

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA DE QUIMICA**



**DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE  
ELEMENTOS MINORITARIOS EN MUESTRAS GEOLÓGICAS POR ABLACIÓN  
LÁSER-ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA INDUCTIVAMENTE  
ACOPLADO.**

Trabajo Especial de Grado presentado  
ante la ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por el Br. Héctor Acosta para  
optar al título de Licenciado en Química.  
Tutores: Dr. Miguel Murillo (UCV) y MSc.  
Margarita Navas (PDVSA- Intevep)

Caracas, Abril 2009

## **RESUMEN**

La quimioestratigrafía es una herramienta que tiene como finalidad la definición y caracterización geoquímica de unidades estratigráficas, la cual requiere el análisis elemental de una gran volumen de muestra y analitos que abarcan concentraciones que van desde mayoritarios a ultra-trazas en una gran diversidad de matrices inorgánicas. Entre estas matrices nos encontramos con las rocas silicatadas, las cuales requieren de rigurosos tratamientos de muestras para su análisis por los sistemas ICP. La ablación láser con espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (LA-ICP-MS), es una técnica analítica que se ha empleado para dar respuestas al análisis de muestras de compleja disolución, capaz de analizar una gran cantidad de ellas generando resultados confiables con tratamientos mínimos, disminuyendo los costos y los tiempos de respuesta, por ello en este trabajo experimental fue desarrollada una metodología que permite determinar metales a niveles de ppm en este tipo de rocas utilizando LA como sistema de introducción de muestra al ICP-MS. Para este desarrollo se utilizó un láser ND:YAG con longitud de onda de 266 nm, y tiempo de pulso de 6 ns, usando como único tratamiento de muestra la formación de vidrios por fusión. Se estudiaron distintas mezclas de fundentes para la obtención del vidrio más homogéneo y se concluyó que la mezcla tetraborato-metaborato de litio (90-10%), con una dilución de muestra de 10 veces, es la que proporciona los mejores resultados. Se obtuvieron señales más intensas cuando se trabajaron con energías de láser de 2,7 mJ, diámetros de cráter de 400  $\mu\text{m}$ , y flujos de gas de arrastre de 1,2 L  $\text{min}^{-1}$ . Se observó la formación de un plasma en expansión a densidades de potencia mayores a los 0,5  $\text{GW cm}^{-1}$ , lo que originó caídas en las señales. Se midieron 4 elementos:  $\text{Cu}^{63}$ ,  $\text{Zn}^{66}$ ,  $\text{Y}^{89}$  y  $\text{Zr}^{90}$  realizando curvas de calibración con estándares de referencia lográndose límites de detección en un rango de 0,03 - 0,08  $\text{mg Kg}^{-1}$ . El método fue validado con patrones certificados de referencia de rocas silicatadas. No se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los valores medidos con las curvas y los propuestos por los patrones demostrando la exactitud de los resultados. Se tomaron 3 réplicas por muestra y se obtuvieron desviaciones

estándares relativas (DER) por debajo a 5%, además de errores absolutos menores a un 7%. Se realizaron estudios de repetibilidad y reproducibilidad obteniéndose desviaciones estándares relativas de 2 y 5% respectivamente.

## **DEDICATORIA**

*A mi madre, a quien no sólo le dedico este trabajo, si no también mi vida entera.  
Con su esfuerzo, abnegación, paciencia, sabiduría, cariño, y sobre todo con su amor, ha sabido guiarme por el camino del bien y me ha convertido en el hombre  
que soy.*

*Sin duda, es la fuente que me inspira a ser cada día una mejor persona.  
Te amo mamá.....*

*Hay una fuerza motriz más poderosa que el  
Vapor, la Electricidad y la Energía  
Atómica. . . . . la VOLUNTAD.*

*Albert Einstein*

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por haberme dado todo lo que necesito para ser una persona feliz y por haber colocado gente maravillosa en mi camino con quien compartir cada momento de mi vida.

A mi familia; mi madre, mi hermana, mis pequeños sobrinos, mi abuelita, mi cuñado, mis primos y tíos, que siempre han estado a mi lado apoyándome y haciéndome saber lo mucho que me quieren.

A Ilinaber, por estar a mi lado a lo largo de todo este trabajo, siendo mi guía, mi consejera y mi amiga. No hay palabras para agradecer todo lo que has hecho por mí.

A PDVSA-Intevep, por haber confiado en mí y haberme dado la oportunidad de realizar este proyecto.

A la Sra. Margarita y a Georgia, mis co-tutoras, por haber hecho todo lo posible para que este trabajo se llevara a cabo. En momentos de dificultad siempre estuvieron dispuestas a buscar una salida.

Al mi tutor el Profesor Murillo, quien siempre con sus sabios conocimientos supo guiarme por el camino correcto para el desarrollo de este trabajo.

A todos mis compañeros de Intevep, que hicieron con su cariño y aceptación me sintiera parte del equipo. Muchas gracias muchachos.

Al Cuerpo de Investigaciones Científicas Penales y Criminalísticas (CICPC) de San Félix -Edo. Bolívar, quienes con su valioso aporte hicieron posible el desarrollo de este trabajo.

A todos mis amigos de carrera, con quienes pasé momentos inolvidables a lo largo de mi estadía en la universidad. Siempre estarán en mi corazón.

A todos mis profesores, de los cuales siempre pude aprender y me ayudaron a ser un mejor estudiante y un mejor compañero. Les estoy muy agradecido.

Y por último agradecer a mi Universidad Querida, que sin duda es y seguirá siendo la mejor Universidad de todas, **la casa que vence las sombras**.....  
Mi segundo hogar; en donde he vivido la mejor época de mi vida.

¿Quién no quisiera estudiar en la UCV? ¿Quién no quisiera ser un Ucevista?

## **TABLA DE CONTENIDO**

	Pág.
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>2</b>
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.</b>	
2.1. Plasma inductivamente acoplado.....	5
2.1.1. Componentes de un Plasma.	
2.1.1.1. Antorcha.....	5
2.1.1.2. Generador de Radio Frecuencia.....	7
2.1.2. Encendido del Plasma.....	7
2.1.3. Características del plasma de argón acoplado inductivamente.....	9
2.1.4. Interacción Muestra-Plasma.....	9
2.1.5. Métodos de Introducción de muestra.....	10
2.1.6. Sistemas ICP-MS.....	11
2.1.7. ICP-MS como herramienta analítica para muestras geológicas.....	13
2.1.8. Métodos de tratamiento para muestras Geológicas.....	13
2.2. Ablación láser como método de tratamiento e introducción de muestra al ICP.....	15
2.2.1. Proceso de Ablación.....	15
2.2.2. Que es un láser.....	16
2.2.3. Tipos de láser.....	18
2.2.4. Fenómenos físicos que ocurren en el proceso de ablación.....	20
2.2.5. Fenómeno de Fraccionamiento.....	22
2.2.6. Plasma generado por el láser.....	23
2.2.7. Factores del láser que afectan la eficiencia de remoción de muestra.....	24
2.2.7.1. Densidad de potencia.....	24

2.2.7.2. Tiempo del pulso.....	27
2.2.7.3 Longitud de onda utilizada.....	27
2.2.7.4. Perfil Espacial de Energía del Haz.....	28
2.2.8. Equipos de ablación láser.....	30
2.2.9. Equipo de ablación láser acoplado a sistemas ICP (sistema de detección).....	32
2.2.10. Factores que afectan la eficiencia del proceso de transporte de muestra al sistema ICP.....	33
2.2.11. Tipos de análisis en LA-ICP.....	34
2.2.12. Ventajas y desventajas de la ablación láser con respecto a otras técnicas analíticas.....	35
2.2.13. Tipos de calibración para el análisis de muestras sólidas por LA ICP.....	36
2.2.13.1. La ablación directa de matrices similares.....	36
2.2.13.2. Introducción dual muestra-estándar.....	37
2.3. Análisis de muestras geológicas por LA-ICP.....	38
<b>3. OBJETIVOS.</b>	
3.1. Objetivo General.....	43
3.2. Objetivos Específicos.....	43
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
4.1. Instrumentación.....	45
4.1.1. Equipos Utilizados.....	45
4.2. Reactivos y Estándares Utilizados.....	47
4.2.1. Reactivos.....	47
4.2.2. Estándares.....	48
4.3. Procedimiento Experimental.....	48
4.3.1. Preparación de los Vidrios Fundidos.....	49
4.3.2. Montaje del Acople LA-ICP-MS.....	49



4.3.3. Optimización del Método.....	49
4.3.3.1. Optimización de los vidrios.....	50
4.3.3.2. Optimización de la energía del láser y el flujo del gas de arrastre de muestra.....	52
4.3.4. Validación de la metodología desarrollada.....	52
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.</b>	
5.1. Optimización de la Metodología.....	54
5.1.1. Optimización de los Vidrios Fundidos.....	54
5.1.1.1. Mezcla de Fundentes.....	54
5.1.1.2. Proporción Muestra – Fundente.....	58
5.1.2. Optimización de Parámetros Instrumentales.....	61
5.1.2.1. Energía de láser y Diámetro de Cráter.....	61
5.1.2.2. Flujo de Gas de Arrastre.....	66
5.2. Validación de la Metodología.....	69
5.2.1. Figuras Analíticas de Mérito.....	70
5.2.2. Evaluación de la exactitud, precisión.....	74
5.2.2.1. Exactitud.....	74
5.2.2.2. Evaluación de la Precisión del método.....	77
5.2.2.2.1. Repetibilidad.....	77
5.2.2.2.2. Reproducibilidad Intermedia.....	78
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>80</b>
<b>7. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>83</b>
<b>8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>85</b>
<b>9. APÉNDICE</b>	
9.1. Apéndice A.....	92
9.2. Apéndice B.....	93

## INDICE DE TABLAS, FIGURAS Y GRÁFICOS

Pág.

### Tablas

<b>Tabla 1.</b> Características del plasma de Ar.....	9
<b>Tabla 2.</b> Ventajas y desventajas de LA ICP-MS.....	35
<b>Tabla 3.</b> Características Principales del equipo ICP-MS.....	45
<b>Tabla 4.</b> Características Principales del Equipo de LA.....	46
<b>Tabla 5.</b> Características de los Fundentes Utilizados y otros compuestos.....	47
<b>Tabla 6.</b> Distintas mezclas de fundentes utilizadas para la optimización del vidrio.....	51
<b>Tabla 7.</b> Condiciones utilizadas para el análisis de vidrios.....	55
<b>Tabla 8.</b> Señales de los distintos puntos ableados para cada analito (Mezcla A).....	55
<b>Tabla 9.</b> Señales de los distintos puntos ableados para cada analito (Mezcla B).....	56
<b>Tabla 10.</b> Señales de los distintos puntos ableados para cada analito. (Mezcla C).....	57
<b>Tabla 11.</b> Señales de los distintos puntos ableados para cada analito con una proporción 1-2 estándar-fundente. (Mezcla C).....	58
<b>Tabla 12.</b> Señales de los distintos puntos ableados para cada analito con una proporción 1-4 estándar-fundente. (Mezcla C).....	59
<b>Tabla 13.</b> Condiciones de análisis para estudio de la energía y diámetro de cráter.....	62
<b>Tabla 14.</b> Condiciones usadas para la validación de la metodología.....	70
<b>Tabla 15.</b> Figuras analíticas de mérito para cada isótopo.....	71
<b>Tabla 16.</b> Resultados obtenidos para la cuantificación de Cu en	

materiales de referencia.....	75
<b>Tabla 17.</b> Resultados obtenidos para la cuantificación de Zn en materiales de referencia.....	75
<b>Tabla 18.</b> Resultados obtenidos para la cuantificación de Y en materiales de referencia.....	76
<b>Tabla 19.</b> Resultados obtenidos para la cuantificación de Zr en materiales de referencia.....	76
<b>Tabla 20.</b> Resultados obtenidos para evaluación de repetibilidad.....	78
<b>Tabla 21.</b> Resultados obtenidos para la evaluación de la reproducibilidad.....	79
<b>Tabla 22.</b> Tabla de los materiales de referencia de rocas silicatadas usados .....	92
<b>Tabla 23.</b> Materiales de referencia utilizados para las curvas de calibración.....	93

### **Figuras**

<b>Figura 1.</b> Antorcha del ICP.....	6
<b>Figura 2.</b> Proceso de formación del plasma.....	8
<b>Figura 3.</b> Procesos sufridos por la muestra en el plasma.....	10
<b>Figura 4.</b> Esquema Instrumental del ICP-MS.....	12
<b>Figura 5.</b> Mecanismo de los procesos que ocurren en la ablación.....	17
<b>Figura 6.</b> Estructura de un láser.....	18
<b>Figura 7.</b> Cráteres hechos por el haz del láser.....	22
<b>Figura 8.</b> Plasma en expansión generado por el láser en el proceso de ablación.....	23
<b>Figura 9.</b> Gráfica de la señal de emisión en función de densidad de potencia.....	24
<b>Figura 10.</b> Efecto de “escudamiento” o protección de muestra debido al plasma inducido.....	25
<b>Figura 11.</b> Comportamiento de la relación de la masa removida utilizando un sistema ICP OES durante la ablación láser	

en nanosegundos.....	26
<b>Figura 12.</b> Imágenes tomadas en un microscopio electrónico de barrido de los cráteres producidos por los láseres a distintas longitudes.....	30
<b>Figura 13.</b> Plataforma de un equipo de ablación láser.....	31
<b>Figura 14.</b> Sistema de ablación láser utilizando ICP-MS.....	32
<b>Figura 15.</b> Sistema para la introducción dual muestra-estándar.....	38
<b>Figura 16.</b> ICP MS Agilent 7500.....	45
<b>Figura 17.</b> Láser Nd:YAG, modelo UP-266.....	46
<b>Figura 18.</b> Fundidora Katanax K2.....	47
<b>Figura 19.</b> Esquema del procedimiento experimental.....	48
<b>Figura 20.</b> Acople del LA al sistema ICP-MS.....	50
<b>Figura 21.</b> Posición de los puntos ableados en el vidrio.....	51
<b>Figura 22.</b> Vidrios obtenidos a distintas proporciones de muestra-fundente.....	61
<b>Figura 23.</b> Desplazamiento de las zonas del plasma por los flujos del gas de arrastre.....	69
<b>Figura 24.</b> Curvas de calibración del Cu, Zn, Y y Zr.....	73

### **Gráficas**

<b>Gráfica 1.</b> Señal del Zn <sup>66</sup> en función de la energía del láser a distintos diámetros de cráter.....	62
<b>Gráfica 2.</b> Señal del Zn <sup>66</sup> en función de la densidad de potencia para los distintos diámetros de cráter.....	64
<b>Gráfica 3.</b> Intensidad de las señales de Cu <sup>63</sup> y Zn <sup>66</sup> en función de la densidad de potencia generada.....	66
<b>Gráfica 4.</b> Señal del Zn <sup>66</sup> en función del flujo del gas de arrastre a 1400 W de potencia de plasma.....	67

# ***1. INTRODUCCIÓN***

## **1. INTRODUCCIÓN**

La quimioestratigrafía o estratigrafía química es una herramienta que tiene como finalidad la definición y caracterización geoquímica de unidades estratigráficas (conjunto de estratos adyacentes), por medio de la concentración, distribución y relaciones ínter-elementales de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas, ya que los atributos químicos son más sensibles a las variaciones o cambios que se puedan generar en las condiciones ambientales que prevalecen durante la formación de una secuencia (sucesión de capas). Además, posee una gran utilidad para la correlación de estratos y para el estudio e interpretación de secuencias sedimentarias con pobre control bioestratigráfico e importantes complicaciones estructurales.

Debido a que es necesario para el estudio quimioestratigráfico realizar la determinación cuantitativa de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas, se han empleado varias técnicas analíticas, siendo las más utilizadas fluorescencia de rayos-x (XRF) y espectrometría de emisión atómica o de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP OES/MS).

Generalmente, fluorescencia de rayos-x es la técnica más utilizada para la determinación de elementos químicos en muestras geológicas debido a que requiere un tratamiento de muestra mínimo, minimizando el tiempo de análisis, consumo de reactivos y riesgos de contaminación. Las técnicas de ICP OES/MS son menos utilizadas debido a que requieren de tratamientos de muestra muy rigurosos como digestiones ácidas. Estas últimas ofrecen la ventaja de alcanzar mejores límites de detección, siendo capaces de analizar hasta niveles ultra trazas (en el caso del ICP-MS).

Debido a lo laborioso de los procedimientos empleados en el tratamiento de muestras geológicas para su posterior análisis por ICP OES/MS, en los últimos años la ablación láser ha surgido como técnica alternativa para la introducción de muestra al plasma.

La misma consiste en incidir sobre la muestra una intensa ráfaga de energía suministrada por un breve pulso de láser para remover una porción de material. El material removido es analizado por medición atómica/emisión iónica inducida por plasma (LIBS) o por transporte del material removido a otro sistema de medida, como es el caso del plasma inductivamente acoplado (ICP).

La ablación láser acoplada a sistemas ICP (ya sea con detectores ópticos o de masas), se ha convertido en una poderosa herramienta para el análisis de muestras sólidas, y mas específicamente para estudios quimioestratigráficos, ya que se requiere de tratamientos de muestra mínimos (como los requeridos en FRX) alcanzando los límites de detección del ICP OES/MS y logrando detectar alrededor de 70 elementos de la tabla periódica, que corresponden al 80% de los elementos que se encuentran en la corteza terrestre.

Debido a esto y a la gran importancia que posee el análisis quimioestratigráfico en la industria petrolera, es conveniente desarrollar una metodología para la determinación de elementos trazas en muestras geológicas mejorando los límites de detección logrados en otras técnicas como fluorescencia de rayos-x, alcanzándose altos criterios de confiabilidad, optimizándose todos aquellos parámetros que intervienen en el análisis, como lo son la densidad de potencia del láser, el flujo de gas de arrastre, la cantidad de pulsos aplicado, y técnicas utilizadas en los métodos de calibración.

## ***2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS***



## **2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **2.1. Plasma Inductivamente Acoplado**

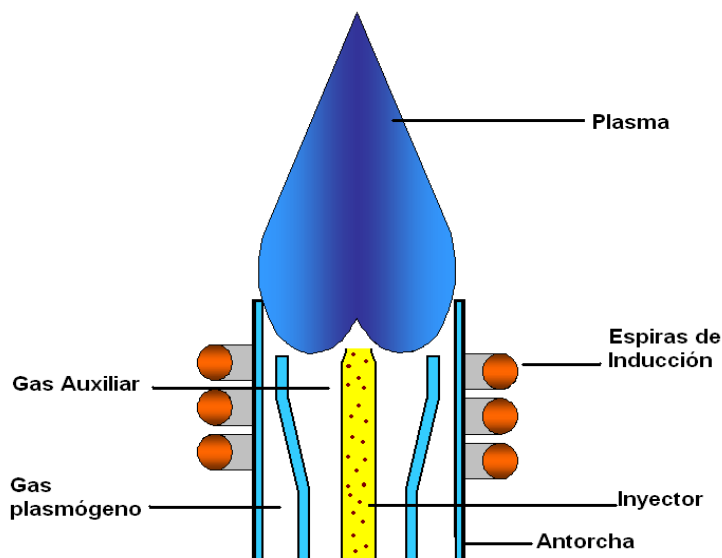
Un plasma es un gas en el que sus partículas constituyentes (átomos o moléculas) se encuentran parcialmente ionizadas. En esta mezcla de partículas, la carga negativa total es igual en módulo a la carga positiva total del sistema, por lo que el plasma es un medio eléctricamente neutro y en conjunto es un buen conductor de la corriente eléctrica debido a que los iones y electrones son capaces de transportar la corriente que fluye a través de ellos.

En la espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado la fuente de excitación es un plasma (por lo general de argón). El gas del plasma es ionizado por efectos de la inducción de un campo magnético generado por una corriente de alta frecuencia, alcanzando temperaturas suficientes (Aprox. 10.000 K) para producir la descomposición, casi por completo, de una muestra en sus átomos e iones para así lograr analizarlos.

#### **2.1.1. Componentes del ICP**

##### **2.1.1.1 Antorcha**

La Antorcha o torch es el lugar donde se genera el plasma, el mismo consta de tres tubos de cuarzo concéntricos que forman su cuerpo principal (Figura 1). En la parte exterior, el gas plasmógeno se inyecta a razón de  $15 \text{ L min}^{-1}$  formando un patrón de flujo remolino; este gas principal es el que proporciona la mayoría del argón formador del plasma y evita que los lados de la antorcha se fundan por las altas temperaturas generadas.



**Figura 1.** Antorcha del ICP

En el tubo intermedio, el gas auxiliar a razón de 1L/min mantiene el plasma separado de la punta de la antorcha y estabiliza el flujo hidrodinámico de la misma, evitando que por el vacío que forma el remolino del gas plasmógeno, la descarga descienda por debajo del nivel de la espira. Por último, el tubo central o canal central (también llamado inyector) a un flujo de 0,7 - 1,0L/m, cumple la función de conducir el aerosol de la muestra mezclado con el gas de nebulización al plasma.

La antorcha se encuentra rodeada en la punta por una bobina o espira de inducción también llamada bobina de carga, la cual esta conectada a un generador de radio frecuencia. En la Figura 1 se observan las partes de una antorcha.

#### **2.1.1.2. Generador de radio frecuencia**

Un generador de radio frecuencia tiene como objetivo suplir la energía que mantiene al plasma. Los generadores de radiofrecuencia no son más que un circuito

constituido por un capacitor y una espira de carga conectados en paralelo y alimentados por una corriente de radio frecuencia determinada. Estos producen un campo electromagnético de alta frecuencia en las espiras de inducción, con una potencia de salida típica de alrededor de 500 a 2000 W.

Los generadores de radiofrecuencia trabajan típicamente con tres frecuencias: 27, 40 y 64 MHz. Estas frecuencias han sido especificadas para esta clase de generadores ya que las mismas no interfieren con las frecuencias usadas en las telecomunicaciones; si se trabajara con frecuencias más altas se producirían plasmas con menor densidad electrónica y radiación de fondo.

### **2.1.2. Encendido del plasma**

Para el encendido del plasma el primer paso es purgar el sistema de introducción de muestra y la antorcha con gas argón, con la finalidad de remover gases moleculares como nitrógeno u oxígeno que pudieran estar presentes, ya que los mismos absorben la energía alimentada por el generador de radiofrecuencia, desestabilizando al plasma o impidiendo completamente su formación. Luego se establece el flujo de gas argón, se aplica radiofrecuencias en las espiras, y por último se aplica un campo eléctrico de alto voltaje (chispa de ignición) al gas contenido en la parte interna de las espiras, lo que implica la producción de partículas cargadas debido a la ionización parcial del gas argón. Estas partículas, aceleradas por el campo magnético inducido por la radio frecuencia de las espiras, originan el movimiento y choque de los iones y electrones del gas, produciéndose un aumento en la temperatura hasta el punto en que la ionización se hace automática y el plasma se genera como un plasma estable. Finalmente, se espera que el plasma se estabilice y se introduce la muestra. En la Figura 2 se muestra el proceso ya explicado en detalle.

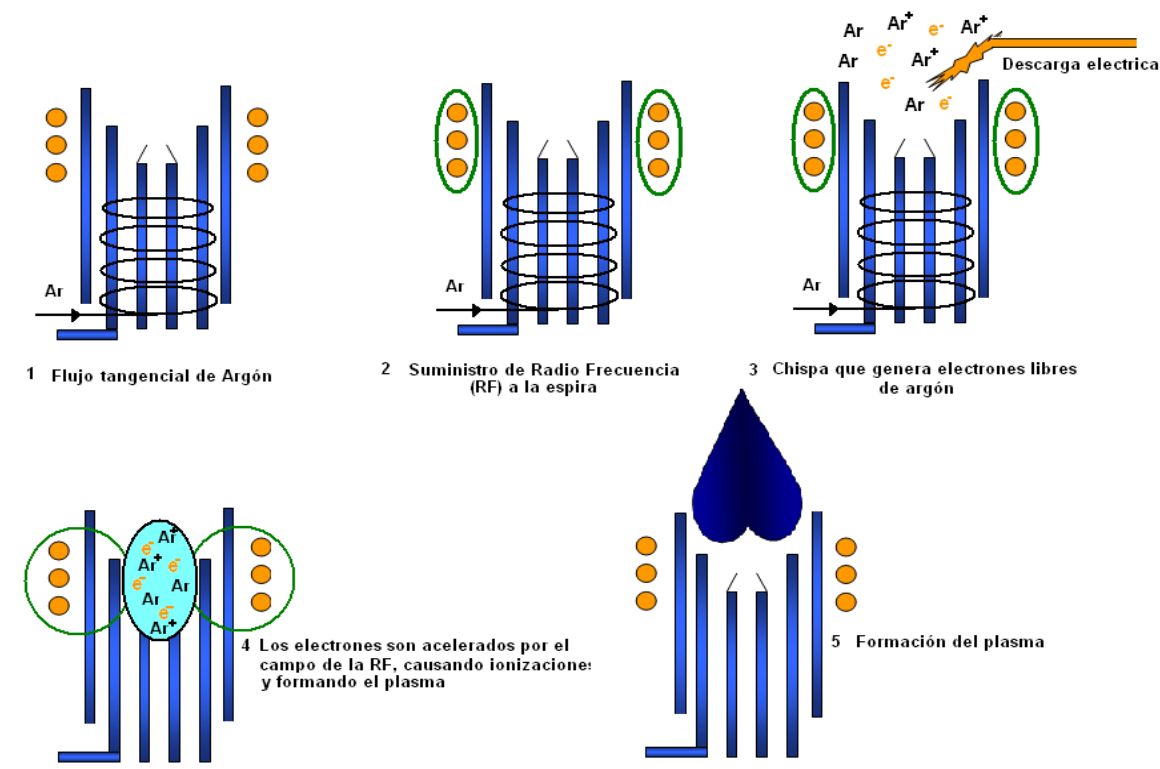
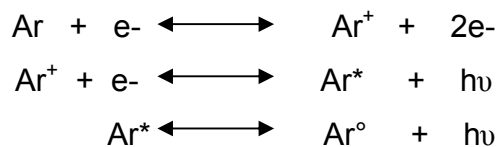


Figura 2. Proceso de formación del plasma.

En el plasma de argón coexisten especies como electrones, iones de argón ( $\text{Ar}^+$ ), átomos de argón en estado fundamental ( $\text{Ar}^\circ$ ), excitados ( $\text{Ar}^*$ ), moléculas de argón ionizadas ( $\text{Ar}_2^{2+}$ ), neutras ( $\text{Ar}_2^\circ$ ) y excitadas ( $\text{Ar}_2^*$ ). Con estas especies, se pueden producir procesos de recombinación radiante del tipo:



### 2.1.3. Características del plasma de argón acoplado inductivamente

El plasma generado con argón (Ar) es uno de los más comunes en espectroscopia, debido a que proporciona un medio inerte y posee un alto potencial de ionización. Si comparamos el Ar con otro gas noble como el He observamos que el primer potencial del Ar es 15.759 V, mientras que el de He es 24.548 V, por lo que la generación del plasma de Ar resulta más fácil, pues tiene menos requerimientos energéticos en comparación con el He. Además, de esto el Ar es mucho más económico que el He. A continuación se presenta en la Tabla 1 las características generales del plasma:

**Tabla 1.** Características del plasma de Ar

---



---

Canal Axial

Altas Temperaturas del gas (4500-8000 K)

Altas Temperaturas electrónicas (8000-10000K)

Alta densidad electrónica ( $1-3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )

Cortos tiempos de residencia del aerosol de muestra en el plasma (2-3ms)

Vaporización-atomización de la muestra ocurre en un ambiente químico inerte

Las especies moleculares están ausentes o presentes en bajos niveles

---

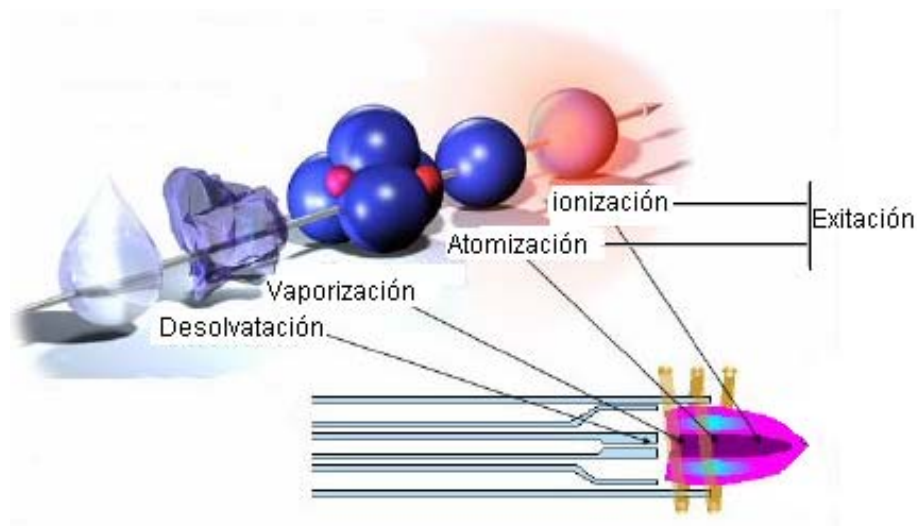


---

### 2.1.4. Interacción Muestra-Plasma

Cuando la muestra se introduce en el plasma se producen varios procesos; el primero es la desolvatación (de entrar en forma líquida), donde el solvente se evapora formándose un aerosol molecular. Luego se forma un gas atómico, mediante la disociación de las moléculas, estos átomos pueden disociarse en iones y electrones, los

cuales pueden excitarse por las altas temperaturas y por otros fenómenos energéticos que ocurren en el medio, produciéndose luego los espectros de emisión atómica.



**Figura 3.** Procesos sufridos por la muestra en el plasma

### 2.1.5. Métodos de Introducción de muestra

Comúnmente las muestras se introducen en estado líquido. Para ello la disolución de la muestra es introducida en un nebulizador, el cual transforma el líquido en una dispersión de pequeñas gotas de varios tamaños, pasando por una cámara de nebulización en donde se seleccionan sólo las más pequeñas y las más grandes se desechan por un drenaje. Otros métodos de introducción de muestra al plasma son la generación de hidruros para el análisis de especies volátiles, la cual consiste en la cuantificación de elementos capaces de formar hidruros o vapores, la vaporización electrotérmica en donde la muestra sólida o líquida se vaporiza en un horno llegando así la muestra al plasma, entre otras.

Existen otras técnicas y dispositivos para introducir muestras sólidas directamente en el plasma, como por ejemplo la ablación láser. Esta técnica está siendo muy utilizada ya que posee ciertas ventajas con respecto a la disolución de muestras

convencional, sobre todo cuando se trabaja con muestras muy difíciles de digerir o disolver, como por ejemplo las muestras geológicas.

### **2.1.6. Sistemas ICP MS**

El sistema ICP-MS puede dividirse en las siguientes siete partes (ver Figura 4)

- El sistema de introducción de muestra.
- El ICP.
- La interfase ICP - MS.
- Las lentes iónicas.
- El sistema de vacío.
- El analizador de masas.
- El sistema de detección de iones.

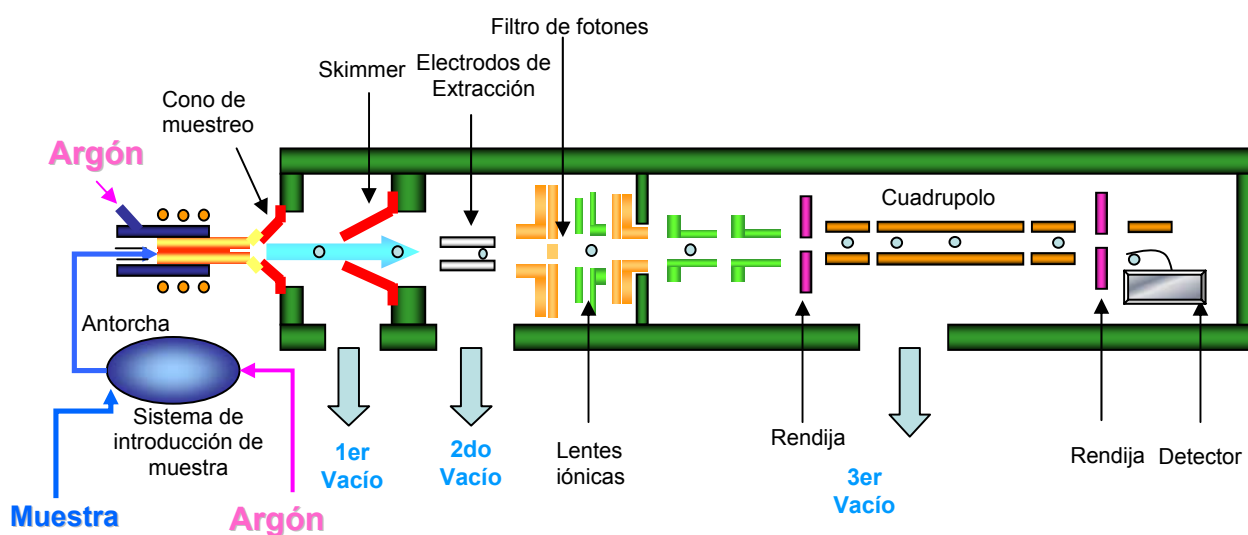
Para obtener la señal en un ICP-MS, la muestra es introducida, comúnmente en estado líquido al sistema de introducción de muestra, y transformada en un aerosol mediante el nebulizador. Este aerosol es transportado mediante un gas de arrastre a una cámara de sedimentación, que se encarga de separar las gotas más grandes de las más pequeñas y estas últimas, son introducidas al plasma, para su ionización.

Para extraer los iones de la fuente de ICP, es colocado al frente del plasma un cono de muestreo llamado comúnmente muestreador (sampler). Una porción del plasma se expande a través de este cono dentro del primer paso de vacío. La expansión del plasma a través del muestreador a presión atmosférica forma una onda expansiva a la salida de este orificio en una región de baja presión, en la región central de esta onda expansiva, denominada zona de silencio, los iones viajan de una manera alineada, en donde es colocado un segundo cono llamado skimmer, la corriente de iones que sale de este último orificio, la cual esta compuesta por iones positivos,

negativos y especies neutras, entra a un sistema de vacío de aproximadamente  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  Torr. A la salida del skimmer y alineado al frente del detector es colocado un filtro de fotones con el fin de evitar que los fotones provenientes del ICP lleguen al detector, los cuales pueden aumentar las señales de fondo, disminuyendo así la sensibilidad del equipo.

Seguido del filtro de fotones se encuentra un sistema de lentes iónicas que colectan, enfocan y transmiten los iones de carga positiva hasta el analizador másico.

El analizador de masas separa las cargas positivas transmitidas por las lentes iónicas, según sus diferentes relaciones masa/carga,  $m/z$ . Los iones así transmitidos son detectados utilizando un multiplicador de canal electrónico que opera por conteo de pulso, es decir, detecta los iones individuales y discrimina el ruido de fondo procedente del analizador y del ICP obteniéndose la señal.



**Figura 4.** Esquema Instrumental del ICP MS



### **2.1.7. ICP MS como herramienta analítica para muestras geológicas**

La técnica más utilizada para el análisis de muestras geológicas en química analítica es la fluorescencia de rayos-x, debido a que requiere tratamientos de muestra mínimos, además de ser una técnica muy estable. A pesar de esto, cuando se requieren análisis con límites de detección más bajos, la técnica de FRX se hace insuficiente. Es aquí donde se requiere de una técnica que pueda conseguir límites de detección más bajos, como por ejemplo ICP MS.

La principal desventaja para el análisis de muestras geológicas por ICP MS es que en la gran mayoría de los casos se requiere llevar la muestra en forma líquida a la fuente de excitación (el plasma), lo que dificulta el análisis debido a que estas son muy difíciles de disolver y digerir. Por ello se han desarrollado varias técnicas para el tratamiento de este tipo de muestras.

### **2.1.8. Métodos de tratamiento para muestras geológicas**

Cuando se utiliza un sistema de nebulización convencional en el equipo de ICP, diferentes métodos de digestión son empleados para disolver materiales geológicos. Sin embargo, la elección de un método en particular depende del tipo de muestra y en algunos casos no resulta sencillo, debido a la compleja composición química y mineralógica, los efectos de la matriz, y las potenciales interferencias durante el análisis, por lo que en ciertos casos una selección errónea puede resultar una baja recuperación de los analitos de interés. Las técnicas más utilizadas para el tratamiento de muestras geológicas son la digestión ácida en envases abiertos y cerrados, y fusión con álcalis.

La digestión ácida convencional con ácidos minerales en envases abiertos es considerada una digestión de rutina, que consiste en añadir a la muestra ácido

fluorhídrico, en combinación con otros ácidos, dejando la muestra unos minutos en la mezcla ácida y evaporando en una plancha a 200 °C hasta obtener una pasta cristalina. El HF es utilizado comúnmente para el tratamiento de silicatos ya que es uno de los pocos ácidos que existe que es capaz de disolverlo debido a su alta naturaleza acomplejante. La gran desventaja que posee esta técnica es que se introducen contaminantes y/o interferencias en los análisis, además de requerir altas temperaturas limitando el análisis de muestras volátiles.

La digestión en envases cerrados incrementa la eficiencia de la digestión por la elevación de la temperatura. En esta digestión tanto la fase acuosa como las moléculas de la muestra son afectadas por la irradiación de microondas. El método consiste en añadir a la muestra una mezcla de ácidos (HF/HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>). Se cierran los envases (de teflón necesariamente) y se coloca en el microondas con un programa de temperatura y presión.

La fusión con álcalis es una reacción heterogénea con un fundente, usualmente una sal inorgánica, a muy altas temperaturas. Como resultado, el mineral original o la fase refractaria es rota y convertida en diferentes formas sólidas las cuales son más fácilmente disueltas en ácidos, bases o agua. Una fusión resulta ser más efectiva cuando el tamaño de partícula fundente es mínimo, ya que la mezcla de ambos resulta más efectiva. Una amplia gama de fundentes han sido usados para la descomposición de muestras geológicas, particularmente metaborato de litio (LiBO<sub>2</sub>), tetraborato de litio (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), hidróxido de sodio (NaOH), peróxido de sodio (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y las equivalentes sales de potasio y fluoruros alcalinos (particularmente KHF<sub>2</sub>). La principal desventaja que posee la fusión con álcalis es la dilución de la muestra, además se introducen contaminantes. A pesar de esto es la técnica más utilizada hoy en día sobre todo para el análisis de muestras con alto contenido de sílice.

La fusión con metaborato de litio es la más utilizada en la preparación de muestras para ICP OES, porque el método permite digerir eficazmente la mayoría de los elementos. El metaborato actúa fundiendo efectivamente a la mayoría de las rocas.

Ya desde hace unos años se está desarrollando un método muy efectivo que funciona como técnica de tratamiento e introducción de muestra al los sistemas ICP. Esta técnica es la ablación láser, la cual posee muchas ventajas en comparación con las otras técnicas convencionales ya descritas, obteniéndose resultados satisfactorios sobre todo en el tratamiento específico de muestras geológicas para la determinación de elementos minoritarios [1] [2].

## **2.2. Ablación láser como método introducción de muestra al ICP**

### **2.2.1. Proceso de Ablación**

Conceptualmente, la ablación láser es un proceso simple y sencillo. Un pulso corto de alto poder proveniente de un láser es focalizado sobre la superficie de una muestra generando el desprendimiento de partículas muy pequeñas. Como el láser es enfocado en una zona muy pequeña de muestra, unos pocos micrómetros cuadrados ( $\mu\text{m}^2$ ), se obtienen densidades de potencia elevadas, pudiendo remover muestra de la mayoría de los materiales, incluso aquellos con propiedades ópticas desfavorables como los refractarios. Además, gracias a la focalización del láser en un punto específico de la muestra se pueden realizar análisis espaciales para muestras heterogéneas, donde se deseen hacer estudios de profundidad (en caso de suelos), y análisis a escalas muy pequeñas (niveles de micrómetros.)

La profundidad que puede alcanzar con la ablación, la energía absorbida y la cantidad de material removido depende directamente de propiedades del láser y de la muestra.

Propiedades del láser:

- Longitud de onda aplicada
- Densidad de potencia irradiada
- Pulso del láser

Propiedades de la muestra:

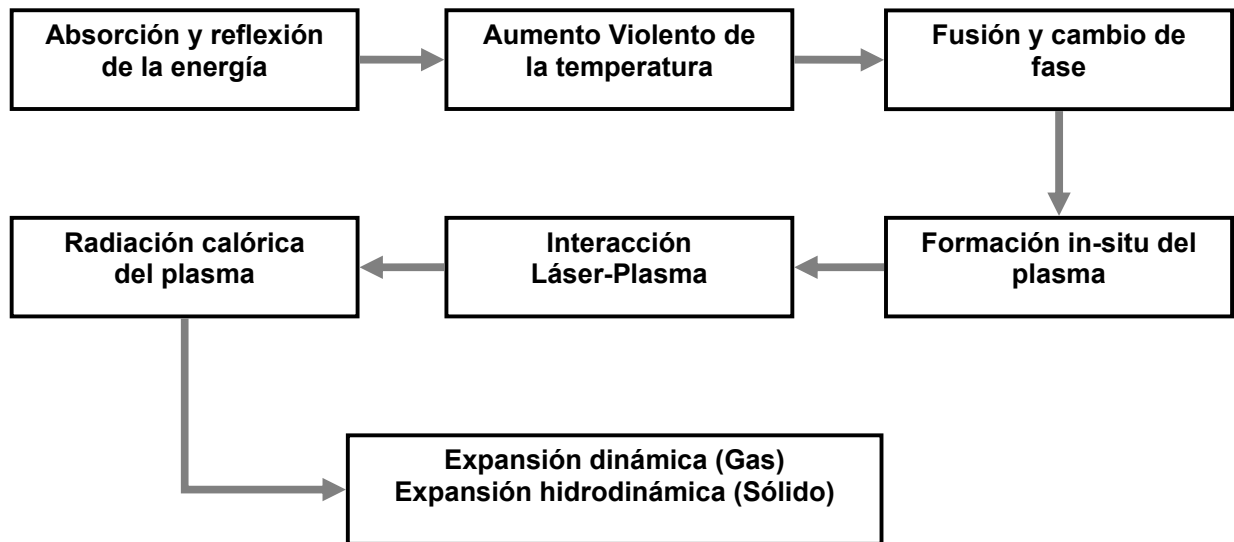
- Propiedades ópticas
- Propiedades térmicas como capacidad calórica, conductividad térmica, punto de fusión y ebullición.

Cuando el haz del láser incide sobre la superficie de la muestra, la vaporización ocurre de manera instantánea, debido a la explosión térmica que ocurre en el proceso de ablación llegando a temperaturas muy elevadas gracias a la absorción de la energía de los fotones.

Por su complejidad, no se conocen en totalidad todos los pasos que intervienen en el proceso de ablación. En la Figura 5 se muestra uno de los mecanismos propuestos para la ablación. [3]

### **2.2.2. Láser**

Un láser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, Amplificación de Luz por Emisión Estimulada de Radiación) es un sistema basado en la emisión de un haz de luz muy preciso y potente, altamente coherente y monocromático, que ocurre por la emisión inducida o estimulada.

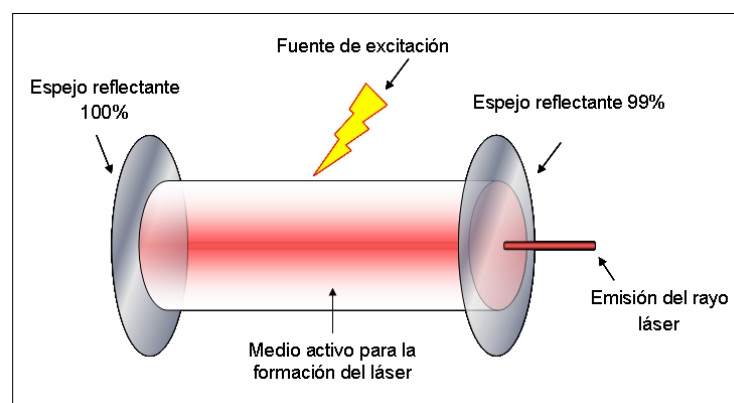


**Figura 5.** Mecanismo del proceso de ablación.

La emisión estimulada, base de la generación de radiación de un láser, se produce cuando un átomo es excitado debido a un estímulo externo que lo lleva a emitir fotones al retornar a su estado fundamental. El estímulo en cuestión proviene de la llegada de un fotón con energía similar a la diferencia de energía entre los dos estados. Los fotones así emitidos por el átomo estimulado poseen fase, energía y dirección similares a las del fotón externo que les dio origen. La emisión estimulada descrita es la raíz de muchas de las características de la luz láser; no sólo produce luz coherente y monocromática, sino que también "amplifica" la emisión de luz, ya que por cada fotón que incide sobre un átomo excitado se genera otro fotón que a su vez es capaz de excitar a otro.

El láser está estructurado principalmente por una fuente de excitación, un tubo o cavidad con un medio activo para la formación del láser y dos espejos reflectantes, uno al 100% y otro al 99% (Ver Figura 6). La fuente es la encargada de generar el estímulo externo para excitar a los átomos del medio y generar la emisión de fotones. Los

fotones que inciden en las paredes del tubo disipan su energía, y sólo los que chocan con el espejo reflector al 100% se devuelven para excitar a otro átomo y generar más fotones. Sólo aquella radiación que es perpendicular al espejo 99% reflectante puede salir de la cavidad generando finalmente un haz de luz colimado, coherente y monocromático.



**Figura 6.** Estructura de un láser

### 2.2.3. Tipos de láser

En grandes rasgos, los láseres pueden clasificarse en dos categorías de emisión:

- Onda continua: Emiten de modo continuo con una potencia constante.
- Pulsados: La emisión es en picos breves de máxima energía. Los láseres Q-switched producen pulsos muy cortos de muy elevada energía.

Según el medio que emplean, los láseres suelen denominarse de estado sólido, de gas, de semiconductores o líquidos.

Los láseres de estado sólido por lo general son varillas de cristal de rubí o vidrios y cristales con impurezas de neodimio. Los extremos de la varilla se tallan de forma que

sus superficies sean paralelas y se recubren con una capa reflectante no metálica. Los láseres de estado sólido proporcionan las emisiones de mayor energía. Normalmente funcionan por pulsos, generando un destello de luz durante un tiempo breve. Se han logrado pulsos de  $1,2 \times 10^{-14}$  segundos, útiles para estudiar fenómenos físicos de duración muy corta. El bombeo se realiza mediante luz de tubos de destello de xenón, lámparas de arco o lámparas de vapor metálico. La gama de frecuencias se ha ampliado desde el infrarrojo (IR) hasta el ultravioleta (UV) al multiplicar la frecuencia original del láser con cristales de dihidrogenofosfato de potasio, obteniéndose longitudes de onda aún más cortas, correspondientes a rayos X, enfocando el haz de un láser sobre blancos de itrio.

Los láseres de gas pueden ser un gas puro, una mezcla de gases o incluso un vapor metálico, y suele estar contenido en un tubo cilíndrico de vidrio o cuarzo. En el exterior de los extremos del tubo se sitúan dos espejos para formar la cavidad del láser. Los láseres de gas son bombeados por luz ultravioleta, haces de electrones, corrientes eléctricas o reacciones químicas. El láser de helio-neón resalta por su elevada estabilidad de frecuencia, pureza de color y mínima dispersión del haz. Los láseres de dióxido de carbono son muy eficientes, y son los láseres de onda continua más potentes.

Los láseres de semiconductores son los más compactos, y suelen estar formados por una unión entre capas de semiconductores con diferentes propiedades de conducción eléctrica. La cavidad del láser se mantiene confinada en la zona de la unión mediante dos límites reflectantes. El arseniuro de galio es el semiconductor más usado. Los láseres de semiconductores se bombean mediante la aplicación directa de corriente eléctrica a la unión, y pueden funcionar en modo continuo con una eficiencia superior al 50%. Se ha diseñado un método que permite un uso de la energía aún más eficiente.

Los láseres líquidos por lo general son tintes inorgánicos contenidos en recipientes de vidrio. Se bombean con lámparas de destello intensas cuando operan por pulsos o por un láser de gas cuando funcionan en modo continuo. La frecuencia de un láser de colorante sintonizable puede modificarse mediante un prisma situado en la cavidad del láser.

#### **2.2.4. Fenómenos físicos que ocurren en el proceso de ablación**

En el proceso de ablación ocurren fenómenos físicos que intervienen directamente en la cantidad de masa removida de la muestra. En función de las características del haz, el fenómeno de ablación está regido por dos procesos fundamentales:

- Proceso Mecánico.
- Proceso Térmico.

El proceso mecánico ocurre cuando la remoción de la muestra viene dada por la fragmentación mecánica ocasionada por la explosión calórica que se genera en las distintas capas internas de la muestra. Este proceso se presenta en mayor magnitud cuando los pulsos del láser son mayores o iguales a los nanosegundos y la potencia irradiada es mayor a  $10^6$  W/cm [10]. Al generarse energías tan altas, la temperatura de vaporización es superada dentro de la fracción de tiempo de duración del láser, haciendo que se genere una explosión; es decir, el tiempo de duración del pulso del láser es mucho menor (más rápido) que el que tarda la muestra para disipar la energía por vaporización, generando altas temperaturas en las sub.-capas y por ende una explosión interna [3].



En el proceso térmico, la vaporización y la fusión son pasos predominantes. Esto ocurre cuando el pulso del láser no es lo suficientemente rápido como para que se genere primero la fragmentación mecánica, haciendo que la energía transmitida se disipe en forma de calor provocando aumentos considerables de temperatura. En otras palabras, en este proceso la vaporización se genera más rápido que la fragmentación, debido a la poca velocidad del pulso. El tiempo para que la muestra se vaporice ( $t_v$ ) puede ser calculado por la siguiente ecuación: [4]

$$t_v = CK\rho (T_v - T_o)/4P^2 \quad \text{Ecu. 1}$$

Donde:

K = conductividad térmica

$\rho$  = densidad másica de la muestra

C = capacidad calórica

$T_o$  = temperatura inicial

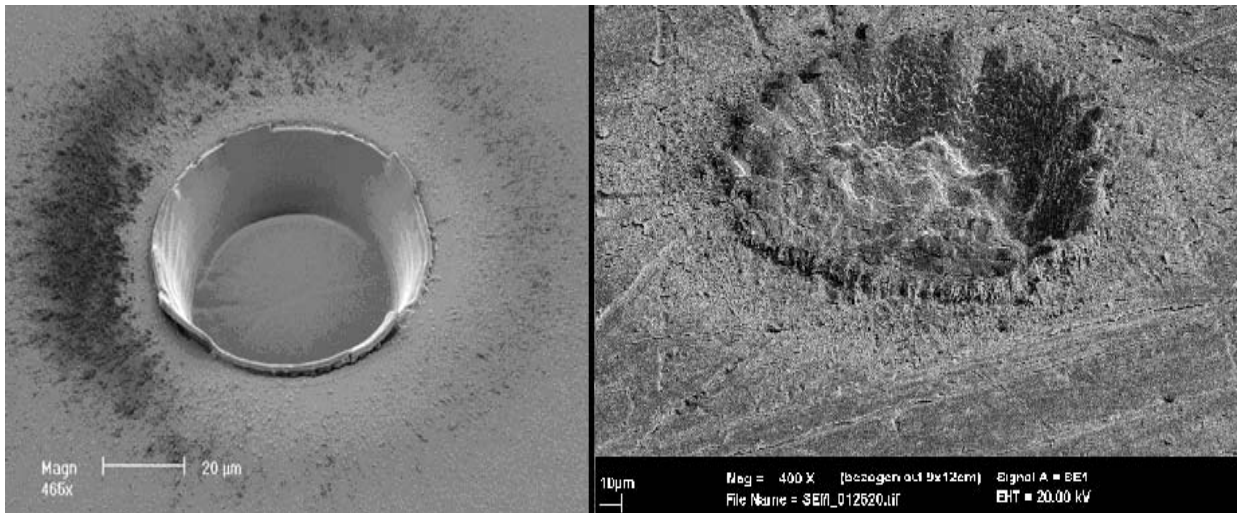
$T_v$  = temperatura de vaporización

P = densidad de potencia del láser

La ecuación evidencia que el tiempo de vaporización depende netamente de las propiedades térmicas de la muestra y de la densidad de potencia del láser, lo que genera una fuerte influencia de la matriz de la muestra, siendo una gran limitante a la hora de querer minimizar la existencia de los procesos térmicos.

En el análisis químico siempre se pretende que los procesos mecánicos prevalezcan por sobre los procesos térmicos, ya que estos últimos generan otros fenómenos como fusión de la muestra, generación in-situ de un plasma y el fraccionamiento progresivo, limitando considerablemente la exactitud de la técnica. En la Figura 7 se muestran micrografía de los cráteres logrados en un proceso de ablación,

uno en donde prevalecen los procesos mecánicos y otro en donde interviene la fusión de muestra.



**Figura 7.** A la izquierda un cráter hecho por el haz en una muestra sin fundir y a la derecha se muestra con salpicaduras del sólido fundido [5].

Es inevitable que los procesos térmicos estén presentes en la ablación, ya que resulta imposible cambiar las propiedades térmicas de todos los elementos que conforman la matriz de la muestra, pero pueden ser altamente minimizados alterando condiciones del láser como velocidad de pulso, longitud de onda y densidad de potencia.

### 2.2.5. Fenómeno de Fraccionamiento

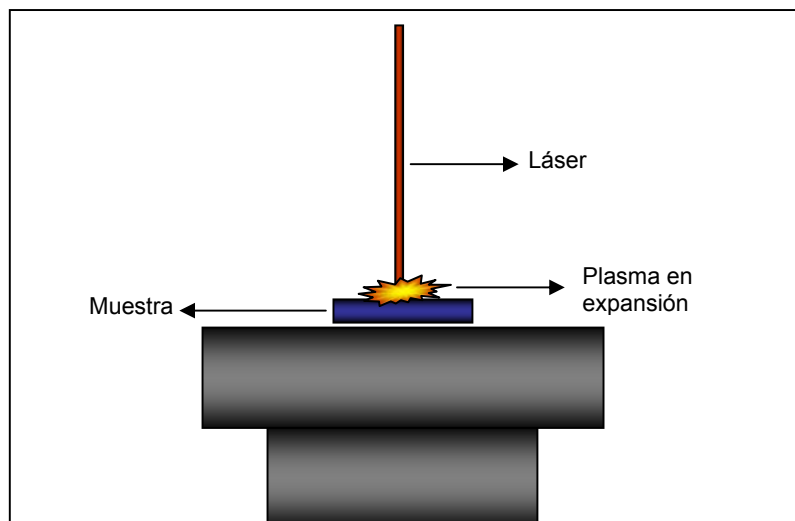
Es un fenómeno que ocurre debido a las diferentes propiedades térmicas que poseen los elementos a analizar. Cuando ocurre la ablación, hay elementos que son más fácilmente removidos de la muestra que otros por poseer propiedades térmicas distintas, lo que hace que la porción de muestra tomada no sea representativa en su totalidad, alterando la exactitud del método. El fraccionamiento es comparable con la vaporización fraccionada, debido a que los compuestos más volátiles son los que serán

más fácilmente removidos de la muestra que los más pesados. En principio, el proceso de fraccionamiento puede ocurrir durante el proceso de ablación láser, durante el transporte del material removido al ICP o en el mismo ICP. [6]

Se han realizado grandes esfuerzos orientados al entendimiento y eliminación de este fenómeno cambiando condiciones del láser como tiempo de pulso, longitud de onda y densidad de energía [3][6], ya que estos influyen directamente en el favorecimiento de los procesos mecánicos sobre los térmicos.

### 2.2.6. Plasma generado por el láser

Un láser disparando pulsos de luz a gran velocidad al ser enfocado deposita mucha energía en un espacio muy pequeño. El gas que está cercano al foco absorbe muchísima energía haciendo que se ionice, formando un plasma (Figura 8). La formación de este plasma se ve favorecida por el aumento de la densidad de potencia del láser, la radiación de longitudes de ondas que sean mayormente reflejadas (niveles infrarrojos) y pulsos que favorezcan los procesos térmicos.

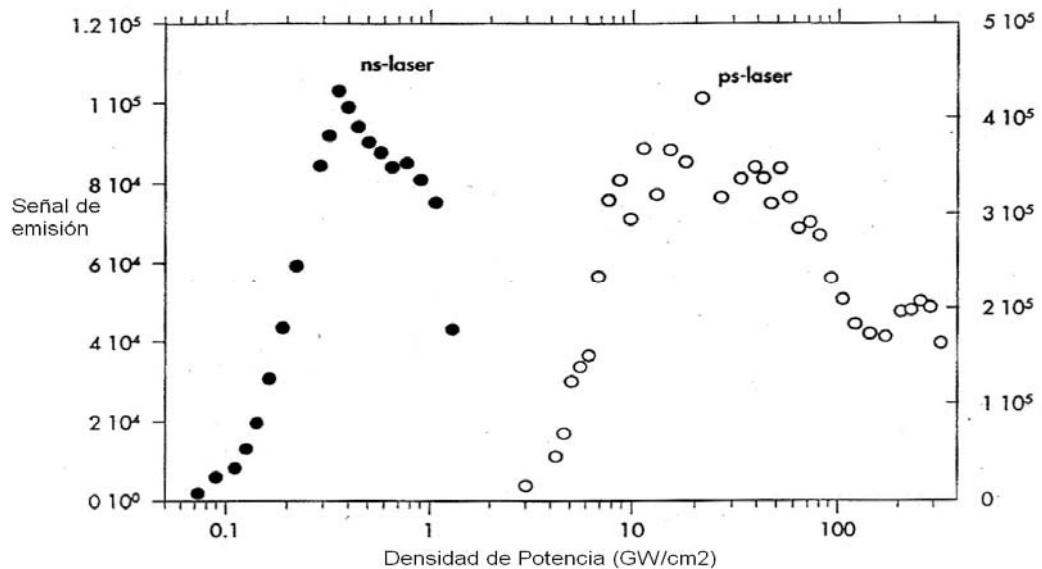


**Figura 8.** Plasma en expansión generado por el láser en el proceso de ablación

## 2.2.7. Factores del láser que afectan la eficiencia de remoción de muestra.

### 2.2.7.1. Densidad de potencia

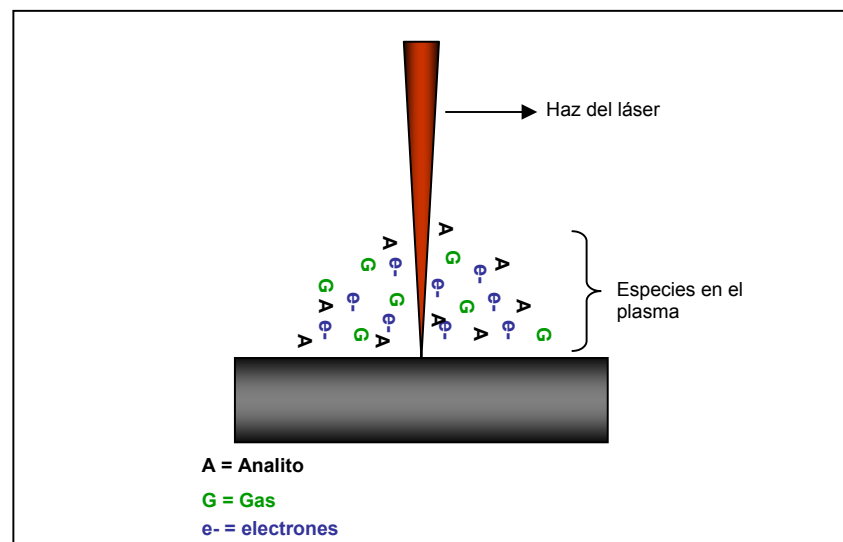
La densidad de potencia es un factor que interviene directamente en la eficiencia de remoción de muestra en el proceso de ablación. El aumento de la cantidad de material removido es proporcional al aumento de la densidad de potencia, hasta llegar a un punto en donde la eficiencia de ablación disminuye considerablemente. En la Figura 9 se muestra una gráfica que presenta la señal de emisión en función de la densidad de potencia para un láser con pulso en nanosegundos y otro con pulso en picosegundos [3]. En la misma se observa como la señal va aumentando a medida que aumenta la potencia hasta llegar a un valor máximo. A partir de este valor la señal comienza a decaer de manera abrupta.



**Figura 9.** Caída de la señal por disminución de la eficiencia de remoción de muestra para una láser de nano-segundos (izq.) (energía = 30 mJ,  $\lambda = 266\text{nm}$ ) y pico-segundos (der.) (energía = 6mJ,  $\lambda = 248\text{nm}$ ).

Tomado de la referencia [3]

Esto ocurre debido a un fenómeno denominado protección o “escudamiento” de la muestra el cual es generado debido a la existencia de un plasma inducido por el láser. Existen muchas especies (moléculas gaseosas, iones y electrones) generadas en el plasma que interfieren el paso del láser hacia la muestra haciendo que la eficiencia de absorción de la energía sea mucho menor (ver Figura 10).

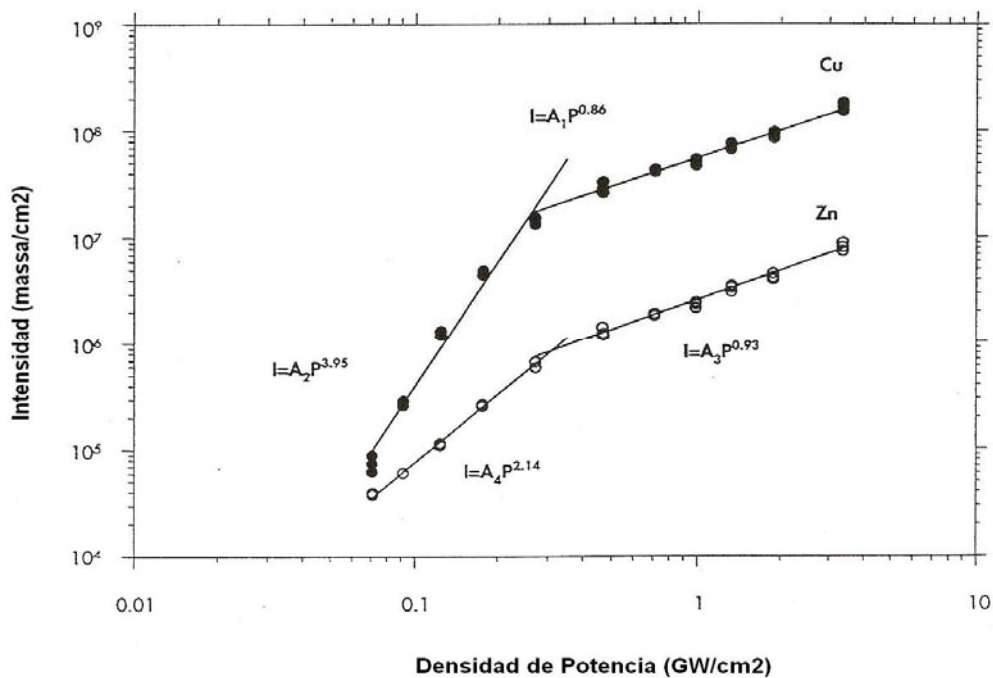


**Figura 10.** Efecto de “escudamiento” o protección de muestra debido al plasma inducido.

El paso del láser hacia la muestra se ve afectado por las especies que se encuentran en la superficie, disminuyendo considerablemente la eficiencia de remoción, y por ende provocando una caída en la señal de analito.

La Figura 11 muestra la variación de la señal del Cu y Zn en función de la densidad de potencia para una muestra de aleación binaria Cu/Zn. Se observa como a bajas densidades de potencia la masa removida aumenta exponencialmente. Luego se llega un punto en donde las pendientes disminuyen para ambos analitos. La cantidad de material removido en función de la densidad de potencia es diferente para el Cu y el Zn antes del punto donde cambia la pendiente; aquí la relación Zn/Cu (fraccionamiento)

varía en función de la densidad de potencia. Después del punto de inflexión la cantidad de material removido por unidad de área y el cociente Zn/Cu permanecen esencialmente constantes (el punto de inflexión es conocido como “roll-off”).



**Figura 11.** Comportamiento de la relación de la masa removida utilizando un sistema ICP OES durante la ablación láser en nanosegundos. Se muestra la masa removida en función de la densidad de potencia para muestras de cobre y zinc. Los cambios de pendiente se deben a diferencias en los mecanismos de ablación [3].

Un modelo basado en un proceso térmico con absorción de la radiación por parte del plasma predice el cambio en la tasa de vaporización y el “roll-off” [1]. Debido a este comportamiento observado, se sugiere trabajar siempre por encima del “roll-off”, ya que a densidades de potencia mayores a la alcanzada en este punto, la remoción de material para cada analito es proporcional.

### **2.2.7.2. Tiempo del pulso**

La eficiencia de remoción en el proceso de ablación se ve afectada directamente por el tiempo de pulso utilizado. Mientras mayor es el pulso, se obtiene una mayor eficiencia de remoción, ya que el tiempo de entrega de la energía es menor, obteniendo mayor cantidad de masa removida por unidad de tiempo. Cuando el tiempo de duración del láser es mucho menor que el tiempo necesario para que ocurra la difusión de la energía en forma de calor, prácticamente toda la energía se localiza en un punto. Si dicha energía supera los valores críticos de punto de fusión y ebullición del material, se generan elevadas presiones en las capas internas produciéndose una explosión como respuesta de la interacción, ocasionando la eyección de partículas por efecto mecánico.

Láseres con pulsos del orden de picosegundos proporcionan mejoras en la exactitud en comparación con láseres de nanosegundos [3]. Además, si se trabaja con un pulso mayor, se incrementa la eficiencia de la ablación. Si observamos la Figura 8, para el láser de nanosegundos se obtiene una menor señal que la obtenida para el láser de picosegundos. Mayor cantidad de masa puede ser removida por unidad de energía usando láseres con pulsos en pico-segundos. Se han realizados estudios con láseres en femtosegundos [7] y se ha demostrado que son los mas eficientes disminuyendo considerablemente el efecto térmico, y por ende errores por fraccionamiento.

### **2.2.7.3 Longitud de onda utilizada**

El proceso de ablación láser es afectado directamente por la longitud de onda del láser usado. Mientras más corta sea la longitud de onda, mayor será la velocidad con que la porción de muestra sea removida y por ende, menor será el proceso de fraccionamiento. Las longitudes de ondas cortas (niveles UV) proporcionan alta energía

fotónica, generando rupturas más eficientes de los enlaces e ionización de la muestra sólida. La energía fotónica es mayor que la energía de enlace entre átomos vecinos en el sólido, haciendo que la radiación electromagnética pueda romper directamente la red atómica, induciendo la eyección de iones y átomos sin efecto de calentamiento, favoreciendo el proceso mecánico, es decir, la remoción del material viene dada por la fragmentación debido a la explosión interna generada.

Para ablaciones en el infrarrojo, los procesos térmicos se dan mayoritariamente, debido a que la mayoría de los materiales, sobre todo los metales, presentan alta reflectividad de la radiación infrarroja, lo que implica poca absorción de radiación y por ende de la energía. Al ser poca la energía que se absorbe, el proceso de vaporización y fusión predominan debido al aumento de la temperatura que se genera en la superficie de la muestra, favoreciendo la formación del plasma, el cual contribuye aún más con el proceso térmico debido a las altas temperaturas que se generan.

#### **2.2.7.4. Perfil espacial de energía del haz**

El perfil espacial de energía del haz posee grandes influencias en la cantidad de masa removida. Láseres de estado sólido como el ND:YAG poseen un perfil aproximadamente gaussiano, el cual puede ser fácilmente enfocado en una pequeña área de superficie de muestra.

La cintura del haz en el punto focal de la lente que se emplea para enfocararlo es una función del tamaño inicial del haz y la distancia focal de la lente. Para haces gaussianos (como el del ND:YAG), el radio a la distancia  $\delta$  desde la cintura del punto focal puede ser expresado como:



$$\omega(\delta) = \omega_0 \sqrt{1 + \left[\delta/Z_R\right]^2} \quad \text{Ec. (2)}$$

$$Z_R = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad \text{Ec. (3)}$$

$$\omega_0 = \frac{\lambda f}{\pi \omega_1} \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde:

$\omega_1$  = radio del haz de la lente ,

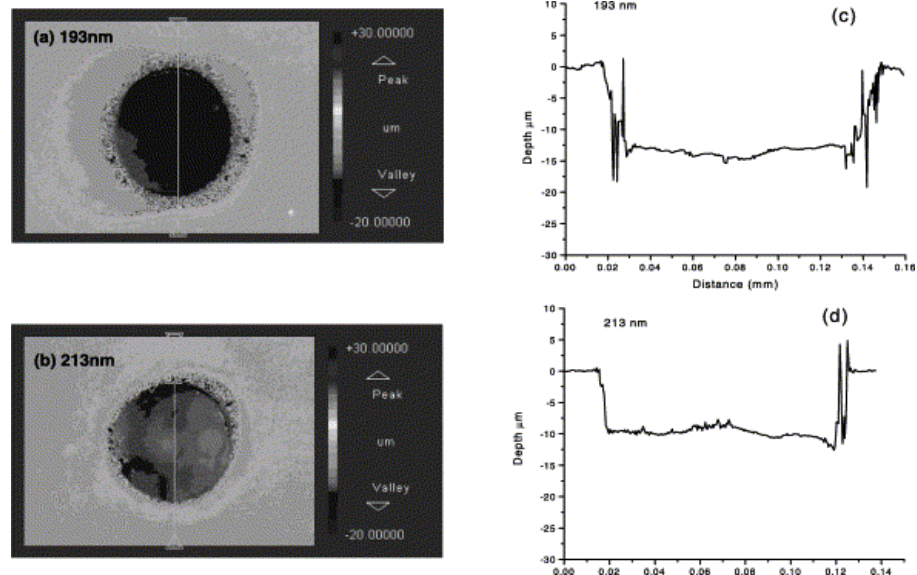
$\lambda$  = longitud de onda del láser,

$f$  = distancia focal de la lente ,

$\omega_0$  = radio del haz láser con intensidad 1/e de su máximo

$Z_R$  representa la longitud de Rayleigh la cual es definida como la distancia a la cual el diámetro del haz del láser incrementa un factor de raíz de 2 desde la cintura.

Usando haces con perfiles de energía gaussiana, la forma de cráter producto de la ablación después de cientos de pulsos es de tipo cónico. Por otra parte, haces con perfiles planos son capaces de producir cráteres con paredes rectas en un amplio rango de materiales [8][9]. Con la óptica apropiada los láseres ND:YAG pueden generar cráteres planos (Figura 12). La forma de las paredes de los cráteres influencia la resolución de profundidad y el fraccionamiento puede incrementar mientras el cráter se va formando con la ablación. Sin embargo el grado de fraccionamiento elemental no está estrictamente relacionado al perfil del haz; de hecho el fraccionamiento no es eliminado teniendo un perfil plano.

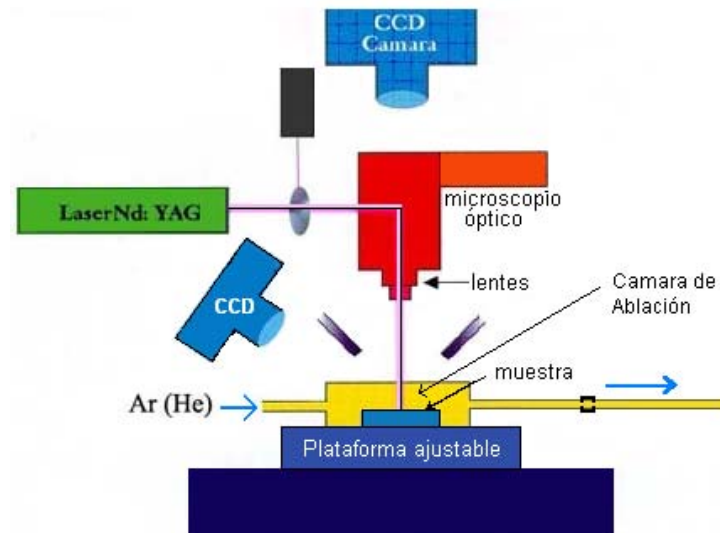


**Figura 12.** Imágenes tomadas en un microscopio electrónico de barrido de los cráteres producidos por los láseres a distintas longitudes. A la derecha se muestran los gráficos de los perfiles laterales de los cráteres [6].

### 2.2.8. Equipos de ablación láser

Hoy en día existen equipos de ablación láser listos para ser utilizados en análisis de muestras. Generalmente estos equipos constan de una plataforma de ablación formada por lentes ópticas, una cámara de ablación y una base ajustable (Figura 13). Las lentes son incorporadas dentro del microscopio óptico tal que el foco óptico y visual coincidan. La superficie de la muestra puede ser vista desde otro punto por una cámara CCD. La base ajustable es controlada por una computadora, pudiendo enfocar el punto justo donde se quiere realizar la ablación, pudiendo desplazarse en las direcciones X, Y, Z. La muestra se coloca dentro de la cámara de ablación para su posterior análisis. Debido a una serie de dispositivos mecano-eléctricos, se pueden realizar desplazamientos sobre la muestra de unos pocos micrómetros. Dependiendo de la velocidad de pulso utilizada (más específicamente del tiempo entre pulsos) y el

movimiento de la base se pueden realizar diferentes estudios de muestra como de profundidad, perfiles espaciales, análisis de superficies y de bulto.

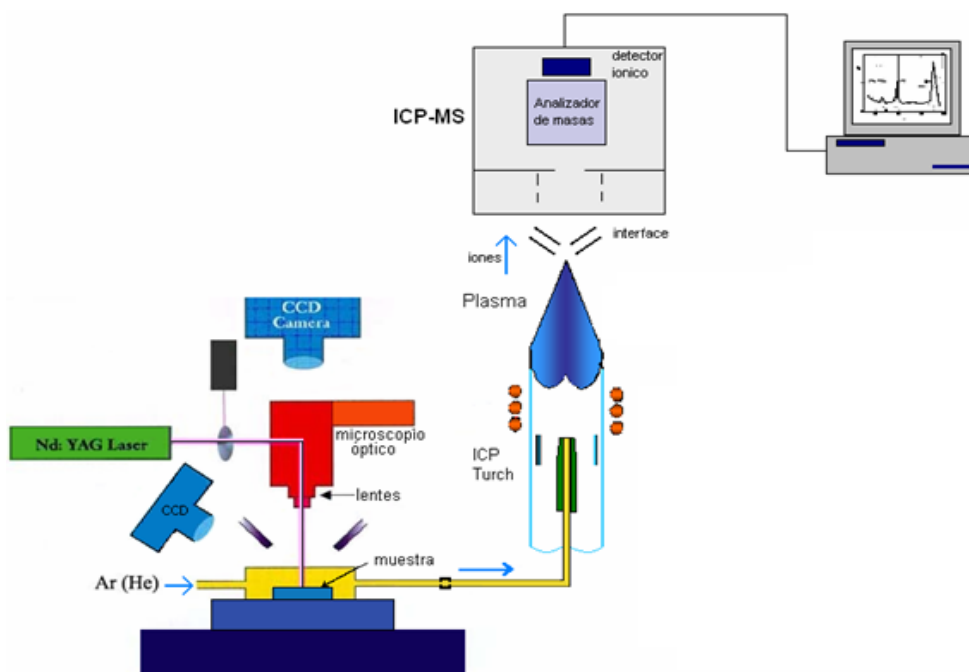


**Figura 13.** Plataforma de un equipo de ablación láser.

Para la generación del láser pulsado se han utilizado distintos dispositivos. Para análisis químicos, los láseres de Rubí fueron los más utilizados siendo aplicados en materiales sólidos. Actualmente, la gran mayoría de trabajos con ablación en análisis químico se realizan con láseres Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) el cual consiste en un dopaje con neodimio de cristales de óxido de itrio, aluminio ( $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) y una variedad de granate (mineral formado mayoritariamente por silicatos), para la amplificación de su radiación de longitud de onda característica de 1064 nanómetros, en el infrarrojo. Las frecuencias ópticas duplicadas, triplicadas, cuádruplicadas y quintuplicadas ( $\lambda = 532, 355, 266$  y  $213$ ) son las que se utilizan para el proceso de ablación. Los láseres de Nd:YAG han sido ampliamente utilizados debido a su relativo bajos costo, poco mantenimiento requerido y además, son fácilmente incorporados en pequeños sistemas comerciales.

### 2.2.9. Equipo de ablación láser acoplado a sistemas ICP (sistema de detección)

La mayor parte del desarrollo que se lleva a cabo en analítica con ablación láser está dirigida al análisis elemental, acoplando LA con ICP, utilizando sistemas de detección tipo *OES* (espectrometría de emisión óptica) o *MS* (espectrometría de masas). Como se muestra en la Figura 14, una corriente de Argón o Helio es empleada para arrastrar al analito desde la cámara de ablación hasta el sistema de excitación del ICP. Utilizando Helio como gas de arrastre se han generado mejores eficiencias de transporte; esto asociado a su menor número atómico y alto potencial de ionización [10][11]. Existen factores que influyen directamente con el proceso de transporte, como por ejemplo el tamaño de la cámara, el radio del tubo de transferencia (por donde pasa la muestra) y la corriente de gas utilizada. En general, los diseños de cámaras necesitan ser optimizados consiguiendo las mejores condiciones para alcanzar mejoras del análisis, y así obtener resultados más exactos.



**Figura 14.** Sistema de ablación láser utilizando ICP MS

### **2.2.10. Factores que afectan la eficiencia del proceso de transporte de muestra al sistema ICP.**

Básicamente, los factores que afectan directamente la eficiencia del transporte de muestra de la cámara de ablación al sistema ICP son el tamaño de partícula y el fraccionamiento que puede ocurrir en el proceso de transporte el cual envuelve la condensación selectiva del vapor en las paredes de la tubería o nucleación selectiva de especies de diferentes tamaños. La distribución del tamaño de las partículas que son transportadas al sistema ICP ha sido calculada en un rango entre 2 y 5 $\mu\text{m}$  de diámetro [12]. Las partículas menores a los 2  $\mu\text{m}$  así como el vapor pueden difundirse en las paredes de la cámara de ablación y en el tubo de transferencia. Partículas mayores a los 5 $\mu\text{m}$  son desechadas por efecto de la gravedad [13].

El tamaño de partícula es un factor directamente dependiente de la potencia del láser. Se han realizado estudios en donde la eficiencia disminuye cuando se utiliza una mayor densidad de potencia [14]. Esto puede ser debido a que a mayor densidad de potencia se genera un número excesivo de partículas mayores a los 10 $\mu\text{m}$  como producto de la explosión interna durante el proceso de ablación.

Otros estudios [15] encontraron un aumento de la eficiencia de transporte de silicio a altas densidades. Esto fue explicado diciendo que a mayor densidad de potencia mayor es la energía absorbida, generando la formación del plasma el cual puede alcanzar los 10.000K, lo que hace que las partículas grandes interaccionen con el plasma caliente, dividiéndose en partículas mas pequeñas las cuales pueden ser transportadas mas eficientemente.

### 2.2.11. Tipos de análisis en LA-ICP

Una de las mayores ventajas que posee la ablación láser es el poder realizar análisis de casi cualquier tipo de muestra con un tratamiento mínimo o analizándola de manera directa. Dependiendo del tipo de medida que se quiera realizar, la ablación láser proporciona dos tipos de análisis:

- Análisis de Micro áreas.
- Análisis de bulto.

En el análisis de micro áreas, debido a la facilidad que proporciona el láser de poder enfocarse en un área tan pequeña (unos pocos  $\mu\text{m}^2$ ), se pueden realizar análisis de perfiles de profundidad, de áreas laterales y de superficies, en donde no se requiere ningún tipo de preparación de muestra.

Los análisis de bulto, son aquellos en donde se quiere obtener el valor total de un analito en una muestra. Para ello se debe garantizar en todo momento la homogeneidad de la muestra. Si la muestra es heterogénea, existen métodos que se pueden utilizar para homogeneizarla, como por ejemplo:

- Obtención de pastillas de vidrio mediante la fusión de la muestra previamente pulverizada, utilizando algún fundente como meta borato de litio.
- Creación de pastillas mediante la mezcla de la muestra pulverizada y un aglomerante como celulosa o ácido bórico.

Como la superficie ableadada es muy pequeña, es importante realizar un barrido en distintos puntos para tomar un valor que sea representativo de toda la muestra.

### **2.2.12. Ventajas y desventajas de la ablación láser con respecto a otras técnicas analíticas**

La Tabla número 2 muestra las ventajas y desventajas que posee LA-ICP con respecto a otras técnicas analíticas como por ejemplo ICP.

**Tabla 2.** Ventajas y desventajas de LA-ICP

<b>Ventajas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Análisis directo de distintos tipos de sólidos.</li> <li>- No requiere un procedimiento de disolución de muestras que introduzca contaminación y/o pérdida de muestra.</li> <li>- Requiere de pequeñas porciones de muestra.</li> <li>- Se pueden realizar análisis de pequeñas secciones de la muestra que no pueden ser separadas.</li> <li>- Permite determinar la distribución espacial de los elementos.</li> <li>- Es una técnica de análisis no destructiva.</li> <li>- Se encuentra como una alternativa mucho más económica que otras técnicas que requieren de grandes cantidades de reactivos.</li> </ul>
<b>Desventajas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Los métodos de calibración requieren de patrones que simulen la matriz de la muestra.</li> <li>- El proceso de fraccionamiento limita la exactitud del método debido a que la cantidad de la masa removida no posee exactamente la misma composición elemental que la muestra.</li> </ul>

### **2.2.13. Tipos de calibración para el análisis de muestras sólidas por LA-ICP**

Varias técnicas de calibración para sistemas de ablación láser acoplado a ICP han sido objeto de estudio, ya que son un gran desafío para el análisis de un gran número de muestras [3][4][16]. Hasta ahora no existe ningún procedimiento o técnica universal para todos los tipos de muestras sólidas.

Para muestras sólidas se han aplicado dos metodologías distintas para la calibración en sistemas de ablación láser [6]; como lo son la ablación directa de matrices similares y la introducción dual (muestra-estándar).

#### **2.4.13.1. La ablación directa de matrices similares**

Es el método más utilizado para la calibración en sistemas de ablación láser acoplados a ICP. Los patrones utilizados simulan la matriz de la muestra a analizar, siendo una condición de gran importancia, ya que la velocidad de remoción de muestra depende directamente de los componentes de la matriz. El paso de conseguir los patrones adecuados se convierte en la gran limitante de esta técnica, ya que a pesar de que existen ciertos patrones de referencia certificados que simulan ciertas matrices, estos materiales no abarcan todos los tipos de muestra que se desean estudiar. Es muy común que se preparen en el laboratorio los patrones a utilizar mezclando los analitos a analizar con la matriz apropiada.

Existen varias técnicas utilizadas para la preparación de patrones que simulen la matriz:

- Adición de componentes a una matriz pulverizada, mezcla y prensado con o sin medio homogeneizante. [17][18]



- Adición de una solución estándar a una matriz pulverizada con precipitación de los elementos en una matriz con soluciones las cuales contienen un solo elemento. [19]
- Formación de vidrios y la producción de materiales compactos sintéticos (técnicas de coprecipitación de gel). [4]

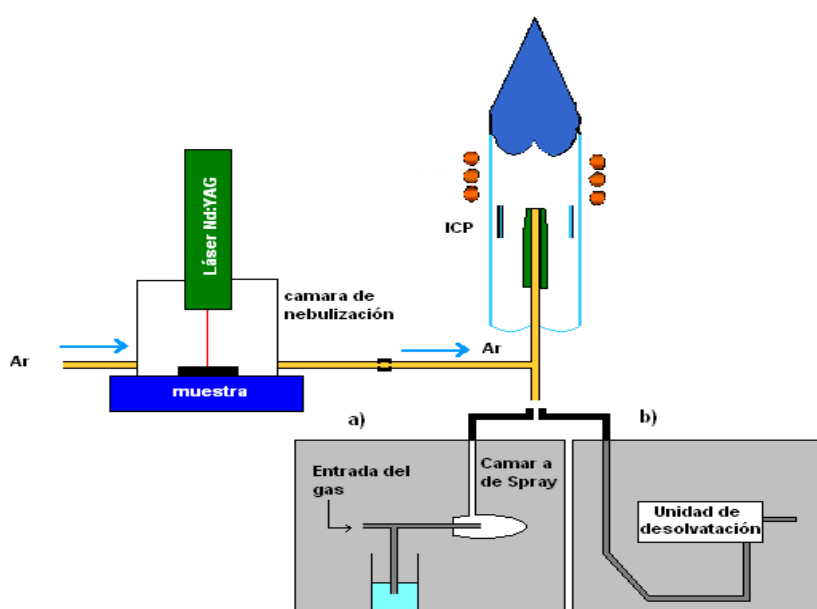
La calibración con estándares externos se ve limitada por la necesidad de encontrar patrones que simulen en gran proporción los componentes de la matriz, y para la utilización de estándares internos se requiere que el elemento a ser seleccionado como estándar cumpla ciertas características, como por ejemplo que se conozca exactamente su concentración, que se comporte de igual manera que la mayoría de los otros analitos y que se encuentra uniformemente distribuido en toda la muestra. Es por esto que ambas técnicas de la calibración siguen generando desafíos para el análisis por LA-ICP.

#### **2.4.13.2. Introducción dual muestra-estándar**

Consiste en la utilización de dos canales de introducción de muestra; uno por donde pasa la muestra removida por el láser y otro por donde pasa una solución acuosa estándar nebulizada. Se han realizado estudios en donde se ha utilizado esta técnica en muestras geológicas [16], mejorándose la sensibilidad y la precisión de los resultados obtenidos por otras vías de calibración (ablación de matrices similares).

Para muchos el uso de soluciones estándares nebulizadas surge como una estrategia más atractiva como proceso de calibración que encontrar estándares de matrices similares. Sin embargo, las condiciones producidas en el plasma de ICP por la muestra introducida por ablación láser difieren de las conseguidas cuando se introduce una muestra líquida, generando que las respuestas del analito por los dos medios de

introducción de muestra sean diferentes. Al introducir la muestra seca al ICP se reducen considerablemente las interferencias por formación de óxidos, lo que se perderá si se introduce la muestra húmeda. Si se logra desolvatar la muestra antes de entrar al plasma, la respuesta del analito sería más similar a la que se obtendría en el proceso de introducción seca. Tanto el proceso de introducción húmeda como el del proceso de desolvatación se muestran en la Figura 15.



**Figura 15.** Sistema para la introducción dual de muestras (a) utilizando un nebulizador y una cámara de spray para la introducción de líquido (b) utilizando una unidad de desolvatación.

### 2.3. Análisis de muestras geológicas por LA-ICP

En los últimos años son muchas las investigaciones que se han realizado utilizando la ablación láser en distintos tipos de muestra. Para muestras geológicas, la gran mayoría de los estudios se han realizado con equipos ICP con detectores de masas debido a los mejores límites de detección alcanzados. A pesar de esto, es

posible encontrar algunas investigaciones donde se utilicen equipos ICP con detección óptica para el estudio de muestras geológicas. A continuación se muestran algunos trabajos enfocados al análisis de este tipo de muestras utilizando la ablación láser acoplada a equipos de ICP tanto ópticos como de masas.

**N. Pearce y colaboradores (1992)** [20], desarrollaron una metodología para la determinación cuantitativa y semicuantitativa de elementos trazas en rocas carbonáticas por LA-ICP-MS. Para el proceso cuantitativo se prepararon patrones de baja concentración (alrededor de los  $10 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) agregando estándares de los analitos a analizar a una base de carbonato en polvo. El proceso semicuantitativo se desarrollo aplicando la técnica de estándar interno utilizando un estándar multi-elemental. Los resultados obtenidos por estas técnicas generaron errores relativos por debajo de 10% realizando comparaciones con materiales de referencia en matrices carbonáticas. Concluyen que el proceso semicuantitativo posee la ventaja de requerir menos tiempo para la puesta a punto de los instrumentos y menos procesamiento de datos.

**K. Jarvis y J. Williams (1993)** [21], utilizando un láser Nd:YAG estudiaron la técnica de ablación láser acoplada a ICP-MS para la determinación cuantitativa de elementos mayoritarios, trazas y tierras raras en muestras geológicas. Utilizaron patrones de referencia de rocas silicatadas para la calibración obteniendo límites de detección en un rango de 0,05 a  $13 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Utilizando una gama limitada de tierras raras lograron límites de detección entre 11 y  $84 \text{ } \mu\text{g Kg}^{-1}$ . Demostraron que la naturaleza química y mineralógica de las muestras intervienen directamente en el proceso de ablación, consiguiendo resultados bastante similares para aquellas muestras que poseen características análogas. Para elementos mayoritarios se obtuvo una exactitud en la mayoría de los casos de  $\pm 5\%$ , con una desviación estándar relativa del 10%. La presencia de tierras raras en la determinación de elementos de transición que pertenecen a la primera fila de la tabla periódica, generan alteraciones en la exactitud, alcanzándose valores de desviación relativa mayores al 10%.

**M. Motelica-Heino, M. Mermet y colaboradores (1999)** [22], estudiaron como intervenían el efecto matriz, las propiedades químicas de las muestras y la longitud de onda en el proceso de ablación láser para muestras geológicas por ICP OES. Se estudiaron distintas matrices, principalmente rocas silicatadas y carbonáticas. Se prepararon patrones sintéticos de Mg, Al, Fe, SiO<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub>. Se utilizaron longitudes de onda de 1064 y 266 nm con un láser Nd:YAG. Demuestran que el proceso de ablación es fuertemente dependiente de la forma química del elemento, de la matriz y de la longitud de onda del láser. Consiguen minimizar las interferencias por fraccionamiento utilizando radiación ultra violeta. Llegan a la conclusión de que se cometen muchos errores sistemáticos cuando se emplean patrones de calibración en matrices y/o formas químicas diferentes a las muestras analizadas.

**J. Becker y colaboradores (1999)** [1], realizaron estudios para la determinación de elementos trazas y ultra-trazas en muestras geológicas por ablación láser acoplado a un ICP-MS. Para garantizar la homogeneidad de la muestra, las mismas fueron fundidas en muflas a 1050°C utilizando como fundentes una mezcla de boratos de litio (90% tetra-borato y 10% meta-borato). Determinaron que los coeficientes de sensibilidad relativa para el material de referencia variaban de 0,2 a 3 para la mayoría de los elementos, mientras que la desviación estándar relativa (tomando 3 réplicas) por muestra se encontró entre 5-20%.

**C. Pickhardt, J. Becker y colaboradores (2000)** [16], estudiaron nuevas estrategias de calibración para el análisis multi-elemental de trazas por LA-ICP-MS. Con el fin de simular la matriz, soluciones estándares fueron nebulizadas conjuntamente con un blanco (boratos de litio) con un equipo de nebulización ultrasónico acoplado al LA-ICP-MS al mismo tiempo que se impactaba la muestra con el haz del láser. Las muestras homogéneas fueron tratadas por la misma vía (nebulizadas por USN) con ácido nítrico al 2%. Para homogenizar las muestras estas fueron fundidas a 1050°C con una mezcla de boratos de litio. Realizaron curvas de calibración con soluciones estándares

obteniendo valores de desviación estándar relativos comprendidos entre 2 y 10% utilizando 6 réplicas por muestra.

**D. Günther y colaboradores (2001)** [2], utilizaron la técnica de LA-ICP-MS en complemento con la técnica de XRF para la determinación de trazas en muestras geológicas utilizando  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  como fundente. Para la calibración tomaron patrones certificados que no simulaban la matriz de las muestras. Utilizaron estándares internos como Ca, Si y el mismo Li que se encontraba en el fundente (sólo para la técnica de LA-ICP-MS). Utilizaron láseres con un perfil de 80 $\mu\text{m}$  de diámetro y realizaron de 3 a 5 réplicas por muestra, obteniéndose reproducibilidades mejores al 10% para muestras con concentraciones por encima de 1 mg  $\text{Kg}^{-1}$  y mejores al 15% para concentraciones mas bajas. El uso de Li como estándar interno les ofreció la posibilidad de realizar determinaciones multielementales cuando la muestra poseía composiciones desconocidas. Sin embargo, utilizando el cálculo estequiométrico de la composición del tetraborato de litio para calcular el Li en la muestra se obtuvieron valores de desviación elevados. Por lo tanto fue necesario determinar la concentración de Li en cada muestra usando la menor cantidad de tetraborato de litio como fundente.

Debido a la complejidad que poseen las matrices de muestras geológicas es sumamente importante conseguir algún método de calibración que pueda simular de manera efectiva la matriz en los patrones medidos para la calibración. Además, la optimización de los parámetros analíticos que intervienen en la medición es un paso primordial a la hora de generar una metodología que cumpla con todos los requisitos de confiabilidad.

### **3. OBJETIVOS**

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo General**

Desarrollar una metodología para la determinación de elementos minoritarios en muestras geológicas por espectrometría masas con plasma inductivamente acoplado utilizando ablación láser como sistema de introducción de muestra.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- 3.2.1 Optimizar la relación fundente-muestra a utilizar en el tratamiento de fusión de los materiales de referencia de rocas silicatadas a analizar.
- 3.2.2 Optimizar la energía suministrada por el láser, con el fin de obtener un menor efecto de fraccionamiento y una mayor sensibilidad.
- 3.2.3 Encontrar el diámetro de cráter óptimo para la obtención de señales más intensas.
- 3.2.4 Optimizar el flujo del gas que arrastra la muestra desde la cámara de ablación al ICP y evaluar como afecta el cambio de flujo a la sensibilidad.
- 3.2.5 Realizar la validación de la metodología evaluando figuras de mérito como: límite de detección, límite de cuantificación, rango lineal, estabilidad y veracidad para cada analito a estudiar.

## ***4. PARTE EXPERIMENTAL***



## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Instrumentación

#### 4.1.1. Equipos

Las señales de los analitos en las muestras geológicas se obtuvieron con un espectrómetro de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) marca Agilent modelo 7500 (Figura 16).



**Figura 16.** ICP-MS Agilent 7500.

**Tabla 3.** Características Principales del equipo ICP MS

---

---

Frecuencia 27 MHz.

Cono muestreador y selector de iones de Ni.

Sistema de lentes iónicas Omega.

Analizador de masas: Cuadrupolo.

Detector: Multiplicador de electrones.

---

---

Para la remoción del material a analizar y el transporte del mismo al plasma se utilizó un equipo de ablación láser Nd:YAG pulsado marca New Wave Research modelo UP-266 (Figura 17).



**Figura 17.** Láser Nd:YAG marca New Wave Research, modelo UP-266

**Tabla 4.** Características principales del equipo de LA

Láser de Nd:YAG de longitud de onda de 266 nm
Plataforma de ablación universal
Tiempo de pulso en nanosegundos (6 ns)
Energías de 0,1 a 2,7 mJ
Diversidad de diámetros de cráteres (5um – 400 um)

Para la preparación de los vidrios se requiere alcanzar temperaturas alrededor de los 1000 °C. Para ello, se utilizó una fundidora automática marca Katanax K2 capaz de alcanzar 1200 °C fundiendo cinco réplicas de manera simultánea colocadas en crisoles de platino-oro capaces de resistir las temperaturas de fusión. (Figura 18).



**Figura 18.** Fundidora Katanax K2 y crisoles de Pt-Au.

## 4.2. Reactivos y Estándares Utilizados

### 4.2.1. Reactivos

Para la obtención de los vidrios se utilizaron varios tipos y mezclas de fundentes, todos boratos de litio. En la Tabla 5 se especifican las características de los fundentes y del antiadherente usado.

**Tabla 5.** Características de los fundentes utilizados y el antiadherente.

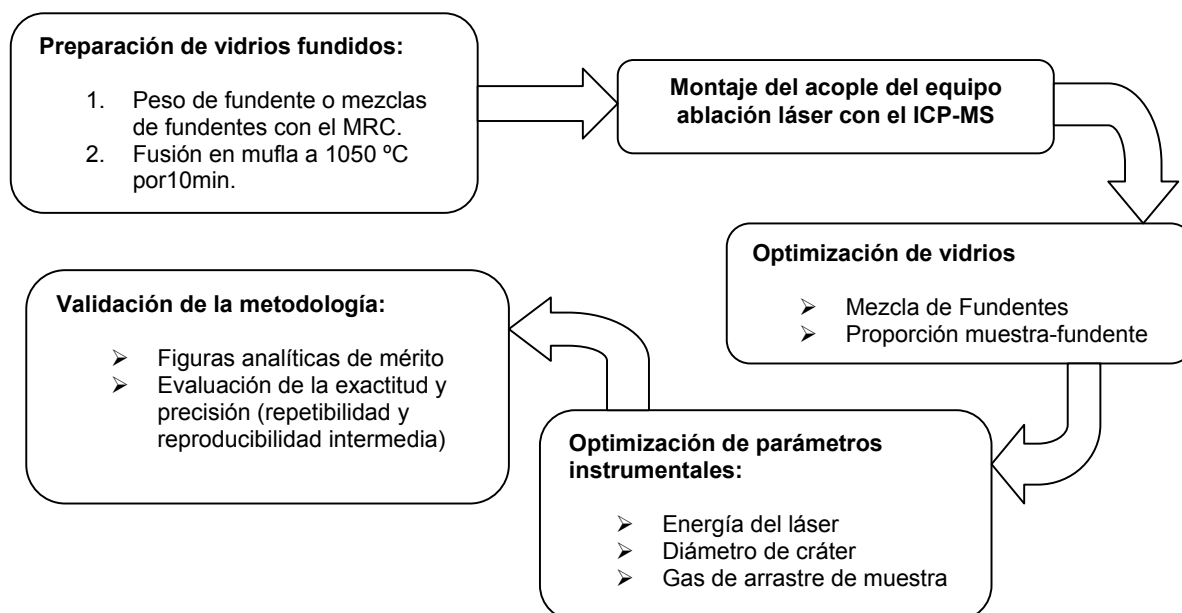
- 
- Mezcla metaborato y tetraborato de litio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ ) 50%-50%, de la casa SCP SCIENCE AccuSPEC
  - Tetraborato de litio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) 99.9% pureza, de la casa SIGMA-ALDRICH.
  - Metaborato de litio ( $\text{LiBO}_2$ ) 99.9% pureza, de la casa SIGMA-ALDRICH.
  - Ioduro de Amonio (antiadherente) de la casa ALDRICH CHEMICAL COMPANY
-

#### 4.2.2. Estándares

Para realizar la calibración y la validación de los resultados se utilizaron materiales de referencias geológicas certificados (MRC) de rocas con matrices silicatadas (alto contenido de  $\text{SiO}_2$ ); NIST (National Institute of Standards and Technology), CCRM (Canadian Certified Reference Materials), USGS (U.S. Geological Survey) y NCS (material certificado de rocas provenientes de China), todos con concentraciones certificadas de los elementos minoritarios comúnmente utilizados para los estudios quimioestratigráficos como por ejemplo: Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr, Rb y La (Ver Tabla 22, Apéndice A).

#### 4.3. Procedimiento Experimental

La Figura 19 muestra el esquema donde se resumen los pasos que se llevaron a cabo en el procedimiento experimental. Cada paso es explicado en detalle a continuación.



**Figura 19.** Esquema del procedimiento experimental

#### 4.3.1. Preparación de los Vidrios Fundidos.

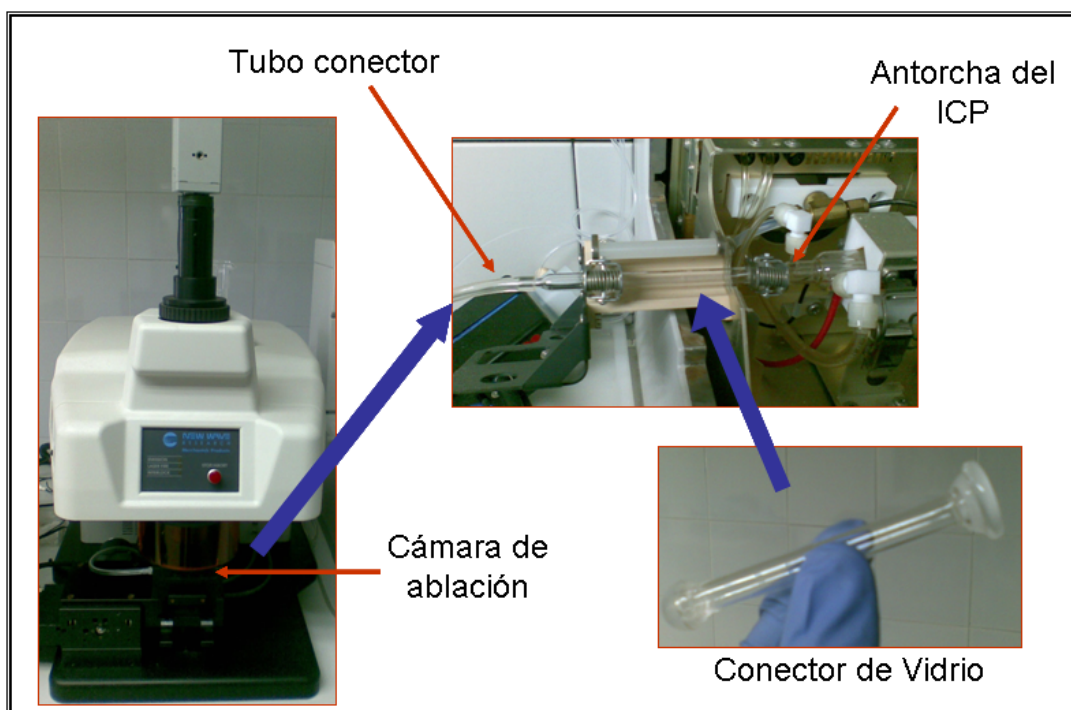
Se pesaron cuantitativamente en una balanza analítica de apreciación 0,0001g, el fundente o mezcla de fundentes a utilizar conjuntamente con el MRC en un crisol de platino-oro (95% Pt – 5% Au). Se les agregó aproximadamente 0,05 g de Yoduro de amonio para evitar que el vidrio, una vez frío, se adhiriera al molde. Luego se lleva la mezcla a la fundidora a una temperatura de 1050 °C por 10 min, para posteriormente ser vertida en un molde platino-oro donde se forma el vidrio. Las muestras fundidas son bastantes estables y pueden ser medidas posteriormente si se mantienen protegidas de contaminantes.

#### 4.3.2. Montaje del acople LA ICP-MS

Para la realización del acople del equipo de ablación láser con el ICP-MS se utilizó un tubo de 8 mm de diámetro ubicado desde la salida de la cámara de ablación del LA hasta la entrada a la antorcha del ICP. El largo del tubo fue ajustado para que fuese lo mas corto posible disminuyendo el recorrido que efectúan las partículas abledas. La Figura 20 muestra el montaje.

#### 4.3.3. Optimización del Método.

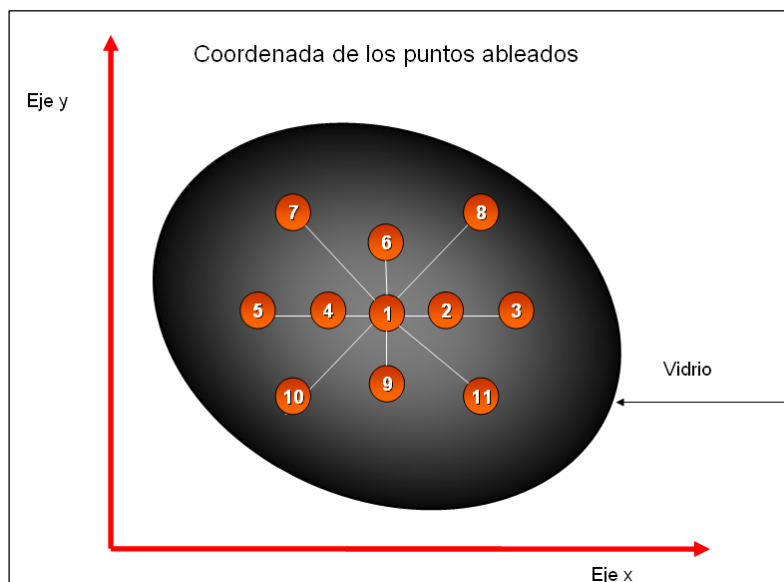
Para la optimización del método se evaluaron la proporción muestra-fundente, la homogeneidad o distribución de los elementos en el vidrio para las distintas mezclas de fundentes y se optimizaron los parámetros instrumentales del láser tales como: energía, tamaño de cráter y flujo de gas de arrastre de muestra. Para realizar esta evaluación se tomaron 4 elementos minoritarios: (Cu), zinc (Zn), itrio (Y) y zirconio (Zr).



**Figura 20.** Acople del LA al sistema ICP-MS

#### 4.3.3.1. Optimización de los vidrios

Para la optimización de los vidrios, se prepararon muestras con tres mezclas de fundentes distintas (Tabla 6), determinando así cual de estas es la que proporciona el vidrio más homogéneo. Para ello se hizo incidir el haz del láser en 11 puntos diferentes sobre la superficie del vidrio obteniendo valores de intensidad de señal para  $\text{Cu}^{63}$ ,  $\text{Zn}^{66}$ ,  $\text{Y}^{89}$  y  $\text{Zr}^{90}$ . En este caso, el criterio tomado para evaluar la homogeneidad del vidrio es la similitud de las señales generadas en los distintos puntos abledados. La Figura 21 muestra las zonas de análisis del vidrio. Posterior a esto, se estudió cual es la mínima dilución de muestra que permite obtener vidrios homogéneos.



**Figura 21.** Posición de los puntos abaleados en el vidrio.

**Tabla 6.** Distintas mezclas de fundentes utilizadas para la optimización del vidrio.

Nombre	Mezclas de fundentes
Mezcla A	99.99% Metaborato de litio
Mezcla B	50% Metaborato de litio – 50% Tetraborato de litio
Mezcla C	10% Metaborato de litio – 90% Tetraborato de litio

Para este estudio se utilizaron condiciones estándares de análisis para el sistema LA-ICP-MS Agilent 7500. (Energía del láser de 1.7mJ (70%), cráter de 400um, potencia del plasma de 1400W y gas de arrastre de muestra 1,0 L min<sup>-1</sup>)

#### **4.3.3.2. Optimización de la energía del láser, diámetro de cráter y el flujo del gas de arrastre de muestra.**

Para la optimización de la energía de láser se evaluaron las señales generadas por el  $Zn^{66}$  utilizando un rango de energía de 0,1 a 2,7mJ a distintos diámetros de cráter (100, 200, 300 y 400  $\mu m$ )\*, determinando la densidad de potencia óptima para la obtención de señales mas intensas. Además, se evaluó la variación de las señales del  $Cu^{63}$  y  $Zn^{66}$  a cambios de densidades de potencia determinando el rango donde el fraccionamiento es mínimo.

Para la optimización del flujo del gas de arrastre de muestra de la cámara de ablación al ICP se evaluó la señal generada por el  $Zn^{66}$  en un rango de flujos que iban de 0,6 a 1,4  $L\ min^{-1}$  con una potencia de plasma constante de 1400W.

#### **4.3.4. Validación de la metodología desarrollada.**

Para la validación de la metodología se evaluaron las figuras analíticas de mérito: rango lineal, límites de detección y cuantificación. Se realizaron estudios de repetibilidad y reproducibilidad intermedia, y se evaluó la veracidad empleando materiales de referencia certificados de muestras geológicas.

---

\* Los diámetros de cráter son proporcionados por el software del equipo LA UP-266. Debido a la ausencia de un dispositivo de video en la computadora del equipo, no se pudieron tomar imágenes de los cráteres producidos en la ablación.



## ***5. RESULTADOS Y DISCUSIONES***

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIONES**

### **5.1. OPTIMIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA.**

#### **5.1.1. Optimización de vidrios fundidos.**

Cuando se requiere realizar un análisis total utilizando la ablación láser como sistema de introducción de muestra, uno de los factores más importantes a tomar en cuenta es la homogeneidad de la misma. Debido a que el área removida por el láser se encuentra a niveles de micrómetros ( $\mu\text{m}$ ), una distribución no homogénea del analito en la muestra genera desviaciones considerables en los resultados obtenidos.

Por esto, el estudio de la homogeneidad de los vidrios para buscar la mezcla de fundentes y dilución mas apropiada es un factor vital para la optimización de la metodología a desarrollar. A continuación se muestran los resultados obtenidos para dichos estudios.

##### **5.1.1.1. Mezclas de fundentes.**

Debido al desconocimiento de las condiciones ideales para el análisis de vidrios por LA-ICP-MS, para este estudio se utilizaron condiciones estándares propuestas por el sistema ICP-MS Agilent 7500 para el análisis de muestras sólidas utilizando ablación láser como sistema de introducción de muestra. La Tabla 7 muestra estas condiciones.

Para este análisis se utilizó un material de referencia certificado (Roca canadiense: CCRM Till-1) como muestra a fundir (Ver Apéndice A).

**Tabla 7.** Condiciones utilizadas para el análisis de vidrios.

<b>Condiciones LA</b>	<b>Condiciones ICP-MS</b>	
Energía del láser: 70% (= 1,9 mJ)	Potencia del Plasma: 1400 W	Lentes de Extracción:
Frecuencia de repetición: 20 Hz	Gas del Plasma: 15 L/min.	Extracción 1: 5 V
Diámetros de cráter: 400 µm	Gas de Arrastre (Ar): 1,1 L/min	Extracción 2: -100 V
Tiempo de Ablación 15 seg. (300 pulsos)	Tiempo de integración: 0,3 seg.	Lentes iónicas: Auto Lens
	Tiempo de muestreo: 0,3 seg.	

La Tabla 8 muestra las señales generadas por el Cu, Zn, Y y Zr cuando se remueve material de 11 puntos distintos de un vidrio formado con metaborato de litio al 99,99% (mezcla A) utilizando una dilución de 10 veces (1 g de muestra y 9 de fundente). En la tabla se muestra las medias generadas, las desviaciones estándares (DE) y las desviaciones estándares relativas (DER).

**Tabla 8.** Señales de los distintos puntos ableados para cada analito (Mezcla A)

Punto	Señal (cps)			
	Cu	Zn	Y	Zr 10 <sup>1</sup>
1	27440,7	51192,1	118845,3	138400,9
2	23135,3	41472,3	14730,0	110400,5
3	8365,4	11340,6	28845,4	34485,6
4	22275,6	42444,8	87945,2	94743,9
5	4915,5	12936,4	36675,1	51744,0
6	22835,7	50820,6	91410,6	61446,6
7	16725,9	14184,9	69510,7	51183,7
8	5490,3	14904,1	41835,8	31548,6
9	33390,3	64452,3	89790,0	92400,1
10	4430,5	19416,0	35010,3	26829,4
11	4930,6	6792,2	22830,8	31548,3
Promedio	15811,8	29995,6	57947,7	65884,2
DE (ppm)	10575,7	20307,7	34730,3	37524,7
DER (%)	66,9	67,7	59,9	57,0

La Tabla 8 refleja que las señales generadas cuando se ablean los 11 puntos difieren considerablemente unas de otras, generando desviaciones estándares relativas muy elevadas para cada elemento (alrededor de un 60%). Esto indica que la distribución de la muestra en el vidrio no es homogénea, por lo que se rechaza la idea de utilizar metaborato como fundente para la obtención de los vidrios. Además el vidrio obtenido con este fundente es muy frágil, lo que es una limitante a la hora de querer realizar varias medidas.

Continuando con la búsqueda de la mezcla de fundentes óptima para la generación del vidrio más homogéneo, se prepararon vidrios utilizando una mezcla de fundentes de mezcla 50-50 metaborato-tetraborato de litio (Mezcla B). La Tabla 9 muestra las señales obtenidas para los analitos en este vidrio utilizando una relación muestra-fundente de 1-9.

**Tabla 9.** Señales de los distintos puntos ableados para cada analito (Mezcla B)

Punto	Señal (cps)			
	Cu	Zn	Y	Zr 10 <sup>4</sup>
1	61305,6	28964,0	84831,8	63602,4
2	56847,5	25421,5	79722,4	58091,7
3	38369,1	20585,5	82605,8	56078,8
4	55989,1	27495,1	79627,2	60192,5
5	46648,4	24427,0	68083,8	51392,6
6	56016,8	25961,2	75164,6	58806,1
7	45466,9	23354,5	71995,2	48862,0
8	45734,6	23192,7	68794,5	48037,2
9	58887,4	29035,5	82807,2	61853,9
10	44377,8	24427,4	66992,0	47289,2
11	49306,6	27631,5	63949,8	51414,5
Promedio	50813,7	25499,5	74961,3	55056,0
DE (ppm)	7320,0	2638,7	7353,9	5870,1
DER (%)	14,4	10,3	9,8	10,7

A pesar de obtener resultados que generaron desviaciones estándares relativas mucho más bajas que las obtenidas con la Mezcla A, este vidrio aún genera desviaciones en las señales tomadas en cada punto, lo que refleja una poca homogeneidad del vidrio. Al añadir tetraborato de litio a la mezcla A en proporciones similares se observó un vidrio menos frágil que el logrado con solo metaborato de litio, traduciéndose esto en la obtención de un vidrio más resistente a la ablación.

Por último se probó con una mezcla con un mayor contenido de tetraborato (90-10 tetraborato-metaborato de litio). La Tabla 10 muestra las señales obtenidas utilizando esta mezcla de fundentes con una proporción 1-9 muestra-fundente.

**Tabla 10.** Señales de los distintos puntos ableados para cada analito. (Mezcla C)

Punto	Señal (cps)			
	Cu	Zn	Y	Zr 10 <sup>A1</sup>
1	34895,4	28636,2	78282,4	52444,9
2	35590,8	25393,6	75708,3	52345,9
3	34211,4	25120,2	72981,5	46752,9
4	35750,4	25549,9	77049,1	51860,8
5	34724,4	24872,7	73017,6	49059,4
6	37785,3	25432,5	75483,5	51296,6
7	34017,6	25165,7	70605,8	49079,2
8	33316,5	25712,7	71019,5	48406,1
9	35169,0	27340,5	77706,3	52583,4
10	34690,2	25400,1	71604,4	48594,1
11	32467,2	25478,3	70137,7	48495,2
Promedio	34783,4	25827,5	73962,8	50083,5
DE (ppm)	1385,7	1129,9	2992,4	2056,1
DER (%)	4,0	4,4	4,1	4,1

Los resultados obtenidos utilizando esta Mezcla C fueron mejores a los obtenidos con las mezclas de fundentes anteriores. Se encontraron desviaciones estándares

relativas menores a un 5% (valor aceptado en química analítica), lo que se traduce en la obtención de un vidrio más homogéneo.

Para conocer la mínima relación muestra-fundente que permite obtener vidrios homogéneos se realizaron vidrios con diluciones de 3 y 5 veces.

### 5.1.1.2. Proporción muestra-fundente.

Para este análisis se utilizó un material certificado (Roca canadiense: CCRM Till-1) como muestra a fundir (Ver Apéndice A). La Tabla 11 muestra los resultados obtenidos cuando se utiliza una proporción muestra-fundente 1-2 (dilución de 3 veces).

**Tabla 11.** Señales de los distintos puntos ableados para cada analito con una proporción 1-2 estándar-fundente. (Mezcla C)

Punto	Señal (cps)			
	Cu	Zn	Y	Zr 10 <sup>4</sup>
1	286440,1	159558,6	492060,5	419380,5
2	225260,5	131393,6	386559,3	335140,0
3	71260,6	66679,5	105918,0	98280,1
4	168700,3	127463,1	349168,2	268840,0
5	78120,8	57247,0	136359,1	164580,8
6	184100,9	130738,4	443827,8	269880,9
7	75740,1	49125,7	151788,6	118560,4
8	79660,0	45195,9	258957,7	100620,0
9	138180,6	100739,7	403239,4	166140,1
10	79660,7	44147,5	138722,0	103480,2
11	61180,4	37204,8	142197,5	100880,5
Promedio	131663,6	86317,1	273526,7	195070,9
DE (ppm)	75431,7	44458,7	144721,2	111419,5
DER (%)	57,3	51,5	52,9	57,1

Observando las desviaciones estándar relativas obtenidas con la dilución 1-2 se puede afirmar que dos gramos de fundente no son capaces de fundir 1 gramo de muestra en su totalidad. Se observan partículas no fundidas en el vidrio, lo que corrobora la alta dispersión de los resultados.

Utilizando una dilución mayor de la muestra con el fundente, se prepara un vidrio utilizando 4 gramos de fundente por 1 de muestra. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Señales de los distintos puntos ableados para cada analito con una proporción 1-4 estándar-fundente. (Mezcla C)

Punto	Señal (cps)			
	Cu	Zn	Y	Zr 10 <sup>^1</sup>
1	90798,1	58410,0	224440,0	139957,8
2	73704,3	51862,5	181059,8	132279,7
3	49654,9	31987,6	150554,5	73530,7
4	86802,5	60922,8	206577,6	133680,8
5	55130,4	34552,0	173752,5	106653,2
6	94498,6	61575,4	191498,9	132419,8
7	75776,4	56257,3	98707,2	121533,1
8	82436,0	55987,5	137679,7	79485,5
9	95460,1	61012,2	217248,6	139873,8
10	53058,2	39292,1	116917,5	78911,0
11	74740,3	53550,8	114597,8	105924,6
Promedio	75641,4	51400,9	164821,3	113113,7
DE (ppm)	16611,6	10920,2	43852,3	25751,8
DER (%)	21,9	21,3	26,6	22,8

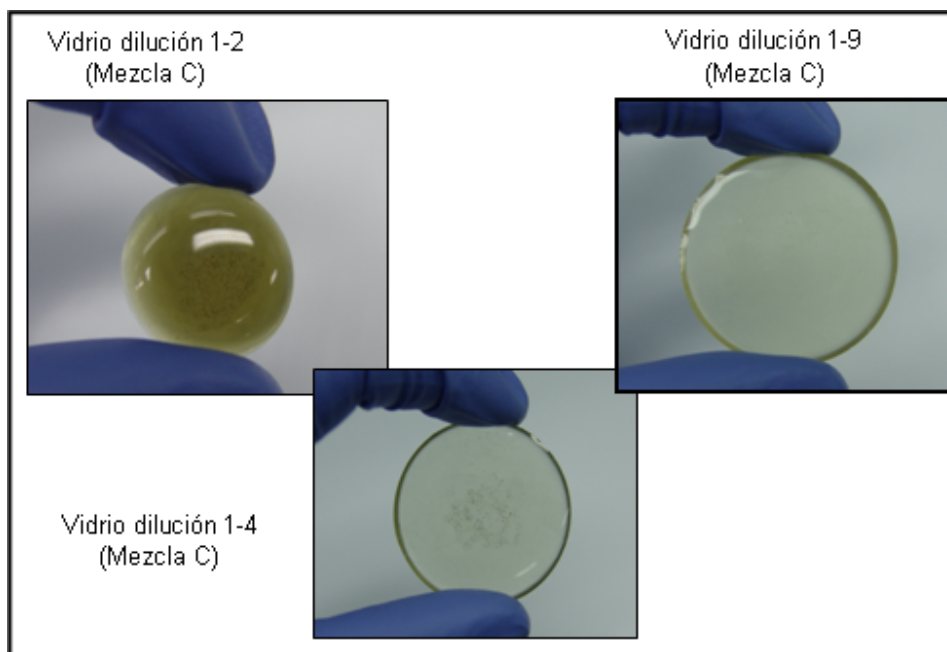
Los resultados obtenidos con la proporción 1-4 muestra fundente proporcionan desviaciones para cada analito muy elevadas, lo que muestra que cinco gramos de fundente no funden en su totalidad a 1 gramo de muestra.

Las desviaciones estándares relativas generadas por los vidrios con relación 1-2 y 1-4 muestra-fundente no mejoran el 4% de desviación que se obtiene cuando utilizamos una relación de 1-9 (Ver Tabla 10), lo que indica que la dilución adecuada para la obtención del vidrio más homogéneo con la mezcla de fundentes trabajada es de diez veces.

Con los ensayos realizados se puede afirmar que el vidrio óptimo para la metodología a desarrollar es el que se obtiene de fundir la muestra con una mezcla de fundente 90-10% tetraborato de litio – metaborato de litio, con una dilución de la muestra de diez veces (1-9) ya que genera el vidrio más homogéneo. Trabajos como el de Pickhardt y Becker han utilizado mezclas similares y han logrado obtener resultados satisfactorios [16].

Las señales obtenidas cuando se utilizan los vidrios preparados con mayor cantidad de metaborato de litio y en una menor dilución, son muy diferentes entre si, lo que indica que los analitos no se encuentran uniformemente distribuidos en el vidrio, a diferencia de las señales obtenidas con el vidrio 90-10 tetra-meta borato con una dilución de diez veces en donde las diferencias no son tan apreciables obteniéndose una desviación estándar relativa aceptable para la técnica de ablación láser. En La figura 22 se puede observar como los vidrios preparados con una dilución de 1-4 y 1-2 no poseen una coloración uniforme, además se observa partículas sólidas no fundidas ubicadas en el centro del vidrio, a diferencia del vidrio obtenido con una dilución de 1-9. Esto corrobora el resultado obtenido, ya que se puede observar claramente como la cantidad de fundente utilizado en diluciones iguales o menores a 1-4 no es la suficiente como para fundir a la muestra en su totalidad.





**Figura 22.** Vidrios obtenidos a distintas proporciones de muestra-fundente.

### **5.1.2. Optimización de parámetros instrumentales.**

Una vez optimizada la mezcla de fundentes y la dilución adecuada para obtención del vidrio más homogéneo, se procede a realizar la optimización de las condiciones instrumentales. Para ello se variaron parámetros como la energía y el diámetro de cráter generado por el láser, y el gas de arrastre que transporta la muestra de la cámara de ablación hasta la torch del ICP.

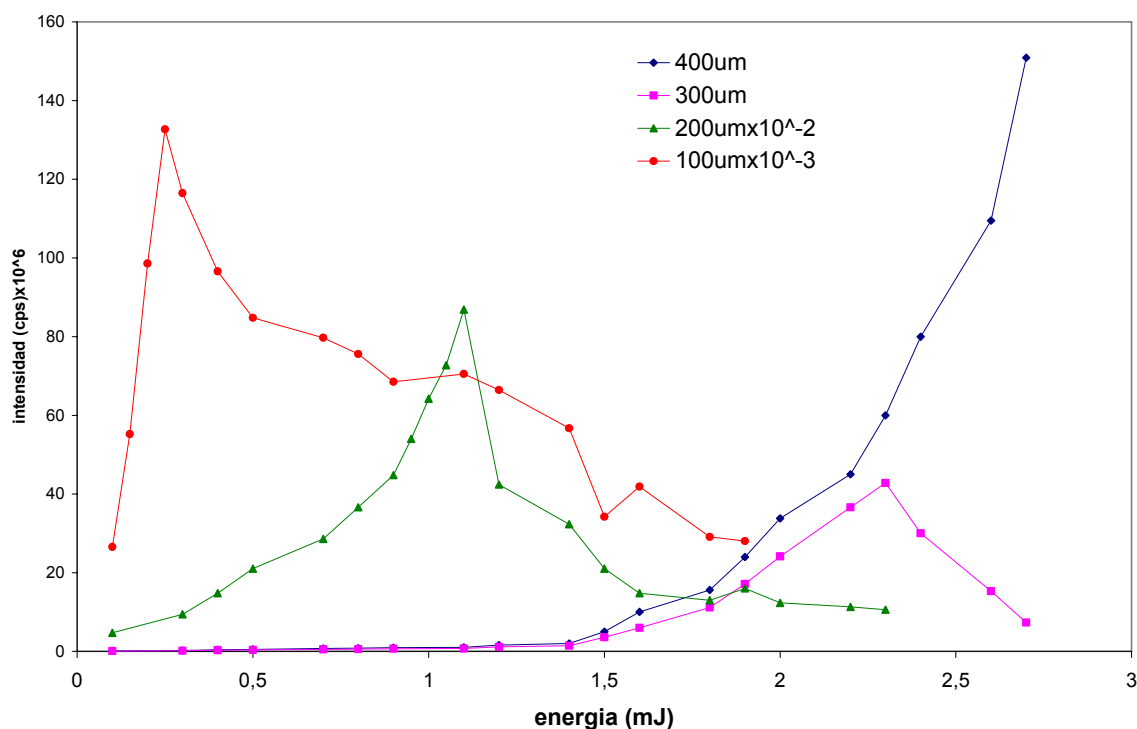
#### **5.1.2.1. Energía del láser y diámetro de cráter.**

Para este estudio se variaron las energías del láser y los diámetros de cráter utilizando las condiciones de análisis mostradas en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Condiciones de análisis para estudio de la energía y diámetro de cráter.

Condiciones LA	Condiciones ICP-MS	
Rango de energía = (0,1 - 2,7) mJ	Potencia del Plasma: 1400 W	Lentes de Extracción:
Frecuencia de repetición: 20 Hz	Gas del Plasma: 15 L/min.	Extracción 1: 5 V
Diámetros de cráter: 100, 200, 300 y 400 $\mu\text{m}$	Gas de Arrastre (Ar): 1,1 L/min	Extracción 2: -100 V
	Tiempo de integración: 0,3 s	Lentes iónicas: Auto Lens
	Tiempo de muestreo: 0,3 s	

Se obtuvieron los cambios de señales logrados por el  $\text{Zn}^{66}$  a medida que se aumentaba la energía del láser a distintos diámetros de cráter. La Gráfica 1 muestra las tendencias obtenidas.

**Gráfica 1.** Señal del  $\text{Zn}^{66}$  en función de la energía del láser a distintos diámetros de cráter.

En esta gráfica se puede observar como las señales obtenidas por el Zn<sup>66</sup>, cuando se producen cráteres de 100, 200 y 300 μm de diámetro, experimentan un crecimiento de tipo exponencial, hasta llegar a un punto máximo donde se observa un decaimiento abrupto. Es de hacer notar, que las caídas en las señales observadas se logran a menores energías cuando se generan cráteres de diámetros más pequeños. El cráter de 400 μm experimenta un aumento exponencial de la señal sin sufrir decaimientos en el rango de energías trabajado (0,1 a 2,7 mJ).

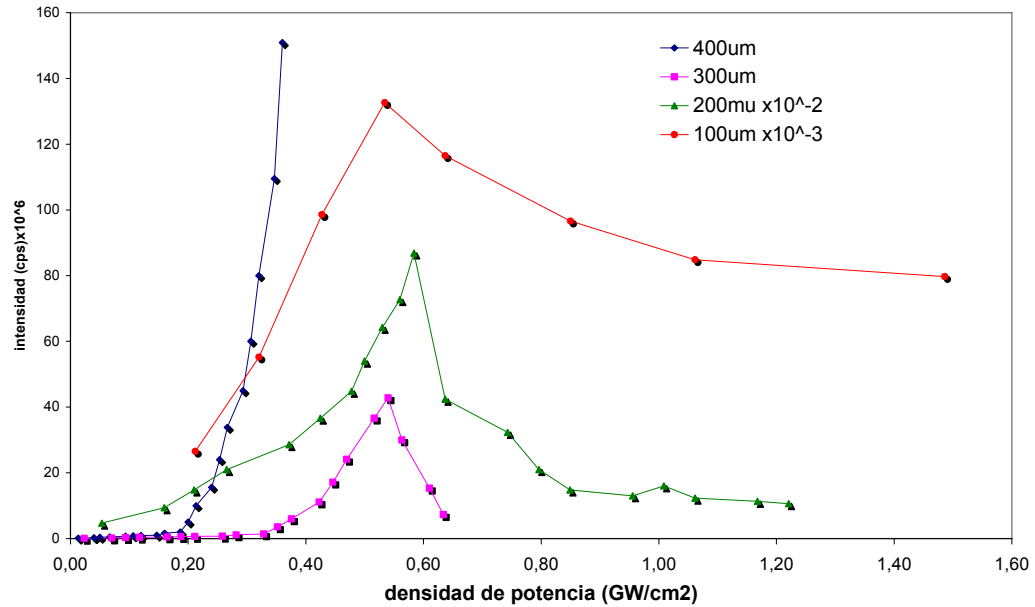
Debido a las elevadas densidades de potencia generadas por las altas energías enfocadas en áreas tan pequeñas, se produce la ionización de la atmósfera de argón existente en la cámara de ablación, iniciándose un plasma in-situ, el cual actúa como un escudo que evita que el láser incida de manera eficiente en la muestra, lo que crea una disminución considerable en la cantidad de material removido así en las señales obtenidas.

Ya que se observa una dependencia de la caída de la señal con la energía del láser y el área de cráter, es conveniente graficar las señales obtenidas en función de la densidad de potencia, la cual involucra ambas variables (Gráfica 2). Debido a que el software del LA New Wave Research no permite conocer la densidad de potencia a la cual se trabaja, es necesario utilizar las ecuaciones 4 y 5 para calcular este parámetro.

$$\text{Potencia (W)} = \frac{\text{Energía (J)}}{\text{tiempo de pulso (s)}} \quad \text{Ecu. 4}$$

$$\text{Densidad de Potencia (W/cm}^2\text{)} = \frac{\text{Potencia (W)}}{\text{Area de cráter (cm}^2\text{)}} \quad \text{Ecu. 5}$$

Donde el tiempo de pulso del láser ND: YAG 266 es de 6 ns ( $6 \times 10^{-9}$  s).



**Gráfica 2.** Señal del Zn<sup>66</sup> en función de la densidad de potencia para los distintos diámetros de cráter.

En esta gráfica se puede apreciar que el decaimiento de las señales, cuando se forman cráteres de 300, 200 y 100 µm, se encuentran en un rango de densidades de potencia que va desde 0,5 hasta 0,7 GW/cm<sup>2</sup>. Esto indica que la formación del plasma en la muestra se experimenta cuando se alcanzan densidades de potencia mayores a los 0,5 GW/cm<sup>2</sup>.

Este hecho explica lo observado en la Gráfica 1, ya que mientras más pequeño es el diámetro de cráter, se requiere de una menor energía para alcanzar la densidad de potencia requerida para la formación del plasma.

Las señales obtenidas con un cráter de 400 µm no sufren decaimiento al no alcanzarse la densidad de potencia necesaria para la formación del plasma debido a su mayor área. Por las tendencias observadas en la Gráfica 2, se puede pensar que con un láser de mayor energía, se podría alcanzar la densidad de potencia necesaria para la

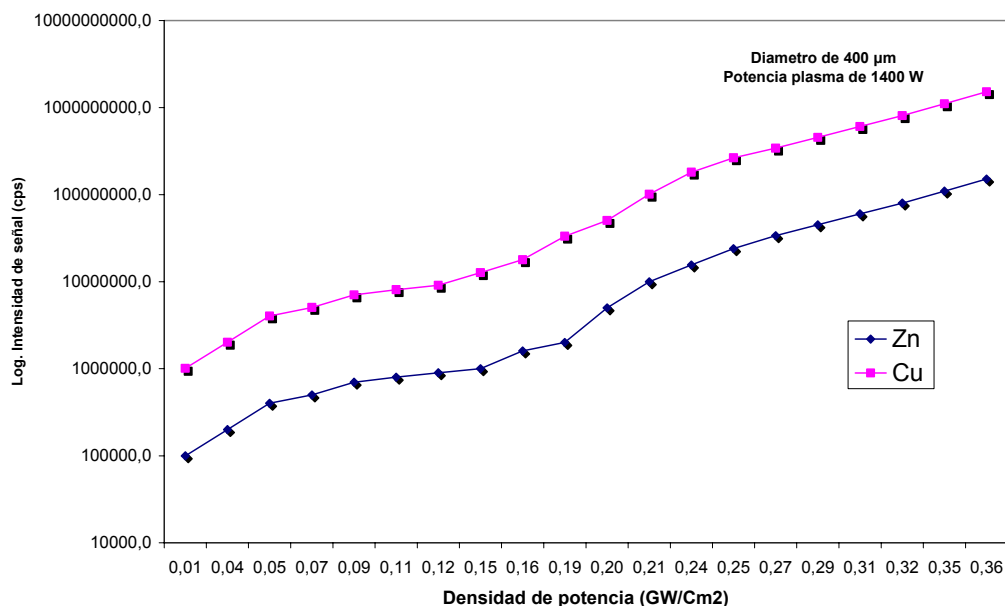
formación del plasma (con cráteres de 400  $\mu\text{m}$ ), generando decaimientos en las señales.

Es importante destacar que señales son considerablemente más altas a cráteres de mayor diámetro. Esto es debido a que mientras mayor es el tamaño del cráter, mayor será la cantidad de material removido, y por ende mayor será la intensidad de señal obtenida.

Estos resultados indican que es conveniente trabajar con cráteres de 400  $\mu\text{m}$ , ya que en el rango de energía que permite el equipo de LA UP-266 (0,1 - 2,7 mJ), no se obtienen decaimientos en las señales.

Otro aspecto importante a estudiar, es el efecto de fraccionamiento, ya que es una de las principales desventajas del método. Para esto, se graficaron las señales del  $\text{Cu}^{63}$  y el  $\text{Zn}^{66}$  a densidades de potencia ubicadas entre 0,1 y 2,7  $\text{GW cm}^{-1}$  utilizando un diámetro de cráter de 400  $\mu\text{m}$  (Ver Gráfica 3).

La gráfica muestra como va aumentando la señal para ambos isótopos de manera proporcional a cada densidad de potencia estudiada. Estas tendencias muestran que se remueve de manera proporcional cantidades similares de Cu y de Zn a todas las densidades de potencia trabajadas, lo que indica que los procesos mecánicos se ven favorecidos sobre los térmicos, y que fenómenos como fraccionamiento sean casi imperceptibles.



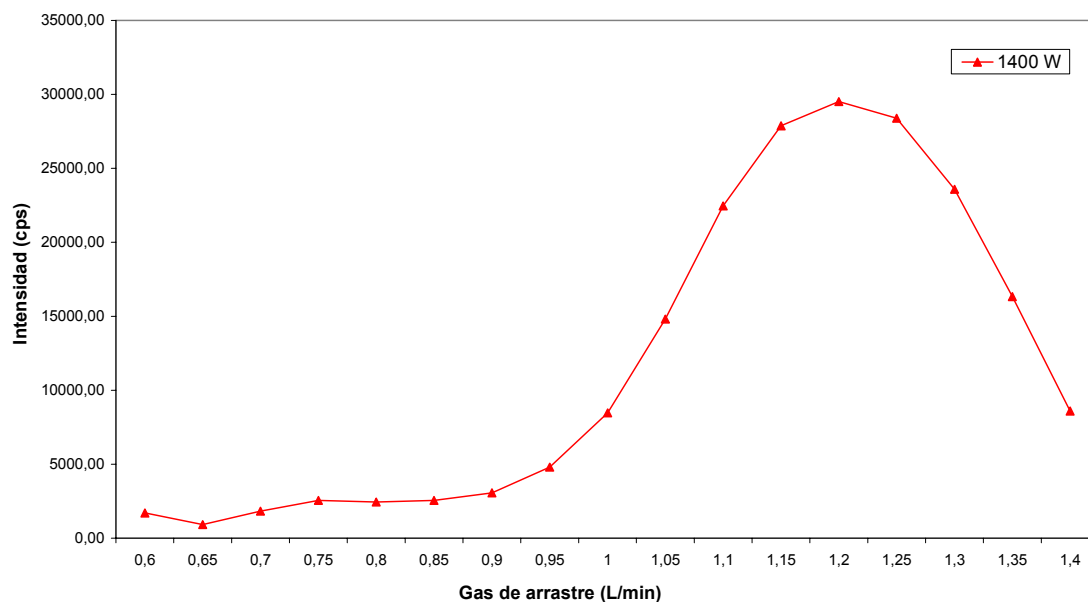
**Gráfica 3.** Intensidad de las señales de Cu<sup>63</sup> y Zn<sup>66</sup> (en escala logarítmica) en función de la densidad de potencia generada para un cráter de 400µm.

### 5.1.2.2. Flujo del gas de arrastre.

Cuando se realiza la ablación de la muestra, se requiere remover el material en forma de partículas sólidas muy pequeñas mediante un gas de arrastre para ser llevadas al sistema ICP. Optimizar el flujo de este gas de arrastre, para lograr que el proceso de transporte sea el más eficiente, es una tarea de gran importancia ya que permite obtener sensibilidades más altas, y por ende mejores niveles de sensibilidad. Para conocer cual es el flujo óptimo, se graficaron las señales obtenidas para el Zn<sup>66</sup> a medida que se incrementa el flujo del gas de arrastre (Argón), con un cráter de 400 µm a una potencia de plasma de 1400 W (Gráfica 4).

En la Gráfica 4 se observa como se incrementa la señal del Zn<sup>66</sup> a medida que se aumenta el flujo de gas de arrastre hasta llegar a un valor máximo (logrado a 1,2 L min<sup>-1</sup>

1). Luego se observa que para flujos mayores a  $1,2 \text{ L min}^{-1}$ , se experimenta un decaimiento en la señal.



**Gráfica 4.** Señal del  $\text{Zn}^{66}$  en función del flujo del gas de arrastre a 1400 W de potencia de plasma.

Cuando se utilizan sistemas de nebulización como método de introducción de muestra al plasma, se observa una tendencia similar a la observada en la Gráfica 4. Se observan aumentos en las señales a medida que se incrementa el flujo del gas de nebulización, debido a que se logra introducir una mayor cantidad de muestra al ICP. Posterior a esto, se sufren decaimientos en las señales debido al poco tiempo de residencia del analito en el plasma, haciendo que los procesos de ionización sean deficientes.

A pesar de que el comportamiento de las señales cuando se varía el flujo de gas de arrastre de la muestra en la ablación láser es similar al observado en sistemas de nebulización convencionales, los procesos que ocurren no son los mismos.

La remoción del material es un factor que no depende del flujo del gas de arrastre, si no de la energía aplicada y del tamaño de cráter generado. Esto implica que el aumento de la señal no viene dado, a diferencia de los nebulizadores, por un incremento en la cantidad de muestra que llega al plasma, si no mas bien por la eficiencia del transporte del material ableado, mientras que el decaimiento en la señal es similar al descrito para la nebulización convencional, siendo atribuido a la disminución del tiempo de residencia del analito en la descarga.

Como consecuencia del incremento de la velocidad de arrastre del material ableado; otro factor que puede explicar este comportamiento tiene que ver con el muestreo del analito por la interfase ICP-MS. Para este acoplamiento se utiliza un orificio de muestreo para extraer los iones del plasma y las características del espectro dependen de la posición de este orificio con respecto a tres zonas que se encuentran en el canal axial de la descarga del plasma: la Zona de Radiación Inicial (ZRI), la Zona Analítica (ZA), y la cola del plasma (CP). La ZRI consiste principalmente de especies moleculares y átomos neutros, en la ZA abundan las especies iónicas de los analitos, mientras que en la cola del plasma es una zona de recombinación que esta constituido por átomos y óxidos formados por reacciones de iones atómicos con el oxígeno del aire. Para este acoplamiento se utiliza un orificio de muestreo para extraer los iones del plasma y las características del espectro dependen de la posición de este orificio con respecto a estas tres zonas.

Para bajos flujos de gas de arrastre o menores al óptimo, el analito tiene un alto tiempo de residencia dentro del plasma, lo que favorece la interacción plasma - muestra y por lo tanto los procesos de desolvatación, atomización e ionización, entre otros, se llevan a cabo de manera eficiente, ubicándose la ZRI y ZA cerca de las bobinas y alejadas del cono muestreador (Ver Figura 23). A medida que se incrementa el flujo disminuye el tiempo de residencia, generando un desplazamiento de la ZRI y ZA hacia el cono muestreador lo que produce un aumento de señal, hasta que se logra obtener el



valor de flujo óptimo que es cuando la ZA se ubica justo frente al muestreador (Ver Figura 23). Para flujos mayores al óptimo, las zonas se siguen desplazando, acercándose la ZRI a la entrada del muestreador y por ende la señal comienza a disminuir. (Ver Figura 23).

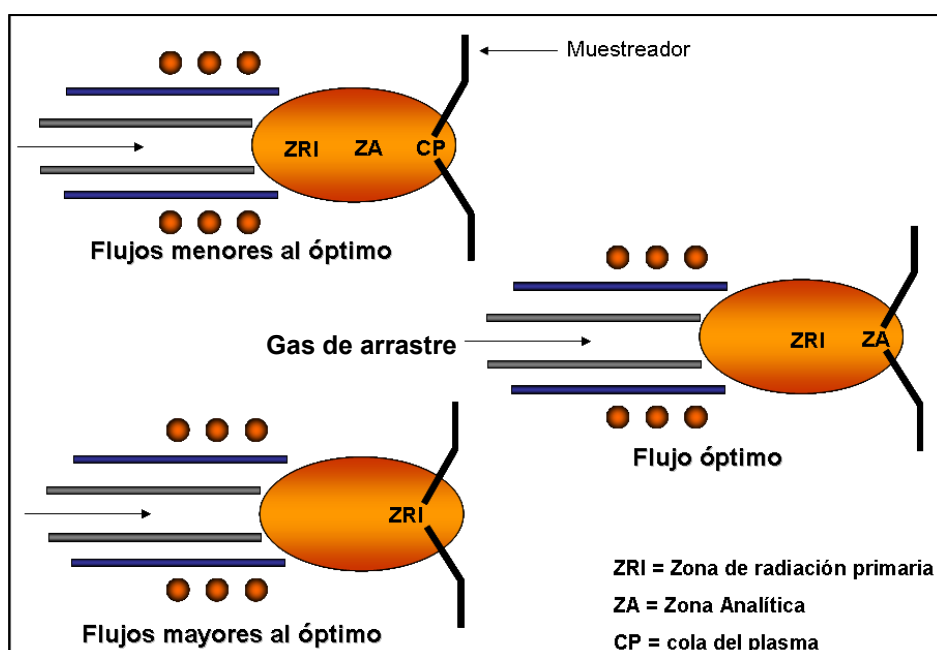


Figura 23. Desplazamiento de las zonas del plasma por los flujos del gas de arrastre.

## 5.2. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA.

La validación de una metodología de análisis es un paso de suma importancia ya que permite determinar si los resultados obtenidos se ajustan a los límites de confiabilidad requeridos. Para la validación de esta metodología, se evaluaron las figuras analíticas de mérito a cada analito, se evaluó la exactitud de los resultados obtenidos utilizando estándares certificados, se realizaron estudios de precisión midiendo la repetibilidad y la reproducibilidad intermedia del método.

Es importante destacar que para la validación del método, las señales fueron tomadas en tres puntos distintos de la muestra y posteriormente promediados por el software del ICP-MS Agilent 7500. La Tabla 14 muestra las condiciones de análisis usadas para la obtención de las señales en cada punto (condiciones óptimas).

**Tabla 14.** Condiciones usadas para la validación de la metodología.

<b>Condiciones LA</b>	<b>Condiciones ICP-MS</b>	
Rango de energía = (0,1 - 2,7) mJ	Potencia del Plasma: 1400 W	Lentes de Extracción:
Frecuencia de repetición: 20 Hz	Gas del Plasma: 15 L/min.	Extracción 1: 5 V
Diámetros de cráter: 400 $\mu$ m	Gas de Arrastre (Ar): 1,2 L/min	Extracción 2: -100 V
Tiempo de ablación: 15 seg. (300 pulsos)	Tiempo de integración: 0,3 s	Lentes iónicas: Auto Lens
	Tiempo de muestreo: 0,3 s	

### 5.2.1. Figuras Analíticas de mérito

Se realizaron curvas de calibración para cada analito a estudiar utilizando entre 6 a 7 estándares de referencia certificados de rocas silicatadas (Ver Apéndice B); además de un blanco (vidrio formado sólo con mezcla de fundentes). Se determinaron figuras analíticas de mérito como rango lineal, límite de detección (LD), límite de cuantificación (LC), y la sensibilidad de la curva de calibración (pendiente de la curva). La Tabla 15 muestra de manera resumida los resultados obtenidos para cada isótopo, además de sus energías de ionización y abundancia isotópica.

Los límites de detección y cuantificación fueron calculados con las ecuaciones 6 y 7 mostradas a continuación:

$$LD = \text{promedio} + 3 (\text{desv. estd. del blanco}) \quad \text{Ecu. 6}$$

$$LC = \text{promedio} + 10 (\text{desv. estd. del blanco}) \quad \text{Ecu. 7}$$

**Tabla 15.** Figuras analíticas de mérito para cada isótopo.

Isótopo	Rango lineal* (mg Kg <sup>-1</sup> )	LD (mg Kg <sup>-1</sup> )	LC (mg Kg <sup>-1</sup> )	Sensibilidad (cps ppm <sup>-1</sup> )	Energía de ionización (kJ mol <sup>-1</sup> )	Abundancia isotópica
Cu <sup>63</sup>	0,03 – 13,49	0,03	0,06	8.298	745	63,2 %
Zn <sup>66</sup>	0,08 – 25,07	0,08	0,15	2.613	906	27,9 %
Y <sup>89</sup>	0,05 – 13,07	0,05	0,08	23.094	600	100 %
Zr <sup>90</sup>	0,06 – 33,46	0,06	0,10	12.089	640	51,5 %

\* Es de destacar que el rango lineal fue evaluado hasta donde lo permitió las concentraciones de los materiales de referencia que se poseen (Ver Apéndice A).

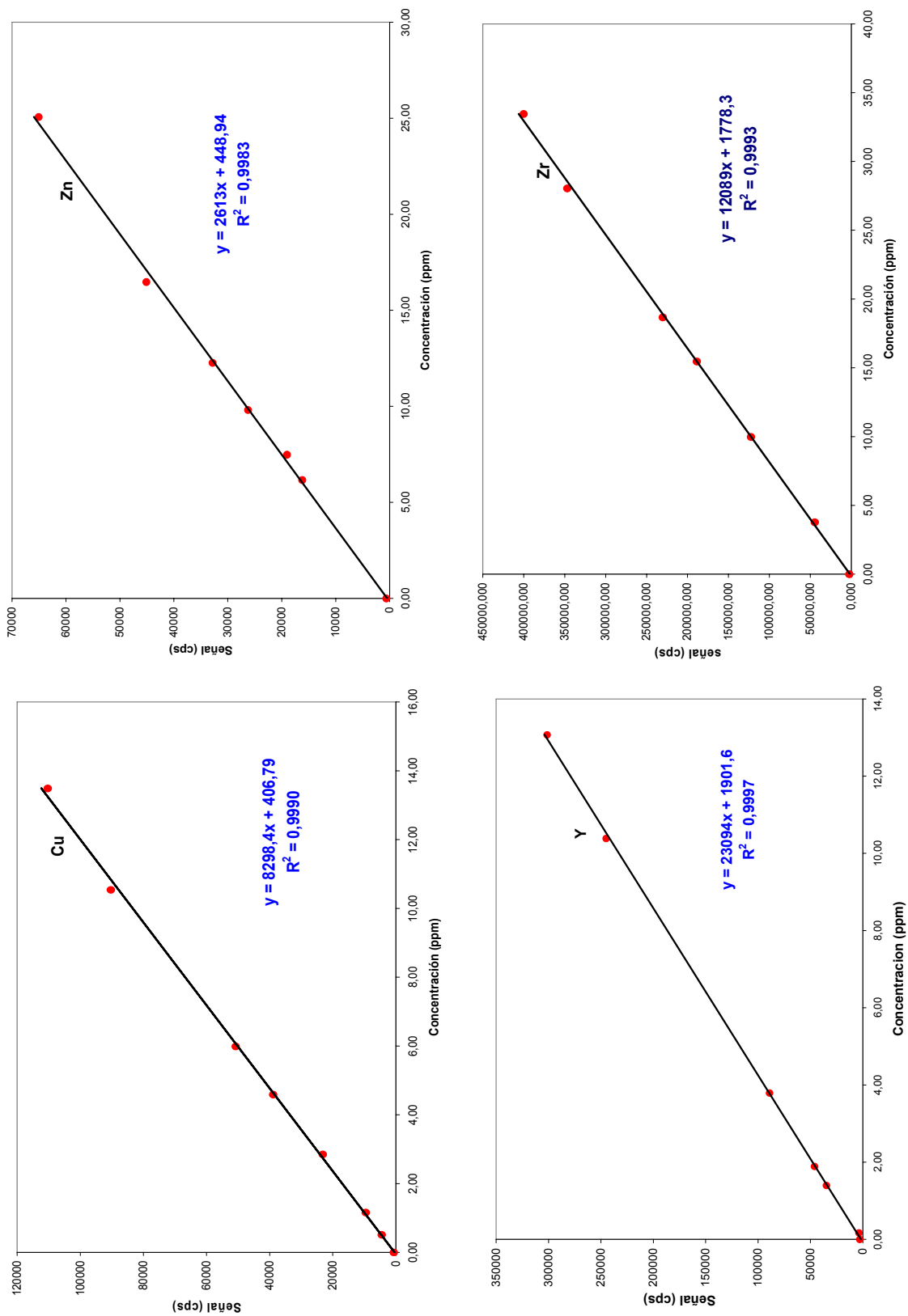
De los resultados arrojados en la Tabla 15, podemos decir que los límites de detección alcanzados para los 4 elementos estudiados se encuentran ubicados en un rango de 0,03 – 0,08 mg Kg<sup>-1</sup>, estando por debajo de los normalmente requeridos para análisis quimiostratigráficos. Además, los límites de detección logrados son menores a los obtenidos por trabajos como el de E. Jarvis y J. Williams (cuyo rango fue de 0,19 – 0,50 mg Kg<sup>-1</sup>) donde se estudiaron de manera similar elementos minoritarios en rocas silicatadas [21].

Si evaluamos las sensibilidades logradas para cada analito (pendiente de la curva), podemos observar que es un factor que depende directamente de la energía de ionización y el porcentaje de abundancia isotópica (Ver tabla 14). Podemos observar, de manera más detallada, que el Y<sup>89</sup> es el que posee la sensibilidad más alta, debido a que genera la curva de calibración con la pendiente de mayor magnitud (23.094 cps ppm<sup>-1</sup>). Esto se debe principalmente, a que la energía de ionización del Y es la más

baja de todos los elementos estudiados ( $600 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), lo que facilita los procesos de ionización en el plasma. Además, el porcentaje de abundancia isotópica para el  $\text{Y}^{89}$  es de un 100%, lo que contribuye aún más a la obtención de señales más altas. Por otra parte, la curva con menor sensibilidad es la del  $\text{Zn}^{66}$  ( $2.613 \text{ cps ppm}^{-1}$ ). Esto, probablemente, se debe al alto potencial de ionización del  $\text{Zn}^{66}$  ( $906 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), lo que lo hace un elemento difícil de ionizar. Por otra parte, hay que considerar que el porcentaje de abundancia isotópica medido es muy bajo (27,9%), lo que contribuye a la obtención de señales mas bajas.

Un aspecto importante a destacar es que las sensibilidades logradas por la técnica de ICP-MS con nebulizadores convencionales como sistemas de introducción de muestra son aproximadamente 5000 veces más altas que las logradas cuando se utiliza la ablación láser [5]. Esto se debe principalmente a que las cantidades de muestra que se introducen al plasma cuando se utilizan sistemas de nebulización convencional son mucho mayores (a pesar de que sólo el 3% de la solución nebulizada llega al plasma) a las cantidades introducidas cuando se utilizan sistemas de ablación láser (niveles de microgramos).

En la Figura 24, se representan las curvas de calibración generadas por los materiales de referencia de rocas silicatadas (Apéndice B). Se puede observar que los coeficientes de correlación lineal se encuentran en un intervalo que va de 0.9997 a 0.9983, siendo la curva de Y la que presenta mejor correlación entre los valores de la señal y la concentración de los estándares, y la de Zn la que posee una correlación lineal más baja. Estos rangos de coeficientes son muy similar a los logrados por otros trabajos [16] [23].



**Figura 24.** Curvas de calibración para Cu, Zn, y Zr en rocas de matrices silicatadas

## 5.2.2. Evaluación de la exactitud, precisión (repetibilidad y reproducibilidad intermedia).

### 5.2.2.1. Exactitud

Para la evaluación de la exactitud del método se midieron material certificado de referencia y se compararon los resultados obtenidos con los reportados, realizándose pruebas estadísticas para conocer si existen o no diferencias significativas. Para ello se utilizó la prueba estadística t de student la cual permite comparar una media con un valor conocido (Ecuación 8) [24].

$$t = \frac{(\bar{X} - \mu) \cdot \sqrt{n}}{s} \quad \text{Ecu. 8}$$

Donde  $\bar{X}$  es la media, s = desviación estándar y n = el número de réplicas

Cuando el valor t calculado es mayor que el valor t crítico, se indica que existen diferencias significativas entre los valores obtenidos experimentalmente y el valor verdadero. De no existir diferencias significativas ( $t_{\text{cal}} < t_{\text{cri}}$ ), se dice que las desviaciones en los resultados vienen dadas por errores aleatorios.

Se utilizaron entre 4 y 5 patrones certificados con un amplio rango de concentraciones para evaluar así la exactitud de los resultados a lo largo de toda la curva. Las Tablas 16, 17, 18 y 19 muestran los resultados obtenidos para el Cu, Zn, Y y Zr respectivamente, reportando la media obtenida por las tres réplicas analizadas, las desviaciones generadas, el % de error, el límite de confianza y la t calculada por la Ecu. 8. Debido a que son 3 réplicas, se toma un t crítico = 4,30 con un nivel de confianza del 95%.

**Tabla 16.** Resultados obtenidos cuantificación de Cu en materiales de referencia.

Material de referencia	Valor Certificado (mg Kg <sup>-1</sup> )	Valor obtenido (mg Kg <sup>-1</sup> )	Desv. Estd. (mg Kg <sup>-1</sup> )	DER	% de Error	Lim. Confianza (mg Kg <sup>-1</sup> ) 95%	t calculado
NCS DC	9,1	8,7	0,4	4,81%	4,78%	7,6 - 9,7	1,80
NIST 2709	34,6	33	1	4,01%	3,62%	30 - 37	1,61
NCS DC	53	51	2	4,32%	4,79%	45 - 56	2,01
NIST 2704	98,6	95	3	3,38%	3,68%	87 - 103	1,89
NIST 2711	114	108	3	3,02%	5,01%	100 - 116	3,00

**Tabla 17.** Resultados obtenidos cuantificación de Zn en materiales de referencia.

Material de referencia	Valor Certificado (mg Kg <sup>-1</sup> )	Valor obtenido (mg Kg <sup>-1</sup> )	Desv. Estd. (mg Kg <sup>-1</sup> )	DER	% de Error	Lim. Confianza (mg Kg <sup>-1</sup> ) 95%	t calculado
USGS SDO-1	64,1	59	3	4,80%	7,38%	52 - 66	2,87
NIST 1881	80	76	2	2,89%	5,41%	70 - 81	3,42
NIST 2709	106	101	6	6,17%	4,46%	87 - 117	1,32
USGS BCR-2	127	120	4	3,60%	5,34%	110 - 131	2,72
CCRM SY-2	248	236	5	2,18%	4,77%	223 - 249	3,99

**Tabla 18.** Resultados obtenidos cuantificación de Y en materiales de referencia.

Material de referencia	Valor Certificado (mg Kg <sup>-1</sup> )	Valor obtenido (mg Kg <sup>-1</sup> )	Desv. Estd. (mg Kg <sup>-1</sup> )	DER	% de Error	Lim. Confianza (mg Kg <sup>-1</sup> ) 95%	t calculado
Nist 2704	28	26	1	5,25%	5,11%	24 – 29	2,43
CCRM MRG-1	140	134	4	4,86%	4,30%	118 – 150	2,96
Nist 2711	280	268	14	5,35%	4,16%	232 – 304	1,41
USGS SDO-1	406	383	21	5,51%	5,57%	331 - 436	1,85

**Tabla 19.** Resultados obtenidos cuantificación de Zr en materiales de referencia.

Material de referencia	Valor Certificado (mg Kg <sup>-1</sup> )	Valor obtenido (mg Kg <sup>-1</sup> )	Desv. Estd. (mg Kg <sup>-1</sup> )	DER	% de Error	Lim. Confianza (mg Kg <sup>-1</sup> ) 95%	t calculado
USGS SGR-1B	53	50	2	3,95%	5,35%	46 – 54	2,49
CCRM MRG-1	108	102	4	3,75%	5,31%	93 - 112	2,59
Nist 2709	160	155	5	3,36%	3,20%	142 - 168	1,71
NIST 2704	300	289	10	3,32%	3,77%	265 - 313	2,04

Las desviaciones estándares relativas obtenidas por todas las medidas realizadas se encuentran ubicadas en un rango que va desde 2 a 6%, mejorando ampliamente las obtenidas por trabajos similares, en donde se reporta como promedio un 10 % [1] [21].

Los resultados arrojados por las pruebas estadísticas (prueba t) indican que en ninguno de los casos existen diferencias significativas entre los valores reportados por



los estándares certificados y los resultados obtenidos con la curva de calibración, indicando que las desviaciones existentes vienen dadas por errores aleatorios.

Los porcentajes de errores obtenidos se encuentran en un rango que va desde 3,2 hasta 7,3 %. Resultados satisfactorios tomando en cuenta que se han reportado % de errores relativos que se encuentran en un rango de 5 a 10% [6] [16] [21].

Se han reportado porcentaje de errores por debajo al 1% cuando se utilizan estándares internos como Silicio (Si), Hierro (Fe) y Calcio (Ca), para la calibración con certificados silicatados [25], y desviaciones estándares relativas cercanas al 4%. Esto indica que la adición de un estándar interno en los procesos de calibración mejoran ampliamente los errores obtenidos por la calibración con estándares. Debido a que la utilización de un estándar interno no esta planteado en los objetivos de este trabajo, se recomiendo desarrollar este estudio trabajos posteriores.

### **5.2.2.2. Evaluación de la Precisión del método.**

#### **5.2.2.2.1. Repetibilidad**

Para la evaluación de la repetibilidad se realizaron 10 medidas de un vidrio para cada uno de los elementos estudiados. Se reportaron los promedios obtenidos, y sus desviaciones estándares absolutas y relativas utilizando el material de referencia USGS SGR-1b (Tabla 22, Apéndice A). La tabla 20 muestra los resultados obtenidos.

**Tabla 20.** Resultados obtenidos para evaluación de repetibilidad.

Medida	Y (ppm)	Zr (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)
1	1,189	4,956	6,486	6,859
2	1,212	5,186	6,315	6,629
3	1,216	5,128	6,433	6,732
4	1,224	5,005	6,322	6,739
5	1,255	5,109	6,346	6,663
6	1,196	5,044	6,299	6,833
7	1,205	5,014	6,312	6,948
8	1,229	4,887	6,154	6,770
9	1,217	5,090	6,273	6,896
10	1,210	4,849	6,317	6,709
<b>Promedio</b>	1,215	5,027	6,326	6,778
<b>Desv. Estd.</b>	0,02	0,10	0,08	0,10
<b>DER %</b>	1,4	2,0	1,3	1,4

Los resultados mostrados en la Tabla 17 muestran desviaciones estándares relativas por debajo a un 2%, mostrando la poca variabilidad de los resultados en las diez medidas realizadas.

#### **5.2.2.2. Reproducibilidad Intermedia.**

La reproducibilidad intermedia del método fue estudiada realizando 10 réplicas durante 5 días consecutivos. Las medias obtenidas por día se promediaron reportándose las desviaciones logradas. Para este estudio se utilizó el estándar USGS SGR-1b. (Tabla 22, Apéndice A)

La Tabla 21 muestra las medias obtenidas de las 10 réplicas realizadas en días consecutivos para los cuatro analitos estudiados.

**Tabla 21.** Resultados obtenidos para evaluación de reproducibilidad.

<b>Día</b>	<b>Y (ppm)</b>	<b>Zr (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>
1	6,326	6,778	1,215	5,027
2	6,082	7,232	1,250	4,715
3	6,281	6,683	1,185	5,201
4	6,660	7,387	1,281	4,678
5	6,870	7,318	1,186	5,683
<b>Promedio</b>	6,444	7,080	1,233	4,905
<b>Desv. Estd.</b>	0,316	0,325	0,042	0,252
<b>DER</b>	4,90%	4,59 %	3,40 %	5.13 %

Los resultados reflejados en la Tabla 21 muestran que las desviaciones estándares relativas generadas por las medias tomadas en cinco días consecutivos se encuentran al rededor de un 5 %, indicando que la metodología propuesta genera resultados reproducibles.

Luís Arroyo y col. [23], estudiaron aprox. 70 elementos en sedimento por LA-ICP-MS, arrojaron valores de reproducibilidad cercanos a los 6% (en promedio), similares a los obtenidos en este trabajo.

## **6. CONCLUSIONES**

## 6. CONCLUSIONES

De la metodología desarrollada en este trabajo para la determinación de elementos minoritarios en muestras geológicas por LA-ICP-MS se puede concluir que:

- (i). Los estudios realizados para la obtención del vidrio mas homogéneo indicaron que la mezcla tetraborato-metaborato de litio 90-10 con una dilución de diez veces es la que proporciona mejores resultados con menores desviaciones en las medidas (< 5%).
- (ii). A densidades de potencia mayores a  $0,5 \text{ GW cm}^{-1}$  se genera un plasma en expansión, produciendo caídas en las señales medidas.
- (iii). El láser utilizado en este trabajo (ND: YAG 266nm) y el tipo de muestra analizada (vidrios), requiere trabajar con cráteres de  $400 \mu\text{m}$ , con el fin de favorecer los procesos mecánicos sobre los térmicos.
- (iv). Se establecieron como condiciones óptimas de análisis: energías de láser de 2,7 mJ, diámetros de cráter de  $400 \mu\text{m}$  y flujos de arrastre de muestra de  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ , utilizando frecuencias de pulso de 20 Hz.
- (v). Se realizaron curvas de calibración para la cuantificación de Cu, Zn, Y y Zr en rocas de matrices silicatadas generando límites de detección que van desde 0,03 a 0,08 ppm, con  $R^2$  que garantizan la correlación lineal entre los valores de intensidad de señal y las concentraciones de los estándares de calibración a lo largo de toda la curva.

(vi). No se encontraron diferencias significativas entre los resultados obtenidos y los valores certificados propuestos por los materiales certificados de referencia. Se alcanzaron porcentajes de error absoluto y desviaciones estándares relativas por debajo del 5% para la gran mayoría de los casos.

(vii). La metodología propuesta presenta resultados altamente reproducibles. Se lograron valores de desviación estándar relativas menores a un 2% para todos los elementos cuando se realizan análisis de repetibilidad, y menores a un 5% para análisis de reproducibilidad intermedia.

## ***7. RECOMENDACIONES***

## **7. RECOMENDACIONES**

Debido a lo observado en la literatura [29], se han alcanzado resultados más satisfactorios en la exactitud de los resultados cuando se utilizan estándares internos como Fe, Si y Ca en los procesos de calibración. Por ésto se recomienda realizar un estudio de estándar interno para el análisis cuantitativo en muestras geológicas por LA-ICP.



## **8. REFERENCIAS BILIOGRAFICAS**

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] J. S. Becker, H. Dietze. *Determination of trace elements in geological samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*; *Frsenius J. Ana. Chem.* 365 (1999), 429-439.
- [2] D. Günther and collaborators. *Elemental analysis using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) of geological samples fused with  $Li_2B_4O_7$  and calibrated without matrix-matched standards*; *Mikrochim. Acta.* 136 (2001), 101-107.
- [3] R. E. Russo. *Laser Ablation*; *Applied Spectroscopy* 49 (1995) 14A – 28A.
- [4] Carol-Ann Craig, Kym E. Jarvis, Leon J. Clarke. *An assessment of calibration strategies for the quantitative and semiquantitative analysis of calcium carbonate matrices by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS)*; *J. Anal. At. Spectrometry* 15 (2000) 1001-1008.
- [5] Earth Science. Melbourne-Australia; c20005 [cited 2008 April 12]. Available from: [www.earthsci.unimelb.edu.au/index.html](http://www.earthsci.unimelb.edu.au/index.html)
- [6] R. E. Russo, X. Mao, J. Gonzalez, S. Mao. *Laser ablation in analytical chemistry*; *Talanta* 57 (2002), 425-45.
- [7] R. E. Russo, X. Mao, C. Lui, J. González. *Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation*; *J. Anal. At. Spectrometry* 19 (2004), 1082-1089.

- [8] W.T. Perkins, R. Fuge, J.G. Pearce. *Quantitative analysis of trace elements in carbonates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*; J. Anal. At. Spectrometry 6 (1991), 445-449.
- [9] D. Bleiner, A. Plomikov, C. Vogt, K. Wetzigi, D. Günter. Fres. J. Anal. Chem. 368 (2000) 221.
- [10] S.F. Durrant; *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects*. J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999), 1385-1403.
- [11] S.M. Eggins, L.J. Kinsley, J.G. Shelley. *Appl. Surf. Sci.* 127 (1998) 935.
- [12] P. Arrowsmith, S.K. Hughes; *Entrainment and Transport of Laser Ablated Plumes for Subsequent Elemental Analysis*. *Appl. Spectrosc.* 42 (1998), 1231-1239.
- [13] E.F. Cromwell, P. Arrowsmith; *Semicuantitative analysis with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 1652.
- [14] S.H. Jeong, O. V. Borisov. J.H. Yoo, X.L. Mao, R. Russo; *Effects of Particle Size Distribution on Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Signal Intensity during Laser Ablation of Glass Samples* Anal. Chem., 71 (1999) 5123-5130.
- [15] H.C. Liu, X.L. Mao, J.H. Yoo, R.E. Russo; *Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon*. *Spectrochim. Acta B.* 54 (1999) 1607-1624.
- [16] C. Pickhardt, J. Becker. *A new strategy of solution calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for multielement trace analysis of geological samples*; *Frsenius J. Ana. Chem.* 368 (2000), 173-181.

- [17] V. Kanicky, J. Mermet; *Use of a single calibration graph for the determination of major elements in geological materials by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with added internal standards*. *Fres. J. Anal. Chem.* 363 (1999), 294-299.
- [18] D. Günther, H. Cousin, B. Magyar, I. Leopold; *Calibration Studies on Dried Aerosols for Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 165.
- [19] V. Bellotto, N. Miekeley; *Improvements in calibration procedures for the quantitative determination of trace elements in carbonate material (mussel shells) by laser ablation ICP-MS*. *Fres. J. Anal. Chem.* 367 (2000) 635.
- [20] J.G. Pearce, W.T. Perkins, R. Fuge. *Developments in the quantitative and semiquantitative determination of trace elements in carbonates by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*; *J. Anal. At. Spectrometry* 7 (1992), 595-598.
- [21] K. E. Jarvis, J.G. Williams. *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): a rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples*; *Chemical Geology* 106 (1993), 251-262.
- [22] M. Motelica-Heino, M. Mermet, O.F; Donard. *Laser ablation of synthetic geological powder using ICP-AES detection: effects of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength*. *J. Anal. At. Spectrometry* 14 (1999), 675-682.

- [23] Luis Arroyo and Col; *Optimization and validation of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry method for the routine analysis of solis and sediments*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 64 (2009), 16-25.
- [24] J. Miller and J. Miller; *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4ta edición, Editorial Prentice Hall (2002), 43-68.
- [25] Joel Gagnon and Col.; *Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICP-MS whit and whithout an internal standard*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 23 (2008), 1529-1537.
- [26] J. Anzano, M. Villoria, A. Ruiz-Medina, R. Laceras; *Laser-induced breakdown spectroscopy of geological materials: Effects of the matrix and simultaneois determination*. Analytical Chimica Acta 576 (2006), 230-235.
- [27] I. Rodushkin, M. Axelsson, D. Maqlinovsky, D. Baxter; *Analyte-and matrix-dependent elemental response variations in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrometry 17 (2002), 1231-1239.
- [28] Feo F. Llinaber M.; *Contribución al estudio de las interferencias no espectrales en la espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado*. Trabajo Especial de Grado para la obtención del título de Doctor en Ciencias, Facultad de Ciencias (UCV).
- [29] M. Ducreux-Zappa, J. Mermet; *Analysis of glass by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Part 1*. Spectrochimica Acta Part B 51 (1996), 321-332.

[30] D. Günter, I. Horn, B. Hattendorf; *Recent trends and developments in laser ablation-ICP-mass spectrometry*. *Fres. J. Anal. Chem.* 368 (2000) 4-14.

[31] O.V. Borisov, X.L. Mao, R. E. Russo. *Spectrochim Acta B.* 55 (2000) 1693.

## ***9. APENDICE***

## 9. APENDICE

### 9.1. Apendice A

**Tabla 22.** Tabla de los materiales de referencia de rocas silicatadas usados.

N°	Material de Referencia	Valores Certificados				
		SiO <sub>2</sub> (%)	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	Y (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	Zr (mg kg <sup>-1</sup> )
1	CCRM LKSD-1	40,1	44	19	331	134
2	CCRM MRG-1	39,12	134	14	191	108
3	CCRM SY-2	60,11	5	128	248	280
4	CCRM TILL 1	60,9	47	38	98	502
5	NIST 70a	67,12	-	-	-	-
6	NIST 99a	65,20	-	-	-	1110
7	NIST 1881	22,25	-	-	80	-
8	NIST 2704	62,21	98,6	2,8	438	300
9	NIST 2709	63,45	34,6	1,6	106	160
10	NIST 2711	65,12	114,0	25	350,4	230
11	USGS BCR-2	54,1		37	127	188
12	USGS DNC-1	47,15	100	18	70	38
13	USGS GSP-2	66,6	43	28	120	550
14	USGS QLO-1	65,6	29	24	61	185
15	USGS SCo-1	62,8	29	26	100	160
16	USGS SDO-1	49,28	60,2	40,6	64,1	165
17	USGS SGR-1b	28,24	66	13	74	53
18	USGS W-2	52,68	11	23	80	100
19	NCS DC 71301	54,48	11,8	24,7	112	154,0
20	NCS DC 71302	63,06	9,1	28,0	164	335
21	NCS DC 74301	53,86	424	104	160	177
22	NCS DC 78301	67,91	53	-	251	-



## 9.2. Apéndice B.

**Tabla 23.** Materiales de referencia utilizados para las curvas de calibración.

Elemento	Material de referencia	Valor certificado (mg kg <sup>-1</sup> )
<b>Cu</b>	CCRM SY-2	5
	USGS W-2	11
	USGS QLO-2	29
	CCRM Till-1	47
	USGS SDO-1	60,2
	USGS DNC-1	100
	CCRM MRG-1	134
<b>Zn</b>	USGS QLO-1	61
	USGS SGR-1b	74
	USGS SCo-1	100
	USGS GSP-2	120
	NCS DC 71302	164
	NCS DC 78301	251
<b>Y</b>	Nist 2704	2,8
	CCRM MRG-1	14
	CCRM LKSD-1	19
	CCRM TILL-1	38
	NCS DC 74301	104
	CCRM SY-2	128
<b>Zr</b>	USGS DNC-1	38
	USGS W-2	100
	NCS DC 71301	154
	USGS BCR-2	188
	CCRM SY-2	280
	NCS DC 71302	335