efectos sobre la eficiencia analítica ya citada, y, aparte, es un método lento, requiere manejo de gran cantidad de FH, etc., haciendo prácticamente prohibitivo el procedimiento para aplicar a grandes series de muestras.

Los inconvenientes de los procedimientos anteriores nos llevaron a estudiar la digestión ácida con ClH , NO_3H y ClO_4H .

En las gráficas 1 y 2 se representan las desviaciones en el contenido real a lo largo de dos horas y media de trabajo ininterrumpido y reflejan las incidencias anteriores, la gráfica 1 corresponde a muestras fundidas con metaborato y la 2 a un ataque ácido.

Método analítico

Pesar 2 gr. de muestra refinada a 200 mallas; pasar a un erlenmeyer de 400 ml. Añadir 10 ml. de NO_3H conc. R. A.; llevar a vapores nitrosos.

Añadir 10 ml. de ClH conc. R. A.; llevar casi a sequedad; dejar enfriar.

Añadir lentamente, 15 ml. de HClO_4 70 % y llevar a humos blancos densos en placa de alta.

Extraer con agua destilada, eliminar SiO_2 por filtración y llevar a 100 ml. con agua destilada.

Programa analítico

Incluye los elementos Cu, Mn, Zn, Pb y Ni cuyas longitudes de onda están en la tabla nº 1. El programa fue realizado a través del ordenador, incorporado al aparato, teniendo en cuenta los parámetros cuantométricos, algunos de los cuales están recogidos en la tabla 1.

TABLA 1

	Longitud de onda nm	Slit (μ)	Altura observación nm	Tiempo de integración seg.
Cu	324,75	75	22	20
Mn	257,61	75	14	20
Zn	202,55	75	14	20
Pb	220,35	50	14	20
Ni	231,60	75	14	20

INFLUENCIA DE REACTIVOS Y EFECTOS MATRIZ E INTERELEMENTOS

— Influencia de reactivos

Para conocer la influencia de los reactivos empleados para la puesta en solución de la muestra, se obtuvieron las lecturas (en dígitos) correspondientes al blanco de los reactivos; los resultados se recogen en la tabla 2, junto con los obtenidos para el agua bidestilada.

TABLA 2

	Cu	Mn	Zn	Pb	Ni
Agua bidestilada	5570	387	1403	25710	23916
Ataque ácido	5577	389	1419	25745	23953

Se aprecia que la influencia de los reactivos es despreciable.

— Efectos interelementos y matriz

Hemos adoptado una aproximación experimental mediante la cual pudiésemos establecer rápidamente si algún constituyente mayoritario o minoritario causaba interferencias.

Consideramos como elementos mayoritarios al Ca, Mg, Fe y Al (SiO_2 se elimina en el tratamiento), y como elementos minoritarios, los del propio programa Cu, Pb, Zn, Mn y Ni.

Preparamos disoluciones independientes conteniendo cada uno de estos elementos a diferentes niveles de concentración (entre 0 y 1000 ppm para el Cu, Pb y Zn, el Mn de 0 a 4000, el Ni de 0 a 400, para el Ca y Mg de 0 a 25 %, para el Fe de 0 a 30 %, y de 0 a 12 para el Al), y analizamos los 5 elementos en cada una de ellas. Cualquier diferencia detectada entre el contenido cero y otro cualquiera indicarían una interferencia, requiriendo un estudio posterior más detallado.

Los resultados obtenidos de acuerdo con el esquema anterior se muestran en las tablas 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11; las tablas 3, 4, 5 y 7 se representan gráficamente como porcentaje de la respuesta libre de interferencias para los diferentes niveles de concentración. La fig. 3 corresponde a las interacciones que sobre el níquel ejercen el Cu, Zn, Pb y Mn. La fig. 4 al Cu, Zn, Pb y Ni sobre el Mn, la fig. 5 al Zn, Pb, Ni y Mn sobre el Cu y la fig. 6 al Pb, Ni, Mn y Cu sobre el Zn.

En la fig. 6 se observan las interferencias que sobre el Zn ejercen los demás elementos minoritarios, principalmente el Cu que tiene una raya que solapa la 202,55 del Zn (la forma de eliminar esta interferencia espectral podría ser la corrección de fondo sobre el perfil, no obstante, no disponemos de esta técnica actualmente).

Para evaluar la magnitud de una determinada interferencia es necesario aplicar un criterio apropiado al uso posterior del resultado. Nosotros consideramos como no significativo un error relativo menor del 5 % y como tolerable, a bajas concentraciones del analito un error inferior al 10 %.

De acuerdo con esto, en nuestras condiciones de operación podemos considerar como poco significativo las influencias de los elementos mayoritarios Ca, Fe, Al y Mg como los efectos interelementos.

Obtención de las curvas de calibrado

Habida cuenta de los negligibles efectos matriz e interelemento en el rango de concentraciones establecido anteriormente, las curvas de calibrado se han obtenido con standards preparados sintéticamente. En la tabla 12 se muestran los contenidos de los patrones sintéticos.

Para la preparación de los standard se ha partido de los elementos metálicos puros, añadiendo cantidades similares de los reactivos que se emplearían en el ataque de la muestra con el fin de que tengan la misma viscosidad los standard que las muestras. De los valores obtenidos para los patrones sintéticos, elaboramos mediante el ordenador acoplado al equipo las rectas de regresión que se representan en las gráficas 7, 8 y 9.

Límites de detección, sensibilidad de calibrado y desviación típica de las lecturas.

En la tabla 13 están fijados los valores de la sensibilidad de calibrado, límites de detección y desviación típica de las lecturas.

Como sensibilidad de calibrado «consideramos el inverso de la pendiente de la curva analítica y viene dado por la expresión:

$$m = \frac{ds}{dc} \dots\dots 1$$

m está expresada en unidades de lectura del instrumento por unidades de concentración (ppm).

ds: representa la lectura del aparato.

dc: la concentración del elemento que se analiza.

Definimos el límite de detección como la concentración más baja de un determinado elemento, que se puede determinar por esta técnica de análisis y en las condiciones fijadas. Está calculado según la expresión:

$$C_1 = t S_{s=0} / m \sqrt{n} \dots\dots 3$$

C₁ representa el límite de detección en ppm.

t es el coeficiente «t» de la distribución estadística de «student» tabulada según el grado de incertidumbre . En este caso hemos considerado los valores de «t» para = 0,05, para 10 grados de libertad (n-1).

S_{s=0} es la desviación típica para n = 11 determinaciones del blanco.

Exactitud del método

Para conocer la exactitud del método hemos comparado los resultados obtenidos, operando en las condiciones señaladas, con los contenidos de cinco muestras que estamos empleando como patrones domésticos y que fueron analizados por procedimientos convencionales en nuestro laboratorio promediados con los resultados, que sobre ellas mismas, han obtenido otros cuatro laboratorios especializados en análisis geoquímicos. la comparación aparece en la tabla 14.

CONCLUSIONES

La espectrometría de emisión con fuente de plasma presenta la ventaja frente a las demás técnicas convencionales empleadas en la prospección geológica, de operar en un amplio rango dinámico debido a los escasos efectos interelementos matriz y autoabsorción; de este modo y al menos, dentro de los límites establecidos en este trabajo puede analizarse cualquier tipo de muestra sea cual fuere su complejidad.

La sensibilidad y los límites de detección de esta técnica es comparable y en algunos casos mejor que la de aquellos.

Frente a algunas de las técnicas habituales, como fluorescencia de rayos X y espectrometría de emisión con arco o chispa presenta el inconveniente de requerir la puesta en solución de la muestra.

TABLA 3

Influencia del Cu	Conc. de Cu en la muestra (ppm)						
	0	5	25	100	300	600	1000
Mn	389	388	389	386	389	390	390
Zn	1419	1422	1439	1452	1465	1500	1510
Pb	25745	25750	25750	25740	25765	25765	25769
Ni	23953	23954	23965	23991	23990	24111	24113

TABLA 4

Influencia del Zn	Conc. de Zn en la muestra (ppm)						
	0	5	25	100	300	600	1000
Cu	5677	5580	5585	5570	5590	5592	5615
Mn	389	387	389	389	390	390	390
Pb	25745	25749	25750	25750	25755	25755	25770
Ni	23953	23955	23958	23957	23958	23965	23975

TABLA 5

Influencia	Conc. de Mn en la muestra (ppm)					
	0	50	250	450	1500	1000
Cu	5577	5578	5565	5585	5580	5580
Zn	1419	1420	1417	1450	1470	1495
Pb	25745	25748	25747	25743	25760	25765
Ni	23953	23950	23958	23955	23954	2396-

TABLA 6

Influencia del Pb	Conc. de Pb en la muestras (ppm)						
	0	5	25	100	300	600	1000
Cu	5577	5575	5576	5577	5577	5575	5615
Mn	389	388	389	390	389	390	389
Zn	1419	1416	1420	1425	1438	1451	1479
Ni	23953	23956	23955	23955	23960	23959	23971

TABLA 7

Influencia del Ni	Conc. de Ni en la muestra (ppm)						
	0	5	20	50	100	200	400
Cu	5577	5580	5575	5579	5582	5585	5607
Mn	389	387	389	390	390	391	393
Zn	1419	1418	1422	1423	1422	1459	1499
Pb	25745	25748	25750	25751	25752	25751	25765

TABLA 8

Influencia del Ca	Conc. de Ca en la muestra (%)			
	0	2,5	12,5	25
Cu	5577	5580	5582	5582
Mn	389	388	389	389
Zn	1419	1418	1422	1499
Pb	25745	25748	25785	25798
Ni	23953	23958	23958	24207

TABLA 9

Influencia del Fe	Conc. de Fe en la muestra (%)			
	0	5	15	30
Cu	5577	5581	5585	5607
Mn	389	389	393	393
Zn	1419	1419	1439	1439
Pb	25745	25749	25769	25785
Ni	23953	23955	23955	23999

TABLA 10

Influencia del Mg	Conc. de Mg en la muestra (%)			
	0	5	10	25
Cu	5577	5579	5560	5580
Mn	389	389	388	389
Zn	1419	1420	1421	1478
Pb	25745	25749	25771	25785
Ni	23953	23956	23957	23991

TABLA 11

Influencia del Al	Conc. de Al en la muestra (%)			
	0	2	6	12
Cu	5577	5579	5581	5581
Mn	389	388	389	388
Zn	1419	1421	1422	1431
Pb	25745	25795	25826	25841
Ni	23953	23956	23957	23970

TABLA 12

	P ₀	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
Cu g/ml	0	0,1	0,5	2	6	12	20
Mn "	0	1	5	15	30	60	80
Zn "	0	0,1	0,5	2	6	12	20
Pb "	0	0,1	0,5	2	6	12	20
Ni "	0	0,1	0,4	1	2	4	8

TABLA 13

Elementos	Sensibilidad de calibrado (m) ^a	Límites de detección (Cl) ^b	Desviación Típica (S _{S=0}) ^c
Cu	41,1	0,4	25
Pb	41,5	0,9	54,6
Zn	38,9	0,07	4,25
Mn	10,4	0,1	1,8
Ni	106,1	0,5	76,8

a) m: expresado en dígitos de lectura/unidad de concentración

b) Cl : expresado en ppm

c) S_{S=0} : expresado en dígitos de lectura del aparato.

TABLA 14

Standard de control	Cu (ppm)		Pb (%)		Zn (%)		Mn (ppm)		Ni (ppm)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
13.295	58	60	1,06	0,97	6,71	6,82	560	570	9	10
13.296	10	10	1,23	1,27	3,09	3,01	72	70	9	10
13.297	61	60	0,60	0,54	2,76	2,65	893	900	41	40
13.298	41	40	0,62	0,57	6,88	6,81	1800	1780	62	60
13.300	22	20	0,52	0,46	1,76	1,64	995	980	10	10

A : Contenido según análisis clásicos obtenidos por nuestro Laboratorio y medidos con los de otros cuatro laboratorios geoquímicos.

B : Contenido según el análisis por la técnica espectrométrica desarrollada en este trabajo.

Fig. 1

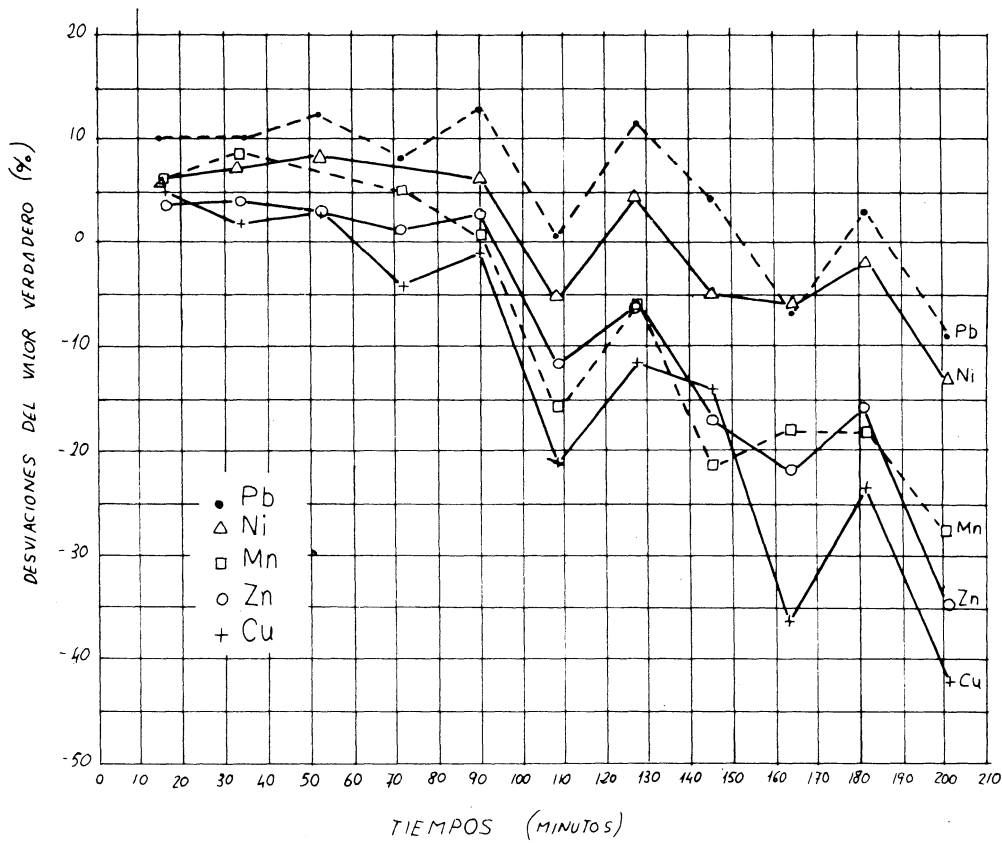


Fig. 2

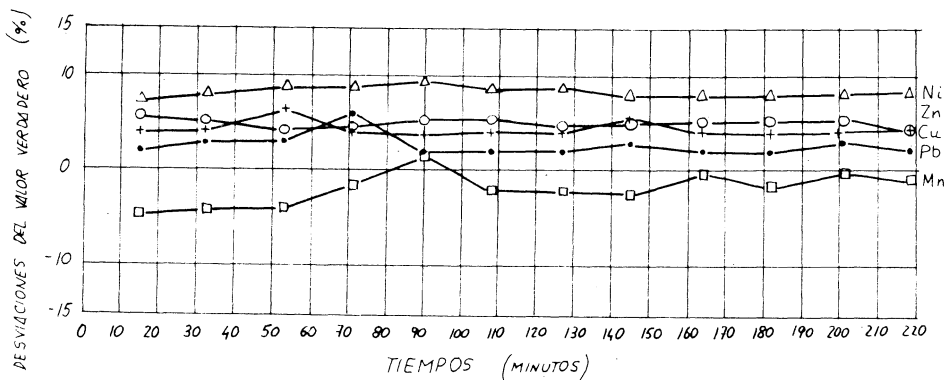
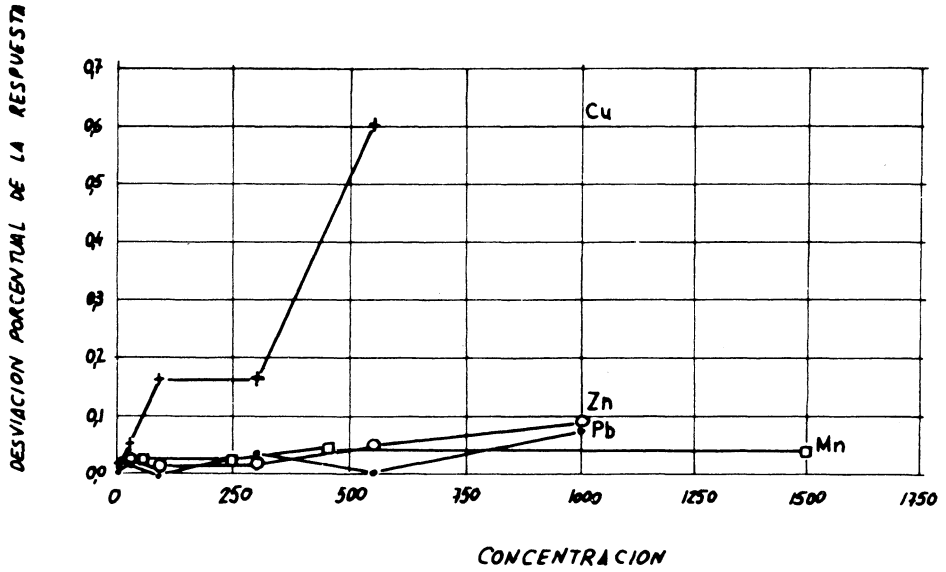


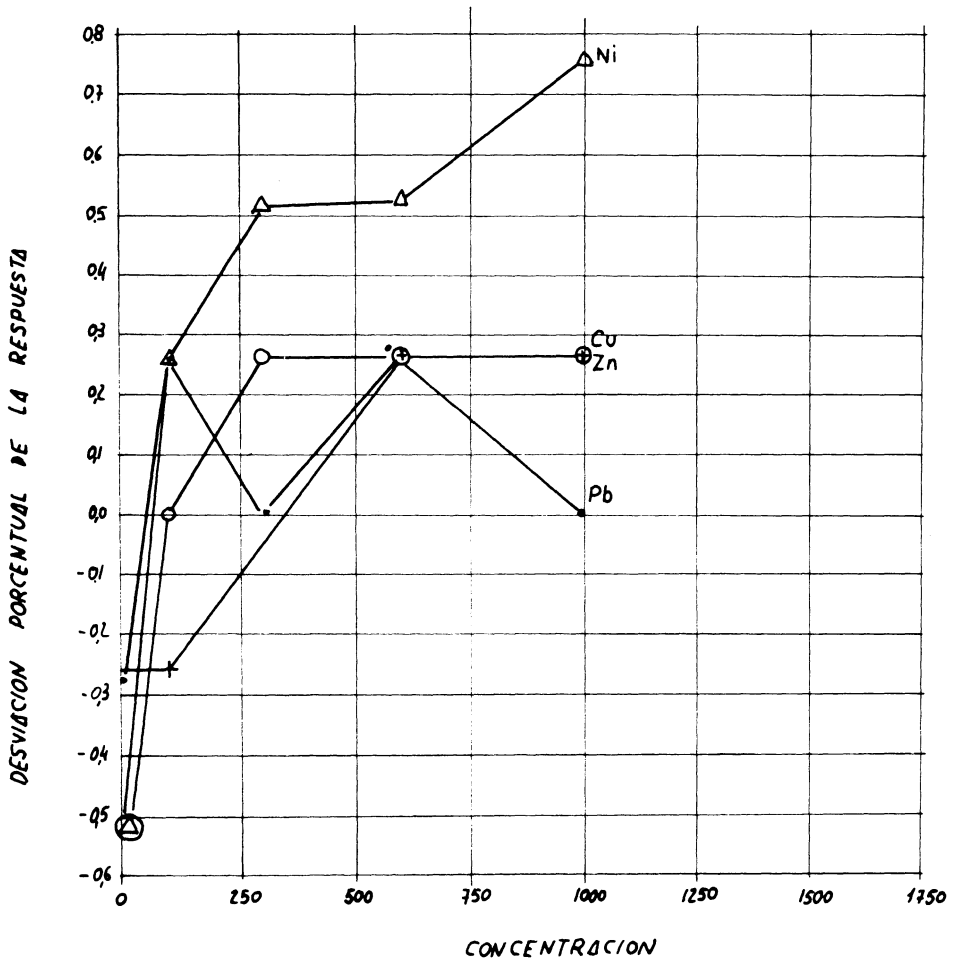
Fig. 3



- + Cu
- o Zn
- Pb
- Mn

Fig. 4

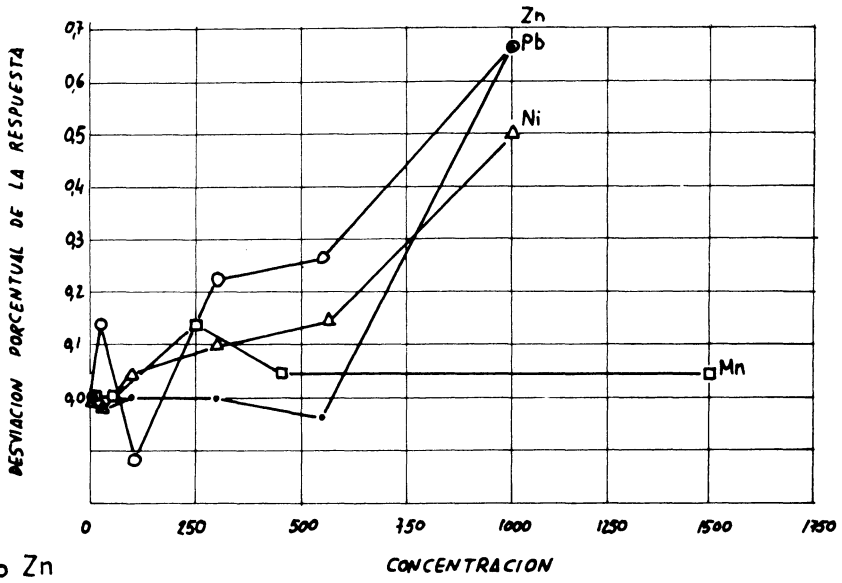
Mn



- + Cu
- o Zn
- Pb
- Δ Ni

Fig. 5

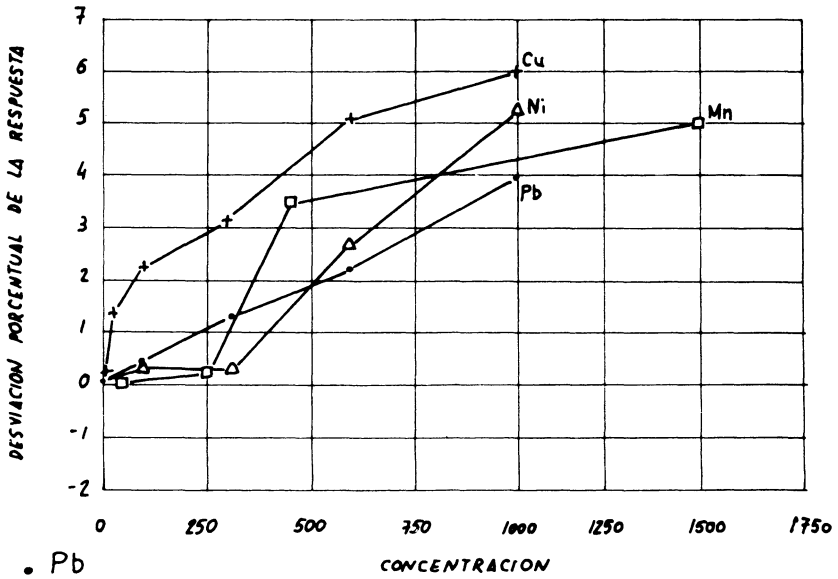
Cu



- Zn
- Pb
- △ Ni
- Mn

Fig. 6

Zn



- Pb
- △ Ni
- Mn
- + Cu

Fig. 7

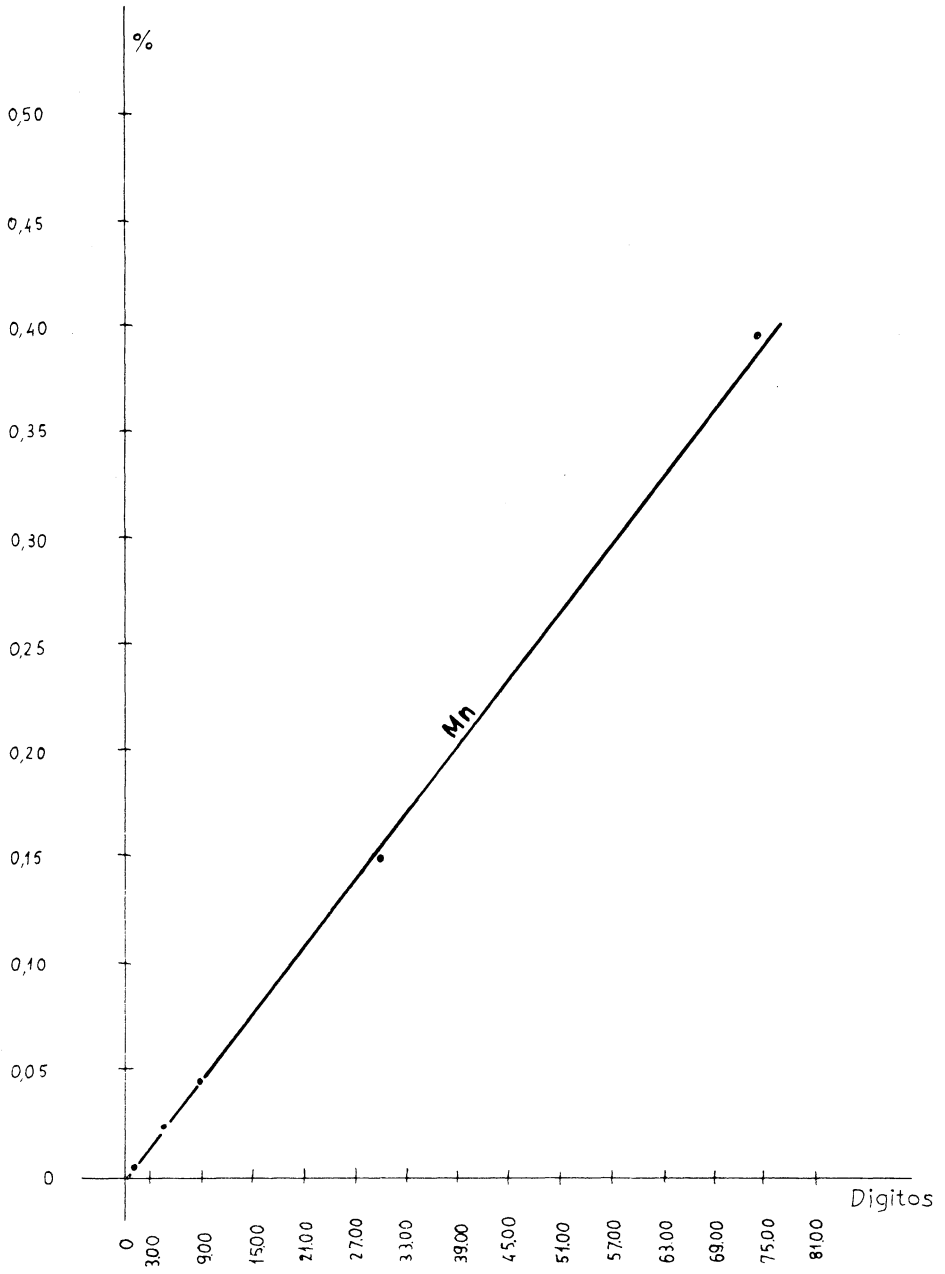


Fig. 8

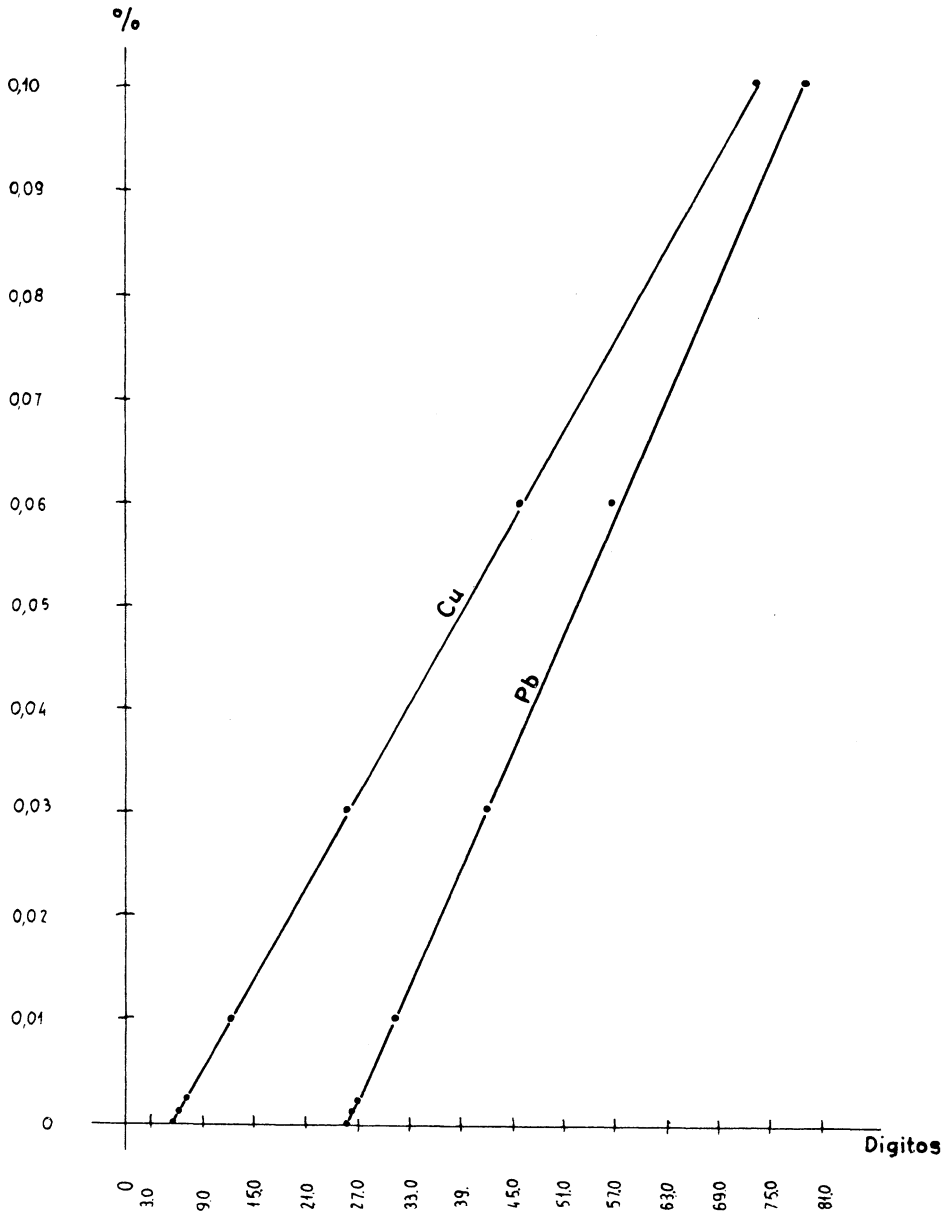
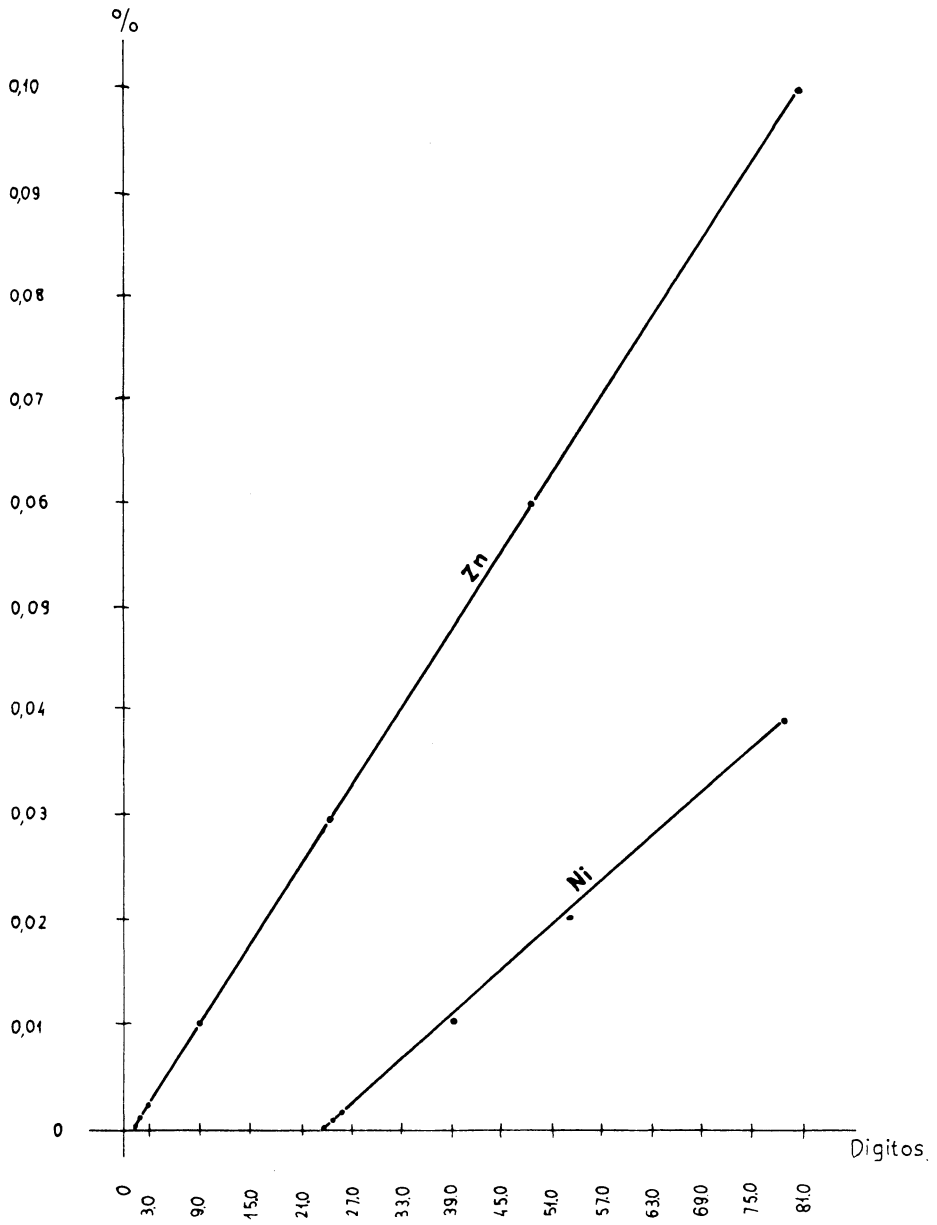


Fig. 9



BIBLIOGRAFIA

1. J. D. Ingle, Jr. - Journal of Chemical Education 51-2 (102-105) (1974).
2. K. Govindaraju, G. Mevelle, Ch. Chorad - Analytical Chemistry vol. 48-9 (1325-1331) (1976).
3. J. Burman - O. Boström, B - Boström, K - G. F. F. 99 -2 (102-110) (1977).
4. K. Govindaraju - Analisis 2-5 (367-376) (1973).
5. S. Grenfield - The analyst 105-1256 (1032-1044) (1980).
6. V. A. Fassel, R. N. Kniseley, Analytical Chemistry - 46-1155 A (1974).
7. M. Lamela. The use of inductively coupled plasma optical emission spectroscopy for the analysis of minor elements at Huelva. Flash copper smelter. The third International Flash Smelting Congress (1967)