

**Proyecto:**  
**DESARROLLO DEL SISTEMA LÁSER ICP-QMS PARA EL  
ESTUDIO DE ELEMENTOS TRAZA EN MUESTRAS  
GEOLÓGICAS**

## ÍNDICE

### Introducción

### Resumen

1. Antecedentes
2. Objetivos
3. Hitos
4. Estudio de la fase de fusión
5. Optimización del sistema ablación láser y cuadrupolo
6. Cuantificación de materiales certificados de referencia. Estudios de precisión y exactitud. Ensayos de Proficiency test
7. Interpretación de resultados en el contexto geológico

### Difusión Exterior

- \_ Publicaciones
- \_ Participación en reuniones científicas y congresos

## INTRODUCCIÓN

El proyecto que se ha realizado entre los meses de Noviembre de 2008 y Junio de 2010, en el área de Laboratorios y Servicios del IGME en Tres Cantos, ha contado con el siguiente personal:

**Jefa de Proyecto:** Mercedes Castillo Carrión

**Equipo de trabajo:**

M<sup>a</sup> Teresa Andrés Álvarez

Jesús Reyes Andrés

**Palabras Clave:** LA-ICP-QMS

## RESUMEN

### 1. Antecedentes

El área de laboratorios del IGME dispone de dos espectrómetros de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS): un tiempo de vuelo (TOF) desde 1998, que debido a su escasa robustez y la insuficiente sensibilidad para algunas aplicaciones, llevaron a la adquisición de un cuadrupolo (Agilent 7500ce) que se instaló en Septiembre de 2007. La aplicación fundamental de estos equipos es el análisis de elementos traza. Actualmente se están determinando 21 elementos en muestras de aguas y 15 elementos en muestras sólidas procedentes de los distintos departamentos del IGME.

Además también cuenta con un sistema de ablación por láser, que permite analizar muestras sólidas sin necesidad de disolverlas, con lo cual se facilita y disminuye el tiempo de preparación de la muestra.

Entre 2002 y 2005 se llevaron a cabo estudios con el Láser acoplado al ICP-MS TOF cuyos resultados se presentaron en diversos congresos nacionales e internacionales: V Congreso Ibérico de Geoquímica en 2005; 2003 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry; 2003 Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIII; IV Congreso Ibérico de Geoquímica en 2003 y la XVIII Reunión Nacional de Espectroscopia en 2002.

Cabe destacar los estudios que se hicieron sobre la optimización de parámetros del láser y del ICP-MS para el análisis de relaciones

isotópicas en señales transitorias (Castillo et al JAAS 2003,18, 437-443) reconocido en el libro "Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas" pág. 301, Ed WILEY-VCH, 2005.

Además durante 2004 se comenzó a desarrollar una metodología para el análisis de berilio en rubíes, ya que el Instituto Gemológico de España tiene gran interés en esta técnica por ser una de las pocas capaces de detectar rubíes artificiales tratados con berilio.

Debido a la escasa robustez del ICP-TOF-MS y a que la sensibilidad que proporciona es insuficiente para algunas aplicaciones geológicas, estos estudios se tuvieron que paralizar. En Septiembre de 2007 se instaló un ICP-MS con cuadrupolo como sistema analizador de masas (Agilent 7500ce), este equipo es más sensible y versátil que el TOF por lo tanto con este proyecto se han reanudado los trabajos anteriormente iniciados con el láser.

## 2. Objetivos

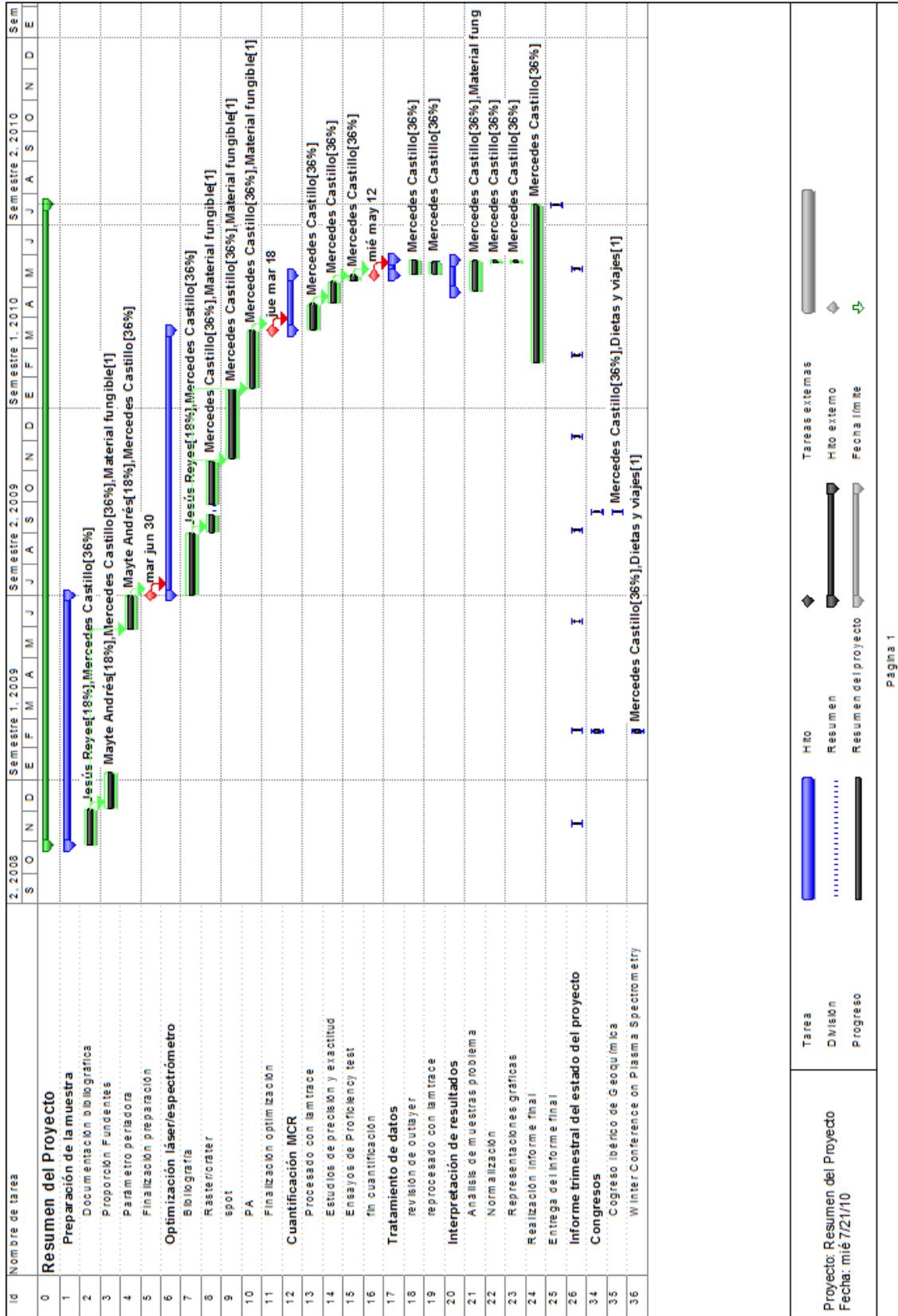
La ablación láser como sistema de introducción de muestra en espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS) permite realizar análisis de muestras sólidas homogéneas sin necesidad de disolverlas, esto supone una ventaja para el análisis de elementos traza tales como las tierras raras (REE) y los elementos de alto potencial iónico (HFSE) de gran interés en petrogénesis, ya que cuando se encuentran en zircones y otras fases accesorias refractarias la disolución es incompleta. (Sylvester, 2001 págs. 147-162 en "Laser Ablation -ICP-Mass in the Earth Science").

La finalidad de este proyecto es acoplar el sistema de Ablación Láser al nuevo ICP-MS con cuadrupolo, para analizar elementos traza en muestras sólidas. Las ventajas de este sistema son, eliminar el proceso de disolución, disminuir el tiempo de los análisis, y mejorar los límites de cuantificación, lo que supondría un ahorro en tiempo y costes así como la mejora de los servicios analíticos por parte del IGME.

## 3. Hitos

- \_ Estudio de la fase de fusión de la muestra. Parámetros perladora.
- \_ Optimización del sistema ablación láser y cuadrupolo.
- \_ Cuantificación de materiales certificados de referencia. Estudios de precisión y exactitud. Ensayos de Proficiency test.
- \_ Tratamiento de datos e interpretación de resultados en el contexto geológico.
- \_ Informe final.

# CRONIGRAMA DEL PROYECTO



**Tarea** **Hito** **Tareas externas**   
**División** **Resumen** **Hito externo**   
**Progreso** **Resumen del proyecto** **Fecha límite**

Proyecto: Resumen del Proyecto  
 Fecha: mié 7/21/10

Página 1

### Resumen del Proyecto

desde mié 7/21/10

#### Fechas

Comienzo:	mar 10/28/08	Fin:	mar 7/20/10
Comienzo previsto:	mar 10/28/08	Fin previsto:	vie 11/5/10
Comienzo real:	mar 10/28/08	Fin real:	mar 7/20/10
Variación de comienzo:	0 días	Variación de fin:	-83.83 días

#### Duración

Programada:	467.6 días	Restante:	0 días
Prevista:	551.23 días	Real:	467.6 días
Variación:	-83.83 días	Porcentaje completado:	100%

#### Trabajo

Programado:	1,415.33 horas	Restante:	0 horas
Previsto:	1,322.25 horas	Real:	1,415.33 horas
Variación:	93.08 horas	Porcentaje completado:	100%

#### Costos

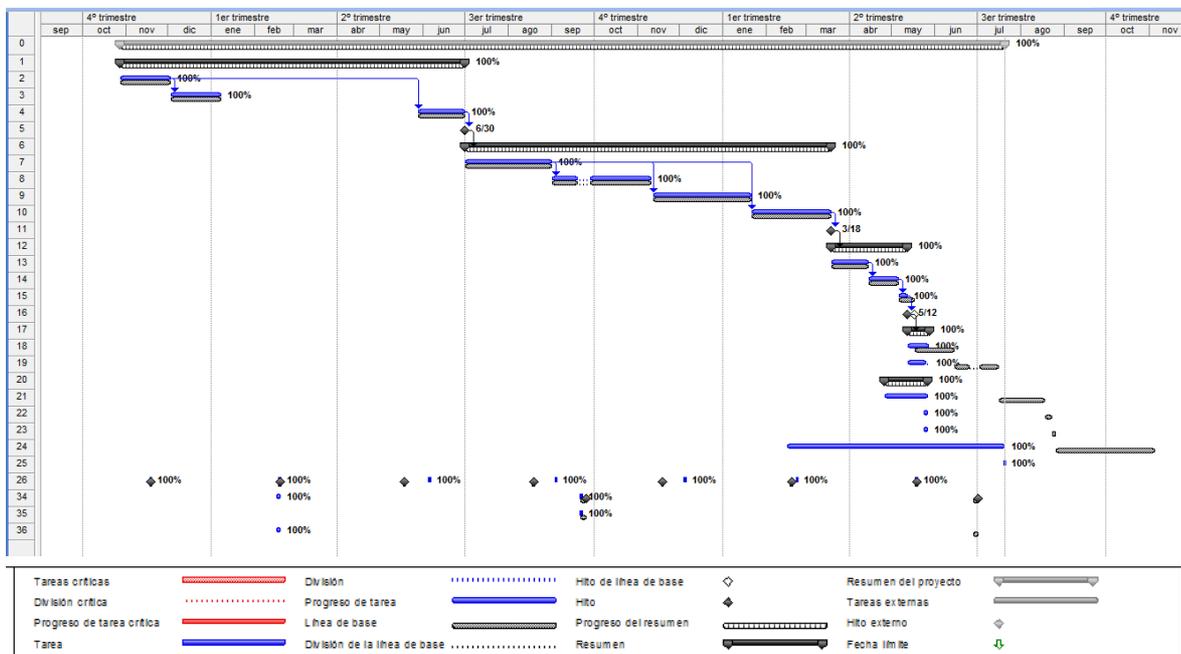
Programados:	112,381.19 €	Restantes:	0.00 €
Previsos:	110,388.89 €	Reales:	112,381.19 €
Variación:	1,994.29 €		

#### Estado de las tareas

Tareas aún no comenzadas:	0
Tareas en curso:	0
Tareas finalizadas:	36
Total de tareas:	36

#### Estado de los recursos

Recursos de trabajo:	3
Recursos de trabajo sobreasignados:	0
Recursos materiales:	3
Total de recursos:	6



## 4. Estudio de la fase de fusión

Este apartado se centra en dos aspectos, la dilución de la muestra y el estudio de los blancos.

En los ensayos llevados a cabo se han empleado los siguientes materiales certificados de referencia:

NIST SRM 610. Vidrio sintético.

CCRMP SO4. Suelo (horizonte A).

CCRMP SY-3. Sienita.

USGS RGM-1. Riolita.

GSJ JG-1. Granodiorita.

USGS G-2. Granito

USGS AGV-2. Andesita.

USGS BHVO-2. Basalto.

### 4.1 Dilución de la muestra

La muestra, aun siendo sólida, tiene que ser homogénea y representativa, por lo que hay que hacer una fusión alcalina o una pastilla prensada, el inconveniente de la pastilla es que no resuelve el efecto matriz, por lo tanto se preparará una perla mediante fusión similar a la que se emplea en fluorescencia de rayos X (FRX) para el análisis de elementos mayores. Es crítico conseguir la composición idónea de la perla, es decir aquella en la que se alcance un equilibrio entre máxima sensibilidad y mínimo efecto de matriz.

Realizamos análisis de la muestra SO4 a dos diluciones (Muestra: Fundente) extremas:

— 50:50

— 5:95 (igual que en frx)

En el gráfico 1 obtenemos la representación del  $^{42}\text{Ca}^+$  en varios análisis. S1, S2, S7 y S8 corresponden a la dilución 5:95. Podemos observar que a esta dilución hay señales. S4, S5 y S6 corresponden a la perla de dilución 50:50.

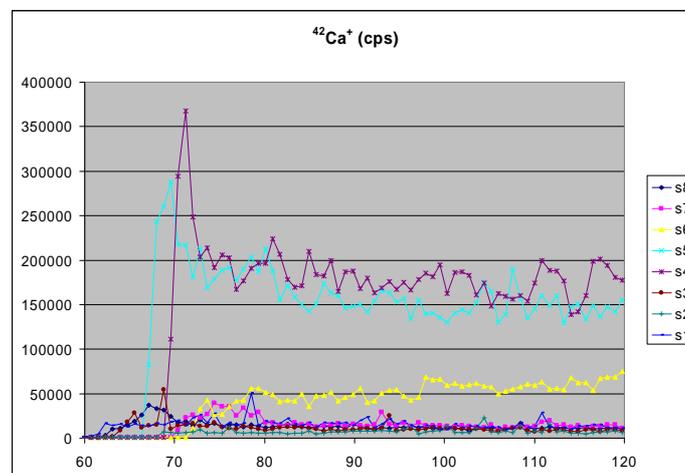


Gráfico1.

La S6 no se ha ablacionado bien. Vamos a comparar los resultados señal analito/señal IS para Ce y Lu en muestras representativas de ambas diluciones: S5 y S8.

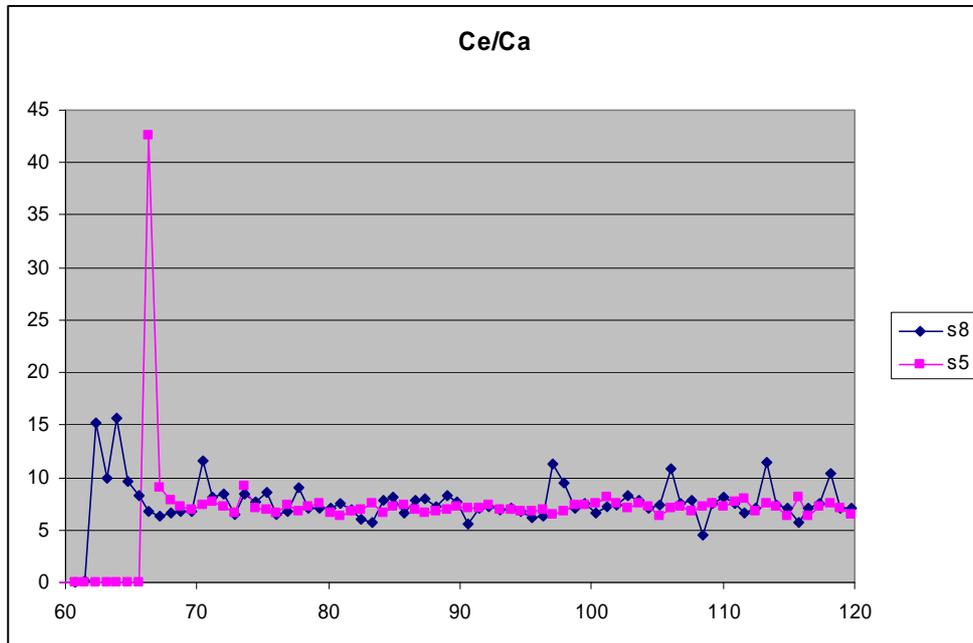


Gráfico 2

En el gráfico 2 podemos observar que en ambas muestras se obtiene el mismo resultado, pero hay más dispersión de los datos en la más diluida. Integrando desde el segundo 72, los resultados que se obtienen son:

	S8	S5
<b>promedio</b>	7.5	7.1
<b>sd</b>	1.3	0.5
<b>Rsd (%)</b>	17	7

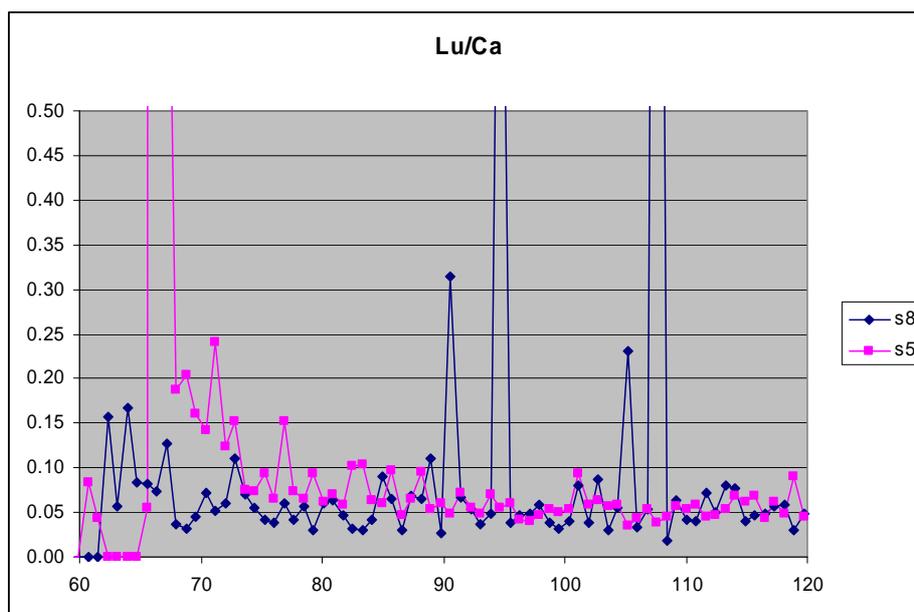


Gráfico 3

Con respecto al Lu hay más dispersión de los datos en la muestra más diluida, pero si se eliminan los cuatro puntos que claramente se van, se aproximan los resultados. (en los datos de S8 ya se han quitado los outliers).

	S8	S5
<b>promedio</b>	0.052	0.057
<b>sd</b>	0.019	0.015
<b>Rsd (%)</b>	37	26

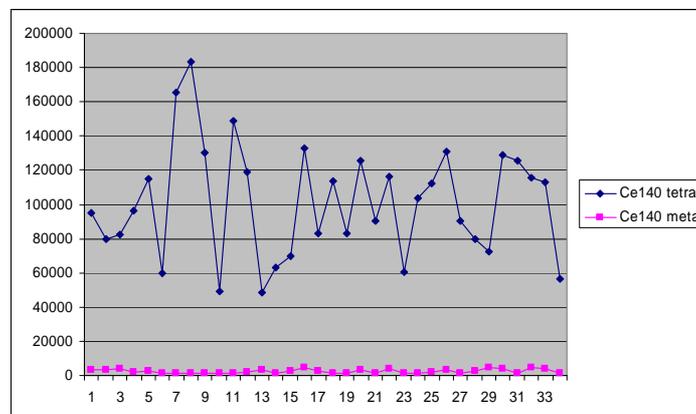
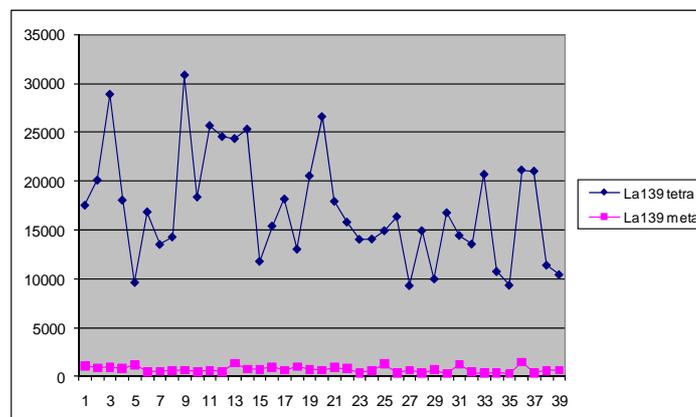
Por lo tanto, en principio comparando estos datos podemos concluir que a la dilución 5:95 se observan señales, no obstante, en general la rsd de la mayoría de los elementos es más alta en las perlas diluidas, lo cual es lógico puesto que la señal es menos intensa. Tras estos resultados y tras consultar la bibliografía existente, trabajaremos en una situación intermedia, con una dilución aproximada muestra:fundente 20:80.

## 4.2 Blancos

Se preparan blancos de dos fundentes:

Metaborato de litio (Claisse ultrpuro)

Tetraborato de litio (Spectromelt)



Gráficos 4 y 5

En los gráficos 4 y 5 se han representado las señales de La y Ce de ambos fundentes. Se puede observar que son más altas en el tetraborato de litio. Estos datos están cuantificados en la tabla 2.

En la tabla 3 se presentan los contenidos de los elementos traza analizados en el tetraborato de litio.

	Tetraborato de Li (Spectromelt)	Metaborato de Li (ultrapuro claisse)	nist 612
<b>La cps (c)</b>	17195 (300 ng.g <sup>-1</sup> )	740 (12 ng.g <sup>-1</sup> )	2306245 (36 µg.g <sup>-1</sup> )
<b>Ce cps (c)</b>	99235 (1.1 µg.g <sup>-1</sup> )	2417 (27 µg.g <sup>-1</sup> )	3512206 (39 µg.g <sup>-1</sup> )

Tabla 2.

Be	Ca	Mn	Cu	Zr	Nb	Cs	La	Ce	Pr	Nd	Sm	
0.38	166	1.6	6	0.13	0.79	1.4	0.32	1.3	0.45	0.37	0.24	
Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U
0.36	0.08	0.07	0.08	0.05	0.08	0.03	0.08	0.04	0.05	0.12	0.12	1.2

Tabla 3. Resultados de la concentración en µg.g<sup>-1</sup> en el tetraborato de litio Spectromelt.

## 5. Optimización del sistema ablación láser y cuadrupolo

En este apartado se han estudiado los siguientes aspectos:

- \_ Tiempos del cuadrupolo
- \_ Celda de ablación
- \_ Velocidad de barrido
- \_ Condiciones de análisis para trabajar con cráter
- \_ Modo de ablación: barrido/cráter

### 5.1 Tiempos del cuadrupolo

Según la publicación JAAS 1996, 11, 899-904, para obtener una mejor cuantificación, la relación que ha de existir entre el *settling time* y el *dwell time* (dos parámetros del cuadrupolo) ha de ser:

$$dwell\ time = 6\ veces\ el\ settling\ time$$

En el ICP-MS Agilent 7500ce tenemos un *settling time* de 1,82 ms. Este valor se obtiene restando al tiempo que el software del equipo llama *sampling time* la suma de todos los *dwell time*, esta diferencia se divide entre el número de analitos.

Lo que en el software es *sampling time*, es lo que en JAAS 1996, 11 (899-904) llaman  $t_{sweep}$ .

$$t_{sweep} = n\ elements\ (t_{dwell} + t_{quad\ settling})$$

La publicación citada recomienda *dwell time* de: 10, 20, 40, ms. Además un *dwell time* mayor de 10 ms no merece la pena porque se disminuye

el número de barridos de masas en el periodo total de adquisición y el incremento en la eficiencia de contaje (en cada analito) es insignificante.

En un análisis de 49 analitos, con un *dwell time* de 10 ms, excepto Al, Si (1 ms) y P (5 ms), nos da un total de 0.467 para los 49 analitos. El software del equipo nos indica un *sampling time* de 0.5562 s, por lo tanto el *t<sub>quadsattling</sub>* es de 1.82 ms.

Tenemos un tiempo de análisis de 180 s de los cuales los 60 primeros son de *gas blank* (medida del fondo que proporciona el gas de arrastre) y los 60 últimos de limpieza para eliminar el efecto memoria, los restantes 60 s son de adquisición.

$$t_{\text{sweep}} = \text{sampling} = 0.5562 \text{ s} = 556 \text{ ms}$$

$$60 / 0.5562 = 107.87 \sim 108$$

Por lo tanto el espectrómetro realiza 108 barridos durante la adquisición de datos de ablación.

## 5.2 Celda de ablación

Se hace un test de la celda de ablación, para comprobar si la sensibilidad es la misma en todas las posiciones. Para ello se utiliza el soporte más alto y se llena toda la celda del estándar nist 610 (Imagen 1). Se establece una cuadrícula para hacer un raster cada 5000 pasos (equivale a unas 6250  $\mu$ ). Las condiciones del análisis son:

E= 20 (en preablación E= 10); Frecuencia: 10 Hz; v= 10  $\mu\text{m/s}$ ; Spot: 7; He 1 L/min (130).

Las intensidades se han normalizado respecto de la más alta. Este mismo ensayo se repitió otro día desplazando las posiciones iniciales 2500 pasos. Los resultados de la distribución se observan en las figuras 2a y 2b (días 1 y 2 respectivamente).

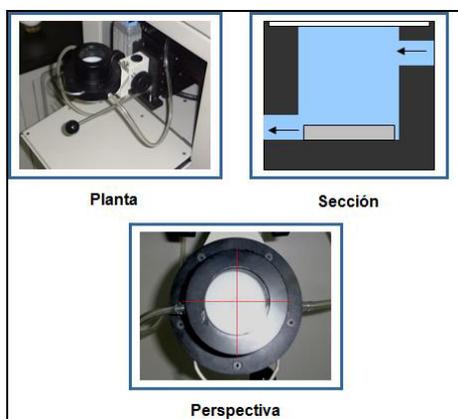


Imagen 1

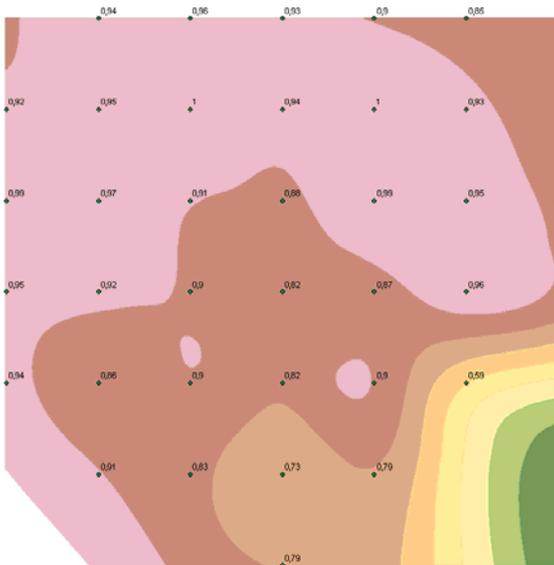


Figura 2a

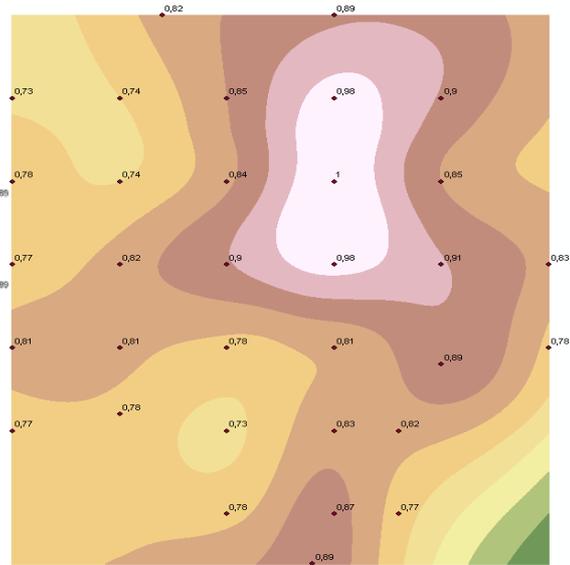


Figura 2b

Al combinar los datos de ambos días tenemos las figuras 3a y 3b. En la 3<sup>a</sup> se han sumado directamente los datos de los dos días, y en la 3b se han unido las señales netas y se ha normalizado frente a la mayor de los dos días.

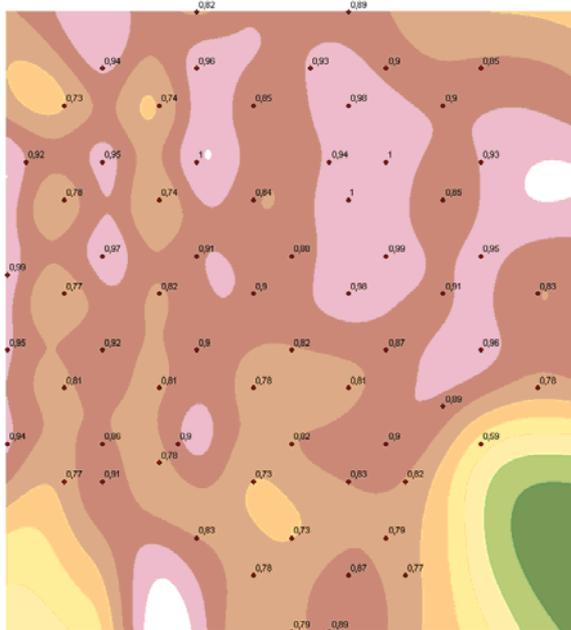


Figura 3a

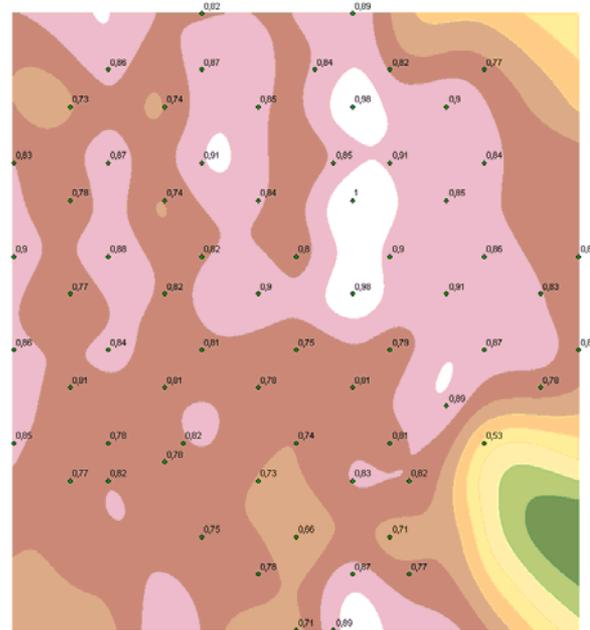


Figura 3b

De este análisis se concluye que hay variaciones de hasta un 30% dependiendo de la posición, teniendo el 85% de los datos una variación inferior al 20%. Las posiciones de elección son las dos superiores siendo el cuadrante inferior izquierdo prohibido.

### 5.3 Velocidad de barrido

Se hacen ensayos sobre el nist 610 a distintas velocidades de barrido para ver cómo influye en la sensibilidad y el fraccionamiento.

**Fraccionamiento:** El fraccionamiento U/Th varía con la velocidad del raster, a medida que aumenta la v aumenta esta relación. Se puede observar en el gráfico 6 donde cada punto/dispersión corresponde a la media/sd de tres análisis.

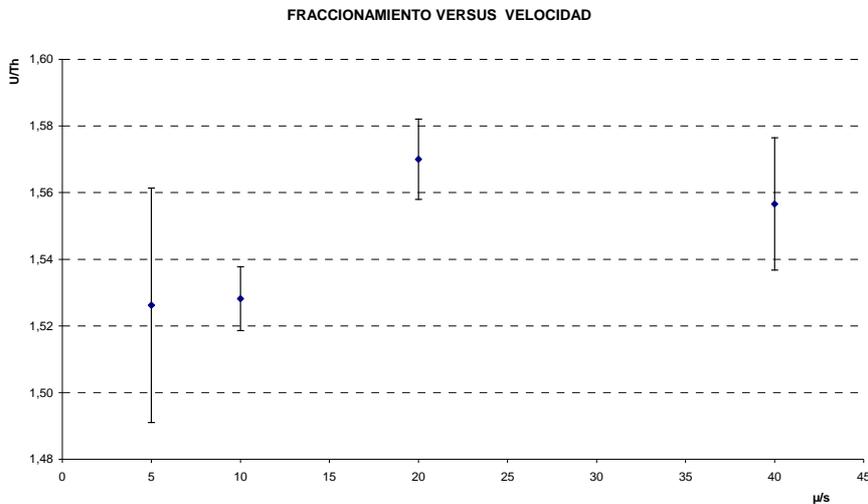


Gráfico 6

**Sensibilidad:** Con respecto a la sensibilidad a 20 μm/s es algo superior que a 10 μm/s y la dispersión es igual en ambos casos (gráfico 7).

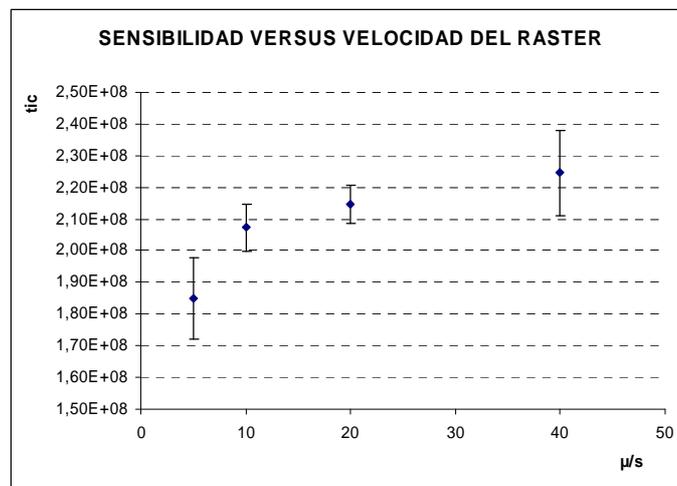


Gráfico 7

**Estabilidad:** Del análisis de los datos que se recoge en la tabla 4, se puede observar que la rsd menor (señales más estables) corresponde a rásteres de 10 y 20 μm/s.

La rsd mayor se da a 5 μm/s, pero se observa que corrige muy bien el IS (Ca) ya que la rsd se reduce a la mitad.

A 40 μm/s el IS corrige hasta Cs, pero REE y los más pesados empeoran la rsd con el IS. En realidad a 10 y 20 μm/s para los más pesados también es mayor la rsd con el IS pero la diferencia es en 1 unidad solamente, a 40 μm/s se ve más claro.

La cuestión está entre 10 y 20 μm/s, puesto que el fraccionamiento es menor a 10, se elige 10 μm/s la velocidad de análisis.

v(μ/s)	5		5		5		10		10		10		20		20		20		40		40		40				
	IS	Ca																									
Be	16	4	19	4	13	4	5	3	6	4	4	4	4	3	4	3	5	3	4	3	6	4	7	4			
Ca	16	0	20	0	13	0	3	0	5	0	4	0	5	0	4	0	4	0	4	0	6	0	6	0			
Mn	16	4	23	5	15	5	4	4	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	6	5	6	4		
Cu	18	6	24	7	19	8	7	8	4	6	4	5	5	4	5	4	4	4	4	4	5	5	6	5	8	7	
Zr	15	7	17	6	12	5	4	4	5	3	4	4	5	3	4	3	5	3	4	3	6	4	7	4			
Nb	15	6	19	5	14	5	4	4	4	3	4	4	4	3	3	3	4	3	4	3	5	4	6	4	6	4	
Cs	18	6	24	7	19	8	6	8	4	5	3	5	5	4	5	5	5	5	5	5	4	6	6	8	7		
Ba	15	5	21	6	14	6	4	5	4	5	4	4	5	4	3	4	4	4	4	4	5	5	6	6	6	6	
La	15	6	18	6	13	6	4	5	5	4	4	4	5	4	3	4	4	4	4	4	4	4	6	6	6	6	
Ce	16	6	21	7	14	5	4	6	5	5	5	4	5	4	3	3	4	4	4	5	5	4	5	6	6	6	
Pr	15	6	20	8	13	6	4	5	5	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	6	6	6	6	
Nd	15	6	19	8	13	6	4	5	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	5	5	4	5	6	6	6	
Sm	15	6	18	8	13	6	4	5	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	5	4	6	6	6	6	
Eu	16	6	20	8	13	6	4	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	7	5	7	7	
Gd	15	7	18	9	13	7	4	5	4	4	4	4	4	4	5	4	4	4	4	5	5	5	7	6	7	7	
Tb	15	7	18	9	13	7	4	5	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5	7	6	7	7	
Dy	15	7	18	9	13	7	4	4	4	4	4	4	5	3	3	4	4	4	4	5	6	5	7	6	7	7	
Ho	15	6	18	9	13	7	4	5	4	5	4	5	5	3	4	4	4	4	4	5	6	5	7	6	8	8	
Er	15	7	17	10	13	7	4	5	5	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	6	5	7	6	7	7	
Tm	15	7	17	9	13	7	4	5	4	5	4	4	4	4	4	4	5	5	5	6	5	7	6	8	8	8	
Yb	15	8	18	9	13	6	3	5	4	5	4	4	4	4	4	4	4	5	5	7	5	7	5	7	5	8	8
Lu	15	8	18	10	13	6	4	5	4	5	4	4	5	4	4	4	4	5	6	5	7	6	9	6	9	9	
Hf	14	8	18	9	13	6	4	5	4	5	4	4	5	5	4	4	4	5	6	7	5	8	6	9	9	9	
Ta	14	7	18	9	13	6	4	5	4	5	4	4	5	4	4	5	5	5	6	5	7	6	10	6	10	10	
Th	15	7	18	9	13	6	4	5	4	6	3	4	5	4	4	5	4	4	5	7	5	8	6	11	6	11	
U	17	7	23	10	16	7	5	7	5	7	4	5	5	6	4	5	4	5	6	6	7	7	12	7	12	12	

Tabla 4

### 5.4 Condiciones para trabajar con cráter

Este ensayo se hace con el nist 610. La energía ha de ser 20 porque si se disminuye, disminuye también mucho la sensibilidad. Se han comparado análisis con preablación y sin preablación y se comprueba que no es necesaria:

	Preablación	
	sí	no
10Hz spot 5	93 mill cps (2% rsd)	101 mill cps (2% rsd)
5 Hz sopt 5	63 mill cps (4% rsd)	51 mill cps(7% rsd)

Para seleccionar la frecuencia, se ha dejado fijo un spot de 5 y se han variado las frecuencias, al representar tanto la sensibilidad como el fraccionamiento se concluye que la mejor opción es 20Hz (máxima sensibilidad y mínimo fraccionamiento) y también es el que tiene menor %rsd (gráficos 8 y 9 y tabla 5).

	20Hz	10Hz	5Hz	4Hz	2Hz
10 <sup>6</sup> cps	200	100	50	50	20
% rsd	1	2	7	7	8

Tabla 5

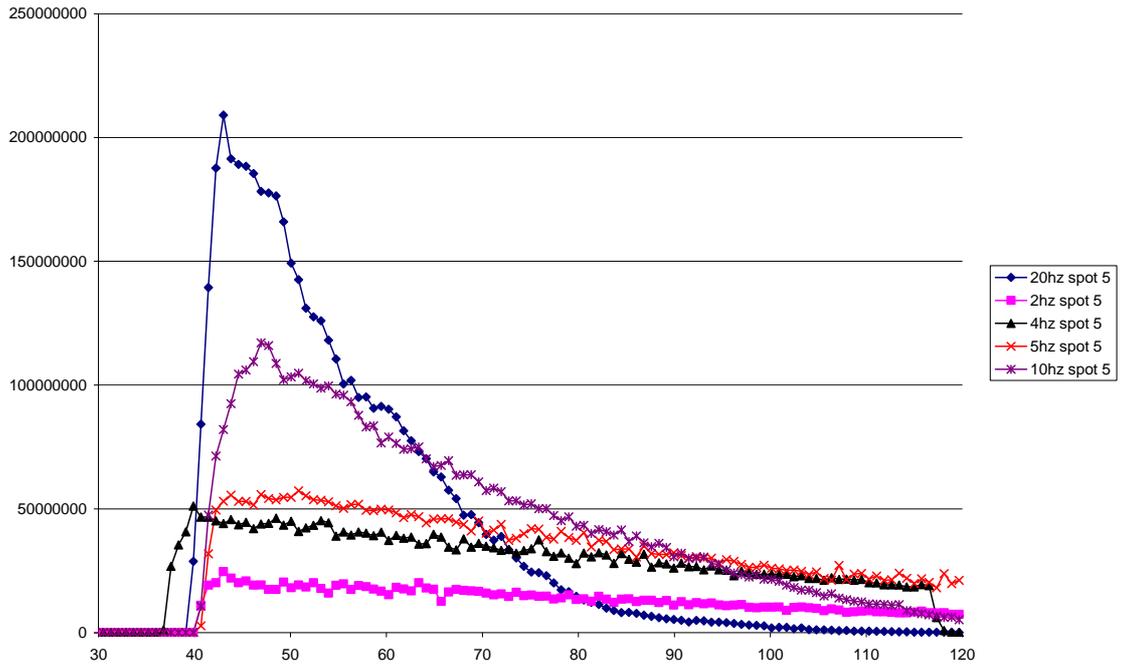


Gráfico 8

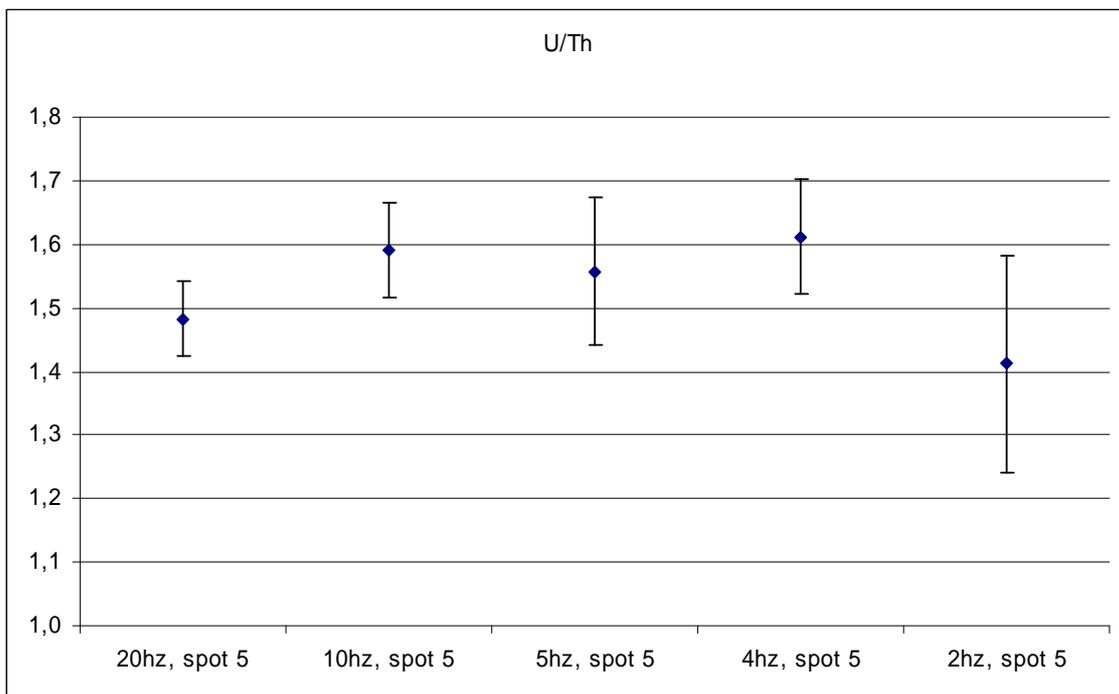


Gráfico 9

### 5.5 Cráter versus raster

Se comparan el cráter y el raster, y este último con E de 10 y 20 en la preablación.

Fraccionamiento: Es menor en el cráter, seguido muy de cerca por preabE=10, y claramente mayor en preabE=20. (Gráfico 10).

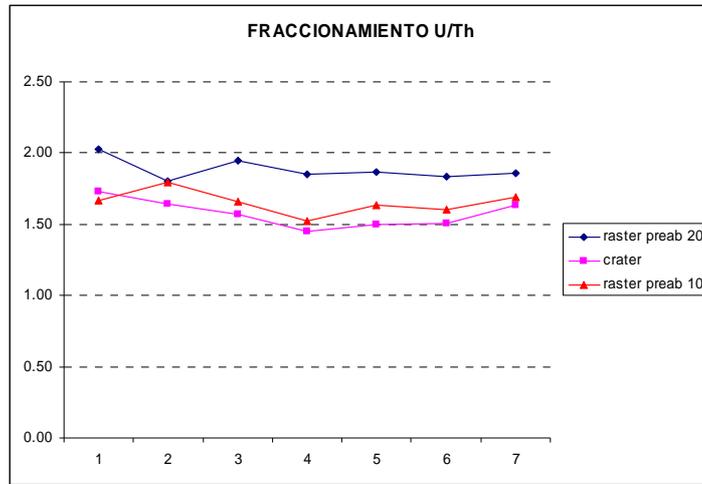


Gráfico 10

Sensibilidad (Intensidad de señal): Los raster están igualados y es mayor en éstos que en el cráter (grafico 11).

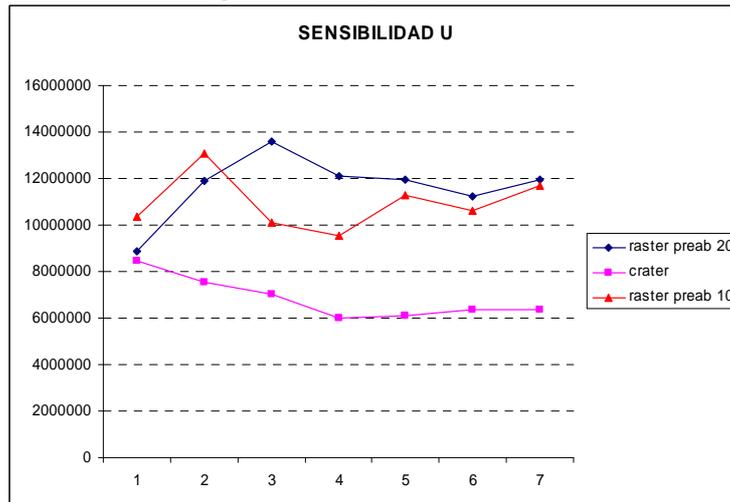


Gráfico 11

Al normalizar los datos, las RSD % y las señales normalizadas se igualan en los tres casos (gráfico 12)

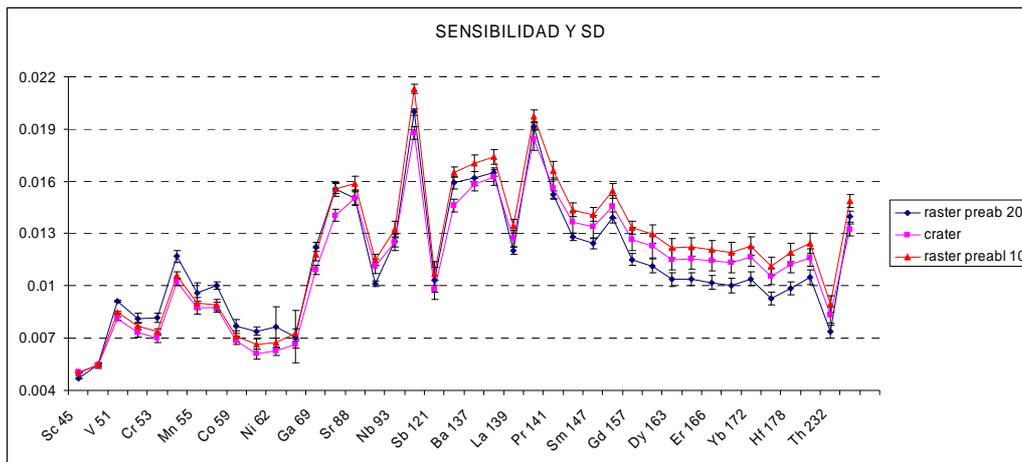


Gráfico 12

Las RSD% de los datos normalizados son inferiores a 5%, las de los datos sin normalizar están entre 8 y 14%.

La preablación se hace con E=10, Entre trabajar con cráter o ráster, por un lado tenemos menor fraccionamiento en el cráter pero mayor señal en el raster, según cuál sea la concentración del analito y las características de la muestra elegiremos uno u otro.

## 6. Cuantificación de materiales certificados de referencia. Estudios de precisión y exactitud. Ensayos de Proficiency test.

Se analizan 6 materiales certificados de referencia junto con 2 muestras de ensayos interlaboratorio del Geological Proficiency test (GEOPT). Se han realizado 10 análisis de cada muestra en días diferentes a lo largo de 6 meses.

Lo primero que se observa claramente es que las muestras que tienen color, como el BHVO-2 presentan mucho mejores resultados que las más transparentes como el RGM-1. Este hecho está ligado a la presencia de hierro (D.Günther, comunicación personal). Cuando el contenido en hierro es mayor la perla es más opaca y la interacción del láser de 266nm con una superficie opaca es más completa que con una transparente, ya que en ésta parte de la energía se refleja.

Se ha utilizado el calcio como patrón interno, en general se obtienen resultados acordes con el valor de referencia, salvo en algunos elementos como niobio, europio y tántalo, en los que se desvía algo más. En estos casos se aplica el factor de corrección de S. Jackson (Short Course Series, v.40, p 178, 2008).

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.

En la mayoría de los resultados la precisión es inferior al 10%, excepto en el europio para valores inferiores a 1.5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . La exactitud en general es

inferior al 15%, se aleja de este porcentaje en muestras con bajo contenido en hierro (RGM-1, JG-1) y en valores que no son certificados sino informativos como por ejemplo neodimio en BHVO-2.

	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	
<b>USGS RGM-1</b>																							
V.R.	108	25	219	8,9	807	24	47	4,7	19	4,3	0,66	3,7	0,66	4,08	0,95	2,6	0,37	2,6	0,41	6,2	0,95	15,1	
promedio	109	21	206	10,3	925	22	63	6,9	19	4,24	0,77	3,6	0,73	3,49	0,82	2,1	0,41	2,3	0,38	5,2	1,23	13,4	
sd	3	1	6	1,4	27	1	5	1,3	1	0,46	0,11	0,3	0,20	0,27	0,11	0,14	0,11	0,21	0,07	0,25	0,18	0,5	
%rsd	2	4	3	14	3	4	8	19	4	11	15	8	28	8	13	7	27	9	19	5	14	4	
<b>GSI JG-1</b>																							
V.R.	184	28,5	114	12,6	462	22,4	45,9	5,21	19,5	4,67	0,74	4,2	0,83	3,93	0,83	1,83	0,44	2,49	0,39	3,79	1,7	13,5	
promedio	195	26,5	107	11,7	568	16,9	50,7	5,34	16,0	4,138	0,77	3,8	0,74	4,33	0,93	2,58	0,41	2,71	0,41	3,11	1,6	10,9	
sd	6	1,5	4	0,6	21	0,4	5,4	0,80	0,5	0,22	0,07	0,2	0,10	0,20	0,03	0,17	0,04	0,20	0,05	0,21	0,1	0,4	
%rsd	3	6	4	5	4	2	11	15	3	5	9	6	13	5	3	7	9	7	13	7	8	4	
<b>USGS GSP-1</b>																							
V.R.	234	26	530	27,9	1310	184	399	52	196	26,3	2,33	12,1	1,34	5,5	1,01	2,7	0,38	1,7	0,214	15,5	0,97	106	
promedio	253	26,3	576	25,6	1511	177	525	59	205	26,91	2,24	12,9	1,27	5,77	0,98	2,2	0,30	1,6	0,23	14,0	0,96	99	
sd	6	0,5	10	0,7	44	9	16	2	7	0,9	0,07	0,5	0,05	0,20	0,03	0,1	0,03	0,1	0,01	0,4	0,08	5	
%rsd	2	2	2	3	3	5	3	3	3	3	3	4	4	4	3	4	11	3	5	3	9	5	
<b>CCRM P SY-3</b>																							
V.R.	302	718	320	148	450	1340	2230	223	670	109	17	105	18	118	29,5	68	11,6	62	7,9	9,7	30	1003	
promedio	311	643	308	171	479	1185	2389	215	648	113,9	16	105	17	116	25,3	71	9,7	57	6,7	7,8	18	772	
sd	6	18	8	13	23	37	94	7	24	4	0	5	1	4	1,0	3	0,4	2	0,4	0,3	1	52	
%rsd	2	3	3	8	5	3	4	3	4	4	2	4	4	4	4	4	4	3	6	4	7	7	
<b>USGS G-2</b>																							
V.R.	478	11	309	12	1882	89	160	18	55	7,2	1,4	4,3	0,48	2,4	0,4	0,92	0,18	0,8	0,11	7,9	0,88	24,7	
promedio	494	9	320	12	2174	85	213	18	51	7,1	1,6	4,1	0,47	2,1	0,4	0,83	0,15	0,7	0,1	7,2	1,03	22,6	
sd	16	1	21	2	93	3	17	1	2	0,3	0,1	0,2	0,04	0,2	0,0	0,05	0,03	0,04	0,01	0,6	0,22	1,4	
%rsd	3	8	6	12	4	4	8	4	4	4	8	5	8	7	7	6	19	5	9	8	21	6	
<b>BHVO-2</b>																							
V.R.	389	26	172	18,1	130	15	38	5,35	18	6,2	2,07	6,3	0,9	5,31	0,98	2,54	0,33	2	0,28	4,1	1,4	1,2	
promedio	403	28,3	181	19,1	153	16,0	37,3	5,5	25,0	6,6	2,0	6,6	1,0	5,8	1,1	2,6	0,3	2,0	0,3	4,6	1,2	1,3	
sd	3	1	6	1,5	3	0,3	1,2	0,2	0,4	0,1	0,1	0,2	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	
%rsd	1	3	3	8	2	2	3	3	2	2	4	3	4	3	4	3	6	2	3	4	3	2	

Tabla 6. Media, sd y rsd(%)

A continuación, en la tabla 7, se presentan los resultados del análisis de un ensayo interlaboratorio. La muestra GEOPT 26 es un cemento manufacturado proporcionado por la asociación internacional de geoanalistas para participar en el "Geological Proficiency Test".

El resultado es la media de tres réplicas, que son muy repetitivas según las rsd(%) que se obtienen, ya que la mayoría son inferiores a 5%.

<b>Valor ref. GEOPT 26</b>	<b>Sr</b>	118.2	15.5	81.2	4.9	512	25.9	48.9	6.2	24.7	4.5	1
	<b>Y</b>	134.3	11.5	57.2	4.4	671	22.6	55.1	6.6	20.8	3.8	1.0
	<b>Zr</b>	0.6	0.1	0.2	0.4	3.2	0.3	0.7	0.2	0.4	0.2	0.0
	<b>SD</b>	0.4	1	0.3	10	0.5	1	1	3	2	4	1
<b>RSD (%)</b>	<b>Nb</b>	0.4	1	0.3	10	0.5	1	1	3	2	4	1
	<b>Ba</b>	0.4	1	0.3	10	0.5	1	1	3	2	4	1
	<b>La</b>	0.4	1	0.3	10	0.5	1	1	3	2	4	1
	<b>Ce</b>	0.4	1	0.3	10	0.5	1	1	3	2	4	1
<b>Valor ref. GEOPT 26</b>	<b>Gd</b>	3.75	0.52	2.87	0.55	1.52	0.21	1.34	0.2	2.12	0.35	3.93
	<b>Tb</b>	2.8	0.4	2.09	0.42	1.03	0.16	0.97	0.2	1.5	0.35	2.86
	<b>Dy</b>	0.1	0.0	0.06	0.02	0.02	0.00	0.04	0.0	0.0	0.03	0.05
	<b>SD</b>	0.1	0.0	0.06	0.02	0.02	0.00	0.04	0.0	0.0	0.03	0.05
<b>RSD (%)</b>	<b>Ho</b>	3	3	3	4	2	0	4	4	3	7	2
	<b>Er</b>	3	3	3	4	2	0	4	4	3	7	2
	<b>Tm</b>	3	3	3	4	2	0	4	4	3	7	2
	<b>Yb</b>	3	3	3	4	2	0	4	4	3	7	2
<b>RSD (%)</b>	<b>Lu</b>	3	3	3	4	2	0	4	4	3	7	2
	<b>Hf</b>	3	3	3	4	2	0	4	4	3	7	2
	<b>Ta</b>	3	3	3	4	2	0	4	4	3	7	2
	<b>Th</b>	3	3	3	4	2	0	4	4	3	7	2

Además se ha analizado la muestra GEOPT 27, una andesita, pero todavía la organización no ha remitido los valores de referencia.

## 7. Aplicaciones en geología

Como aplicación más relevante de este proyecto a la geología, se destaca la petrogénesis.

Se muestran ejemplos de roca total analizados tal y como se ha descrito previamente. Se cotejan los resultados con los análisis del laboratorio de Nancy en Francia (gráficos 13 y 14).

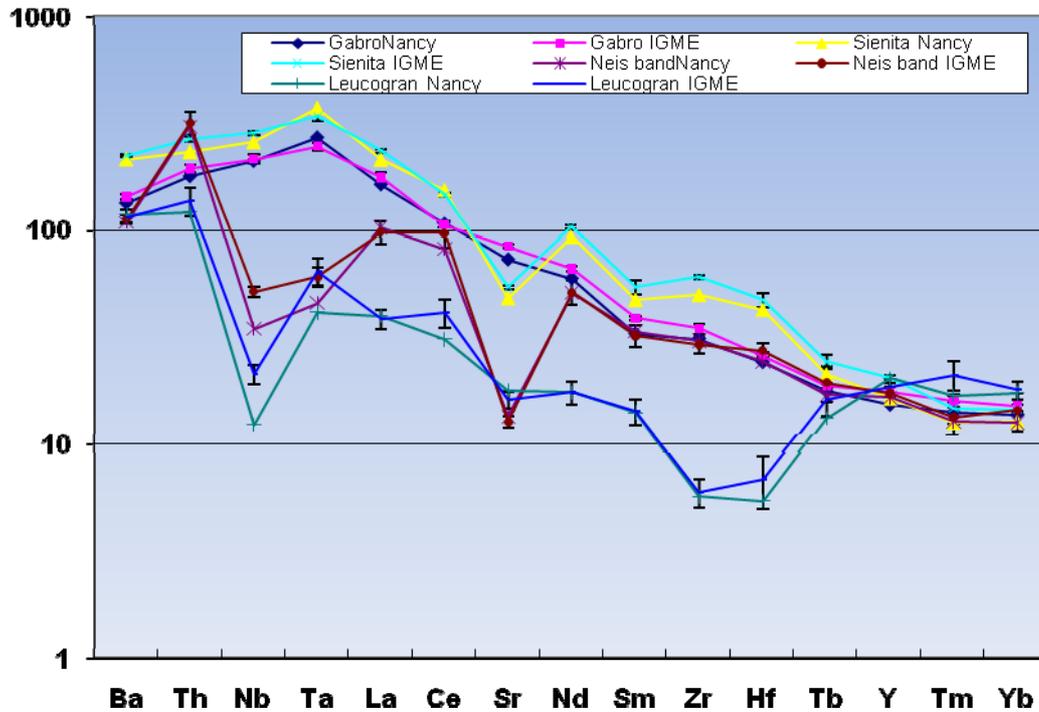


Gráfico13. Diagrama de multielementos normalizados a condrita.  
Valores de Thomson (1982)

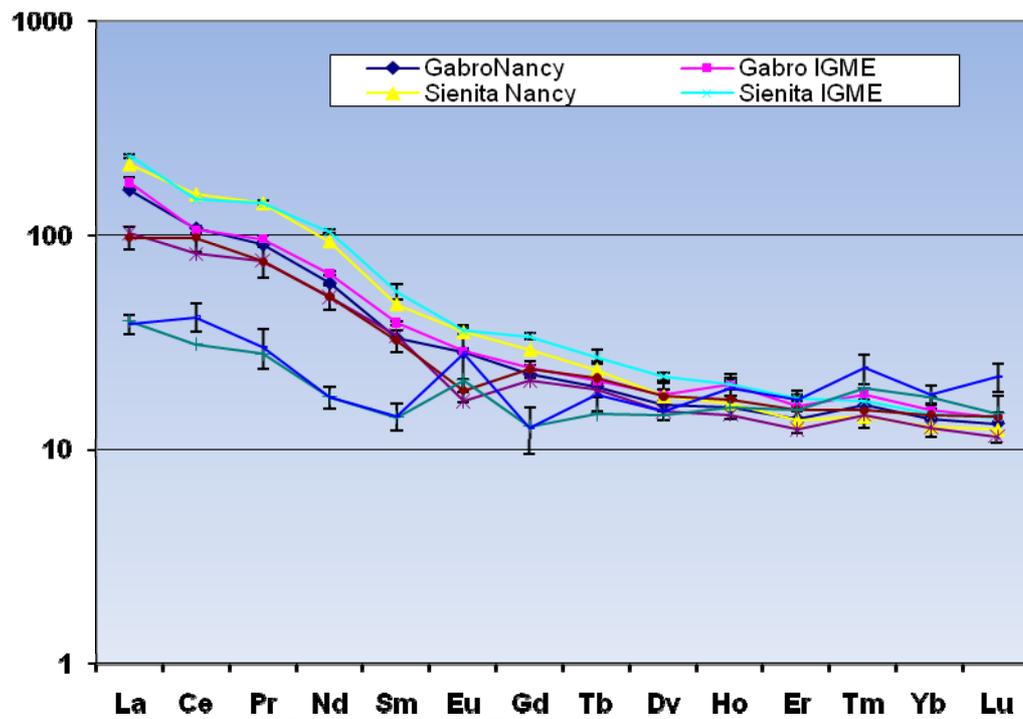


Gráfico 14. Diagrama de REE Normalización a condrito. Valores de Nakamura (1974)

Además también se han realizado análisis sobre minerales en lámina delgada, concretamente piroxenos y plagioclasas (gráficos 15, 16 y 17).

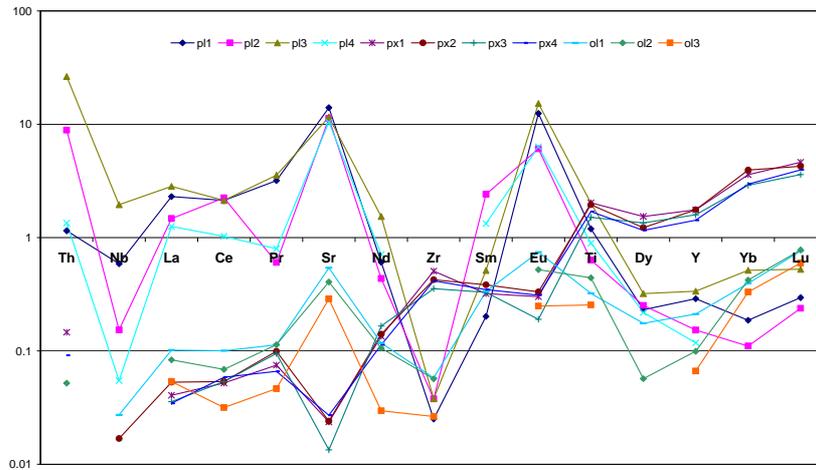


Gráfico 15. Normalización a manto primitivo. Valores de Sun and McDonough (1989)

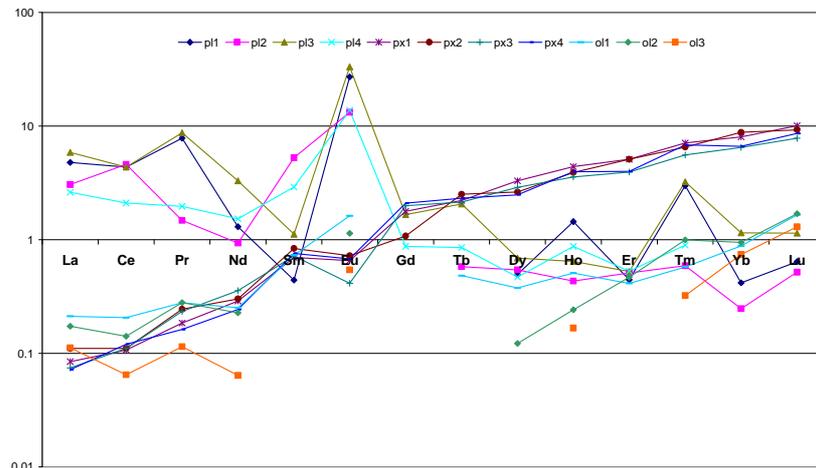


Gráfico 16. Diagrama de REE Normalización a condrito. Valores de Nakamura (1974)

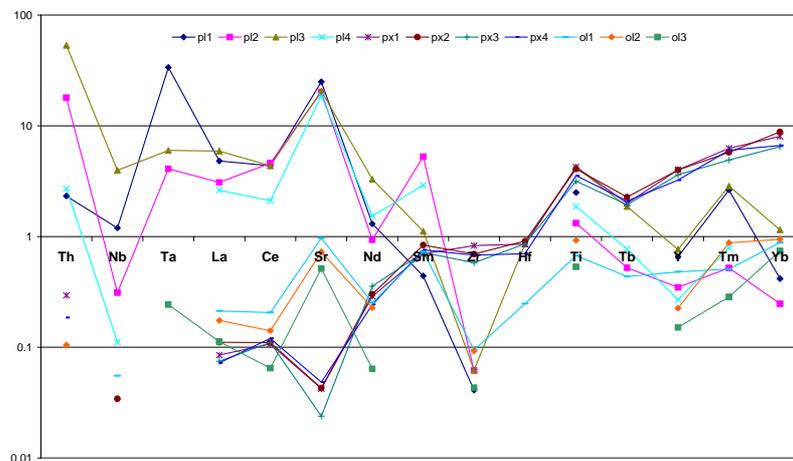


Gráfico 17. Diagrama de multielementos normalizados a condrita. Valores de Thomson (1982)

Los anteriores resultados son una muestra del potencial de esta técnica, así como de la metodología desarrollada, destacando que no existe otro laboratorio en España que lo haya hecho hasta el momento.

## DIFUSIÓN EXTERIOR

### Publicaciones

J.S.Cózar y **M. Castillo Carrión**. *Aplicación del sistema LA-ICP-MS (LASER ABLATION-INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY) al análisis de berilio en corindones*. Publicación tecnológica y docente de la Escuela de Minas de Madrid, nº6, 2009, 165-173.

### Participación en reuniones científicas y congresos

European Winter on Plasma Spectrometry, Graz (Austria). 15 a 20 de febrero de 2009. Participación con la presentación del póster de título *PERFORMANCE OPTIMIZATION OF LA-ICP-MS FOR PGE ANALYSES*.

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica, Soria (España), 21 a 23 de septiembre de 2009. Participación con la comunicación de título *Aplicación de la ablación láser y espectrometría de masas (LA-ICP-MS) a la determinación de elementos del grupo del platino*.

# ESCUELA DE MINAS DE MADRID

INGENIEROS DE ENERGÍA, MINAS Y GEOLOGÍA

Número 6

2009

Edita



Publicación tecnológica y docente de la Escuela de Minas de Madrid

**Graz 2009**



[www.winterplasmagraz.at](http://www.winterplasmagraz.at)

**European  
Winter Conference  
on Plasma Spectrochemistry**

15.02. - 20.02.2009, Graz - Austria



---

## MO100: OES during reforming of methane by microwave plasma at atmospheric pressure

Alves C, Galvão N K M, Arnoult G, Henrion G, Belmonte T

UFRN, Mechanical Engineering, Natal, Brazil

Reforming of methane occurs in a quartz tube by microwaves at atmospheric pressure. A titanium ring with cathodic potential inside the tube attracts only minor mass species like  $H^+$ . A temperature of the wall titanium between 200 - 800 °C was sufficient to absorb hydrogen. It's possible to store this hydrogen. The species present in the plasma were monitored by optical emission spectroscopy (OES) diagnostic during the process. The efficiency of absorption was evaluated both by the density of species  $H\alpha$  (656.6 nm) and CH (431.4 nm).

## MO101: Metabolism of organometallic Ru compounds with antitumour activity

Bytzek A, Hartinger C, Dyson P, Keppler B H

University of Vienna, Bioinorganic, Vienna, Austria

Hydrolysis and biomolecule binding, in particular to proteins and DNA, play important roles in the mode of actions of metal-based anticancer agents. Capillary electrophoresis coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry has been utilized for studying the hydrolytic stability and the interaction of the ruthenium-based anticancer drugs RAPTA-C, RAPTA-B and oxaliRAPTA-B with the human plasma proteins transferrin and albumin. In addition, electrospray ionization mass spectrometry has been used for gaining information about the stoichiometry of the binding of the Ru organometallic compounds to albumin and transferrin.

## MO102: Performance optimization of LA-ICPMS for PGE analyses

Castillo-Carrión M, Reyes J, Martín-Rubí J A

Instituto Geológico y Minero de España, Laboratorios, Tres Cantos, Madrid, Spain

The most used method for the concentration of platinum group elements (PGE) is the fire assay fusion with nickel sulfide/lead collection. Following a wet digestion the button is dissolved and the PGE are Te-precipitated, redissolved and determined by ICPMS. This work aims at analysing PGE by LA-ICPMS avoiding the wet digestion which is time-consuming and has a risk of analyte losses and contamination. A NiS button is crushed into small chips in an agate mortar to transform into a pressed pellet. Homogeneity is studied comparing laser ablation analyses on the button with the pressed pellet. Spectroscopic interference reduction by collision cell has been tested.

# PERFORMANCE OPTIMIZATION OF LA-ICP-MS FOR PGEs ANALYSES

Castillo-Carrión M, Reyes-Andrés J, Martín-Rubí JA  
 Instituto Geológico y Minero de España, Laboratorios, Tres Cantos-Madrid-Spain  
 m.castillo@igme.es

## ABSTRACT

Platinum group elements (PGE) have major economic and industrial importance. Geological exploration for PGE's is complicated by their heterogeneous distribution in the Earth's crust and the low concentration found in most platinumiferous ores. This requires a concentration-separation step in order to undertake their analyses. The most common method for the concentration of PGEs is nickel/lead sulphide collection after fire assay fusion. The button is dissolved and the PGE are Te-coprecipitated, redissolved and determined by ICP-MS in solution.

This work aims at analysing PGE by LA-ICP-MS avoiding the wet via which is time-consuming, and risks recoveries and contamination. The NiS button is crushed into small chips in an agate mortar and homogenized into a press pellet with a polymethylmethacrylate binder. The degree of homogeneity of the press pellets and the fused button was tested. Laser ablation ICP-MS analyses using a collision reaction cell (CRC) have been performed. The CRC breaks the  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$  interferences for  $^{101}\text{Ru}^+$ . For the application there is no appreciable difference in the use of  $\text{H}_2$  or He in the CRC cell, however it is critical to control the flow of the CR gas in the cell.

## INTRODUCTION

The platinum group elements include platinum, palladium, rhodium, osmium, iridium and ruthenium. They are of economic interest due to application in industrial sectors like automobile catalytic converters, jewellery, chemical and electrochemical industry, medical, technology, electronics industry and manufacture of glass. They are also of particular interest in Earth Science<sup>1</sup>. PGE are excellent tracers of petrogenetic processes, such as partial melting, melt-rock reaction and melt evolution. Thus, PGE geochemistry is a powerful tool for understanding the origin and evolution of the Earth.

The most common method for the concentration of PGE is the fire assay fusion with nickel sulphide/lead collection. Following a wet via the button is dissolved, the PGE are Te-coprecipitated, redissolved, and determined by ICP-MS. Date et al in 1987<sup>2</sup> described the first use of NiS fire assay and ICP-MS for the determination of the precious metals in geological samples. Jackson et al<sup>3</sup> addressed the problems of matrix effects, memory and interferences reaching recoveries of ~90%. Precision of sub-ppb levels is achieved by ID-ICP-MS<sup>4,5</sup>.

This work aims at analysing PGE by LA-ICP-MS avoiding the time consuming wet via. One advantage of the NiS fire assay is the possibility to process large sample amounts which should reduce the sampling effect. Regarding previous work on the analyses of PGE by LA-ICP-MS<sup>6,8</sup>, the novelty of the present experiment is the use of the CRC, employing pressurized He or  $\text{H}_2$  in order to reduce polyatomic interferences<sup>9,10</sup>.



## EXPERIMENT

A LSX-200 Nd:YAG 266 nm (CETAC Technologies Omaha NB, USA) Laser Ablation System and a Agilent 7500ce ICP-MS (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) were used for the experiments. Analytical parameters are summarized in Table 1. Helium has been used as carrier gas and mixed with the argon gas stream using a coaxial glass bulb mixer<sup>11</sup>.

Due to the absence of sulphide solid reference materials, NiS buttons have been prepared from powder Certificated Reference Materials (CRM). Two certificate reference materials were selected: SARM 7B (platiniferous ore from MINTEK) and UMT-1 (ultramafic ore tailing from CANMET) as samples. Samples and blank NiS buttons were prepared following the methodology described by Jackson et al<sup>3</sup>.

The NiS buttons were crushed into small chips in an agate mortar to transform them into a press pellet with a binder (polymethylmethacrylate).

Output Energy	~ 3 mJ
Repetition rate	10 Hz
Spot size	300 µm
Mode	Single point
Shoots	800
Carrier gas (Ar)+(He)	L/min
Dwell time	20 ms (1ms for $^{61}\text{Ni}^+$ )

Table 1. Parameters used for LA analyses

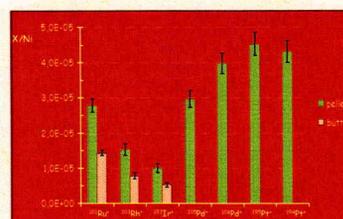


Fig 1. Net signal of PGE in UMT-1 button and press pellet

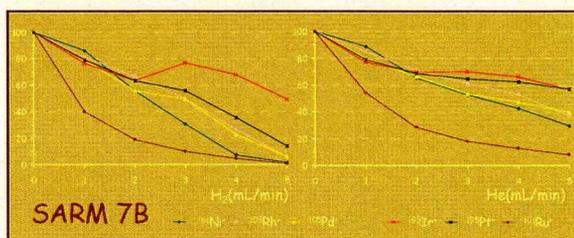


Fig 3. Relative signal intensities versus He or  $\text{H}_2$  inlet flow in SARM 7B NiS press pellet

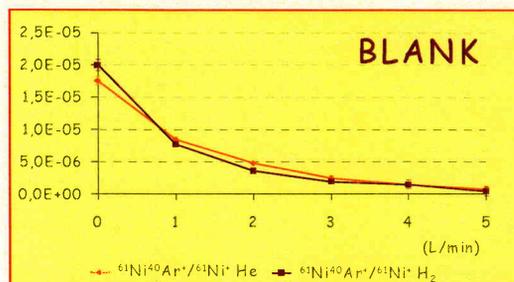


Fig 2.  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+ / ^{61}\text{Ni}^+$ , versus He and  $\text{H}_2$  flow in blank NiS press pellet

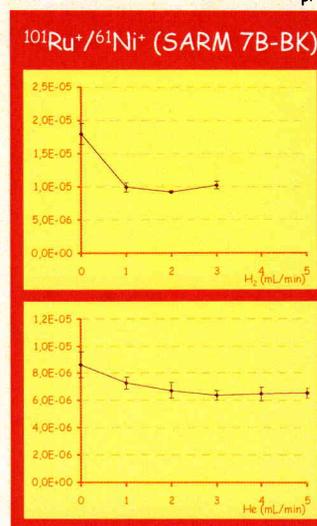


Fig 4.  $^{101}\text{Ru}^+ / ^{61}\text{Ni}^+$  of SARM 7B-BK versus He or  $\text{H}_2$  inlet flow

## RESULT AND DISCUSSION

PGE distribution in UMT-1 button was tested by mean of ANOVA statistic study which reveal no homogeneous distribution for most of the PGE. The same analyses were performed in the press pellet. Homogeneous distribution plus more intense signals lead to continue the experiment with the press pellets (Fig 1).

Analyses with different inlet flow for He and  $\text{H}_2$  have been carried out. Presented data are average of three analyses. Relative instead of net signal have been considered in order to compare the results.

**BLANK.**  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+ / ^{61}\text{Ni}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+ / ^{63}\text{Cu}^+$  and  $^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+ / ^{65}\text{Cu}^+$  have been studied because of the interferences over  $^{101}\text{Ru}^+$ ,  $^{103}\text{Rh}^+$  and  $^{105}\text{Pd}^+$ .  $\text{CuAr}^+ / \text{Cu}^+$  shows high data dispersion, we think due to the lower content of Cu, the contribution of  $\text{CuAr}^+$  is negligible.  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+ / ^{61}\text{Ni}^+$  is represented in fig 2. It can be observed that the ratio decreases 50% from no gas to 1 mL/min for both He and  $\text{H}_2$ . Signal intensities for the other isotopes investigated ( $^{193}\text{Ir}^+$ ,  $^{195}\text{Pt}^+$ ) were negligible.

**SARM 7B.** (Fig 3) The signals have been normalized to the highest value that is reached when there is no gas in the collision reaction cell. The behaviour observed in the blank for m/z 103 is confirmed in SARM 7B.

Reduction in sensitivity is observed in both cases, with He and  $\text{H}_2$  in the CRC although for inlet flow 3-5 mL/min decreasing is more noticeable with  $\text{H}_2$  than with He, with the exception of  $^{193}\text{Ir}^+$ . At flows of 1 and 2 mL/min for both gases there is a decrease in signal intensity of 80% and 60% respectively for the isotopes of interest with the exception of  $^{101}\text{Rh}^+$  that is affected by  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$ .

Blank to SARM 7B  $^{101}\text{Ru}^+$  signal normalized to  $^{61}\text{Ni}^+$  has been subtracted. It is represented in fig 4 for different inlet flows of He or  $\text{H}_2$  in the CRC. Complete remove of the interference  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$  over  $^{101}\text{Ru}^+$  is reached for 2 and 3 mL/min of  $\text{H}_2$  and He respectively, which represents a reduction in signal intensities for the elements of interest between 47%-30% (fig. 3).

## CONCLUSIONS

PGEs are homogeneously distributed in the press pellet but not in the button.

There is no difference in using He 3 mL/min or  $\text{H}_2$  2 mL/min in the CRC nevertheless we will use He in future investigations since it has not got the reactive gases inconveniences.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We gratefully acknowledge Prof. Detlef Günther (ETH) for providing the "glass bulb mixer".

## REFERENCES

- White W.M Geochemistry On-line textbook, eventually to be published by John Hopkins University Press
- Date AR, Davis AE and Cheung, YY Analyst (1987) 112:1217-1222
- Jackson SE, Fryer BJ, Gosse W, Healey DC, Langerich HP and Strong DF, Chem. Geol. (1990)83:119-132
- Qi L, Zhou M and Wang CY. J. Anal. At. Spectrom. (2004)19: 1335-1339
- Meisel T and Moser J. Chem. Geol. (2004) 208: 319-338
- Jarvis KE, Williams JG, Parry SJ and Bertalan E, Chem. Geol. (1995) 124:37-46
- Shibuya EK, Sarkis JES, Enzweilner J, APS Jorge and AMG Figueiredo. J. Anal. At. Spectrom. (1998) 13: 941-944
- Resano M, García Ruiz E, McIntosh K S and Vanhaecke. J. Anal. At. Spectrom. (2008) 23: 1599-1609
- Hattendorf B and Günther D. J. Anal. At. Spectrom. (2000) 15: 1125-1131
- Mason PRD, Kraan WJ. J. Anal. At. Spectrom. (2002) 17: 856-867
- Halicz I and Günther D. J. Anal. At. Spectrom. (2004) 19: 1539-1545

COLEGIO OFICIAL Y ASOCIACION DE QUIMICOS DE MADRID  
COLEGIO OFICIAL DE GEOLOGOS DE ESPAÑA  
CONSEJO SUPERIOR DE COLEGIOS DE INGENIEROS DE MINAS  
BRUSO DE GEOQUIMICA DE SOCIEDAD GEOLOGICA DE PORTUGAL

● **SECCIÓN 2**

● **SECCIÓN 3**

● **SECCIÓN 4**

● **SECCIÓN 5**

● **SECCIÓN 6**

● **SECCIÓN 7**

● **SECCIÓN 8**

● **SECCIÓN 9**

● **SECCIÓN 10**

● **ULTIMOS DOCUMENTOS  
RECIBIDOS**

25  
AÑOS  
DE GEOQUIMICA  
EN SORIA

VII CONGRESO IBERICO

X CONGRESO NACIONAL DE GEOQUIMICA

21-23 DE JUNIO DE 2009

# APLICACIÓN DE LA ABLACIÓN LÁSER Y ESPECTROMETRIA DE MASAS (LA-ICP-MS) A LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO

Castillo-Carrión M<sup>1</sup>., Martín-Rubí J.A.<sup>1</sup> y Reyes-Andrés J.<sup>1</sup>

Instituto Geológico y Minero (IGME), Área de Laboratorios y Servicios, C/ La Calera nº1 28760 Tres Cantos (Madrid). [m.castillo@igme.es](mailto:m.castillo@igme.es), [ja.martin@igme.es](mailto:ja.martin@igme.es) y [j.reyes@igme.es](mailto:j.reyes@igme.es)

## Abstract

Platinum group elements (PGE) have major economic and industrial importance. Geological exploration for PGE's is complicated by their heterogeneous distribution in the Earth's crust and the low concentration found in most platiniferous ores. This requires a concentration-separation step in order to undertake their analyses. The most common method for the concentration of PGEs is nickel/lead sulphide collection after fire assay fusion. The button is dissolved and the PGE are Te-coprecipitated, redissolved and determined by ICP-MS in solution.

This work aims at analysing PGE by LA-ICP-MS avoiding the wet via which is time-consuming, and risks recoveries and contamination. The NiS button is crushed into small chips and homogenized into a press pellet with a polymethylmethacrylate binder. The degree of homogeneity of the press pellets and the fused button was tested. Laser ablation ICP-MS analyses using a collision reaction cell (CRC) have been performed. For the application there is no appreciable difference in the use of H<sub>2</sub> or He in the CRC.

## Resumen

Los elementos del grupo del platino (PGE) tienen una gran importancia desde el punto de vista económico e industrial. La exploración geológica de estos elementos es complicada ya que se distribuyen heterogéneamente en la corteza terrestre y en la mayoría de los casos están en bajas concentraciones. Esto hace necesario una etapa de preconcentración previa al análisis. El método más usado es la preconcentración en un botón de NiS mediante fusión y el análisis mediante ICP-MS previa disolución del botón, coprecipitación de los PGE con Te y redisolución.

En este trabajo se pretende determinar los platínidos mediante ablación láser y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (LA-ICP-MS) en el botón de NiS evitando la vía húmeda, disminuyendo el tiempo de análisis, la manipulación de la muestra y los riesgos de contaminación. Se ha estudiado la homogeneidad del botón, así como los parámetros de ablación y el empleo de la celda colisión reacción (CRC) para reducir las interferencias poliatómicas sobre los analitos de interés, no encontrándose diferencias significativas al emplear He o H<sub>2</sub>.

## Introducción

Los platínidos o PGE constituyen un grupo formado por rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. Tienen un importante interés económico debido a su aplicación en diversos campos como la joyería, la industria del automóvil, electroquímica, medicina, electrónica o la fabricación de cristal. Además, presentan un interés particular en el campo de las Ciencias de la Tierra(1) ya que son excelentes trazadores de los procesos petrogenéticos.

El método más usado para concentrar los platínidos es la recolección en un botón de NiS o PbS mediante fusión seguido de una etapa por vía húmeda en la que se disuelve el botón se coprecipitan los PGE con Te y se redisuelve el precipitado analizándolos mediante ICP-MS. Date et al en 1987(2) fueron los primeros en describir este proceso para determinar metales preciosos en muestras geológicas. Jackson et al(3) resolvieron los problemas de matriz, efecto memoria e interferencias alcanzando recuperaciones del 90%. Mediante el empleo de dilución isotópica se ha conseguido precisión a nivel de sub-ng/g (4,5).

Este trabajo tiene como finalidad establecer un método para la determinación de PGE evitando la vía húmeda, analizando los PGE en el botón de NiS mediante LA-ICP-MS. Se han llevado a cabo investigaciones previas empleando esta técnica:

En 1995 Jarvis et al (6) emplearon un láser 1064 nm y un ICP-MS cuadrupolo. En 1998 Sibuya et al (7) en desarrollaron un método similar trabajando con un láser 266 nm y un ICP-MS de sector magnético. Recientemente en 2008 Resano et al (8) han trabajado con un 193 nm ArF excímero y un ICP-MS de cuadrupolo empleando celda de colisión reacción con NH<sub>3</sub>.

La novedad de este trabajo respecto de los anteriores es la combinación de un láser 266 con un ICP-MS con cuadrupolo empleando He e H<sub>2</sub> en la CRC para reducir interferencias (9,10).

### Parte experimental

Se emplea un sistema de ablación láser LSX-200 Nd:YAG 266 nm ( CETAC Technologies Omaha NB, USA) y un ICP-MS Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). Los parámetros analíticos se recogen en la tabla 1. Como gas portador en la celda de ablación se emplea He que se mezcla con la corriente de Ar en un conector de vidrio coaxial antes de la entrada a la antorcha (11).

---

Energía de salida	~ 3 mJ
Frecuencia	10 Hz
Diámetro	300 μm
Modo	Single point
Pulsos	800
Gas portador (Ar)+(He)	(0.65)+(1) L/min
Dwell time	20 ms ( 1ms <sup>61</sup> Ni <sup>+</sup> )

---

Tabla 1. Condiciones instrumentales de LA-ICP-MS

Los botones se prepararon siguiendo la metodología descrita por Jackson et al (3), a continuación se molieron en mortero de ágata y se mezclaron con polimetilmetacrilato (Elvacite®) para fabricar una pastilla prensada.

En la preparación del botón se emplea níquel (99,8% Goodfellow), azufre sublimado (99,5% Merck), carbonato sódico anhidro (99,9% Merck p.a.), tetraborato de sodio anhidro (98% Merck p.a.) y dióxido de silicio (Merck). Es muy importante que los reactivos empleados sean de la mayor pureza posible, ya que son los principales responsables de los blancos altos que para algunos analitos constituye la principal dificultad en su determinación.

Dado que no se conocen materiales certificados de referencia (SRM) de NiS para microanálisis, se preparan botones de NiS a partir de patrones certificados SRM en polvo: SARM-7B (MINTEK) y UMT-1 (CANMET), también se ha preparado un blanco (BK).

Los isótopos monitorizados son  $^{61}\text{Ni}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{64}\text{Cu}^+$ ,  $^{99}\text{Ru}^+$ ,  $^{101}\text{Ru}^+$ ,  $^{103}\text{Rh}^+$ ,  $^{105}\text{Pd}^+$ ,  $^{106}\text{Pd}^+$ ,  $^{108}\text{Pd}^+$ ,  $^{189}\text{Os}^+$ ,  $^{193}\text{Ir}^+$ ,  $^{194}\text{Pt}^+$ ,  $^{195}\text{Pt}^+$  y  $^{196}\text{Pt}^+$ . El Ni y el Cu se utilizan para el control de las interferencias, además el Ni también se emplea como patrón interno.

## Resultados y discusión

### Preparación de la muestra:

Se ha llevado a cabo un test ANOVA realizado sobre la homogeneidad de la distribución de los PGE en botones y pastillas prensadas. Las conclusiones de este ensayo son las siguientes (Fig. 1):

- \_ distribución no homogénea en el botón
- \_ distribución homogénea y aumento de la sensibilidad en la pastilla

Por lo tanto el estudio se continúa empleando pastillas prensadas.

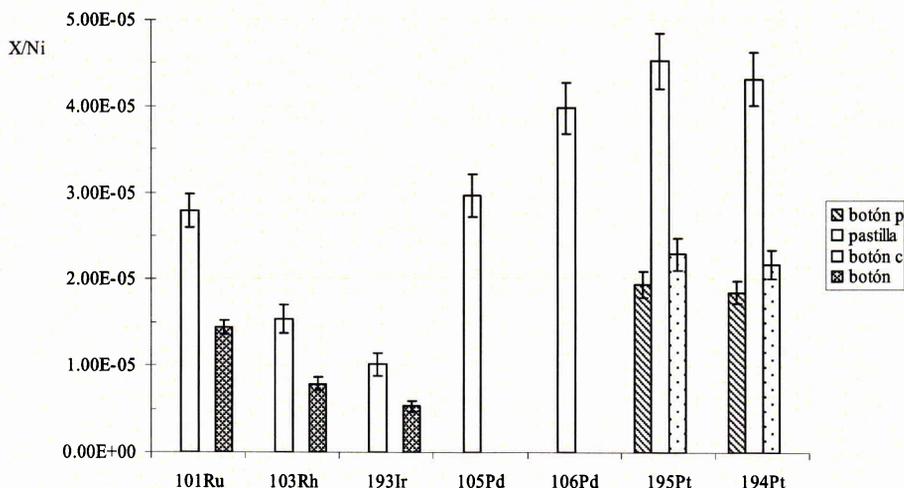
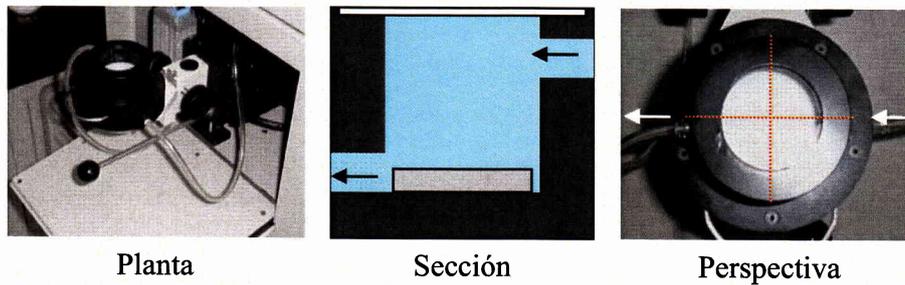


Fig.1. Señal neta de los PGE en el botón y la pastilla de UMT-1

### Optimización de los parámetros del láser:

*Posición en la celda de ablación.* Se ha realizado un test para comprobar si la posición de la muestra en la celda de ablación influye en la intensidad de la señal. Se han observado variaciones de hasta un 30%, siendo en el 85% de los datos inferiores al 20%. Las zonas de menor variabilidad son los dos cuadrantes superiores y la de mayor el cuadrante inferior derecho.



*Modo de actuación del láser: Fijo/Continuo.* Se ha elegido el modo fijo, ya que es importante disminuir el tiempo al mínimo el tiempo de actuación del láser para minimizar el material depositado que queda alrededor del cráter (12).

*Celda de Colisión Reacción (CRC).* Se ha investigado en las pastillas prensadas de BK y SARM-7B la variabilidad de la intensidad de las señales así como la disminución de las interferencias poliatómicas al emplear distintos caudales de He e H<sub>2</sub> en la CRC.

En el BK se han estudiado las relaciones  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+ / ^{61}\text{Ni}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+ / ^{63}\text{Cu}^+$  y  $^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+ / ^{65}\text{Cu}^+$  por las interferencias que producen sobre los isótopos  $^{101}\text{Ru}^+$ ,  $^{103}\text{Rh}^+$  y  $^{105}\text{Pd}^+$ . CuAr/Cu presenta gran dispersión en los datos, debido al bajo contenido de Cu en el BK y a que la contribución de CuAr es despreciable.

La variación de  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+ / ^{61}\text{Ni}^+$  a diferentes caudales de He e H<sub>2</sub> en la celda se ha representado en la fig.2, donde se puede observar que esta relación disminuye un 50% al pasar de trabajar sin celda a 1 mL/min de ambos gases.

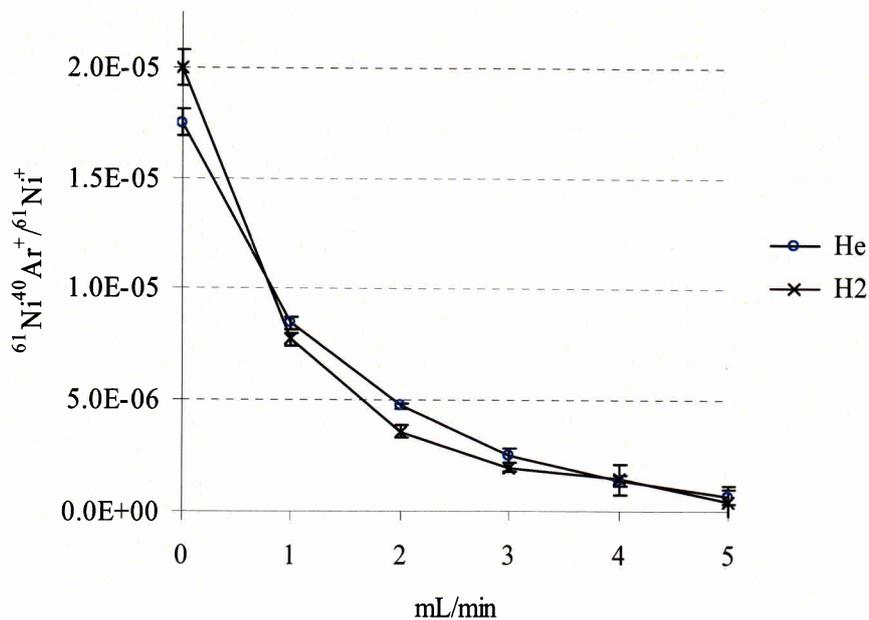


Fig.2.  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+ / ^{61}\text{Ni}^+$  versus caudal de He e H<sub>2</sub> en BK

En las figuras 3 y 4 se han representado las señales relativas de los PGE obtenidas al analizar el patrón SARM-7B empleando distintos caudales de He e H<sub>2</sub> en la CRC. El comportamiento

observado en el BK para la  $m/z$  101, se repite en el SARM 7B. En el resto de  $m/z$  analizadas se puede apreciar una disminución de la sensibilidad con ambos gases, aunque a partir de 3 mL/min el descenso es más notable con  $H_2$  que con He, excepto para  $^{193}Ir^+$ . A caudales de 1 y 2 mL/min la disminución de la señal es del 80% y 60% respectivamente independientemente del gas empleado, para todas las  $m/z$ .

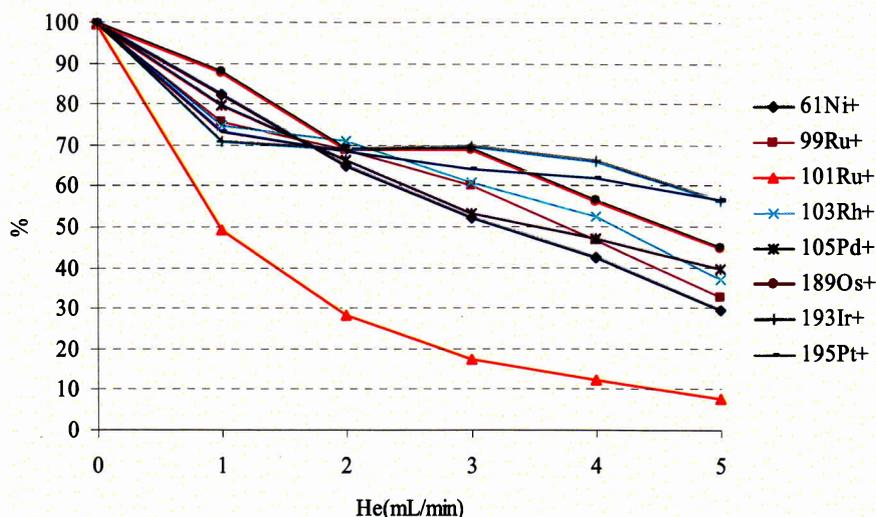


Fig.3 Intensidad relativa versus caudal de He en SARM-7B

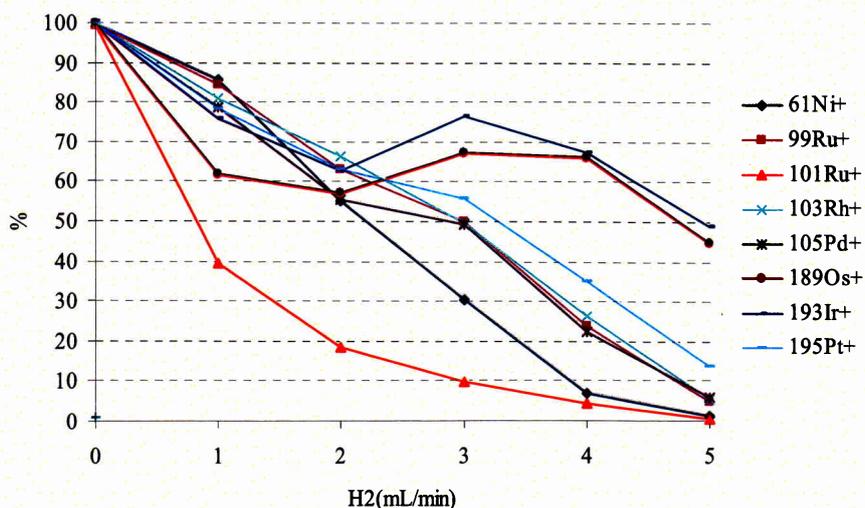


Fig.4 Intensidad relativa versus caudal de  $H_2$  en SARM-7B

En la figura 5 se recoge la representación de la diferencia de intensidad normalizada entre SARM-7B y BK en la posición  $m/z$  101 a diferentes caudales de He e  $H_2$  en la CRC. Se puede observar que a caudales de 2 y 3 mL/min de  $H_2$  y He respectivamente, la interferencia de

$^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$  sobre  $^{101}\text{Ru}^+$  disminuye notablemente, y a estos caudales el resto de analitos de interés disminuyen su intensidad de señal entre 47-30% (fig. 3y 4). Al no haber diferencias entre usar 2 mL/min de  $\text{H}_2$  ó 3 mL/min de He en la celda, en lo sucesivo emplearemos He, ya que no presenta los inconvenientes de un gas reactivo.

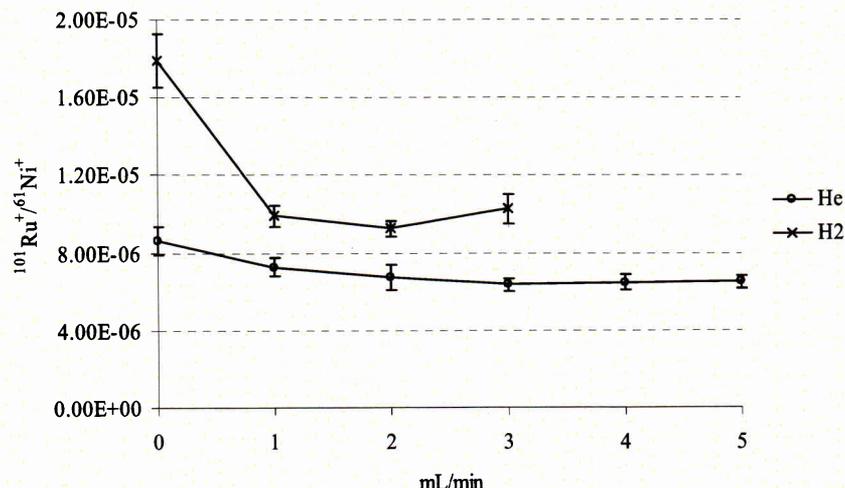


Fig.5  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+ / ^{61}\text{Ni}^+$  (SARM-7B-BK) versus caudal de He e  $\text{H}_2$

De acuerdo con estos datos se ha realizado el experimento a distintos caudales de He entre 0 y 3 mL/min, obteniéndose como resultado una disminución progresiva de la señal de  $^{101}\text{Ru}^+$  al eliminar la interferencia  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$ . En la fig.6 se puede observar que la variación relativa de la señal a diferentes caudales de He, no es igual para todos los analitos. A partir de 1,7 mL/min de He, la señal disminuye hasta por debajo del 50% mientras  $^{105}\text{Pd}^+$ , Os  $^{193}\text{Ir}^+$  y  $^{195}\text{Pt}^+$  la mantienen entre el 55% y el 60%. Hay que trabajar a un caudal de He inferior a 1,7 mL/min ya que se emplea el Ni como patrón interno del análisis e interesa que las variaciones entre analitos y patrón interno sean del mismo orden, por lo tanto en análisis posteriores se empleará un caudal de He de 1,5 mL/min.

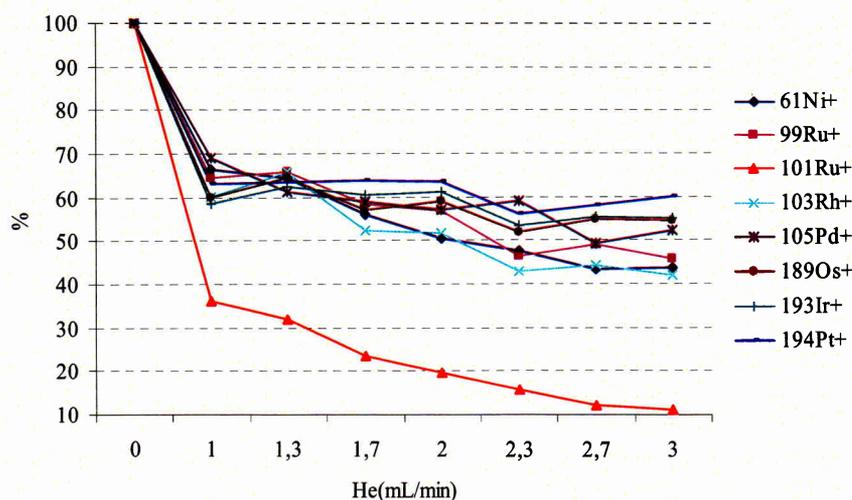


Fig.6

### Análisis de las muestras:

Se utiliza el SARM-7B como patrón de calibrado y el UMT-1 como muestra. La determinación de Os por la vía húmeda presenta muchas dificultades, ya que se forman compuestos volátiles (13,14). Sin embargo en los resultados preliminares de los análisis por LA-ICP-MS se ha obtenido una precisión del 17% y una exactitud del 13%. La precisión de los análisis de Rh, Pd, Ir y Pt, en términos de %RSD, está comprendida entre 10% para Ir y Pd y 1% para Rh, sin embargo la exactitud oscila entre el 10% y el 20%, con la excepción del Ir que es del 29%.

	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
<i>Valor certificado</i>	9,5±1,1	106±3	8	8,8±0,6	129±5
media (ng/g)	11,2	126	9	11,4	152
sd	0,2	12	1	1	6
rsd	1	10	17	10	4
%error	10	18	13	29	18

Tabla 2. Resultados preliminares de la pastilla de UMT-1

A la vista de estos resultados preliminares se va a continuar trabajando sobre otra superficie menos frágil con objeto de disminuir el fraccionamiento elemental en la muestra y así mejorar la precisión y exactitud de los resultados. También se va a ensayar el láser en modo continuo para ganar sensibilidad y así poder aumentar el caudal del gas en la CRC con objeto de asegurar la completa eliminación de las interferencias poliatómicas.

### **Conclusiones**

La distribución de los PGE en el botón de NiS no es homogénea, es imprescindible moler el botón para homogeneizar la muestra.

No se observan diferencias significativas en el empleo de He o H<sub>2</sub> en la CRC para el análisis de PGE mediante LA-ICP-MS.

Los resultados preliminares de Os y Rh indican que la ablación láser es una técnica adecuada para la determinación de estos elementos. Sin embargo se requieren más investigaciones para alcanzar mejor exactitud en Pd, Ir y Pt así como resolver los blancos altos observados en Ru. Se prevé también incluir más patrones certificados en futuros ensayos.

## **Bibliografía**

1. White W.M Geochemistry On-line textbook, eventually to be published by John Hopkins University Press
2. Date AR, Davis AE and Cheung, YY. (1987) *Analyst* 112:1217-1222
3. Jackson SE, Fryer BJ, Gosse W, Healey DC, Longerich HP and Strong DF.(1990) *Chem. Geol* 83:119-132
4. Qi L, Zhou M and Wang CY. (2004) *J. Anal. At. Spectrom* 19: 1335-1339
5. Meisel T and Moser J. (2004) *Chem. Geol* 208: 319-338
6. Jarvis KE, Williams JG, Parry SJ and Bertalan E.(1995) *Chem. Geol* 124:37-46
7. Shibuya EK, Sarkis JES, Enzweiler J, Jorge APS. and Figueiredo AM;G. (1998) *J. Anal. At. Spectrom.* 13: 941-944
8. Resano M, García Ruiz E, McIntosh K S and Vanhaecke. J. (2008) *Anal. At. Spectrom.* 23: 1599-1609
9. Hattendorf B and Günther D.(2000) *J. Anal. At. Spectrom.* 15: 1125-1131
10. Mason PRD, Kraan WJ.(2002) *J. Anal. At. Spectrom.* 17: 856-867
11. Halicz l and Günther D.(2004) *J. Anal. At. Spectrom.* 19: 1539-1545
12. Sylvester P.J. (2001) Laser ablation ICP-Mass in the Earth Sciences. Principles and applications. P.Sylvester ed. Mineralogical Association of Canada. Short Course Series 29, 203-211
13. Jiu X and Zhu H. (2000) *J. Anal. At. Spectrom.* 15:747-751
14. Qi L, Zhou M and Wong CY. (2004) *J. Anal. At. Spectrom.* 19:1335-1339




## Aplicación de la Ablación Láser y Espectrometría de Masas (LA-ICP-MS) a la determinación de Elementos del Grupo del Platino (PGE)

M. Castillo-Carrión, J. Martín-Rubí y J. Reyes-Andrés  
Área de Laboratorios y Servicios

www.igme.es  2010


**TÍTULO DE CAPÍTULO O APARTADO**

### Introducción

#### Técnicas de Análisis LA-ICP-MS

- Preparación de muestra
- Parámetros del Láser

#### Resultados

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 2


**TÍTULO DE CAPÍTULO O APARTADO**

### Introducción

#### Técnicas de Análisis LA-ICP-MS

- Preparación de muestra
- Parámetros del Láser

#### Resultados

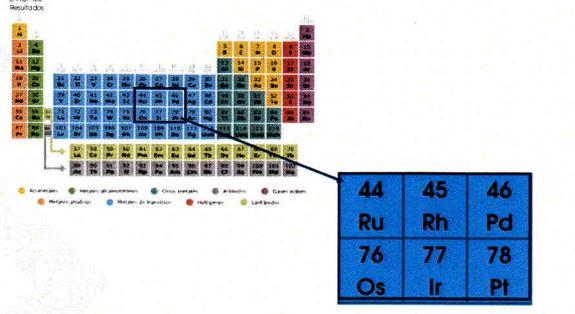
VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 3


**Introducción**

### Introducción

#### Técnicas de Análisis LA-ICP-MS

##### Resultados



VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 4

Instituto Geológico y Minero de España

Introducción

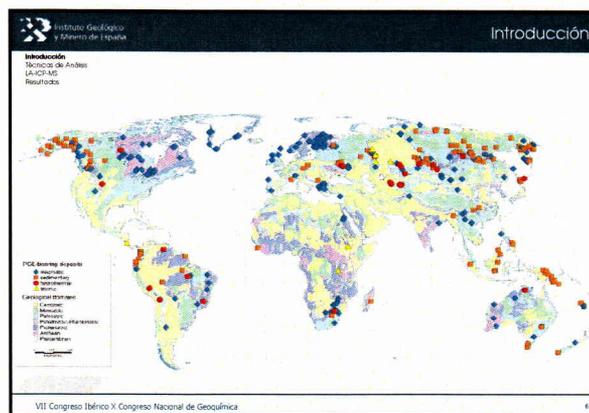
Introducción  
Técnicas de Análisis  
LA-ICP-MS  
Resultados

**Joyería**

**Biomedicina**

**Tecnología**

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 5



Instituto Geológico y Minero de España

TÍTULO DE CAPÍTULO O APARTADO

Introducción  
**Técnicas de Análisis**  
LA-ICP-MS  
• Preparación de muestra  
• Parámetros del Láser  
Resultados

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 7

Instituto Geológico y Minero de España

Técnicas de análisis

Introducción  
Técnicas de Análisis  
LA-ICP-MS  
Resultados

**Concentración en botón de NiS y coprecipitación con Te**

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 8

Instituto Geológico y Minero de España

TÍTULO DE CAPÍTULO O APARTADO

Introducción  
Técnicas de Análisis  
**LA-ICP-MS**

- Preparación de muestra
- Parámetros del Láser

Resultados

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 8

Instituto Geológico y Minero de España

LA-ICP-MS

Introducción  
Técnicas de Análisis  
**LA-ICP-MS**

- Preparación de muestra
- Parámetros del Láser

Resultados

**Ablación Láser (LA)**

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 9

Instituto Geológico y Minero de España

LA-ICP-MS

Introducción  
Técnicas de Análisis  
**LA-ICP-MS**

- Preparación de muestra
- Parámetros del Láser

Resultados

**Preparación de la muestra**

SARM-7  
UMT-1  
WGB-1  
GBW07290  
GBW07294

Mena de platino  
Roca ultramáfica  
Gabro  
Peridotita  
Suelo

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 11

Instituto Geológico y Minero de España

LA-ICP-MS

Introducción  
Técnicas de Análisis  
**LA-ICP-MS**

- Preparación de muestra
- Parámetros del Láser

Resultados

**Distribución de los PGE en el botón de NiS**

Elemento	botón p	pastilla	botón c	botón
101Ru	~0	~2,8E-05	~0	~1,5E-05
103Rh	~0	~1,5E-05	~0	~1,0E-05
103Ir	~0	~1,0E-05	~0	~0,5E-05
105Pd	~0	~2,8E-05	~0	~1,5E-05
106Pd	~0	~3,8E-05	~0	~2,0E-05
195Pt	~1,8E-05	~4,5E-05	~2,2E-05	~1,8E-05
194Pt	~1,8E-05	~4,2E-05	~2,0E-05	~1,8E-05

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 12

Instituto Geológico y Minero de España LA-ICP-MS

Introducción  
Técnicas de Análisis  
LA-ICP-MS  
• Preparación de muestra  
• Parámetros del Láser  
Resultados

### Test de posición en la celda de ablación

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 13

Instituto Geológico y Minero de España LA-ICP-MS

Introducción  
Técnicas de Análisis  
LA-ICP-MS  
• Preparación de muestra  
• Parámetros del Láser  
Resultados

### Interferencias

Isótopo	Abundancia(%)	Interferencia	Potenciales Interferencias en silicatos
$^{41}\text{Ni}^+$	1.16		
$^{99}\text{Ru}^+$	12.7	$^{40}\text{Ca}^{20}\text{Ar}^+$ y $^{41}\text{Ni}^{20}\text{Ar}^+$	
$^{101}\text{Ru}^+$	17.1	$^{41}\text{Ni}^{20}\text{Ar}^+$ y $^{44}\text{Ni}^{27}\text{Cl}^+$	
$^{102}\text{Rh}^+$	100	$^{40}\text{Ca}^{40}\text{Ar}^+$ y $^{36}\text{Ar}^{67}\text{Zn}^+$	$^{87}\text{Sr}^{140}\text{O}^+$
$^{105}\text{Pd}^+$	22.2	$^{40}\text{Ca}^{20}\text{Ar}^+$	$^{89}\text{Y}^{140}\text{O}^+$
$^{106}\text{Os}^+$	16.1		$^{173}\text{Yb}^{140}\text{O}^+$
$^{193}\text{Ir}^+$	62.6		$^{179}\text{Hf}^{140}\text{O}^+$
$^{195}\text{Pt}^+$			

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 14

Instituto Geológico y Minero de España LA-ICP-MS

Introducción  
Técnicas de Análisis  
LA-ICP-MS  
• Preparación de muestra  
• Parámetros del Láser  
Resultados

### Interferencias

- ✓ Ecuaciones matemáticas
- ✓ Celda de Colisión-Reacción
- ✓ Espectrómetros de alta resolución

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 15

Instituto Geológico y Minero de España LA-ICP-MS

Introducción  
Técnicas de Análisis  
LA-ICP-MS  
• Preparación de muestra  
• Parámetros del Láser  
Resultados

### Celda de Colisión-Reacción

VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica 16