



UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Geología

“DESARROLLO DE UNA METODOLOGIA
ANALITICA PARA EL ANALISIS DE ELEMENTOS
DE TIERRAS RARAS (REE) Y TRAZA EN ROCAS,
UTILIZANDO LA-ICP-AES”

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS - GEOLOGIA

PRESENTA:

Germán Darío Figueroa Salguero



Hermosillo, Sonora, Octubre de 2006

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

TEL. (662) 259 21 10
FAX 259 21 11

Septiembre 29, 2006.

DR. INOCENTE G. ESPINOZA MALDONADO

Coordinador de Programa
Maestría en Ciencias-Geología
Departamento de Geología
Universidad de Sonora
Presente

Por este conducto y de la manera más atenta, nos permitimos someter a su consideración, para su aprobación el siguiente tema de tesis, intitulado:

**“DESARROLLO DE UNA METODOLOGIA ANALÍTICA PARA EL
ANALISIS DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS (REE) Y TRAZAS
EN ROCAS, UTILIZANDO LA-ICP-AES”**

Esto es con el fin de que el alumno: **GERMAN DARIO FIGUEROA SALGUERO**, pueda presentar su examen profesional, para la obtención de su título de Grado de la Maestría en Ciencias-Geología.

Sin otro en particular quedamos de Usted.

ATENTAMENTE


DRA. DIANA MA. MEZA FIGUEROA
Director de Tesis



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA
MAESTRIA EN CIENCIAS
GEOLOGIA
DEPTO. DE GEOLOGIA

C.c.p. Archivo



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

TEL. (662) 259 21 10
FAX 259 21 11

Octubre 02, 2006.

DRA. DIANA MA. MEZA FIGUEROA

Director de Tesis
Departamento de Geología
Universidad de Sonora
Presente

Por este conducto le comunico que ha sido aprobado el tema de tesis propuesto por Usted, intitulado:

“DESARROLLO DE UNA METODOLOGIA ANALITICA PARA EL ANALISIS DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS (REE) Y TRAZAS EN ROCAS, UTILIZANDO LA-ICP-AES”

Esto es con el fin de que el alumno **GERMAN DARIO FIGUEROA SALGUERO**, pueda presentar su examen profesional, para la obtención de su título de Grado. Asimismo le comunico que han sido asignados los siguientes Sinodales:

DR. INOCENTE G. ESPINOZA MALDONADO	PRESIDENTE
DR. FRANCISCO A. PAZ MORENO	SECRETARIO
DRA. DIANA MARIA MEZA FIGUEROA	VOCAL
DR. JUAN PABLO BERNAL URUCHURTU	VOCAL

Sin otro en particular, quedo de Usted.

ATENTAMENTE

DR. INOCENTE G. ESPINOZA MALDONADO

Coordinador de Programa
Maestría en Ciencias-Geología



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA
MAESTRIA EN CIENCIAS
GEOLOGIA
DEPTO. DE GEOLOGIA

C.c.p. Archivo



EL SABER DE MIS HIJOS
 HARÁ MI GRANDEZA

NOMBRE DE LA TESIS:

**“DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA EL
 ANÁLISIS DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS (REE) Y TRAZAS EN
 ROCAS, UTILIZANDO LA-ICP-AES”**

NOMBRE DEL SUSTENTANTE:

GERMAN DARIO FIGUEROA SALGUERO

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuada, como requerimiento parcial para obtener el Título de Grado en la Universidad de Sonora.


DR. FRANCISCO A. PAZ MORENO

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuada, como requerimiento parcial para obtener el Título de Grado en la Universidad de Sonora.


DR. INOCENTE G. ESPINOZA MALDONADO


El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuada, como requerimiento parcial para obtener el Título de Grado en la Universidad de Sonora.


DRA. DIANA MA. MEZA FIGUEROA

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuada, como requerimiento parcial para obtener el Título de Grado en la Universidad de Sonora.


DR. JUAN PABLO BERNAL URUCHURTU

ATENTAMENTE
“EL SABER DE MIS HIJOS HARÁ MI GRANDEZA”


DR. INOCENTE G. ESPINOZA MALDONADO
 Coordinador de Programa
 Maestría en Ciencias-Geología

I. Dedicatoria:

Dedico este trabajo a

Mis Padres

Maria de Jesús y Francisco

y a mi nana Altagracia Soto

II. Agradecimientos

Este trabajo no hubiera podido llevarse a cabo sin la colaboración de muchas personas e instituciones a las cuales quisiera expresar mi más amplio agradecimiento.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por haberme aceptado como becario en el plan de Maestría en Ciencias-Geología con número de registro 183064 durante el período agosto del 2003 a agosto del 2005 con el proyecto de investigación intitulado *Desarrollo de una Metodología Analítica para el Análisis de Elementos de Tierras Raras (REE) y Traza en Rocas utilizando LA-ICP-AES*. Además de lo indispensable para mi manutención, el recibir esta beca generó una motivación muy importante para realizar mis estudios en el presente proyecto, gracias a lo cuales siento haber crecido y desarrollado profesionalmente en una rama tan importante como lo es la Geoquímica Analítica.

Agradezco a la **Dra. Diana Ma. Meza Figueroa** del Depto. de Geología (UNISON) por invitarme a participar en este interesante proyecto, por su apoyo en las diversas etapas, permitirme la entrada al Laboratorio de Cristalografía y Geoquímica *Carlos Duarte* de la UNISON y por su apoyo en innumerables aspectos académicos que fueron muy importantes en la realización de este trabajo.

Al **Dr. Juan Pablo Bernal Uruchurtu** del Instituto de Geología de UNAM (CU) por su papel tan importante como co-director de esta tesis, quien generosamente compartió sus amplios conocimientos incondicionalmente sobre los sistemas de ablación láser ICP-AES-MS, conduciéndonos a los aspectos y problemáticas más importantes, gracias a los cuales he podido desarrollar una mejor comprensión del mismo y han sido parte importante dentro de mi formación, también por permitirme el acceso a los laboratorios (ICP-MS) en la Inst. de Geología UNAM CU.

Al **Dr. Inocente Espinoza** y al **Dr. Francisco Paz** por aceptar la responsabilidad de ser parte de jurado y por su apoyo aportando sus conocimientos geológicos y geoquímicos.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** (Ciudad Universitaria CU) y al **Instituto de Geología**, especialmente al **Quim. Rufino Lozano** del laboratorio LUGIS (LABQUP), FRX, quien amablemente colaboró con los análisis de elementos mayores de los vidrios por FRX, y la disponibilidad de los estándares certificados del Servicio Geológico del Japón (GSJ). A la **M.C. Elena Lonjeneva** por permitirme el acceso al Laboratorio de Química Ultra Pura (LABQUP) y apoyo en aspectos académicos relacionados a la preparación y digestión de las muestras geológicas. A la **M.C. María de la Paz Ortha y Alexandra Lara** por su disponibilidad y apoyo tan importante con ICP-AES Iris Intrepid del Laboratorio del LAFCA del Instituto de Geografía, A la **Dra. Josefina de Gyves** por dar acceso al laboratorio B de la Facultad de Química y a **M.C. María Rodríguez S.** por el apoyo técnico en el espectrómetro UV/VIS, a **Ciro Márquez** del Depto. de Metalurgia por su asesoría en ICP-AES, a **Tec. Santiago** del LUGIS por su ayuda con los vidrios en el hornillo Fluxy. Al **Dr. Joaquín Ruiz** (Depto. Geociencias Universidad de Arizona) por aportar los stds. en solución de REE A la maestra **Elena Ochoa Landin** de Metalurgia UNISON por otorgar los stds. de Fe y Ca.

A la **Universidad de Sonora (UNISON)**, en especial al Departamento de Geología, a la División de Ciencias Exactas y Naturales (DCEN) y a Rectoría, por el apoyo y financiamiento en becas, y congresos relacionados con el tema que fueron muy importantes para un mejor desarrollo de este trabajo. Al personal del Departamento de Geología de la UNISON especialmente al coordinador de la Maestría en Ciencias **Dr. Guadalupe Espinoza** y al jefe de Departamento **M.C. Grijalva Noriega**, por permitir y dar su apoyo en esta tesis. Al **Dr. Apolinar** del Depto. de Física por su asesoría en temas del láser. Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Peñoles (CIDT) por su apoyo en infraestructura para la culminación de este trabajo, en especial a la **M.C. Laurentina Villegas** del Departamento de Análisis de Materiales, así como la disposición del **Ing. Sotero Plata** del Centro de Información y Documentación y al **TQ. Julian Aguilar**. Al **M.C. Porfirio Sosa** de Sensoria Remota (UNISON) por el apoyo en las impresiones. A las secretarías por atender siempre mis solicitudes de manera muy amable y solícita en particular a **Alejandra Galaz**.

Agradezco con mucho cariño a mi novia y **Geol. Rosa Elvira Gutiérrez**, además de ayudarme en diversas tareas también por su apoyo incondicional, opiniones, gran disposición, compañía, pero sobre todo por la paciencia durante la culminación de esta tesis, K.

A **mi padres** y a mis hermanos **Francia y Arturo**, así como familiares en especial a mi **tía Ciria** y mis **compañeros de la Maestría en Ciencias-Geología**.

III. Índice

I.	Dedicatoria:	i
II.	Agradecimientos	ii
III.	Índice	iii
IV.	Lista de Figuras	v
V.	Lista de Tablas	viii
VI.	Resumen	ix
VII.	Abstract	x
1.	Introducción	1
1.1.	Los Métodos Espectrométricos	2
1.2.	Propiedades generales de la radiación electromagnética	2
1.3.	Propiedades ondulatorias de la radiación electromagnética	3
1.4.	Parámetros ondulatorios	3
1.5.	El Espectro electromagnético	4
1.6.	Propiedades mecánico-cuánticas de la radiación	5
1.7.	Estados de energía de las especies químicas	5
1.8.	Emisión de radiación	6
1.9.	Láseres.....	7
1.9.1.	Principios y funcionamientos de los láseres	8
1.9.2.	Sistemas de Tres y Cuatro Niveles.....	12
2.	Espectrometría de Emisión Atómica (AES).....	13
2.1.	Espectroscopía de emisión con fuentes de plasma	14
2.2.	La Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).....	14
2.3.	Aspecto del Plasma	16
2.4.	Visión de lectura del ICP.....	16
2.5.	Funcionamiento de los monocromadores.....	17
2.6.	Monocromadores de escalera (Espectrómetro de Escalera o Echelle	18
2.7.	Espectrómetro de escalera	19
2.8.	Introducción de la muestras al ICP.....	20
3.	Ablación Láser e ICP (LA-ICP).....	21
3.1.	Aplicaciones del LA-ICP (AES-MS).....	22
3.2.	Procesos e instrumentación AL-ICP-AES	23
3.3.	Microanálisis con LA-ICP-AES.....	27
3.4.	Componentes ópticos y sistemas láser	27
3.5.	Celdas de ablación y transporte al ICP.....	28
3.5.1.	Ablación en atmósfera de He	29
3.5.2.	Estándares internos.....	30
3.5.3.	Fraccionación elemental.....	30
3.6.	Análisis cuantitativos con LA-ICP-AES.....	31
3.6.1.	Efectos matriciales.	32
3.6.2.	Igualación de matrices vítreas.	32
4.	Objetivos	34
4.1.	General	34
4.2.	Específicos.....	34

5. Metodología Analítica	35
5.1. Instrumentación	35
5.2. Preparación de estándares	36
5.2.1. Estándares en solución	36
5.2.2. Estándares sólidos (vidrios o perlas)	37
5.2.2.1. Preparación de vidrios	38
5.2.2.2. Preparación de estándares sintéticos	39
5.2.2.2.1. Estándar de 1000 µg/g de REE	39
5.2.2.2.2. Preparación de estándares de 5, 10 y 50 µg/g REE	40
5.2.2.3. Preparación de estándares certificados de roca GSJ.	41
6. Resultados	45
6.1. Optimización de Parámetros del ICP-AES	45
6.1.1. Análisis de Espectros	45
6.1.2. Interferencias espectrales dentro del background de la longitud de onda de REE	46
6.1.3. Interferencias de REE sobre Gd (308.199) nm	49
6.1.4. Interferencias espectrales adicionando 500 µg/g de metaborato de Li	49
6.1.5. Interferencias espectrales adicionando 1000 µg/g de Ca y Fe	50
6.1.6. Interferencias de Ca y Fe en La 379.47	50
6.1.7. Longitudes de onda sin interferencias espectrales	51
6.2. Optimización de Parámetros para la Ablación Láser (LA)	52
6.2.1. Lecturas de absorbancia a 266 nm	52
6.2.2. Evaluación de homogeneidad espacial de vidrios y materiales de referencia	55
6.2.3. Fluctuaciones espaciales en el proceso de ablación	57
6.2.4. Evaluación de la influencia del gas de ablación y de transporte de la muestra en la detección de señal emitida	62
6.3. Análisis cuantitativos con LA-ICP-AES	76
6.3.1. Emisión atómica de REE en materiales de referencia sintéticos y rocas fundida	76
6.3.2. Análisis espectrales de REE y REE/B	77
6.3.3. Calibración de REE utilizando estándares sintéticos y de roca	82
6.3.4. Concentraciones de los REE utilizando la curva de calibración de 5, 10 y 50 µg/g REE para basalto y granodiorita	94
6.3.5. Cuantificación de elementos traza y REE con estándares de roca	97
7. Conclusiones	104
8. Trabajos Futuros	107
9. Anexos	109
10. Bibliografía	148

IV. Lista de Figuras

Figura 1.	Representación de un haz de radiación monocromática, polarizada en el plano: (a) campo eléctrico y magnético perpendiculares entre sí y respecto a la dirección de propagación, (b) representación bidimensional del vector eléctrico.	3
Figura 2.	Regiones del espectro electromagnético.	4
Figura 3.	Diagrama de niveles de energía para un átomo de sodio que muestra la fuente de un espectro de líneas.	7
Figura 4.	a) Representación esquemática de una fuente láser típica, b) fotografía del interior de sistema de ablación láser CETAC LSX-500 266 nm. Laboratorio de Cristalografía y Geoquímica, Depto. de Geología, Universidad de Sonora.	8
Figura 5.	Cuatro procesos importantes para el funcionamiento de un láser: (a) bombeo (excitación mediante energía eléctrica, radiante o química), (b) emisión espontánea, (c) emisión estimulada y (d) absorción.	11
Figura 6.	Paso de radiación a través de (a) una población no invertida y (b) una población invertida.	12
Figura 7.	Diagramas de niveles de energía para dos tipos de sistemas láser, a) tres niveles y b) cuatro niveles.	13
Figura 8.	Muestra una típica fuente de plasma de acoplamiento inductivo.	15
Figura 9.	Red de escalera: i = ángulo de incidencia; r = ángulo de reflexión; d = espacio entre surcos. En la práctica, $i = r = 63^{\circ}26'$	17
Figura 10.	Monocromador de escalera: (a) disposición de los elementos dispersantes, y (b) esquema de la radiación dispersada resultante vista desde el detector.	19
Figura 11.	Espectrómetro de escalera con dispositivos segmentados de acoplamiento de carga en serie, Barnard et al. (1993).	20
Figura 12.	Diagrama esquemático del sistema de ablación láser usado en LA-ICP-AES e LA-ICP-MS.	24
Figura 13.	Arreglo experimental para LA-AES (o LIBS) con un espectrómetro Echelle.	25
Figura 14.	Componentes del Sistema de Ablación láser y plasma acoplado inductivamente a espectrometría de emisión atómica (Laboratorio de Cristalografía y Geoquímica, Departamento de Geología, Universidad de Sonora). AL, Ablación láser.	26
Figura 15.	Pérdida de energía causada por la interacción entre la radiación láser y la superficie sólida, (Moenke-Blankenburg, 1989).	29
Figura 16.	ICP-AES Optima 4200 Doble Vista Perkin-Elmer conectado a un sistema de ablación láser CETAC LSX-500 clase IV Nd:YAG, 266 nm.	35
Figura 17.	Hornillo Fluxy Claisse equipado con quemadores Fisher y moldes para la preparación simultánea de 3 perlas simultáneas.	38
Figura 18.	Balanza electrónica OHAUS de 4 dígitos mostrando el peso total de (Crisol + Fundente) + REE + F = 39.2221g, a la izquierda el fundente metaborato tetra borato de litio $Li_2B_4O_7/LiBO_2$ (50-50) y los óxidos de tierras raras utilizados. (Instituto de Geología, LABQUP, UNAM).	39
Figura 19.	Esquema de creación de vidrios estándares de tierras raras a diferentes concentraciones. T-M-Li: (Metatetraborato de Li)	40
Figura 20.	Preparación de los vidrios estándares a 5, 10 y 50 ppm de REE.	41
Figura 21.	Echelograma obtenido en este trabajo mostrando la ubicación e intensidad emitida por los elementos tierras raras, además de Ca, Fe para su detección.	46
Figura 22.	Longitud de onda de gadolinio 308.199 presenta interferencias con Er.	49
Figura 23.	Emisión de lantano 379.478 nm, ligera interferencias espectrales hierro 379.500 nm si se encuentra a 1000 mg/L. Relación La:Fe = 1:200.	51
Figura 24.	Espectros de absorbancia para varios estándares naturales. Tanto el basalto (JB3-2) como la granodiorita (JG-1a) presentan una buena absorbancia a 266 nm que es la longitud de onda con la que trabaja el sistema de ablación láser utilizado en este trabajo.	54
Figura 25.	Absorbancia/espesor (mm) a distintas longitudes de onda en diversos vidrios estándares.	54

Figura 26.	Demostración esquemática de los análisis transversales a lo largo de los vidrios a) con el método Single Line Scan Method y b) fotografía de vidrio mostrando ambas transversas.....	57
Figura 27.	Inconsistencia de señal utilizando una longitud de onda sensible y otra menos sensible del ICP-AES Perkin Elmer, nótese que a mayor concentración en el vidrio (50 µg/g) la inconsistencia de señal es menor que en los estándares sintéticos de 5 y 10 µg/g.	60
Figura 28.	Intensidad neta y normalizada con B, desviación estándar relativa (RSD) y coeficiente de variación de los elementos tierras raras obtenida para en la ablación de los estándares sintéticos de 5.0, 10.0 y 50 µg/g.	61
Figura 29.	Diagrama esquemático de la instalación de los flujos de gases en LA-ICP-AES Optima 4200 DV. Se uso He como el gas transportador de la muestra que pasa a través de la cámara de ablación (A), el helio se mezcló con cantidades moderadas y mayores de argón, (B) antes de que la mezcla gas y el aerosol sean transportados a la antorcha del ICP. El flujo de la cámara con el aerosol transportado por el He al Ar se muestra en el recuadro (C). ...	63
Figura 30.	Aumento de la intensidad del background aplicando solo He en el gas de transporte. 1300 W de potencia en RF. ug = microgramos.....	64
Figura 31.	Intensidad neta registrada aplicando solo Ar en el gas de de transporte, nótese al aplicar He no se registra señal. 1300 W de potencia en RF.	65
Figura 32.	Razón pico/bcg registrada aplicando solo Ar en el gas de transporte, Nótese al aplicar He no se registra señal. 1300 W de potencia en RF.	65
Figura 33.	a) Fotografía y esquema del efecto "tenedor" (radiación rojiza del litio) producto de la introducción de solo He para el gas de de transporte en los inicios del plasma de argón, b) Radiación típica del plasma usando argón como gas de transporte. Flujos de He total desde 0.3 hasta 0.7 l min ⁻¹ , 1300 W de potencia en RF.....	67
Figura 34.	68	
Figura 35.	Fotografía y esquema del efecto de la introducción de la muestra acarreada por el la mezcla de He y Ar en el inicio del plasma de argón (radiación rojiza del litio). Ablación en vidrio de 50 µg/g REE. Flujos total He+Ar = 0.7 L min ⁻¹ , He = 0.4 y Ar = 0.3 L min ⁻¹ , 1300 W de potencia en RF.	71
Figura 36.	Comparación de señal de fondo del La 379.478 al inyectar He, Ar y mezclas He-Ar. 1300 W de potencia en RF.	71
Figura 37.	Intensidad neta de La 379.478 con mayores valores usando flujos de Ar, He, He+Ar de 0.3 y 0.4 L /min. 1300 W de potencia en RF.....	72
Figura 38.	Razón de señal pico/background del La 379.478 (eje y) usando flujos de Ar, He, He+Ar 1300 W de potencia en RF.....	72
Figura 39.	Aumento gradual de la intensidad media del background para La 379.478 graduando los flujos de He a distintas mezclas de gases. La mayor intensidad obtenida se encuentra en los flujos de He+Ar 0.7, 1300 W de potencia en RF.	73
Figura 40.	Intensidad neta para La 379.478 registrada a distintas mezclas de gases He+Ar. La mayor intensidad obtenida se encuentra en los flujos de He+Ar 0.7(2), 1300 W de potencia en RF.	73
Figura 41.	Razón de la intensidad pico/background para La 379.478, las mayores señales se obtienen con la combinación de gases He+Ar 0.7 1300W a 0.3 y 0.4 L /min de He en el gas de de transporte. 1300 W de potencia en RF.	74
Figura 42.	Efecto de la potencia del plasma en la señal de background para La 379.478 alrededor de La 379.478, He+Ar=0.7 L•min ⁻¹ , con 1100, 1300 y 1550 W de potencia en RF.....	75
Figura 43.	Intensidad neta para La 379.478 obtenida con flujos de He+Ar 0.7 1500W, los resultados de mayor intensidad se obtienen al usar He en cantidades a 0.4, 0.5 y 0.6 L/min con 1500 W de potencia en RF.	75
Figura 44.	Razón de la intensidad pico/background para La 379.478, los valores comienzan a descender a partir de 0.4 L•min ⁻¹ con 1100, 1300 y 1500 W de potencia en RF.	76
Figura 45.	Intensidad directa reportada del equipo (ICP-AES) de La379.478 nm obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 µg/g, basalto y granodiorita (estándares certificados del GSJ: JG-1a, JB3-1).	78
Figura 46.	Intensidad La 379.478/B 208.889 obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 µg/g, basalto y granodiorita (estándares certificados del GSJ: JG-1a, JB3-1).	79

Figura 47.	Intensidad directa reportada del equipo (ICP-AES) de Eu393.048 obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 µg/g, basalto (JB3) y granodiorita (JG-1a).....	80
Figura 48.	Intensidad Eu 381.967/B 208.889 obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 µg/g, basalto y granodiorita (estándares certificados del GSJ: JG-1a, JB3-1).	80
Figura 49.	Intensidad directa reportada del equipo (ICP-AES) para Er 337.271 nm obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 µg/g basalto (JB3) y granodiorita (JG-1a).	81
Figura 50.	Intensidad Er 337.271/B 208.889 obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 µg/g, basalto y granodiorita (estándares certificados del GSJ: JG-1a, JB3-1).	81
Figura 51.	Calibración de elementos REE con LA -ICP-AES los vidrios sintéticos 5.0, 10.0, 50.0 µg/g, y el estándar certificado de basalto. Se comparan la R ² entre la curva construida con la intensidad directa (cps) y la curva con la intensidad neta-normalizada.....	85
Figura 52.	Calibración de los elementos REE con LA -ICP-AES en los vidrios sintéticos 5.0, 10.0, 50.0 µg/g, y el estándar certificado de granodiorita. Se comparan la R ² entre la curva construida con la intensidad directa (cps) y la curva con la intensidad neta-normalizada.	90
Figura 53.	Intensidad neta/B de elementos traza y REE utilizadas para la calibración con LA-ICP-AES usando vidrios estándares de roca GSJ y SIEM.....	98
Figura 54.	Calibración elementos traza y REE utilizadas para la calibración con LA-ICP-AES usando vidrios estándares de roca GSJ y SIEM.	101
Figura 55.	Interferencias espectrales en longitudes de onda de REE por otras longitudes de onda de REE, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.....	109
Figura 56.	Interferencias espectrales de Fe y Ca en longitudes de onda de REE, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.	112
Figura 57.	Interferencias espectrales en longitudes de onda de REE con longitudes de onda de B y Li, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.	117
Figura 58.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio sintético de 5 µg/g para los elementos REE ligeras. 121	
Figura 59.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio sintético de 5 µg/g para los elementos REE medianas.	122
Figura 60.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio sintético de 5 µg/g para los elementos REE pesadas.	123
Figura 61.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio sintético de 50 µg/g para los elementos REE ligeras.....	124
Figura 62.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio sintético de 50 µg/g para los elementos REE medianas.....	125
Figura 63.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio sintético de 50µg/g para los elementos REE pesadas.....	126
Figura 64.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio andesita para los elementos REE ligeras.....	127
Figura 65.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio andesita para los elementos REE medianas.	128
Figura 66.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio andesita para los elementos REE pesadas. 129	
Figura 67.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio granito para los elementos REE ligeras.	130
Figura 68.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio granito para los elementos REE medianas. .	131
Figura 69.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio granito para los elementos REE pesadas. ...	132
Figura 70.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio basalto para los elementos REE ligeras.....	133
Figura 71.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio basalto para los elementos REE medianas. 134	
Figura 72.	Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio basalto para los elementos REE pesadas....	135
Figura 73.	Intensidad directa reportada del equipo (ICP-AES) para B 208.889 nm obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 µg/g, basalto y granodiorita (estándares certificados del GSJ: JG-1a, JB3-1).	142

V. Lista de Tablas

Tabla 1.	Aplicaciones de LA-ICP-AES en mineralogía, geología, metalurgia y campos relacionados desde 1993.....	22
Tabla 2.	36	
Tabla 3.	Estándares en solución.....	37
Tabla 4.	Obtención de vidrios a concentraciones de 5, 10 y 50 µg/g.....	41
Tabla 5.	Concentraciones finales de estándares certificados utilizados en este estudio. Concentraciones certificadas de los estándares de GSJ de N. Imai et al. (1995), N. Imai et al. (1996). 43	
Tabla 6.	Interferencias espectrales para los elementos tierras raras para un ICP-AES DV 4200 Perkin Elmer obtenidas en este trabajo.....	47
Tabla 7.	Longitud de onda "óptimas" para los elementos tierras raras para un ICP-AES DV 4200 Perkin Elmer.....	52
Tabla 8.	Parámetros de operación para el ICP-AES y sistema de ablación láser en los análisis de ablación de transversas.....	56
Tabla 9.	Parámetros de operación, elección de flujos de gases, potencia RF (radio frecuencia) para el ICP y visión radial ó axial para la detección de señal emitida por los analitos durante la ablación de vidrios en transversas.....	56
Tabla 10.	Media, SRD y %SRD de las intensidades neta/B con dos longitudes de onda para cada elemento REE en los vidrios sintéticos de 5, 10 y 50 µg/g.....	59
Tabla 11.	Parámetros de operación del LA-ICP-AES para la realización de las curvas de calibración con los estándares sintéticos.....	77
Tabla 12.	Valores de intensidad directa e intensidad neta normalizada con B en estándares utilizados en la calibración de los estándares sintéticos de 5, 10 y 50 µg/g de REE. Se compara la sensibilidad y límites de detección de cada curva para cada elemento.....	83
Tabla 13a.	Concentración de los REE en basalto, a partir de la curva de 5, 10 y 50 µg/g.....	95
Tabla 14.	Parámetros de LA-ICP-AES optimizando los flujos de He+Ar.....	99
Tabla 15.	Sensibilidad y límites de detección de elementos traza y REE.....	100
Tabla 16.	Concentración de elementos traza y REE utilizando estándares GSJ y SIEM.....	103
Tabla 17.	Datos estadísticos usando las longitudes de onda de REE sensibles del equipo ICP-AES 4200. 136	
Tabla 18.	Datos estadísticos de transversas usando las longitudes de onda de REE menos sensibles del equipo ICP-AES 4200.....	137
Tabla 19.	Intensidad neta y background para La 379.478.....	138
Tabla 20.	Intensidad neta/B y background para La 379.48.....	138
Tabla 21.	Intensidad neta y background para Eu 381.967.....	139
Tabla 22.	Intensidad neta/B y background para Eu 381.967.....	139
Tabla 23.	Intensidad neta y background para Er 337.271.....	140
Tabla 24.	Intensidad neta/B y background para Er 337.271.....	140
Tabla 25.	Intensidad (cps) para el B en los distintos estándares, la intensidad pico se muestra en el sombreada en gris, nótese que la intensidad para el estándar de menor concentración en REE es el que presenta mayor intensidad de B, y viceversa, esto es debido a que el factor de dilución del B es mayor en el estándar de mayor concentración de REE.....	141
Tabla 26.	Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Sc 361.383.....	142
Tabla 27.	Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Sr 421.540.....	143
Tabla 28.	Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Cu 324.752.....	143
Tabla 29.	Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Zn 213.857.....	144
Tabla 30.	Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Y 371.889.....	144
Tabla 31.	Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Zr 384.823.....	145
Tabla 32.	Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Ba 233.527.....	145
Tabla 33.	Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Nd 401.225.....	146
Tabla 34.	Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Eu 81.967.....	146
Tabla 35.	Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Er 371.889.....	147

VI. Resumen

El uso de sistemas de ablación láser como técnicas de micromuestreo acoplados a ICP-AES-MS presentan muchas ventajas con respecto a los métodos tradicionales de microanálisis, sin embargo, estas técnicas son muy sensibles a procesos de fraccionación elemental que ocurren durante la ablación y transporte al ICP. Este estudio se enfoca al desarrollo de una metodología analítica evaluando el comportamiento de los elementos REE y traza con una técnica de microanálisis. Se utilizó un plasma acoplado inductivamente a un espectrómetro de emisión atómica Perkin Elmer 4200, conectado a un sistema de muestreo de sólidos de ablación laser CETAC de 266 nm Nd:YAG. En este trabajo, mostramos las mayores interferencias espectrales en solución para REE con Fe, Ca, B, Li y HNO₃, seleccionando las longitudes de onda óptimas del ICP-AES. Con el fin de evitar al máximo los efectos matriciales se prepararon estándares sintéticos y estándares de rocas del Servicio Geológico del Japón (GSJ) y SIEM a partir de la fusión de un polvo de roca con metatetraborato de litio, esto con el fin de igualar las matrices para los estándares y muestras en donde se hará la ablación y determinación cuantitativa de trazas y REE. Se utilizó el B como un estándar interno para compensar los posibles efectos físicos ocurriendo dentro de la cámara de ablación, (fluctuaciones en la presión, y/o temperatura durante el transporte del aerosol al plasma), que pudieran llevar a procesos de fraccionamiento elemental post-ablación. Se evaluaron diferentes configuraciones de gases Ar, He, y He-Ar y se observó que la señal del analito incrementa en al menos 75% al utilizar flujos adecuados de He-Ar en vez de sólo Ar. Estos resultados mejoraron los límites de detección de la mayoría de los elementos. Para verificar la exactitud y precisión se midió la composición y homogeneidad de los vidrios, junto con vidrios estándares sintéticos y del GSJ se construyeron curvas de calibración de altas concentraciones y con los estándares GSJ y SIEM se construyeron curvas de baja concentración las cuales muestran coeficientes de correlación superiores a 0.9000 y mucho mejores recuperaciones de los analitos comparados con los REE, esto debido a la alta dilución (baja concentración de REE) en los vidrios de roca en donde se genera algo de incertidumbre en su detección.

VII. Abstract

The use of laser ablation systems like microanalytical techniques coupled with ICP-AES-MS present many advantages to the traditional methods of microanalysis, however, these techniques are very sensitive to elemental-fractionation processes that happen during the ablation and transport to the ICP. This study is focused in the development of an analytic methodology evaluating the behavior of the rare earth elements (REE) and traces elements with a microanalytical technique. We used an inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer Perkin Elmer 4200 coupled with a sampling system for solids laser ablation CETAC of 266 nm Nd:YAG. In this work, we show the great interferences in solution for REE with Fe, Ca, B, Li and HNO₃, and the good lambdas of the ICP-AES were selected. With the purpose of avoiding the maximum matrix effects we prepared synthetic and rocks standards of the Geologic Service of the Japan (GSJ) and SIEM starting from the fusion with lithium metatetraborate, this with the purpose to have matrix matching between standards and samples where it will be made the ablation and quantitative determination of REE and trace elements. It was used B like an internal standard to compensate for the possible physical effects happening inside of the ablation camera, (fluctuations in the pressure or temperature during the transport of the aerosol to the plasma) that could take to non desirable elemental fractionation processes of post-ablation. Different configurations of gases of Ar, He, and He-Ar were evaluated, and it was observed that the signal increase at least 75% when using appropriate flows of He-Ar instead of Ar. These results improved the detection limits of most of the elements. To verify the accuracy and precision it was measured the composition and homogeneity of each sample glass, together with synthetic standard glasses of the GSJ it was built the calibration curve of REE elements at high concentrations and with the standard of GSJ and SIEM it was built lower concentration curves for trace elements, both showed superior correlation coefficients to 0.9000 but trace elements showed better recoveries of the analytes compared with REE this is mostly for the high dilution (REE low concentration) of the rock glasses that generates a lot of uncertainty in their detection.

VI. Resumen

El uso de sistemas de ablación láser como técnicas de micromuestreo acoplados a ICP-AES-MS presentan muchas ventajas con respecto a los métodos tradicionales de microanálisis, sin embargo, estas técnicas son muy sensibles a procesos de fraccionación elemental que ocurren durante la ablación y transporte al ICP. Este estudio se enfoca al desarrollo de una metodología analítica evaluando el comportamiento de los elementos REE y traza con una técnica de microanálisis. Se utilizó un plasma acoplado inductivamente a un espectrómetro de emisión atómica Perkin Elmer 4200, conectado a un sistema de muestreo de sólidos de ablación laser CETAC de 266 nm Nd:YAG. En este trabajo, mostramos las mayores interferencias espectrales en solución para REE con Fe, Ca, B, Li y HNO₃, seleccionando las longitudes de onda óptimas del ICP-AES. Con el fin de evitar al máximo los efectos matriciales se prepararon estándares sintéticos y estándares de rocas del Servicio Geológico del Japón (GSJ) y SIEM a partir de la fusión de un polvo de roca con metatetraborato de litio, esto con el fin de igualar las matrices para los estándares y muestras en donde se hará la ablación y determinación cuantitativa de trazas y REE. Se utilizó el B como un estándar interno para compensar los posibles efectos físicos ocurriendo dentro de la cámara de ablación, (fluctuaciones en la presión, y/o temperatura durante el transporte del aerosol al plasma), que pudieran llevar a procesos de fraccionamiento elemental post-ablación. Se evaluaron diferentes configuraciones de gases Ar, He, y He-Ar y se observó que la señal del analito incrementa en al menos 75% al utilizar flujos adecuados de He-Ar en vez de sólo Ar. Estos resultados mejoraron los límites de detección de la mayoría de los elementos. Para verificar la exactitud y precisión se midió la composición y homogeneidad de los vidrios, junto con vidrios estándares sintéticos y del GSJ se construyeron curvas de calibración de altas concentraciones y con los estándares GSJ y SIEM se construyeron curvas de baja concentración las cuales muestran coeficientes de correlación superiores a 0.9000 y mucho mejores recuperaciones de los analitos comparados con los REE, esto debido a la alta dilución (baja concentración de REE) en los vidrios de roca en donde se genera algo de incertidumbre en su detección.

1. INTRODUCCIÓN

Los elementos tierras raras (REE) son un grupo coherente de elementos de importancia geoquímica y su distribución en las rocas es muy importante para estudios petrogénéticos Elderfield y Greaves (1982). Comúnmente su determinación se lleva a cabo por análisis por activación neutrónica inducida (INAA), Jacobs et al. (1977); Crock et al. (1984) espectrometría de masas (ICP-MS); Hirato et al. (1988); Stroh et al. (1995) o de espectrometría de emisión (ICP-AES), Crock y Lichte (1982); Crock et al. (1986); Watkins y Nolan, J. (1992); Roychowdhury et al. (1989); Eid et al. (1992); Satyanarayana (1996). Sin embargo, con excepción de INAA, en los demás métodos se requiere que la muestra sea disuelta, por lo que se necesita infraestructura adicional que permita preparar las muestras con tal de evitar la contaminación a niveles de elementos traza. Adicionalmente, las técnicas comunes de digestión de rocas consumen tiempo (de dos horas a dos semanas) y el manejo de reactivos como ácido perclórico y fluorhídrico requiere de personal capacitado.

El uso de sistemas de ablación láser permite el análisis de muestras sólidas después de tratamientos previos mínimos. Sin embargo, son altamente sensibles a diferentes efectos de matriz que pueden llevar a procesos de fraccionamiento durante la ablación y transporte hacia el ICP Russo et al. (2002). Lo anterior puede ser controlado utilizando materiales de referencia en la misma matriz, que permitan cuantificar los elementos de interés, y minimicen los posibles efectos de matriz. El objetivo de esta tesis es evaluar el desempeño analítico del sistema de ablación láser acoplado a un ICP-AES (LA-ICP-AES) del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora, para el análisis de elementos incluidos los REE y traza en muestras de rocas fundidas.

En este trabajo se presentan los resultados generales en el análisis de elementos REE y elementos traza en muestras de roca fundidas con $\text{LiBO}_2\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. El sistema de ablación láser utilizado es un CETAC LSX-500 UV Nd:YAG a 266 nm conectado a un ICP-AES DV-4200 Perkin Elmer simultáneo. Se establecen las condiciones analíticas para análisis de elementos REE y elementos traza utilizando diversos materiales de referencia.

1.1. Los Métodos Espectrométricos

Los métodos espectrométricos son un amplio grupo de métodos analíticos que se basan en la espectroscopia atómica y molecular. La espectroscopía es un término general para la ciencia que trata de las distintas interacciones de la radiación con la materia. Históricamente, las interacciones de interés se producían entre la radiación electromagnética y la materia, sin embargo, ahora el término espectroscopia se ha ampliado para incluir las interacciones entre la materia y otras formas de energía. Ejemplos de ello son las ondas acústicas y los haces de partículas como iones y electrones. La espectroscopía y los métodos espectrométricos hacen referencia a la medida de la intensidad de la radiación mediante un detector fotoeléctrico o con un tipo de dispositivo electrónico.

Los métodos espectrométricos más ampliamente usados son los relacionados con la radiación electromagnética, que es un tipo de energía que toma varias formas, de las cuales las más fácilmente reconocibles incluyen los rayos gamma y los rayos X, así como las radiaciones ultravioletas, de microondas y de radiofrecuencia.

1.2. Propiedades generales de la radiación electromagnética

Muchas de las propiedades electromagnéticas se explican adecuadamente con un modelo clásico de onda sinusoidal, que utiliza parámetros como la longitud de onda, la frecuencia, la velocidad y la amplitud. A diferencia de otros fenómenos ondulatorios, como el sonido, la radiación electromagnética no necesita un medio de apoyo para transmitirse y, por tanto, se propaga fácilmente a través del vacío.

El modelo ondulatorio falla al intentar explicar fenómenos con la absorción o la emisión de energía radiante. Para comprender estos procesos, hay que acudir a un modelo corpuscular en el que la radiación electromagnética se contempla como un flujo de partículas discretas, o paquetes ondulatorios, de energía llamados *fotones*, en los que la energía de un fotón es proporcional a la frecuencia de la radiación. Este punto de vista de la radiación como partícula y como onda no es mutuamente excluyente, sino complementario.

1.3. Propiedades ondulatorias de la radiación electromagnética

Para muchos fines, la radiación electromagnética se presenta como un campo eléctrico y otro campo magnético que están en fase, con oscilaciones sinusoidales en ángulo recto de uno respecto a otro y respecto a la dirección de propagación. La Figura 1 es una representación de este tipo para un rayo individual de una radiación electromagnética polarizada en el plano. La Figura 1b es una representación bidimensional de la componente eléctrica del rayo de la Figura 1a. En esta Figura, el campo eléctrico se presenta como un vector cuya longitud es proporcional a la fuerza del campo. La abscisa de esta representación gráfica puede ser el tiempo, cuando la radiación atraviesa un punto fijo en el espacio, o la distancia, cuando el tiempo se mantiene constante.

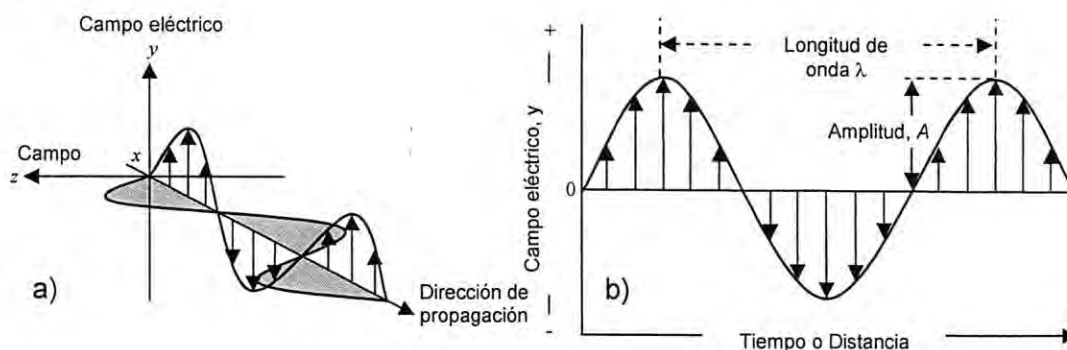


Figura 1. Representación de un haz de radiación monocromática, polarizada en el plano: (a) campo eléctrico y magnético perpendiculares entre sí y respecto a la dirección de propagación, (b) representación bidimensional del vector eléctrico.

1.4. Parámetros ondulatorios

En la Figura 1b, se muestra la *amplitud* A de una onda sinusoidal como la longitud del vector eléctrico en el máximo de la onda. El tiempo, en segundos, necesarios para el paso de mínimos por un punto fijo en el espacio se denomina *período* de la radiación, p . La *frecuencia*, ν , es el número de oscilaciones en el campo por segundo (*hertz*, Hz), y es igual a $1/p$. Otro parámetro de interés es la longitud de onda, λ , que es la distancia lineal entre dos puntos equivalentes de ondas sucesivas. La multiplicación de la frecuencia en ciclos por segundos por la longitud de onda en metros por ciclo da la *velocidad de propagación* V_i en metros por segundo:

$$V_i = v\lambda_i$$

Es importante tener en cuenta que la frecuencia de un haz de radiación está determinada por la fuente y permanece invariable. Por el contrario, la velocidad de la radiación depende de la composición del medio que atraviese.

La *potencia* P de la radiación es la energía del haz que llega a una superficie dada por segundo, mientras que la *intensidad* I es la potencia por unidad de ángulo sólido.

1.5. El Espectro electromagnético

Como se muestra en la Figura 2, el espectro electromagnético abarca un intervalo enorme de longitudes de onda y de frecuencias (así como también energías). De hecho, el intervalo es tan grande que se necesita una escala logarítmica. La Figura 2 también describe cualitativamente las principales regiones espectrales. Las divisiones se basan en los métodos que se precisan para generar y detectar las diversas clases de radiación, sin embargo, varios solapamientos son evidentes. Obsérvese que la región visible del espectro percibido por el ojo humano es muy pequeña si se compara con otras regiones espectrales.

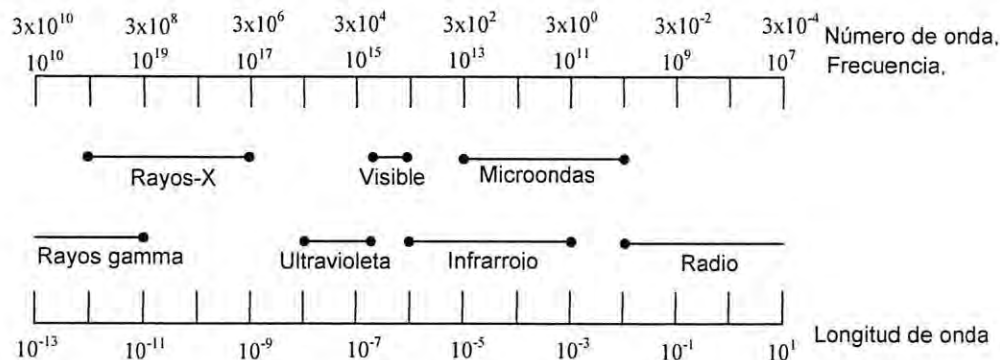


Figura 2. Regiones del espectro electromagnético.

1.6. Propiedades mecánico-cuánticas de la radiación

Cuando la radiación electromagnética se absorbe o se emite, se produce una transferencia permanente de energía al medio absorbente o procedente del objeto emisor. Para describir estos fenómenos, hay que tratar a la radiación electromagnética no como un conjunto de ondas, si no como un flujo de partículas discretas denominadas *fotones* o *cuantos*.

1.7. Estados de energía de las especies químicas

La teoría cuántica fue propuesta por primera vez en 1900 por Max Planck, un físico alemán, para explicar las propiedades de la radiación emitida por los cuerpos calientes. La teoría se amplió posteriormente para racionalizar otros tipos de procesos de emisión y absorción. Dos importantes postulados de la teoría cuántica incluyen:

1. Los átomos, iones y moléculas, solo pueden existir en ciertos estados discretos, caracterizados por cantidades definidas de energía. Cuando una especie cambia su estado, absorbe o emite energía *exactamente* igual a la diferencia de energía entre los átomos.
2. Cuando los átomos, iones o moléculas absorben o emiten radiación al realizar la transición de un estado de energía al otro, la frecuencia ν o la longitud de onda λ de la radiación se relaciona con la diferencia de energía entre los estados según la ecuación

$$E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

donde E_1 es la energía en estado superior y E_0 la energía del estado inferior. Los términos c y h son a velocidad de la luz y la constante de Planck, respectivamente. El estado de energía más bajo de un átomo o molécula es su *estado fundamental*. Los estados de energía superiores se denominan *excitados*.

1.8. Emisión de radiación

La radiación electromagnética se origina cuando las partículas (átomos, iones o moléculas) regresan a niveles de menor energía cediendo su exceso de energía en forma de fotones. La radiación emitida por una fuente de excitación se caracteriza por medio de un *espectro de emisión*, que generalmente toma la forma de una representación gráfica de la potencia relativa de la radiación emitida en función de la longitud de onda o de la frecuencia. En el diagrama de niveles de energía en la Figura 3 se muestra la fuente de dos de las líneas en un típico espectro de emisión de un elemento. La línea horizontal llamada E_0 corresponde a la energía más baja, o estado fundamental del átomo. Las líneas horizontales llamadas E_1 y E_2 son dos niveles de energía superior a la especie. Por ejemplo, el único electrón más externo del estado fundamental E_0 del átomo de Na se localiza en el orbital $3s$. El nivel de energía E_1 representa la energía del átomo cuando este electrón ha ascendido al estado $3p$ por absorción de energía térmica, eléctrica o radiante. La promoción está representada en la Figura 3 por la flecha ondulada más corta a la izquierda. Después de aproximadamente 10^{-8} seg, el átomo regresa al estado fundamental emitiendo un fotón cuya frecuencia y longitud de onda vienen dados por la ecuación.

$$\nu_1 = (E_1 - E_0) / h$$

$$\lambda_1 = hc / (E_1 - E_0)$$

Este proceso de emisión se representa por la flecha más corta en la Figura 3 a la derecha.

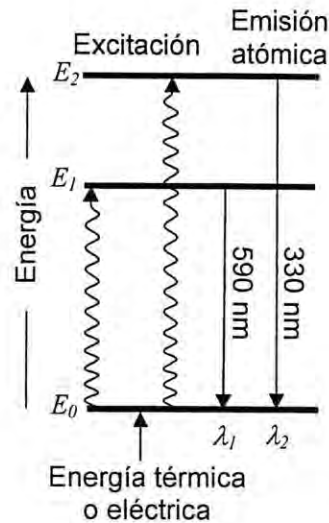


Figura 3. Diagrama de niveles de energía para un átomo de sodio que muestra la fuente de un espectro de líneas.

1.9. Láseres

Los láseres son fuentes muy útiles en la instrumentación analítica debido a su elevada intensidad, a su estrecha amplitud de banda y a su naturaleza coherente de señal de salida. El término láser es un acrónimo de "light amplification by stimulated emission of radiation" (amplificación de la luz mediante la emisión estimulada de radiación).

En la Figura 4a se presentan esquemáticamente los componentes de una fuente láser característica. La parte más importante de este dispositivo es el medio capaz de generar el láser. Puede ser un cristal sólido como el rubí, un semiconductor como el arseniuro de galio, una disolución de un colorante orgánico, o un gas como argón o criptón. El material láser a menudo se activa, o *bombea*, por medio de una radiación procedente de una fuente externa, de modo que algunos fotones de energía adecuada desencadenen la formación de una cascada de fotones de igual energía. El bombeo también se puede realizar con una corriente eléctrica o con una descarga eléctrica. La Figura 4b muestra el interior instrumental de un sistema de ablación láser CETAC LSX-500.

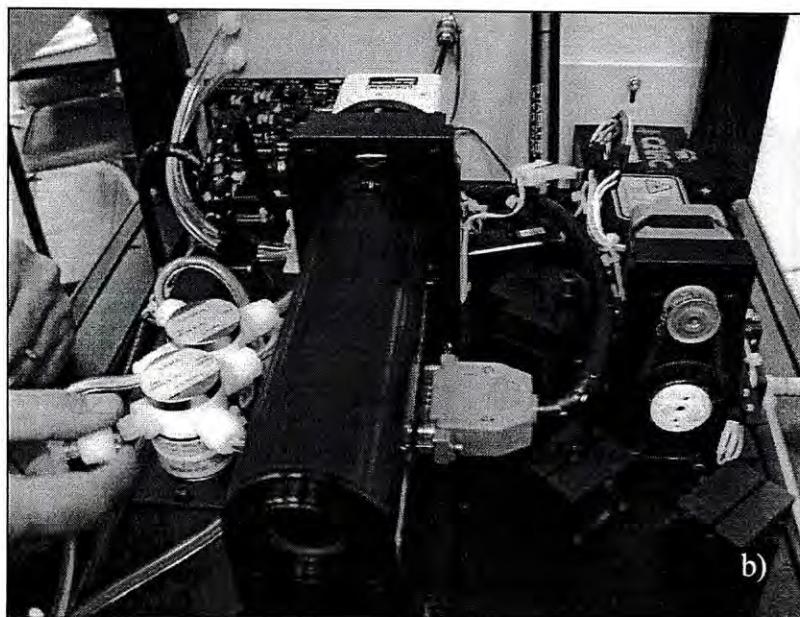
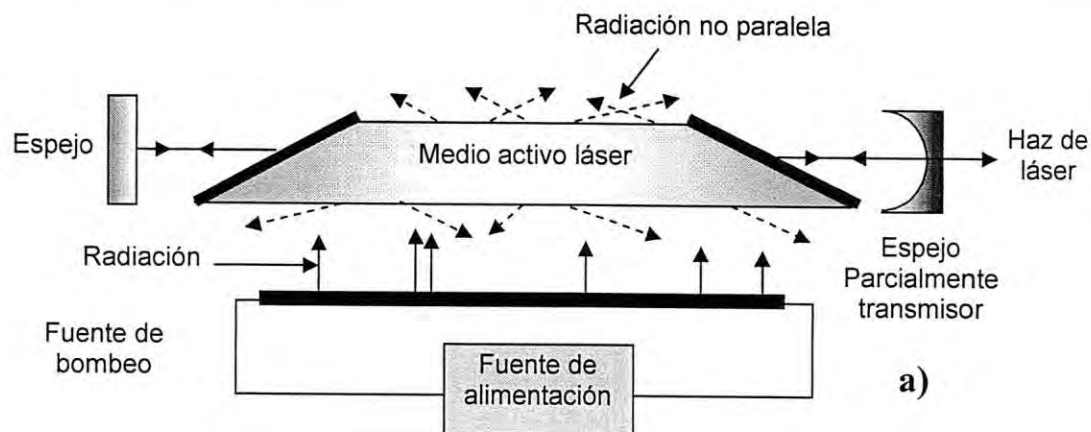


Figura 4. a) Representación esquemática de una fuente láser típica. b) fotografía del interior de sistema de ablación láser CETAC LSX-500 266 nm. Laboratorio de Cristalografía y Geoquímica, Carlos Duarte, Depto. de Geología, Universidad de Sonora.

1.9.1. Principios y funcionamientos de los láseres

En general, un láser funciona como un oscilador, o un resonador, en el sentido de que a la radiación producida por el funcionamiento del láser se la obliga a pasar muchas veces a través del medio en ambos sentidos con la ayuda de un par de espejos, tal como se muestra en la Figura 4a. En cada recorrido se generan fotones adicionales, lo que da lugar a una gran

amplificación. El paso repetido produce también un haz muy paralelo, ya que la radiación no paralela escapa por los lados del medio después de reflejarse unas pocas veces. Una de las formas más fáciles de obtener un haz láser adecuado, es recubrir uno de los espejos con una capa suficientemente delgada de material reflectante, de forma que una fracción del haz se transmita en lugar de reflejarse.

El funcionamiento de un láser se puede comprender si se consideran los cuatro procesos indicados en la Figura 5, denominados: (a) bombeo, (b) emisión espontánea (fluorescencia), (c) emisión estimulada y (d) absorción.

Bombeo. El bombeo, que es necesario para el funcionamiento del láser, es un proceso en el que la especie activa de un láser se excita por medio de una descarga eléctrica, por el paso de una corriente eléctrica, o por la exposición a una fuente radiante intensa. Durante el bombeo, se poblarán varios de los niveles de energía electrónicos y vibracionales más altos de la especie activa. En el diagrama (1) de la Figura 5a, una molécula se promociona a un estado de energía E_y'' ; la segunda se excita al nivel vibracional E_y''' ligeramente superior. El tiempo de vida de los estados *vibracionales* excitados es corto, y después de unos 10^{-13} a 10^{-15} s, se produce una relajación al nivel vibracional excitado más bajo.

Emisión espontánea. Una especie en un estado electrónico excitado puede perder total o parcialmente su exceso de energía por emisión espontánea de radiación. Este proceso se observa en los tres diagramas de la Figura 5b. El instante en el que se produce la emisión y la trayectoria del fotón resultante varían de una a otra molécula excitada, debido a que la emisión espontánea es un proceso aleatorio; así pues, tal como se muestra en la Figura 5, la radiación fluorescente producida por una de las especies del diagrama b(1) difiere en dirección y fase de la producida por la segunda especie. Por lo tanto la emisión espontánea origina una radiación monocromática *incoherente*.

Emisión estimulada. En la Figura 5c se presenta la emisión estimulada, que es la base del comportamiento del láser. En este caso las especies del láser excitadas son alcanzadas por fotones producidos por emisión espontánea. Las colisiones de este tipo producen inmediata relajación de la especie excitada al estado energético inferior y, al mismo tiempo, la emisión de un fotón de exactamente la misma energía que la del fotón que estimuló el proceso. Igualmente importante, el fotón emitido *se propaga* exactamente en la misma dirección y *está precisamente en fase* con el fotón que desencadenó la emisión. Por tanto, la emisión estimulada presenta una total *coherencia* con la radiación de entrada.

Absorción. El proceso de absorción, que compite con la emisión estimulada, se presenta en la Figura 5-5d. En este caso, se absorben dos fotones con energía exactamente iguales a $(E_y - E_x)$ para originar el estado excitado metaestable mostrado en el diagrama d(3); obsérvese que el estado de este diagrama es idéntico al alcanzado por bombeo en el diagrama a(3).

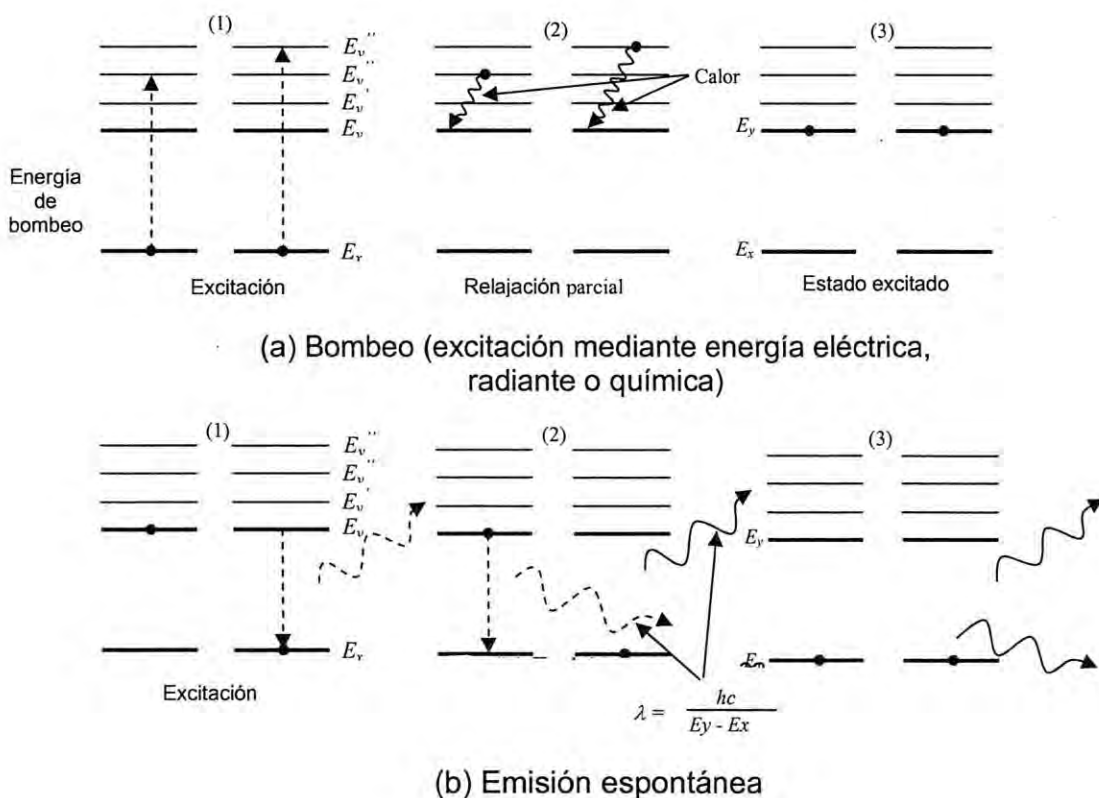


Figura 5. Cuatro procesos importantes para el funcionamiento de un láser: (a) bombeo (excitación mediante energía eléctrica, radiante o química), (b) emisión espontánea, (c) emisión estimulada y (d) absorción.

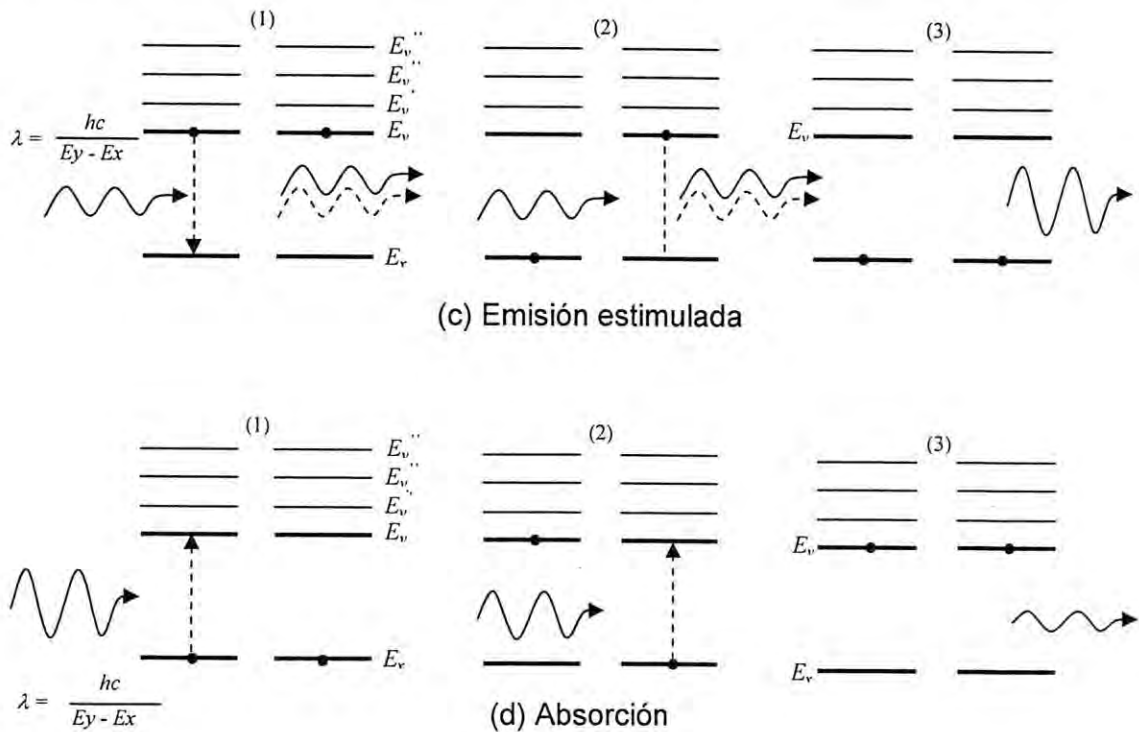


Figura 5. Cuatro procesos importantes para el funcionamiento de un láser: (a) bombeo (excitación mediante energía eléctrica, radiante o química), (b) emisión espontánea, (c) emisión estimulada y (d) absorción.

Inversión de población y amplificación de luz. Para amplificar la luz de un láser, es necesario que el número de fotones producidos por emisión estimulada superen el número de los que se han perdido por absorción. Esta condición solo se mantendrá si el número de partículas en el estado de energía superior excede el número del estado de energía inferior; en otras palabras, debe existir una inversión de población respecto a la distribución normal de estados de energía. Las inversiones de población se producen por bombeo. En la Figura 6 se compara el efecto de la radiación de entrada sobre una población no invertida. En ambos casos, dichas poblaciones están compuestas por nueve moléculas del medio láser (Figura 6a). En el sistema no invertido, tres de las moléculas están en el estado excitado y seis en el nivel de energía inferior. El medio absorbe tres de los fotones de entrada, originándose así tres nuevas moléculas excitadas. Sin embargo, la radiación estimula también la emisión de dos fotones de las moléculas excitadas. Por tanto, el haz queda disminuido del fotón. Como se ve en la Figura 6b, hay una ganancia neta de fotones en el sistema invertido, ya que la emisión estimulada progresa en mayor grado que la absorción.

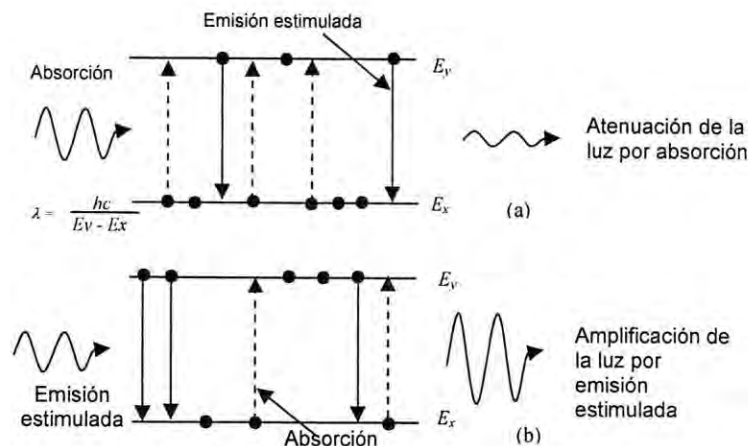


Figura 6. Paso de radiación a través de (a) una población no invertida y (b) una población invertida.

1.9.2. Sistemas de Tres y Cuatro Niveles

La Figura 7 muestra los diagramas de niveles de energía simplificados de los dos tipos habituales de sistemas láser. En el sistema de tres niveles, la transición responsable de la radiación láser se produce entre un estado excitado E_y y el estado fundamental E_0 ; por otro lado, en un sistema de cuatro niveles, la radiación se genera por la transición desde el estado E_y al estado E_x , que tiene una energía superior a la del estado fundamental. Además, es necesario que las transiciones entre E_x y el estado fundamental sean rápidas. La ventaja del sistema de cuatro niveles reside en que las inversiones de población necesarias para el funcionamiento de láser se logran con mayor facilidad.

El primer láser que tuvo éxito, y uno de los que se utiliza ampliamente, fue el dispositivo de tres niveles donde el medio activo era un cristal de rubí. El rubí es mayoritariamente Al_2O_3 , pero contiene aproximadamente un 0.05 por 100 de cromo (III), distribuido en la red en lugar de aluminio (III), el cual es el responsable del color rojo. Los iones cromo (III) son el material activo del láser.

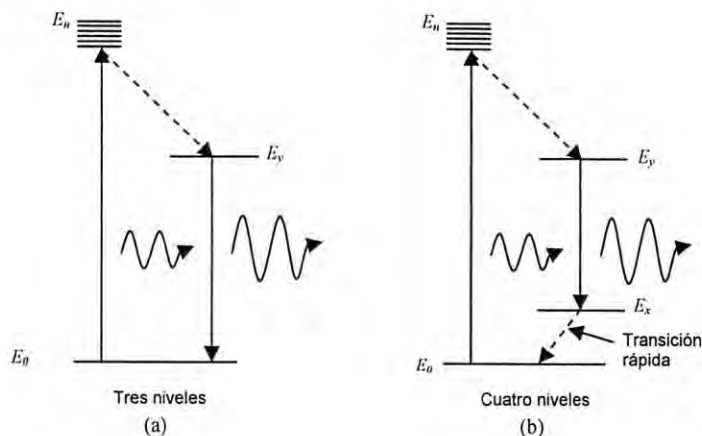


Figura 7. Diagramas de niveles de energía para dos tipos de sistemas láser, a) tres niveles y b) cuatro niveles.

2. Espectrometría de Emisión Atómica (AES)

Hay tres grandes tipos de métodos espectrométricos para identificar los elementos presentes en la materia y determinar sus concentraciones: (a) la espectrometría óptica, (2) la espectrometría de masas y (3) la espectrometría de rayos X. En la espectrometría óptica, los elementos presentes en una muestra se convierten en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio de un proceso denominado *atomización*. De esta manera se mide la absorción ultravioleta/visible, la emisión o la fluorescencia de las especies atómicas en el vapor. En la espectrometría de masas, las muestras también se atomizan, sin embargo, en este caso, los átomos en estado gaseoso se convierten en iones positivos (generalmente con una única carga) y se separan en función de su relación masa/carga. En la espectrometría de rayos X, no se necesita atomizar, ya que, para la mayoría de los elementos, los espectros de rayos X son independientes de cómo se encuentren dichos elementos combinados químicamente en la muestra. Las medidas pueden, por tanto, realizarse en la medida directa del espectro de fluorescencia, absorción o emisión de la muestra.

Este capítulo trata de manera general sobre la espectrometría de emisión atómica (AES). Generalmente, el proceso de atomización no solo transforma los componentes de la muestra en átomos o iones elementales sencillos, sino que también, durante el proceso, excitan una parte de estas especies a estados electrónicos superiores. La rápida relajación de las especies excitadas va acompañada de la producción de espectros de líneas ultravioletas y visibles que son útiles para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos. Históricamente, la espectroscopía de

emisión atómica requería la atomización y excitación mediante flama, arco eléctrico y chispa eléctrica. Sin embargo, actualmente las fuentes de plasma se han convertido en las más importantes y ampliamente utilizadas en espectrometría de emisión atómica.

Los equipos de espectrometría de emisión de plasma, arco y chispa ofrecen varias ventajas con respecto a los métodos de absorción de flama y electrotérmico. Entre sus ventajas están la menor interferencia entre elementos como una consecuencia directa de las temperaturas más elevadas. Adicionalmente, se tienen buenos espectros de emisión para la mayoría de los elementos en unas mismas condiciones de excitación; en consecuencia, se pueden registrar simultáneamente espectros para docenas de elementos. Esta propiedad tiene especial importancia en el análisis multielemental de muestras. Otra ventaja de las fuentes de plasma, más energéticas, es que permiten la determinación de bajas concentraciones de elementos que tienden a formar compuestos refractarios (es decir, compuestos que son muy resistentes a la descomposición térmica, tales como óxidos de boro, fósforo, wolframio, uranio, circonio y niobio). Además las fuentes de plasma permiten la determinación de no metales como cloro, bromo, yodo y azufre. Finalmente, los métodos con fuentes de plasma tienen generalmente unos intervalos lineales de concentración que abarcan varias decenas de orden de magnitud.

2.1. Espectroscopía de emisión con fuentes de plasma

Por definición un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (la concentración de ambos es tal que la carga neta es cero). En el plasma de Ar, empleado frecuentemente en los análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también estén presentes en menor cantidad. Una vez que se han formado los iones de argón en un plasma, son capaces de absorber la suficiente energía de una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustente el plasma indefinidamente; la temperatura puede llegar a ser 10,000 K, (Referencia en Skoog et al. (1992).

2.2. La Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP)

La Figura 8 muestra un esquema de una fuente típica de plasma de acoplamiento inductivo denominada *antorcha*. Consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los

cuales fluyen corrientes de argón. Dependiendo del diseño de la antorcha, la velocidad de consumo total de argón es de 5 a 20 L/min. El diámetro del tubo más grande es de aproximadamente 2.5 cm. Rodeando la parte superior de este tubo se encuentra una bobina de inducción alimentada por un generador de radiofrecuencia, de 27 o 41 MHz y potencia entre 0.5 a 2 kW. La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina Tesla. Los iones resultantes y sus electrones asociados interactúan entonces con el campo magnético oscilante (indicado como H en la Figura 8) producido por la bobina de inducción. Esta interacción hace que los iones y los electrones dentro de la bobina se muevan en trayectorias circulares, representadas en la Figura 8; el calentamiento óhmico es consecuencia de la resistencia que presentan los iones y electrones a este movimiento.

La temperatura del plasma así formado es lo suficientemente elevada como para hacer necesario el aislamiento térmico del cilindro exterior de cuarzo. Para lograrlo, se hace fluir argón de forma tangencial alrededor de las paredes del tubo, como indican las flechas en la Figura 8; este flujo enfría las paredes inferiores del tubo central y centra el plasma.

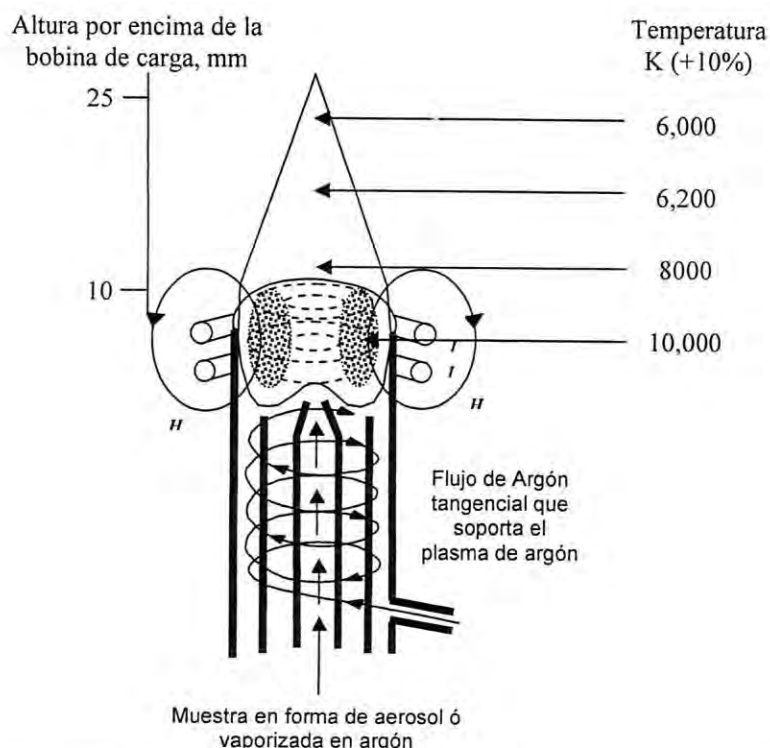


Figura 8. Muestra una típica fuente de plasma de acoplamiento inductivo.

En los modelos de ICP de doble vista (DV) el diseño de la antorcha, con lleva un giro de 90° de manera que ésta se alinea horizontalmente con el espectrómetro. La radiación emitida desde el centro del plasma se utiliza para los análisis (vista axial). Se ha publicado que con esta disposición se mejoran los límites de detección de cuatro a diez veces.

2.3. Aspecto del Plasma

Un plasma característico tiene un núcleo no transparente, blanco, brillante y muy intenso, coronado por la cola en forma toroidal. El núcleo, que sobresale algunos milímetros por encima del tubo, consiste en una emisión continua que proviene de la recombinación de los electrones con el argón y otros iones. En la zona situada entre 10 y 30 mm por encima del núcleo, la emisión continúa y se desvanece. Las observaciones espectrales por lo general se hacen a una altura de 15 a 20 mm por encima de la bobina de inducción. En esta zona la radiación de fondo está prácticamente libre de las líneas de argón y resulta adecuada para el análisis elemental.

Al momento en que los átomos de la muestra alcanzan el punto de observación, permanecen unos 2 ms a temperaturas comprendidas entre 4000 y 8000 K. En las fuentes de plasma, la atomización se produce en un medio inerte desde el punto de vista químico, lo que tiende a aumentar el tiempo de vida del analito al evitar la formación de óxidos.

2.4. Visión de lectura del ICP

Una de las características más importantes en el plasma acoplado inductivamente (ICP) es que se forma un canal central a lo largo del eje del plasma donde la muestra es inyectada y confinada. Cuando se aplica la espectrometría de emisión atómica (AES), el canal central puede ser visto perpendicularmente (vista lateral) o a lo largo del eje (vista axial). El último se utiliza para mejorar la eficiencia de la observación del canal central, por que evita el contacto con el Ar en los alrededores, O'Hanlon, et al. (1996); Thiel, et al. (1997); Dubuisson, (1997); Schron, et al. (1998); Dubuisson, (1998); Todoli y Mermet (1998); Ebdon, et al. (1998); Brenner, et al. (1999); Masson (1999). Como consecuencia se mejora la intensidad de señal/background lo que mejora los límites de detección, Nakamura et al. (1994); Ivaldi, y Tyson, (1996); Boer, et al. (1998).

Los modos de observación anteriormente usados en los análisis de emisión atómica eran por medio de policromadores con tubos fotomultiplicadores PMT así como espectrómetros secuenciales por medio de la visión radial en el ICP, Montaser y Golightly (1992). Hoy en día es

común el uso de los dispositivos de transferencia de carga (CTDs), Pilon, et al. (1990); Kolczynski, et al. (1991); Barnard, et al. (1993); Zander, et al. (1999); Zander, (1997), los cuales han sido utilizados para detectar las dispersas radiaciones por los espectrómetros de rendija echelle. Estos espectrómetros tienen la posibilidad de monitorear simultáneamente un vasto número de líneas espectrales con su respectivo background espectral. Existen varios tipos de configuraciones CCT comerciales que se usan con la visión axial de los ICPs, los dispositivos de inyección de carga (CID) IRIS™ (TJA Solutions, Franklin, MA, USA) descritos por Sweedler, et al. (1989), espectrómetros Optima 3000 XL SCD (Perkin Elmer, Norwalk, USA) descritos por Pilon, et al. (1990); Kolczynski, et al. (1991); Barnard, et al. (1993) y el espectro de acoplamiento de carga CIROS (Spectro, Kleve, Alemania) por Zander et al. (1997). En los dispositivos CID y CCD, los detectores cubren el rango espectral entero, mientras que en los instrumentos SCD tienen arreglos segmentados de 3-4 líneas primarias analíticas en promedio para cada uno de los 72 elementos. Con excepción de Spectro CIROS, estos instrumentos se basan en un arreglo echelle, mientras que los CIROS con arreglos de 22 líneas del detector CCD están montados en un Círculo Rowland de espectrómetro de rendija doble Parchen Runge. (Brenner y Zander, 2000). La observación radial o axial puede ser seleccionada usando un espejo periscopio.

2.5. Funcionamiento de los monocromadores

Tanto los espectrómetros de emisión secuenciales como los multicanal son de dos tipos; uno emplea un monocromador de red clásico y el otro un monocromador de red de escalera, como se muestra en la Figura 9. La calidad de un monocromador depende de la pureza de su radiación de salida, de su capacidad para separar las longitudes de onda adyacentes, de su poder de captación de la luz y de su anchura de banda espectral.

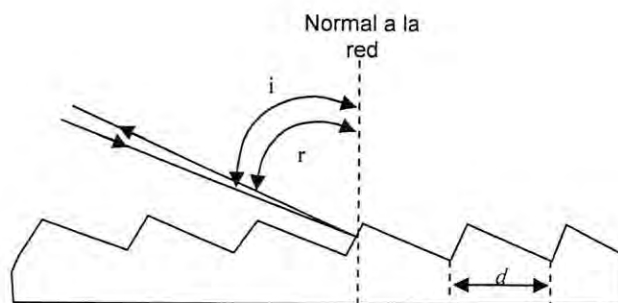


Figura 9. Red de escalera: i = ángulo de incidencia; r = ángulo de reflexión; d = espacio entre surcos. En la práctica, $i = r = 63^{\circ}26'$.

2.6. Monocromadores de escalera (Espectrómetro de Escalera o Echelle)

Los monocromadores de escalera contienen dos elementos dispersantes dispuestos en serie. El primero de estos elementos es un tipo especial de red denominada *red de escalera*. El segundo, que le sigue, es generalmente un prisma de baja dispersión o, a veces, una red. La Figura 10 muestra una sección transversal de una red de escalera típica. Uno de los problemas que se presentan con el uso de la red de escalera es que, a órdenes de difracción altos, la dispersión lineal es tan grande que para cubrir un intervalo espectral razonable es necesario utilizar muchos órdenes sucesivos. Dado que estos órdenes se solapan inevitablemente, es esencial el empleo de un sistema de dispersión con una red de escalera, como se muestra en la Figura 10a. En este caso, la radiación dispersada por la red se hace pasar a través de un prisma, cuyo eje se coloca a 90 grados con respecto a la red. El efecto de esta disposición es que se produce un espectro bidimensional como el que se muestra esquemáticamente en la Figura 10b. En esta Figura, se indica mediante líneas verticales cortas la posición de 8 de los 70 órdenes. Para un orden cualquiera dado, la dispersión de la longitud de onda es aproximadamente lineal, pero como se puede apreciar, la dispersión disminuye a órdenes más bajos o a longitudes de onda más largas. Utilizando un monocromador echelle y un prisma es que se logra la dispersión en 2D y, por lo tanto se puede realizar la detección simultánea utilizando un detector tipo CCD. La desventaja de los sistemas echelle es que aun logrando gran dispersión y gran resolución espectral, no permiten la detección simultánea en diversas longitudes de onda. (Skoog, 1992).

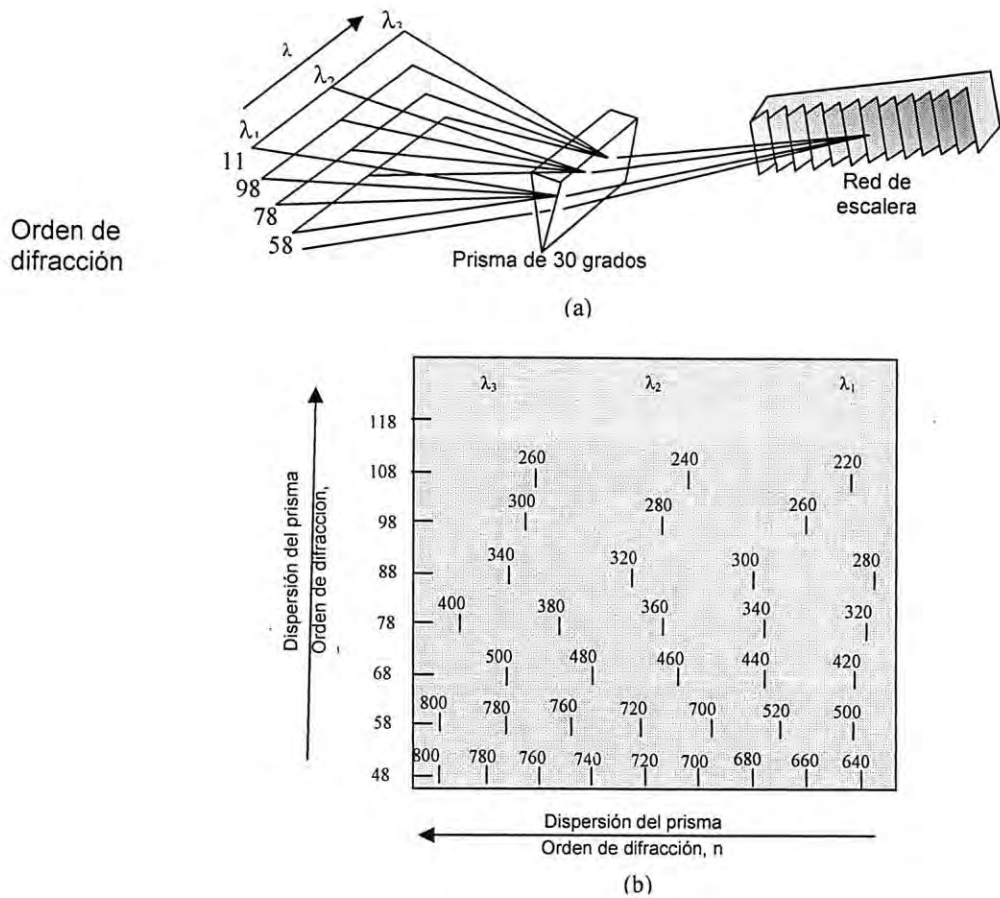


Figura 10. Monocromador de escalera: (a) disposición de los elementos dispersantes, y (b) esquema de la radiación dispersada resultante vista desde el detector.

2.7. Espectrómetro de escalera

La Figura 11 muestra el diagrama óptico de un espectrómetro comercial recientemente desarrollado con dos sistemas de red de escalera y dos detectores de acoplamiento de carga; uno de los sistemas está diseñado para la región de 160 a 375 nm y el otro para la región de 375 a 782 nm, Barnard et al. (1993). Después de entrar en el espectrómetro a través de una rendija, la radiación se dispersa por medio de una red de escalera. La radiación incide en un elemento dispersor transversal Schmidt, el cual separa los órdenes de radiación ultravioleta y también separa el haz de radiación visible. El elemento Schmitdt consiste en una red tallada sobre una superficie esférica, que tiene un orificio en el centro para que la adición visible lo atraviese y pase

al prisma, donde tienen lugar la separación de sus ordenes como se ilustra en la Figura 11. Los dos haces dispersados se enfocan entonces sobre la superficie de los elementos de detección. El equipo utilizado en este trabajo es un ICP-AES simultáneo con un monocromador de red de escalera con un sistema de acoplamiento de carga SCD (Segmented-array Charge-coupled-device) similar al que se observa en la Figura 11. Obsérvese que la representación esquemática de la superficie del detector del ultravioleta se muestra ampliada.

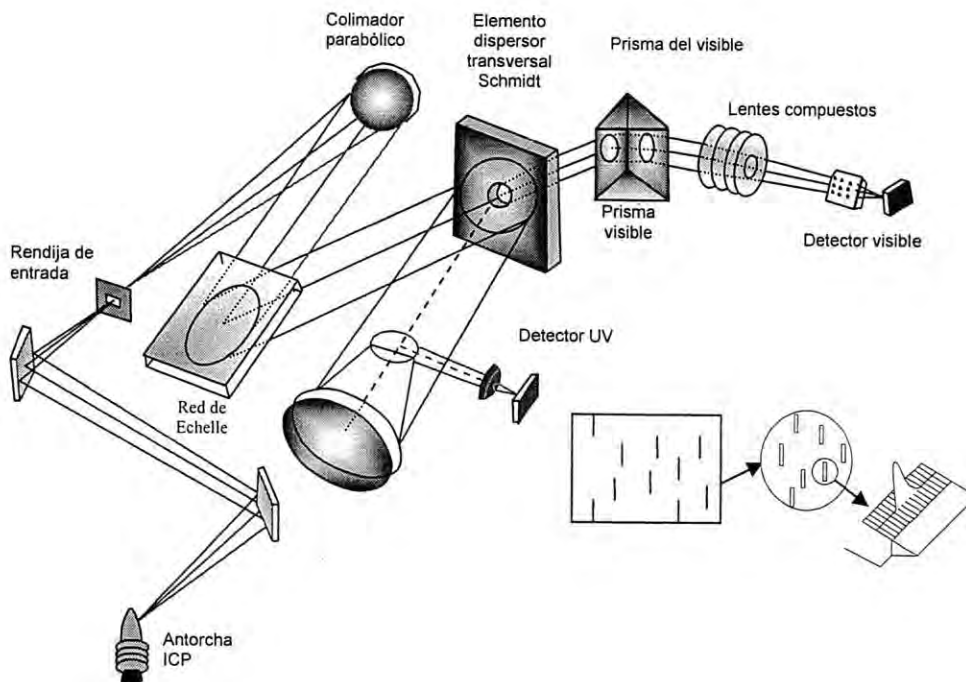


Figura 11. Espectrómetro de escalera con dispositivos segmentados de acoplamiento de carga en serie, Barnard et al. (1993).

2.8. Introducción de las muestras al ICP

La introducción de las muestras al ICP puede ser de dos formas, preparadas como solución (1) ó por medio de ablación de muestras sólidas utilizando un láser, (Sato y Kawashita, 2002). Las disoluciones se introducen generalmente por nebulización neumática, nebulización ultrasónica y vaporización electroquímica. En los dos primeros que incluyen la nebulización, la muestra se convierte en una niebla de pequeñas gotas muy finas (aerosol) por medio de un gas comprimido. El flujo del gas conduce la muestra a la zona que tiene lugar la atomización. La ablación por láser es un método relativamente nuevo y versátil para introducir las muestras

sólidas en los atomizadores. De forma similar a la ablación por arco y chispa, un haz de láser enfocado de la energía necesaria se dirige a la superficie de la muestra sólida, donde se produce la ablación, convirtiendo la muestra en una nube de materia vaporizada y en forma de partículas que es arrastrada al atomizador. La introducción de sólidos en forma de polvo, metal o partículas en atomizadores de plasma o llama tiene la considerable ventaja de evitar la etapa, con frecuencia tediosa y larga, de descomposición y disolución de la muestra. Dichos procedimientos, sin embargo, presentan frecuentemente dificultades importantes en la calibración, acondicionamientos de la muestra, precisión y exactitud, (Skoog 1992).

3. Ablación Láser e ICP (LA-ICP)

La ablación láser ofrece una forma potencial de introducción directa de sólidos al ICP-AES. Combinando la capacidad de muestreo con el desempeño analítico del ICP como una fuente de excitación para la emisión, sus altas temperaturas (5000-8000 K), y alta estabilidad, se permiten bajos límites de detección para la mayoría de los analitos. Como el ICP-AES opera a presión atmosférica, la introducción del material de ablación es relativamente fácil. Los primeros intentos de combinar la ablación láser con la excitación de la fuente de plasma fue de Abercrombie, et al. (1977); Salin, et al. (1979); Carr y Horlick (1980).

Entre las técnicas hoy en día más populares con ablación láser se encuentran: laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), ablación láser acoplada con un plasma de acoplamiento inductivo a un espectrómetro de emisión óptica (LA-ICP-AES) y ablación láser acoplada con un plasma de acoplamiento inductivo a un espectrómetro de masas (LA-ICP-MS), Heinrich et al. (2003).

La ablación láser es una técnica muy poderosa para los análisis de elementos mayores (% en peso), trazas (ng/g) e isótopos (U-Pb) en minerales e inclusiones microscópicas, Heinrich et al. (2003). Sus ventajas dentro de los campos en ciencias de la tierra se ve ligado al progresivo desarrollo de nuevos tipos de láser en la última década, al principio utilizando longitudes de onda láser de tipo visible e infrarroja Gray, (1985); Perkins, et al. (1991,1993); Jackson et al. (1992); Moenke-Blankenburg et al. (1992,1994); Pearce et al. (1992); Dark y Tayson, (1993), posteriormente aparecieron los de haz ultravioleta con láser cuadrupolo o quintuplo de Nd:YAG, Günther et al. (1997); Perkins et al. (1997); Jeffries, et al. (1998); Günther y Heinrich (1999) y por último la introducción de láser excimeros que producen un haz de longitud de onda corta que

proviene de una fuente primaria de fotones UV Günther et al, (1997a); Eggins, et al. (1998a,b); Horn et al. (2000).

3.1. Aplicaciones del LA-ICP (AES-MS)

Algunas de las aplicaciones de LA-ICP-AES son en la ablación de materiales conductores y no conductores, muestras orgánicas e inorgánicas, materiales metálicos y materiales geológicos. Los campos de aplicación después de 1993 han sido revisados por Moenke-Blankenburg (1993), y Darke y Tyson en 1993, y se resumen en la Tabla 1. Sin embargo, el potencial desarrollo de los sistemas de ablación láser son paralelos a la necesidad de llevar a cabo mediciones isotópicas U-Pb.

Tabla 1. Aplicaciones de LA-ICP-AES en mineralogía, geología, metalurgia y campos relacionados desde 1993.

Elementos	Matrices	Objetivo de análisis	Rango de concentración	LOD (ppm)	RSD (%)	Referencias
La, Ti (Estándar Interno)	Pseudobrookita	Calibración líquido-sólido	Traza		~4	Moenke-Blankenburg y Günter (1992)
U, Si (Estándar Interno)	Suelos	Comparación <i>in situ</i> y análisis en laboratorio	Traza	0.01	Valores en intervalos de confianza	Zamzow et al. (1994)
Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Si, Ti	Menas de Al y Mg	Comparación de LA-ICP-AES y LIBS	Mayores y menores		Valores en intervalos de confianza	Thiem y Wolf (1994)
Fe, Mn, Cu, Zn, Na, K, Ca, Sr	Fluidos de mena magmática	Metales en inclusiones fluidas	Mayores y menores		Precisión de los radios dados	Wilkinson et al. (1994)
Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Sn, K, Na	Topacio	Metales en inclusiones fluidas	Mayores y menores			Rankin et al, (1994)
Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Zn, Ni	Suelos	Metales pesados en suelos; calibración	Mayores, menores y traza		4.9-12.7	Moenke-Blankenburg et al, (1994)
Al, Fe, Mg, Mn, Sc, Sr, Ti, Zn	Suelos	Pruebas en Óptima 3000 con Nd:YAG	Mayores, menores y traza		0.3-8.5	Nölte et al. (1995)
Ag, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn	Galena, Esfalerita, pirita	Comparación entre LA-ICP-AES y chispa ablación	Mayores, menores y traza		~9, LA; ~5, chispa	Moenke-Blankenburg et al. (1994)
Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Si, Ti, Zn, Zr	Vidrios	Medidas con aerosol masas y adición de estándares; cuantificación	Mayores, menores y traza		~10	

Mn, Fe, Si, Al, Mg	Prototipo de vidrios	Pruebas en modernos arreglos	Mayores y menores		1-3	Russo et al. (1995)
C, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, Mg, Al	Acero líquido, acero, bronce, vidrios	Revisión arreglo de LA-ICP-AES	Mayores		0.3-1.6	Moenke-Balnkenburg (1993); Russo, (1995)
Cu, Zn, Al, Zr, Fe, Ta, Sn	Bronce, aleaciones	Masa removida vs densidad de potencia				Shannon et al. (1995)
Cu	Cobre	Temperatura, perfil espacial de LIP				Mao et al. (1995)
Cu	Cobre	Láser en picosegundos (PS), He/Ar				Mao et al. (1993)
Al et al.	Acero (ALCOA SS319-E6)	En situ: DSI vs mangera (tube)	menores y trazas	0.01 (Ca)-45(Si)		Liu y Horlick (1995)
Cu	Cobre	Laser IR vs laser UV				Geertsen et al. (1994)

3.2. Procesos e instrumentación AL-ICP-AES

El muestreo en ambos LA-ICP-AES y LA-ICP-MS es esencialmente el mismo y se presenta en la Figura 12. De forma simple, un haz láser pulsado de energía controlada se enfoca en una muestra localizada en una cámara de ablación, una porción de la muestra es removida por la ablación y se transporta por un continuo gas de de transporte (típicamente Ar) hacia el ICP donde después continúa la detección de señales por un espectrómetro óptico o un espectrómetro de masas.

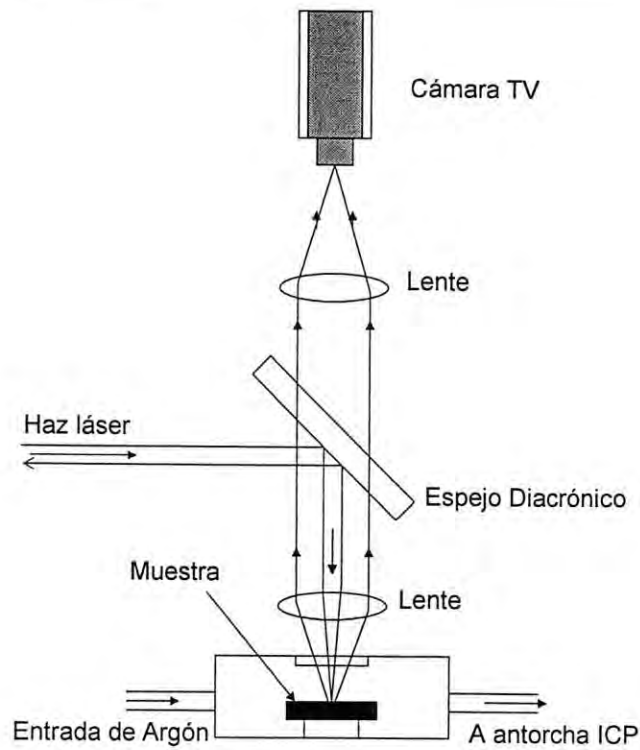


Figura 12. Diagrama esquemático del sistema de ablación láser usado en LA-ICP-AES e LA-ICP-MS.

La disposición instrumental típica de un LA-ICP-AES se muestra en el Figura 13, donde se aprecia un sistema de ablación láser, un sistema colector óptico, un filtro espectral (un monocromador un espectrómetro echelle) y un arreglo fotodiódico multielemental (típicamente un CCD) que se conecta a una computadora, Wineforderdner et al. (2000).

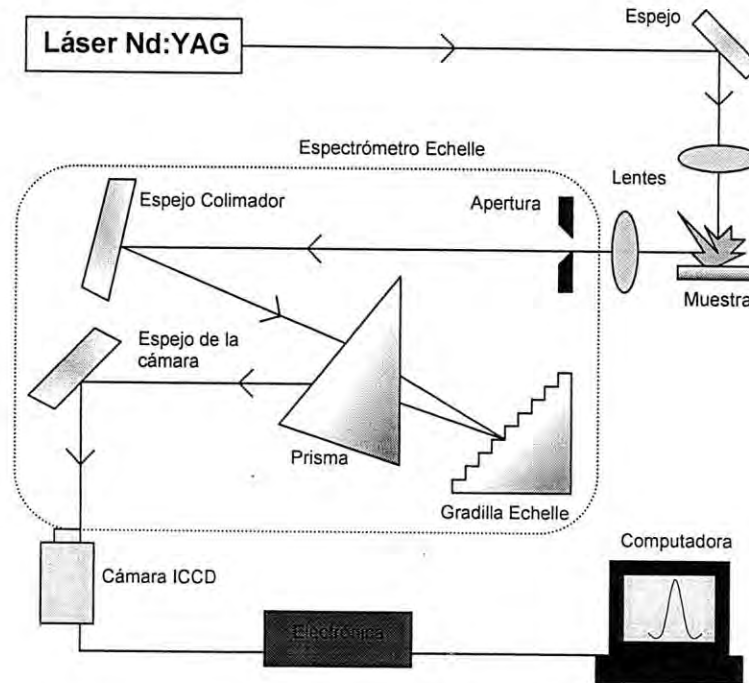


Figura 13. Arreglo experimental para LA-AES (o LIBS) con un espectrómetro Echelle

En la Figura 14 se muestran los componentes instrumentales del sistema de ablación láser LSX-500 CETAC 266 nm conectado a un plasma acoplado inductivamente a espectrometría de emisión atómica ICP-AES 4200 de Perkin Elmer Doble Vista (DV) utilizados en este trabajo.

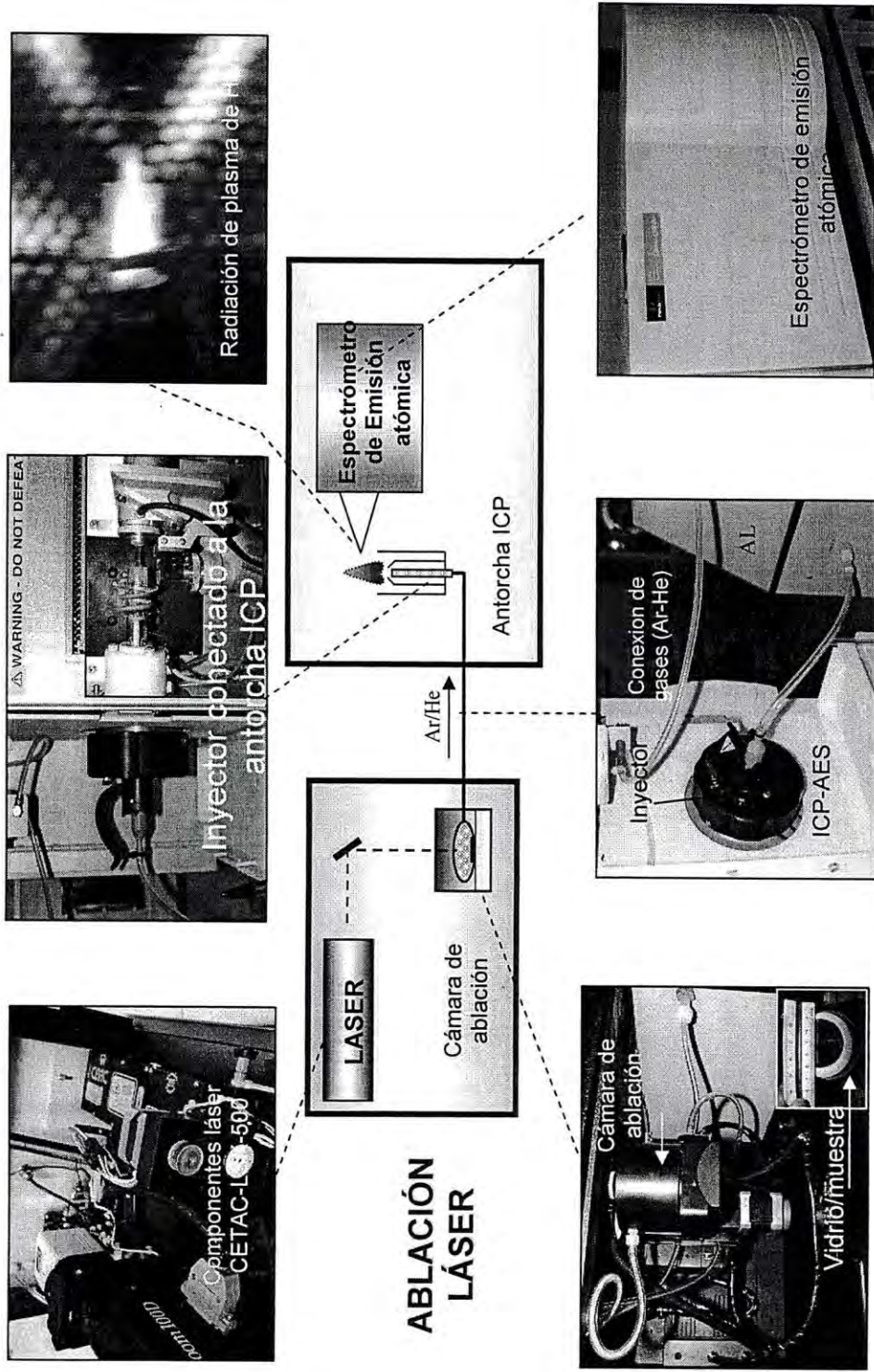


Figura 14. Componentes del Sistema de Ablación láser y plasma acoplado inductivamente a espectrometría de emisión atómica (Laboratorio de Cristalografía y Geoquímica, Departamento de Geología, Universidad de Sonora). AL, Ablación láser.

3.3. Microanálisis con LA-ICP-AES

Los trabajos exitosos de microanálisis con LA-ICP-AES dependen de tres componentes instrumentales principales que desarrollan las funciones clave para los análisis (1) componentes ópticos y un láser de haz pulsado que permita eficientemente remover el material de muestreo representativo de un objetivo seleccionado en la superficie de la muestra (2) una cámara de ablación con un flujo continuo de gas, el cual transporta la muestra en forma de aerosol y transporte estas finas partículas sin pérdida de elementos (element-selective); y (3) un sistema de detección sensible y rápido, que detecte concentraciones multi-elementales a partir de señales cortas de una gama de masas e intensidades, con mínimos backgrounds instrumentales en todos los elementos de interés.

3.4. Componentes ópticos y sistemas láser

Los componentes ópticos que dirigen el haz del láser hacia la superficie de la muestra son muy importantes para la estabilidad de la ablación así como la longitud de onda del láser. En la mayoría de los trabajos geoquímicos, se ha visto que la radiación UV (~ 300 nm) es superior que la visible y la infrarroja, Jeffries et al. (1996), ya que la ablación se da principalmente por mecanismos de fusión térmica y *sputtering* de gotas fundidas Moenke-Blankenburg y Günther, (1992); Moenke-Blankenburg et al. (1992). Las consideraciones teóricas de comparar la energía de fotones UV con las energías de los enlaces en silicatos sugiere cambios fundamentales en los mecanismos de ablación desde el calentamiento térmico dominante con longitudes de onda UV amplias (~ 250 ~ 300) hasta una ablación "fría" con el rompimiento de enlaces químicos por debajo de 200 nm.

Con la introducción de los láseres excimeros se tienen mas longitudes de onda (308, 248, 222, 193 y 157 nm), especialmente las zonas profundas de la región UV. Pruebas comparativas del transporte y de ICP casi idénticas muestran que existe una clara mejoría en la eficiencia del aerosol y suavidad de señal con el uso de sistemas excimero 193 nm si se comparan con los sistemas de ablación láser de 266 nm Nd:YAG. Horn et al. (2001); Guillong et al. (2002). Desafortunadamente, la aceptación en las que se basa el láser excimero con fluorine y clorine, fue baja debido a los costos, manejo de gases tóxicos, tamaño, entre otros.

Para optimizar la óptica, Guillong y Günther (2001) llevaron a cabo ablaciones controladas de ~ 0.1 μm disparando en zafiro y en cuarzo, con un flujo típico de ~ 10 J cm^{-2} por

pulso. Por otra parte, Horn et al. (2001), Guillong et al. (2002) hicieron pruebas con un sistema óptico similar utilizando un láser de 266 nm Nd:YAG indicando que la longitud de onda no necesariamente es el factor más importante para una ablación láser exitosa. Jeffries et al. (1998) reporta una mejora de ablación usando 213 nm en lugar de 266 nm, pero Liu et al. (2000) y Russo et al. (2000) encontraron que las diferencias entre estas longitudes de onda UV cortas y amplias no eran concluyentes.

3.5. Celdas de ablación y transporte al ICP

Los *procesos físicos* de los que depende la ablación láser dentro de la cámara de ablación se muestran en la Figura 15 con los mecanismos de absorción, disipación, radiación y pérdida de la energía en el material, reflexión, dispersión, transmisión, conductividad térmica, etc., (Moenke-Blankenburg, 1989). Procesos claves de la irradiación incluyen la longitud de onda, espesor de pulso (duración), densidad, distribución lateral y tamaño del cráter de ablación que se genera en la superficie de la muestra, (Bleiner y Günther, 2001).

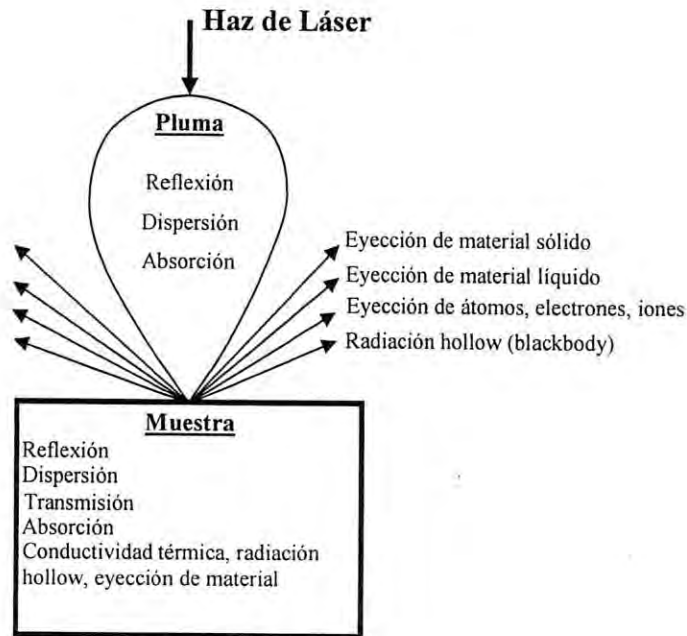


Figura 15. Pérdida de energía causada por la interacción entre la radiación láser y la superficie sólida, (Moenke-Blankenburg, 1989).

El volumen de la celda de ablación es el parámetro que más influencia tiene en términos de la dispersión del aerosol a lo largo del transporte hasta el ICP. Junto con la longitud y el diámetro de las mangueras del transporte, y volumen de la celda primeramente afecta el tiempo de atenuación y el tipo de señal en el ICP-MS lo que da como resultado un evento de ablación corto. El volumen de la celda puede ser utilizado para influenciar la densidad de la muestra en el plasma y por ello, la relación señal ruido. Los ICPMS cuadrupolo registran señales secuentes, por ciclo de todas las masas de interés y miden cada una por un período de tiempo ("dwell-time", típicamente de 10-100 ms). En una celda de gran volumen (ej. de 20-100 cm³) se permiten señales relativamente de baja intensidad, pero existe un gran número de mediciones de cada elemento sobre la duración de la señal con análisis más reproducibles y representativos. Una celda pequeña (ej. 1-5 cm³) permite señales cortas y relaciones de señal-ruido mayores del analito. Esto mejora los límites de detección pero reduce representativamente el muestreo, lo cual puede generar análisis menos reproducibles.

3.5.1. Ablación en atmósfera de He

La fracción de masa del cráter de ablación que alcanza el ICP como partículas en aerosol es difícil de cuantificar. La eficiencia de transporte se limita primeramente por la

redepositación del material de la muestra inmediatamente alrededor del cráter de ablación. Esta pérdida de analito no puede ser significativamente reducida por modificaciones del diseño de la celda de ablación o de la geometría del flujo de gas (Bleiner y Günther, 2001), pero depende fuertemente del tipo de gas en la atmósfera de ablación. Por ejemplo, se ha demostrado que el microplasma generado con cada pulso láser trasciende inmediatamente sobre el punto de ablación en la atmósfera de He el cual puede expandirse más libremente debido a su menor densidad y viscosidad si se compara con el típico uso de Ar. Como resultado, la condensación de las partículas pequeñas son alcanzadas y su redepositación en la superficie del plasma es reducida, permitiendo el transporte eficiente de las partículas en aerosol predominantemente menores a 1 μm (Günther y Heinrich, 1999) esto mejora la intensidad de señal en al menos tres veces, Eggins et al. (1998a); Horn et al. (2001); Heinrich et al. (2003).

3.5.2. Estándares internos

La estandarización interna se utiliza para compensar las variaciones de pulso a pulso en la cantidad de material en la cámara de ablación. Pilon et al. (1990); Darke et al. (1989); Darke et al. (1990). El empobrecimiento o enriquecimiento relativo de los elementos pueden ser cuantificado con la simple relación de la intensidad de señal (intensidad neta) sobre la intensidad de algún elemento distribuido homogéneamente, Eggins et al. (2002). De esta manera, se corrigen las fluctuaciones de la energía láser entre pulso y pulso (típicamente $\leq 5\%$) y en parte, también a la sensibilidad de la deriva instrumental durante el trayecto de los análisis (Eggins y Shelley, 2002), pero también se pueden detectar posibles zonas de enriquecimientos o empobrecimientos elementales (fraccionación elemental), Bernal et al. (2005).

3.5.3. Fraccionación elemental

La clave para los análisis cuantitativos y la exactitud en relaciones elementales por LA-ICPMS, está en la ablación, transporte, excitación y detección de la alícuota representativa de la muestra. Las desviaciones en estos requerimientos son llamados "fraccionación elemental". La evidencia más obvia de la fraccionación elemental es la variación de la intensidad de los distintos elementos durante la ablación de una muestra homogénea que afectan los resultados analíticos entre la muestra y el material de referencia Longerich et al. (1996a).

Ocurrencia de la fraccionación elemental. La fraccionación elemental puede ocurrir en el punto de ablación influenciada por los parámetros del láser: la longitud de onda, flujo, distribución de energía lateral, duración de repetición de pulso y enfoque en la muestra, Fryer et al. (1995); Jeffries et al. (1996); Longerich et al. (1996a); Eggins et al. (1998a); Figg, et al. (1998); Mank y Masson, (1999); Horn et al. (2000); Russo et al. (2000). Eggins et al. (1998) sugieren que la fraccionación ocurre principalmente en el sitio de ablación debido a la recondensación parcial del analito fundido en la superficie de la muestra y en las paredes del cráter. Experimentos recientes, sin embargo, muestran que la fraccionación que se observa con distintos sistemas láser UV puede ocurrir por la incompleta vaporización e ionización de partículas en el ICP, Heinrich et al. (2003). Por otra parte, la fraccionación que existe en el ICP es indirectamente afectada por el proceso de ablación, pero también se ve controlada por el tamaño de la partícula que se encuentra en el aerosol. Mank y Mason, (1999) mostraron otra influencia significativa de fraccionación elemental en las relaciones del cráter/profundidad (especialmente con diluciones 6:1). Horn et al. (2001), calibraron el diámetro de cráter y los efectos de profundidad, midieron relación de señales U/Pb y utilizaron un modelo matemático para corregir la fraccionación, mejorando la precisión geocronológica entre U-Pb con un laser de 193 nm, también encontraron que se reduce la fraccionación en silicatos cuando no excede una profundidad y relación mayor a 1.

El uso de los láser Nd:YAG (213 nm) se han discutido como alternativa a los de 193 nm ya que cuando se comparan con longitudes de onda mayores se muestran reducciones en la fraccionación elemental. Liu et al. (2000) reportaron reducciones de fraccionación elemental similares en las relaciones Pb/U utilizando altas potencias en el láser de 266 nm. Por otra parte, Russo et al. (2002), observaron que la fraccionación es independiente de la longitud de onda a 266 nm, 213 nm y 157 nm pero si depende de la irradiación y numero de pulsos aplicados. Comparado el láser de 266, 213 y 193 nm también indicaron un comportamiento similar en la fraccionación del NIST 610.

3.6. Análisis cuantitativos con LA-ICP-AES

Como en todas las técnicas analíticas, de manera general, el análisis cuantitativo de sólidos utilizando microsondas electrónicas e iónicas significa un reto analítico. Esto porque se requiere de materiales de referencia bien caracterizados los cuales muestren propiedades físicas o químicas idénticas o comparables como la matriz en investigación. Los requerimientos de calibración son particularmente difíciles de conocer para técnicas que están enfocadas en la

determinación de elementos traza y ultra-traza en materiales naturales químicamente complejos Wilson et. al., (2002). Si los estándares con matrices iguales están disponibles, la ablación láser puede generar análisis cuantitativos más exactos aun si la fraccionación elemental ocurre (tanto en la muestra como en el estándar). Pero si no se encuentran disponibles, la exactitud de los análisis depende del grado de fraccionación entre la muestra y los estándares, Russo et al. (2000).

A diferencia de LA-ICP-MS, donde las características intrínsecas de la instrumentación, permiten la calibración y corrección por medio de un estándar interno, LA-ICP-AES requiere de materiales que permitan el establecimiento de una recta de calibración. Consecuentemente, se presenta un desafío para el análisis de rocas naturales, donde la heterogeneidad en escala micrométrica es la regla, por lo que la búsqueda de materiales estándares naturales que tengan estos requerimientos analíticos antes mencionados es infructuosa.

3.6.1. Efectos matriciales.

Los efectos matriciales se pueden observar cuando las concentraciones de los elementos mayores difieren entre las soluciones estándares y las soluciones a analizar. A partir del reconocimiento de los efectos matriciales durante el análisis de diversos minerales, se han realizado trabajos para el desarrollo y caracterización microespacial de materiales de referencia sintéticos en matrices diferentes a los silicatos p. ej. Wilson et al (2002); Bernal et al (2005). Asimismo, metodologías más complejas, como la introducción simultánea de estándares líquidos y aerosoles provenientes de la cámara de ablación se han propuesto como soluciones alternativas para la calibración de materiales sólidos Boué-Bigne et, al. (1999) pero no se les ha dado un amplio uso. Para el caso de análisis de silicatos por LA-ICP-MS y SIMS, se utiliza comúnmente estándares sintéticos, tales como la serie NIST 600, Norman, et al. (1996).

3.6.2. Igualación de matrices vítreas.

Debido a que no todos los materiales de referencia con matrices similares a las muestras de estudio se encuentran disponibles, una alternativa para evitar este problema, es igualar las matrices como materiales vítreos, ya que se ha demostrado que son el grupo de materiales más homogéneo, Ilia et al. (2002), Koch et al. (2002), aunque la igualación de matrices en cierta forma es una vía segura de operar, no siempre se puede obtener una igualación de matrices ideal, particularmente cuando varios procesos en la preparación de la

muestra no han sido bien controlados, esto ha llevado a obtener otras alternativas de optimización como son las condiciones de operación del ICP, las cuales pueden permitir cambios en la naturaleza o concentración de los componentes matriciales sin un cambio significativo en las señales de los analitos. Estas condiciones son comúnmente llamadas condiciones robustas, por ejemplo, las condiciones donde los parámetros del plasma como la temperatura y densidad en el número de electrones no son modificados, Dennaud et al. (2001).

Con el fin de evitar al máximo los efectos matriciales para la realización de los análisis con LA-ICP-AES, en el presente estudio se prepararon estándares de rocas a partir de la fusión con metatetraborato de litio, con el fin de igualar las matrices para los estándares y muestras en donde se hará la ablación y determinación cuantitativa de los analitos en estándares sintéticos y de roca .

Por otra parte, para compensar los posibles efectos físicos que ocurren dentro de la cámara de ablación, como ligeras variaciones en la presión, y/o cambios de temperatura durante el transporte del aerosol al plasma, que pudieran llevar a procesos de fraccionamiento elemental post-ablación no deseables en este estudio se consideró al boro (B), como un elemento mayoritario de la matriz que se encuentra distribuido uniformemente en los vidrios y de concentración constante. Se midió la emisión del B en la $\lambda = 208.889$ y la intensidad de éste se utilizó como estándar interno.

La normalización elemental se calculó de la siguiente manera:

$$N_{\text{elemental}} = \frac{I_{\text{analito}}^{\text{neta}}}{I_{\text{E.I.}}^{\text{neta}}}$$

donde N es el valor normalizado y $E.I.$ es la intensidad neta del estándar interno. La eficiencia de corrección por tales efectos utilizando B como estándar interno es discutida mas adelante. Estos procesos son evaluados de manera general en este trabajo. Los resultados de los experimentos son presentados en secciones posteriores.

4. Objetivos

4.1. General

Desarrollar una metodología analítica para el análisis de elementos traza y tierras raras (REE) en muestras de roca fundida en tetraborato de litio utilizando LA-ICP-AES.

4.2. Específicos:

- Evaluar el efecto diferentes parámetros instrumentales (flujo de gases, potencia del plasma, etc.) con el fin de optimizar la señal obtenida de diferentes elementos REE y traza.
- Evaluar diferentes metodologías de calibración para la determinación de elementos REE/traza en roca fundida en $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$.

5. Metodología Analítica

5.1. Instrumentación

Todos los análisis en este trabajo se llevaron a cabo utilizando un ICP-AES Optima 4200 DV Perkin-Elmer con policromador Echelle y detector SCD, con el software de operación WinLab 32 actualizado en su última versión. El sistema de ablación láser acoplado es de la marca CETAC LSX-500 clase IV Nd:YA, este opera a una frecuencia cuadruplicada a 266 nm, el perfil del haz es tipo flat top y software de operación DigiLaz II. Ambos equipos se localizan en el Laboratorio de Cristalografía y Geoquímica Geol. Carlos Duarte del Departamento de Geología, Universidad de Sonora (Figura 16). Las condiciones típicas de operación LA-ICP-AES están dadas en la Tabla 2.



Figura 16. ICP-AES Optima 4200 Doble Vista Perkin-Elmer conectado a un sistema de ablación láser CETAC LSX-500 clase IV Nd:YAG, 266 nm.

Tabla 2. Condiciones típicas de operación del acoplamiento LA-ICP-AES.

ICP-AES Perkin Elmer 4200		Ablación láser CETAC LSX-500	
Condiciones:	ICP		
Plasma:	15 L min ⁻¹	Nivel de energía:	100%
Auxiliar:	0.2 L min ⁻¹	Repetición de pulso:	20 Hz
Nebulizador:	0.8 L min ⁻¹	Tamaño de spot:	150 μm
Radio Frecuencia (RF):	1300 W	Método:	Línea segmentada
	Adquisición de datos	Enfoque:	1.25 mm
Modo de mediciones	Intensidad pico	Gas de transporte:	Ar, He, He+Ar de Alta Pureza
Tiempo de retraso:	3 seg.	Modo del láser:	Q-switch
Tiempo de integración:	0.1-0.2 seg.	Longitud de onda:	266 nm
Lectura:	altura pico		
Temperatura:	30°C		

5.2. Preparación de estándares

Para evaluar el desempeño analítico del equipo en la detección de REE se prepararon dos clases de estándares: i) en solución (monoelementales y multielementales) con los elementos tierras raras (REE) y ii) en sólidos preparados como vidrios de Li₂B₄O₇/LiBO₂ dopados con REE a diferentes concentraciones conocidas, cuya preparación se detalla mas abajo.

5.2.1. Estándares en solución

Con el fin de seleccionar las longitudes de onda "óptimas" para los elementos tierras raras, se prepararon diferentes soluciones estándares. La Tabla 3 muestra el esquema de preparación de los estándares en solución utilizados para este experimento. En general, se prepararon soluciones estándares de tierras raras monoelementales y multielementales, a las que en algunos casos se les añadió 1000 μg/g de Fe o Ca. Así mismo, se analizaron soluciones LiBO₂, HNO₃ Ca y Fe para detectar y evaluar las posibles interferencias de estos elementos, esto debido la gran cantidad de líneas de emisión presentes.

Tabla 3. Estándares en solución.

Estándares en solución	Concentración mg/L	Parámetro a evaluar
Monoelementales		
La, Pr, Sm, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu. <i>No se prepararon Ce y Tm</i>	5 mg/L con base HNO ₃ (2%)	El objetivo de la preparación de estándares monoelementales es evaluar el desempeño del equipo analítico en la detección de señal para diferentes longitudes de onda para cada elemento.
Multielementales		
(La-Pr-Sm-Nd-Eu-Gd-Tb-Dy-Ho-Er-Yb-Lu)	0.30 mg/L, HNO ₃ (2%)	El objetivo de preparar varios estándares multielementales de REE a diferentes concentraciones evaluar la sensibilidad de las diferentes líneas de emisión, así como la identificación de las interferencias espectrales entre los elementos de tierras raras.
	0.50 mg/L, HNO ₃ (2%)	
	2 mg/L, HNO ₃ (2%)	
	5 mg/L, HNO ₃ (2%)	
	10 mg/L, HNO ₃ (2%)	
REE+Fe REE+Ca (REE: La, Pr, Sm, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu)	2.0 mg/L REE + 800 mg/L Fe	El objetivo de preparar varios estándares multielementales de REE con altas concentraciones de Fe y Ca es para evaluar las interferencias espectrales de los mismos.
2.0 mg/L REE + 800 mg/L Ca		
LiBO ₂ - Li ₂ B ₄ O ₇ (50-50)	500 mg/L	El objetivo de preparar varios estándares multielementales de REE con altas concentraciones de B y Li es para evaluar las interferencias espectrales de los mismos.
Fe	1000 mg/L	Evaluación de posibles interferencias de Fe sobre las REE
Ca	1000 mg/L	Evaluación de posibles interferencias de Ca sobre las REE

5.2.2. Estándares sólidos (vidrios o perlas)

Se prepararon diferentes vidrios de Li₂B₄O₇/LiBO₂ 1) a partir de los óxidos correspondientes de cada uno de los elementos de tierras raras (REE). Dichos vidrios tuvieron una concentración final de 1000, 50, 10 y 5 µg/g de cada una REE. 2) a partir de materiales geológicos de referencia del Geological Survey of Japan (GSJ) SIEMS. Los primeros se

prepararon en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), mientras que los SIEMS en el Laboratorio Cristalografía y Geoquímica, Geol. Carlos Duarte de la Universidad de Sonora. Cabe señalar que en ambos laboratorios se siguieron metodologías similares en la preparación de los vidrios, la cual se describe posteriormente.

5.2.2.1. Preparación de vidrios

Los vidrios se prepararon mezclando exactamente 1.0 g de muestra pulverizada con 9.0 g de mezcla fundente $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2$ grado ultra puro (Scientifique Claisse Inc). La mezcla es vaciada a un crisol de Pt/5%Au y calentada a 950°C en un hornillo equipado con quemadores Fisher y moldes para la preparación simultanea de 3 perlas (Fluxy Claisse Figura 17). Previo al calentamiento se agregaron 2 gotas de bromuro de litio (LiBr) en solución acuosa con una concentración de 250g/L. La solución de LiBr actúa como agente tenso activo, que minimiza el contacto de la muestra fundida con las paredes del crisol y, por lo tanto, la posibilidad de contaminación cruzada. Asimismo, favorece la liberación de la perla del molde después de que esta se ha enfriado.



Figura 17. Hornillo Fluxy Claisse equipado con quemadores Fisher y moldes para la preparación simultanea de 3 perlas simultáneas.

5.2.2.2. Preparación de estándares sintéticos

5.2.2.2.1. Estándar de 1000 $\mu\text{g/g}$ de REE

En el Laboratorio de Química Ultra Pura del Instituto de Geología (LABQUP, UNAM), se pesó un crisol de Pt/Au en una balanza electrónica de cuatro dígitos, se agregaron 4.0 g de fundente (T-M-Li-UP) más 0.0100g de cada óxido de REE (La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , excepto Ce y Lu). El peso total neto fue de 0.1225g. Se agregó la cantidad de fundente necesario para obtener una relación fundente:muestra 10 a 1 ($F = 6.0\text{g}$). El peso del crisol + muestra de REE + fundente total ($F_0 + F$) fue de 39.0 g. La muestra se fundió en un quemador del hornillo Fluxy para recuperar la perla con 1000 $\mu\text{g/g}$ de cada REE. (Figura 18, Tabla 4).

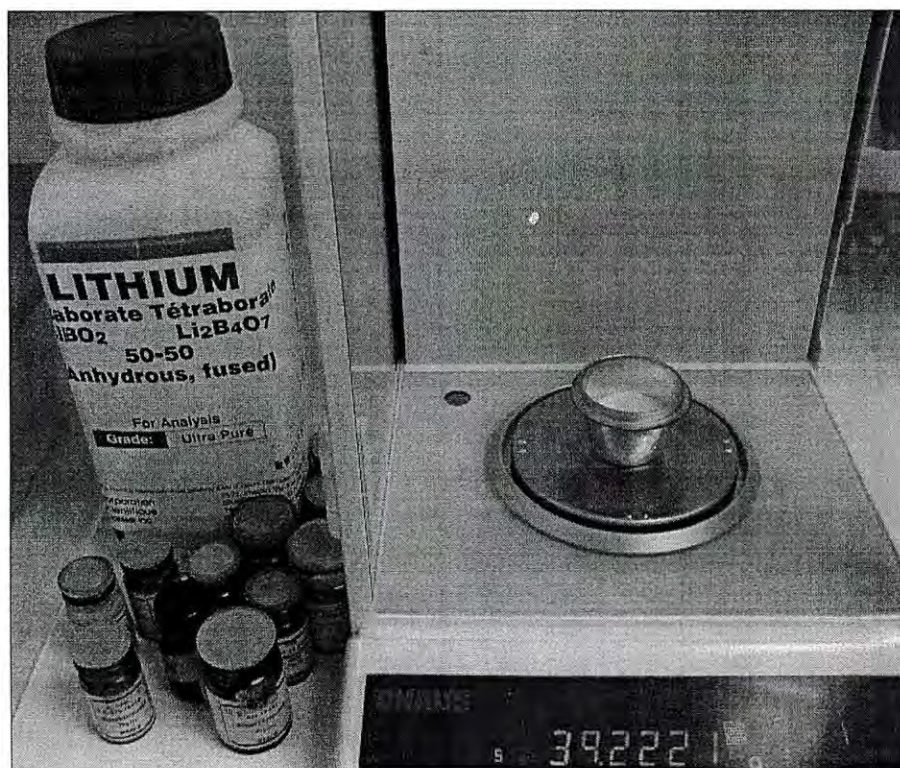


Figura 18. Balanza electrónica OHAUS de 4 dígitos mostrando el peso total de (Crisol + Fundente) + REE) + F = 39.2221g, a la izquierda el fundente metaborato tetra borato de litio $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ (50-50) y los óxidos de tierras raras utilizados. (Instituto de Geología, LABQUP, UNAM).

5.2.2.2. Preparación de estándares de 5, 10 y 50 $\mu\text{g/g}$ REE

Se prepararon vidrios estándares de 5, 10 y 50 $\mu\text{g/g}$ de tierras raras a partir de la dilución del estándar creado a 1000 $\mu\text{g/g}$ de REE. Esta fue quebrada y fundida dos veces para garantizar la mayor homogeneidad posible. Posteriormente, el vidrio se quebró de nuevo para crear las tres perlas, para esto, se agregó a tres crisoles de Pt/Au: i) 0.05g vidrio + 99.95g ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ ultra puro), ii) 0.1g vidrio + 9.9g ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ ultra puro) y iii) 0.5g vidrio + 9.5g ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ ultra puro). La Figura 19 ilustra el procedimiento para la preparación de los tres estándares sintéticos de REE de 5, 10 y 50 $\mu\text{g/g}$ consecuentemente preparando las tres mezclas vítreas en el hornillo Fluxy, (Figura 20).

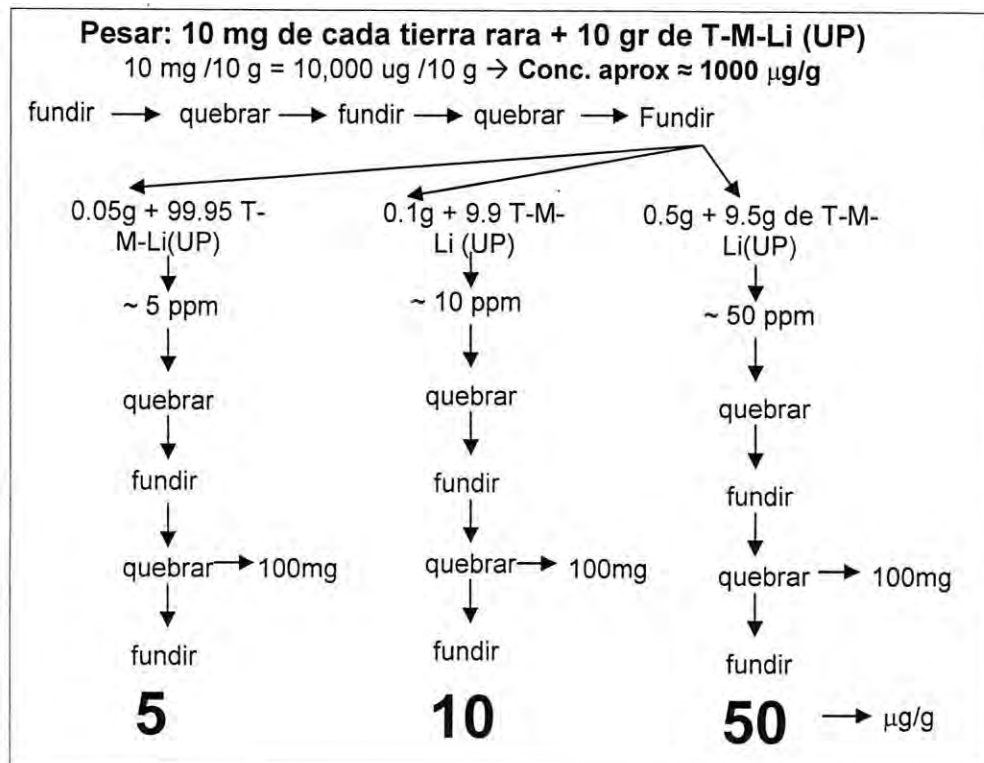


Figura 19. Esquema de creación de vidrios estándares de tierras raras a diferentes concentraciones. T-M-Li: (Metatetraborato de Li)

La perla restante fue molida en un mortero de tungsteno (laboratorio de XRF UNAM), y se fundió de nuevo para recuperar la perla de 1000 $\mu\text{g/g}$.

Tabla 4. Obtención de los vidrios a concentraciones de 5, 10 y 50 $\mu\text{g/g}$.

Concentración de Vidrios de REE	Perla quebrada de 1000 ppm REE, se peso 0.05, 0.10 y 0.50g		
	peso Muestra de REE (M_{REE})	Peso Fundente (F)	Peso F + M_{REE} total
5 ppm	0.0524g	9.9645	10.0169
10 ppm	0.1012	9.9005	10.0017
50 ppm	0.5046	9.5002	10.0048

wt: peso en gramos (g)

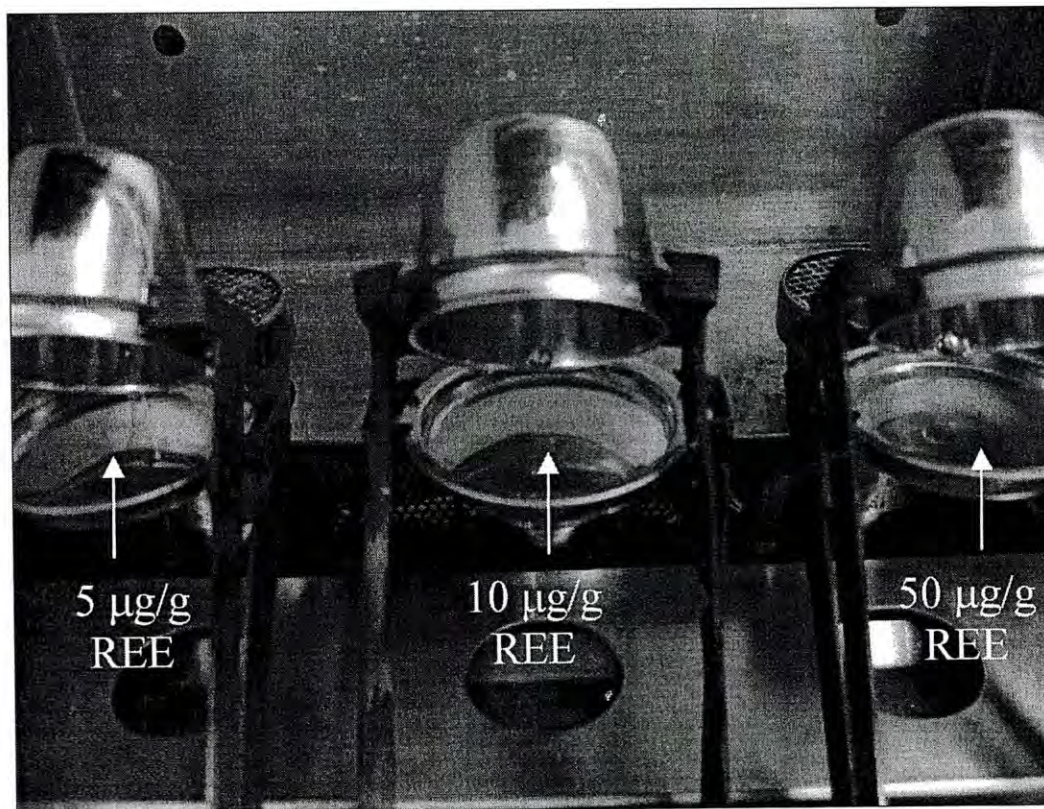


Figura 20. Preparación de los vidrios estándares a 5, 10 y 50 ppm de REE.

5.2.2.3. Preparación de estándares certificados de roca GSJ.

Estándares del Geological Survey of Japan (GSJ). Se prepararon vidrios del GSJ: JA-2|(Andesita), JB-3 (1), JB-3(2), JB-3(3), JB-3(4), JB-3(5), (basaltos) JF-1(Feldespatos), JG-1a

(Granodiorita), JG-2(granito), JL-1(sedimento lacustre), JSI-1(Pizarra), JLS-1(caliza), y Blanco ($\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). La mayoría fueron preparados con 1.0 gr de estándar + 9.0 gr de fundente $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (50-50), sólo para JB-3 (4) se preparó a una dilución de 9.5:0.5 y para JB-3(5) fue de 8:2 con el fin de realizar los análisis de absorbancia. En la Tabla 5 se presentan los valores certificados de elementos traza y REE en ppm ($\mu\text{g/g}$) para los estándares antes mencionados. También se prepararon estándares de SIEM, CNRS.

Figueroa S. G.
 Depto. de Geología Universidad de Sonora

Tabla 5. Concentraciones finales de estándares certificados utilizados en este estudio. Concentraciones certificadas de los estándares de GSJ de N. Imai et al. (1995), N. Imai et al. (1996).

Análito	Roca		Peso del vidrio		Roca		Peso vidrio		Roca		Peso vidrio	
	Certificada	Conc. En 1 gr	Peso std.	Conc. Real	Basalto JB3	Conc. En 1 gr	Peso std (g)	Conc. Real	Andesita JA-2	Conc. En 1 gr	Peso std. (g)	Conc. Real
Ba	470.00	469.95	0.99990	10.00080	245.00	244.98	1.00000	9.93320	321.00	321.00	1.00000	9.9188
Zr	118.00	117.99			97.80	97.79		9.84	116.00	116.00		11.69
Yb	32.10	32.10			26.90	26.90		2.71	18.30	18.30		1.84
Sr	187.00	186.98			403.00	402.96		40.57	248.00	248.00		25.00
Zn	36.50	36.50			100.00	99.99		10.07	64.70	64.70		6.52
Cu	1.67	1.67			194.00	193.98		19.53	29.70	29.70		2.99
Sc	6.20	6.20			33.80	33.80		3.40	19.60	19.60		1.98
La	21.30	21.30			8.81	8.81		0.89	15.80	15.80		1.59
Ce	45.00	45.00			21.50	21.50		2.16	32.70	32.70		3.30
Pr	5.63	5.63			3.11	3.11		0.31	3.84	3.84		0.39
Nd	20.40	20.40			15.60	15.60		1.57	13.90	13.90		1.40
Sm	4.53	4.53			4.27	4.27		0.43	3.11	3.11		0.31
Eu	0.70	0.70			1.32	1.32		0.13	0.93	0.93		0.09
Gd	4.08	4.08			4.67	4.67		0.47	3.06	3.06		0.31
Tb	0.81	0.81			0.73	0.73		0.07	0.44	0.44		0.04
Dy	4.44	4.44			4.54	4.54		0.46	2.80	2.80		0.28
Ho	0.82	0.82			0.80	0.80		0.08	0.50	0.50		0.05
Er	2.57	2.57			2.49	2.49		0.25	1.48	1.48		0.15
Tm	0.38	0.38			0.42	0.42		0.04	0.28	0.28		0.03
Yb	2.70	2.70			2.55	2.55		0.26	1.62	1.62		0.16
Lu	0.44	0.44			0.39	0.39		0.04	0.27	0.27		0.03
									Conc. Certificada	Conc. En 1 gr		Conc. Real
									1750.00	1749.83		176.14
									38.60	38.60		3.89
									2.84	2.84		0.29
									172.00	171.98		17.31
									4.41	4.41		0.44
									0.82	0.82		0.08
									0.23	0.23		0.02
									2.80	2.80		0.28
									4.19	4.19		0.42
									0.48	0.48		0.05
									1.46	1.46		0.15
									0.41	0.41		0.04
									0.87	0.87		0.09
									0.93	0.93		0.09
									0.08	0.08		0.01
									0.39	0.39		0.04
									0.11	0.11		0.01
									0.31	0.31		0.03
									0.04	0.04		0.00
									0.35	0.35		0.04
									0.05	0.05		0.01

Continuación.

Analito	Granito JG-2		1.00000		9.94460		Sedimento lacustre JLk-1		1.00000		8.86680		Caliza JLS-1		1.00000		9.56630		Pizarra JSI-1		0.99990		9.93050	
	Conc. Certificada	Conc. En 1 gr	Conc. Real	Conc. Certificada	Conc. En 1 gr	Conc. Real	Conc. Certificada	Conc. En 1 gr	Conc. Real	Conc. Certificada	Conc. En 1 gr	Conc. Real	Conc. Certificada	Conc. En 1 gr	Conc. Real	Conc. Certificada	Conc. En 1 gr	Conc. Real	Conc. Certificada	Conc. En 1 gr	Conc. Real	Conc. Certificada	Conc. En 1 gr	Conc. Real
Ba	81.00	81.00	8.15	574.00	64.74	476.00	476.00	476.00	64.74	476.00	49.76	305.00	304.97	30.71	305.00	304.97	30.71	305.00	304.97	30.71	305.00	304.97	30.71	305.00
Zr	97.60	97.60	9.81	137.00	15.45	4.19	4.19	4.19	15.45	4.19	0.44	174.00	173.98	17.52	174.00	173.98	17.52	174.00	173.98	17.52	174.00	173.98	17.52	174.00
Y	86.50	86.50	8.70	40.00	4.51	0.22	0.22	0.22	4.51	0.22	0.02	30.00	30.00	3.02	30.00	30.00	3.02	30.00	30.00	3.02	30.00	30.00	3.02	30.00
Sr	17.90	17.90	1.80	67.50	7.61	295.00	295.00	295.00	7.61	295.00	30.84	193.00	192.98	19.43	193.00	192.98	19.43	193.00	192.98	19.43	193.00	192.98	19.43	193.00
Zn	13.60	13.60	1.37	152.00	17.14	3.19	3.19	3.19	17.14	3.19	0.33	108.00	107.99	10.87	108.00	107.99	10.87	108.00	107.99	10.87	108.00	107.99	10.87	108.00
Cu	0.49	0.49	0.05	62.90	7.09	0.27	0.27	0.27	7.09	0.27	0.03	40.80	40.80	4.11	40.80	40.80	4.11	40.80	40.80	4.11	40.80	40.80	4.11	40.80
Sc	2.42	2.42	0.24	15.90	1.79	0.03	0.03	0.03	1.79	0.03	0.00	16.70	16.70	1.68	16.70	16.70	1.68	16.70	16.70	1.68	16.70	16.70	1.68	16.70
La	19.90	19.90	2.00	40.60	4.58	0.15	0.15	0.15	4.58	0.15	0.02	29.30	29.30	2.95	29.30	29.30	2.95	29.30	29.30	2.95	29.30	29.30	2.95	29.30
Ce	48.30	48.30	4.86	87.90	9.91	0.52	0.52	0.52	9.91	0.52	0.05	60.60	60.59	6.10	60.60	60.59	6.10	60.60	60.59	6.10	60.60	60.59	6.10	60.60
Pr	6.20	6.20	0.62	8.53	0.96	0.03	0.03	0.03	0.96	0.03	0.00	6.07	6.07	0.61	6.07	6.07	0.61	6.07	6.07	0.61	6.07	6.07	0.61	6.07
Nd	26.40	26.40	2.65	35.70	4.03	0.14	0.14	0.14	4.03	0.14	0.01	28.80	28.80	2.90	28.80	28.80	2.90	28.80	28.80	2.90	28.80	28.80	2.90	28.80
Sm	7.78	7.78	0.78	7.87	0.89	0.14	0.14	0.14	0.89	0.14	0.01	6.02	6.02	0.61	6.02	6.02	0.61	6.02	6.02	0.61	6.02	6.02	0.61	6.02
Eu	0.10	0.10	0.01	1.27	0.14	0.01	0.01	0.01	0.14	0.01	0.00	1.22	1.22	0.12	1.22	1.22	0.12	1.22	1.22	0.12	1.22	1.22	0.12	1.22
Gd	8.01	8.01	0.81	6.02	0.68	0.03	0.03	0.03	0.68	0.03	0.00	4.84	4.84	0.49	4.84	4.84	0.49	4.84	4.84	0.49	4.84	4.84	0.49	4.84
Tb	1.62	1.62	0.16	1.23	0.14	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.72	0.72	0.07	0.72	0.72	0.07	0.72	0.72	0.07	0.72	0.72	0.07	0.72
Dy	10.50	10.50	1.06	6.57	0.74	0.03	0.03	0.03	0.74	0.03	0.00	5.11	5.11	0.51	5.11	5.11	0.51	5.11	5.11	0.51	5.11	5.11	0.51	5.11
Ho	1.67	1.67	0.17	1.06	0.12	-	-	-	0.12	-	-	0.69	0.69	0.07	0.69	0.69	0.07	0.69	0.69	0.07	0.69	0.69	0.07	0.69
Er	6.04	6.04	0.61	3.59	0.40	-	-	-	0.40	-	-	1.15	1.15	0.12	1.15	1.15	0.12	1.15	1.15	0.12	1.15	1.15	0.12	1.15
Tm	1.16	1.16	0.12	0.53	0.06	-	-	-	0.06	-	-	0.27	0.27	0.03	0.27	0.27	0.03	0.27	0.27	0.03	0.27	0.27	0.03	0.27
Yb	6.85	6.85	0.69	3.99	0.45	0.02	0.02	0.02	0.45	0.02	0.00	2.81	2.81	0.28	2.81	2.81	0.28	2.81	2.81	0.28	2.81	2.81	0.28	2.81
Lu	1.22	1.22	0.12	0.57	0.06	0.02	0.02	0.02	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Los pesos están dados en gramos y las concentraciones en µg/g, éstos fueron calculados a partir de las concentraciones certificadas por el Servicio Geológico del Japón

6. RESULTADOS

6.1. Optimización de Parámetros del ICP-AES

6.1.1. Análisis de Espectros

Debido a la complejidad que se presenta en los espectros de REE, estos elementos son difíciles de analizar en muestras geológicas por ICP-AES, Wang, X. et al. (1997). De esta manera se realizó previamente, un estudio sobre las posibles interferencias espectrales en solución, así como la manera de cuantificar y controlar las posibles interferencias.

De los elementos analizados de REE se detectaron cuatro posibles interferencias espectrales que pueden dificultar los análisis multielementales de REE (Figura 21 a,b,c,d). La línea de Nd 384.824 se observa traslapada por Tb 384.873, Ce 393.108 por Er 393.048 y Nd 402.225 por Ce 401.239. Sin embargo, es necesario revisar los espectros, para determinar la posición espectral de las líneas interferentes y evaluar su efecto en la señal del analito de interés (REE). Se tiene que mencionar, que las líneas de hierro y calcio que se presentan en el diagrama no son las únicas que pueden ocurrir para estos elementos, existen muchas más, en este trabajo solo se incluyen las líneas comúnmente utilizadas para la medición de estos elementos.

El ejemplo que se da aquí es para la emisión de la señal de un estándar multielemental de 5 mg/L de elementos tierras raras más calcio. En éste se observa de forma gráfica la sensibilidad del equipo y las señales emitidas, (Figura 21).

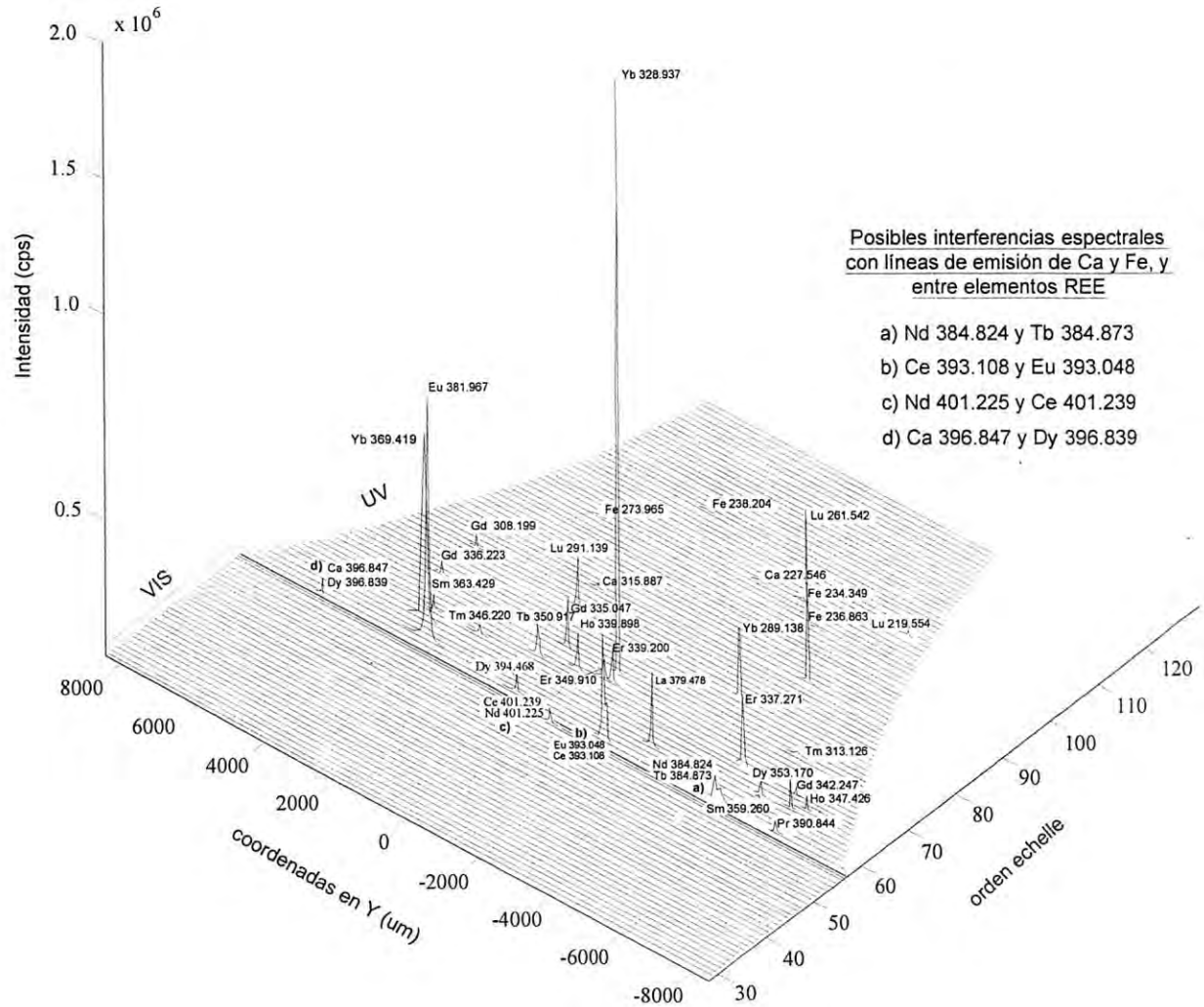


Figura 21. Echelograma obtenido en este trabajo mostrando la ubicación e intensidad emitida por los elementos tierras raras, además de Ca, Fe para su detección.

6.1.2. Interferencias espectrales dentro del background de la longitud de onda de REE

En la Tabla 6 se muestran todas las líneas de emisión para REE que podrían detectarse con la configuración óptica del PE 4200 DV, así como las posiciones de lectura de las señales de fondo. Se consideran las posibles interferencias de elementos presentes comúnmente en por presencia de otros elementos en muestras más complejas como rocas, su longitud de onda y estado de ionización. También, se presentan algunos ejemplos mostrando los espectros de tres analitos de las tierras raras (La, Eu y Dy) donde se evalúan las interferencias causadas por: elementos REE, Fe y Ca, y Li y B. Para una revisión de

interferencias espectrales de REE que ocurren en las líneas de emisión de los demás elementos REE, consúltase el Anexo 1, 2, 3.

Tabla 6. Interferencias espectrales para los elementos tierras raras para un ICP-AES DV 4200 Perkin Elmer obtenidas en este trabajo.

Posibles interferencias espectrales para los elementos tierras raras					
La 379.478 (379.461-379.496)			Fe 342.244		Ce 339.907
Cr 379.461	I		Ce 342.251		Tb 339.910 II
Th 379.465	II		Th 342.258	II	Ho 347.426 (347.404-347.446)
Ce 379.468	II	Gd 336.223 (336.200-336.241)			Mn 347.413 II
Li 379.472	I	Ti 336.210	I	P 347.414	
Ti 379.476	I	Ca 336.213	I	Zr 347.414	
Ru 379.492	I	Nb 336.217		U 347.417	
V 379.494	I	Rh 336.218	I	Mo 347.420	
La 384.902 (384.888-384.911)		Th 336.220	II	Ce 347.422	II
Mg 384.892		Cr 336.221	I	Ta 347.425	II
Cr 384.898	I	Gd 336.223	II	Th 347.430	II
B 384.901		Tb 336.225	II	Cr 347.438	
Ce 384.907		Fe 336.228		Ce 347.440	
Ce 393.108 (393.096-393.145)		Ca 336.228	I	Fe 347.444	
W 393.097		Mo 336.237		Er 337.271 (337.256-337.288)	
U 393.098	II	Gd 335.047 (335.017-335.067)		Nb 337.256	II
In 393.111		Ca 335.021	I	Ce 337.265	
Fe 393.112	I	Er 335.026	II	V 337.267	
As 393.128	II	Fe 335.028	I	Ca 337.268	
V 393.134	I	Mo 335.030		Th 337.270	II
Ce 393.137	II	Ca 335.036	I	P 337.270	II
Hf 393.138	I	Co 335.038	I	Tb 337.272	II
Mo 393.140		Mn 335.040		Pt 337.279	
Ce 401.239 (401.200-401.250)		Ni 335.042	II	Ti 337.279	II
W 401.210		Ho 335.049	II	Fe 337.286	
Ce 401.214		Ti 335.055	I	Er 349.910 (349.890-349.922)	
Co 401.216	I	Ag 335.056	I	Mo 349.892	II
Nb 401.217	II	W 335.061		Ce 349.892	
Nd 401.225	II	Gd 308.199 (308.184-308.213)		Dy 349.894	II
Zr 401.225	II	Fe 308.184		Ru 349.894	I
Mo 401.227		W 308.186		Th 349.899	II
Ti 401.239	II	Mo 308.195	II	U 349.907	
Cr 401.247	II	Th 308.198		Mo 349.907	
Th 401.250	I	S 308.198		Ti 349.910	I
Pr 390.844 (390.819-390.866)		Ce 308.198		Mo 349.920	
Mo 390.825		V 308.201	I	Er 339.200 (339.186-339.206)	
V 390.832		U 308.202	II	Ce 339.188	
Ce 390.841	II	Er 308.203		Zr 339.197	II
Pr 390.844	II	Mn 308.205		Er 339.200	II
U 390.847	II	Ta 308.206	II	Fe 339.201	
Ce 390.854	II	Ta 308.206	II	Cu 339.202	I
Nb 390.859		Er 308.208	II	Th 339.204	II
Mo 390.861		V 308.211	I	Tm 313.126 (no rango)	

Nd 401.225 (401.200-401.250)		Mo 308.222	II	Th 308.215	II
W 401.210		Tb 350.917 (350.897-350.930)		Mo 313.120	
Ce 401.214		W 350.902		Cr 313.121	
Co 401.216	I	V 350.904	II	U 313.132	
Nb 401.217	II	Ce 350.060		Fe 313.146	
Nd 401.225	II	U 350.912	II	Ce 313.150	
Zr 401.225	I	Fe 350.913	I	U 313.153	
Mo 401.227		Th 350.919	II	Tm 346.220 (no rango)	
Ce 401.239	II	Ru 350.920		I U 346.200	
Ti 401.239	II	Mo 350.923		I Rh 346.204	
Cr 401.247	II	Ce 350.925	II	Mo 346.206	
Th 401.250	I	Ce 350.931		I U 346.221	
Nd 384.824 (384.806-384.840)		Tb 384.873 (384.840-384.900)		Ce 346.223	
U 384.807		W 384.848		I Fe 346.236	
Mg 384.809	I	Nd 384.852	II	Ce 346.243	
Ce 384.810	II	Ce 384.859	II	Yb 328.937 (328.924-328.945)	
Nd 384.824	II	U 384.862		Ce 328.928	II
Mg 384.824	II	B 384.870		U 328.931	
Fe 384.830		U 384.872	II	Fe 328.935	II
Mo 384.830		Mg 384.877	I	V 328.939	II
Nd 384.831	II	Os 384.88	II	Zr 328.940	
Ti 384.831	I	Dy 353.170 (353.149-353.182)		Fe 328.944	
Nd 384.837	II	Ce 353.159	II	Nb 328.945	
Sm 359.260 (359.239-359.283)		Rb 353.160	II	Yb 369.419 (369.403-369.438)	
Mo 359.265		Th 353.164	II	In 369.403	II
Fe 359.269	I	Tb 353.170	II	Mn 369.412	
Gd 359.270	II	Dy 394.468 (394.450-394.486)		Ce 369.417	
U 359.280		Sb 394.458	II	U 369.432	
Sm 363.429 (no rango)		Fe 394.475	I	Yb 289.138 (289.123-289.150)	
Th 363.421		W 394.480		Th 289.125	II
S 363.429		Ce 394.484	II	Mo 289.128	II
Fe 363.433		Dy 396.839 (396.822-396.859)		Mn 289.132	II
Ce 363.443		Ag 396.822		Fe 289.140	I
Nb 363.444		Gd 396.826	II	Nb 289.141	
II Nb 363.449		Zr 396.826	I	Cr 289.142	I
I Zr 363.415		Ce 396.826	II	W 289.146	
Eu 381.967 (381.948-381.984)		Fe 396.839		Sb 289.151	
Fe 381.950		Dy 396.846	II	Lu 261.542 (261.522-261.546)	
Ce 381.953		Ru 396.846		Th 261.534	II
Cr 381.956	I	Ca 396.847	II	Co 261.534	I
Mo 381.978		Ce 396.847		Mo 261.539	I
Eu 393.048 (393.024-393.072)		Nb 396.847		V 261.540	II
W 393.025		Th 396.848	II	Fe 261.542	I
Fe 393.030	I	W 396.859		W 261.544	II
Sn 393.037	II	Ho 345.600 (345.581-345.624)		Ce 261.545	
U 393.043	II	Mo 345.586		Ta 261.546	I
W 393.048		Zr 345.591	I	Lu 291.139 (291.123-291.150)	
Ce 393.059		Th 345.595	II	Th 291.132	II
Y 393.066	II	Ce 345.603		In 291.145	
Gd 342.247 (342.226-342.258)		Mo 345.615	I	Ce 291.151	
V 342.226		Hg 345.617		Lu 219.554 (219.542-219.562)	
Mo 342.231	I	Ho 339.898 (339.868-339.910)		O 219.543	II

Ni	342.233	I	Ce	339.872	II	Hg	219.548	
U	342.235	II	Co	339.881		Th	219.550	
Ce	342.242		Ce	339.892		Al	219.550	II
W	342.243		W	339.893	II	Hf	219.552	I
Gd	342.247	II	Sn	339.904		Nb	219.565	

Analito rango: (Bkg. Izquierdo - Bkg. Derecho)

Interferencias, lambda, 2da. Linea de ionización

6.1.3. Interferencias de REE sobre Gd (308.199) nm

El $Gd_{308.199}$ presenta una interferencia espectral con Er (308.203) dentro del rango definido por BGC1 (308.184) y BGC 2 (308.213); la interferencia es generada por la emisión del estándar de erbio en concentraciones de 5 mg/L (Figura 22). En este tipo de interferencias es necesario aplicar correcciones matemáticas.

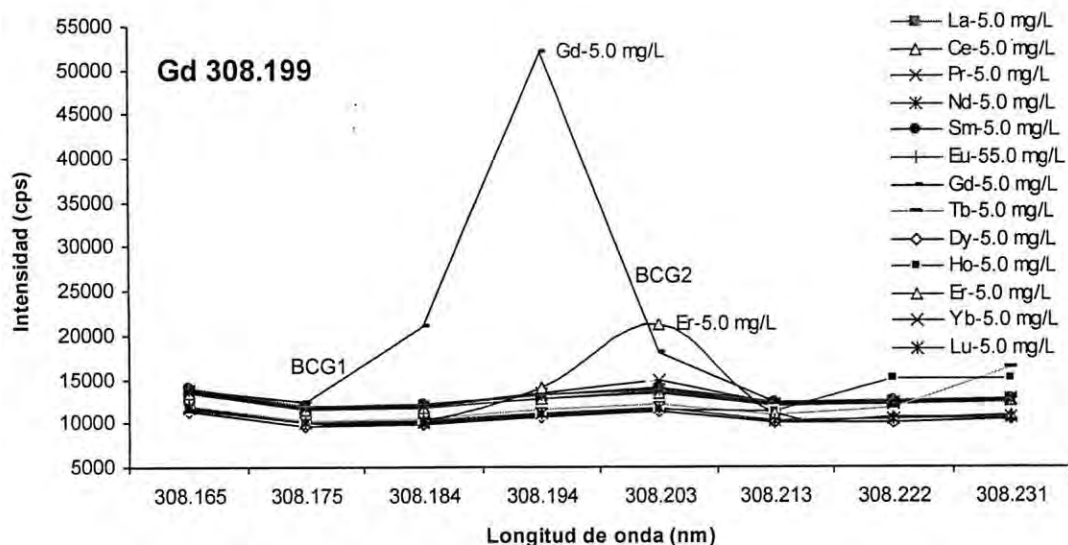


Figura 22. Longitud de onda de gadolinio 308.199 presenta interferencias con Er.

6.1.4. Interferencias espectrales adicionando 500 ppm de metaborato de Li

Debido a que se utiliza meta y tetraborato de litio como un fundente para muestras de roca y estándares, se evaluó si el Li y B presentan líneas de emisión que pudieran causar interferencias espectrales con los elementos de tierras raras. Se analizó una solución que contiene metaborato $LiBO_2$ - tetra borato de litio $Li_2B_4O_7$ (50-50%) a 500 mg/L (ppm) en HNO_3

2%, así como un blanco ultrapuro creado con agua desionizada y HNO₃ 2% y un conjunto de varias soluciones de elementos REE a distintas concentraciones (300, 500, 2000 y 5000 mg/L).

Los resultados de estos experimentos indican que en ninguna de las longitudes de onda seleccionadas, presenta interferencia de tipo espectral por la presencia de altas cantidades de Li y B. Para una revisión sobre estos elementos como interferencias consultese el Anexo 1,2,3.

6.1.5. Interferencias espectrales adicionando 1000 ppm de Ca y Fe

Se evaluaron las posibles interferencias espectrales por presencia de calcio y hierro (Ca y Fe). Se seleccionaron estos dos elementos en concentraciones de 1000 mg/L para fortificar estándares de elementos de tierras raras (multielementales) ya que son abundantes en rocas y presentan un espectro de emisión de gran complejidad, por lo que es de esperar algunas interferencias en el análisis de estos materiales naturales. Cabe mencionar que no se evaluó la posible interferencia de elementos como el Al, Si o Mg, debido a que presentan un espectro de emisión mucho más sencillo (menos líneas de emisión) que el Ca y Fe, por lo que no presentan líneas de emisión en el rango de longitudes de onda seleccionadas como óptimas para los elementos de tierras raras (Tabla 7).

6.1.6. Interferencias de Ca y Fe en La 379.47

La Figura 23 el espectro de emisión de La en 379.478 nm, donde es posible observar la interferencia por la emisión Fe 349.500. Esta interferencia se presenta a partir de relaciones Fe:La 200:1. A valores menores de esta relación, la emisión de Fe no significa una interferencia significativa sobre La_{379.478}. Lo anterior implica que si se desea analizar La en esta longitud de onda en muestras geológicas, será necesario realizar correcciones por interferencia espectral. Por otra parte, la presencia de altas concentraciones de Ca (1000 ppm) produce un ligero incremento en la señal en 379.478 nm, el cual se atribuye a pequeñas contaminaciones de La en el estándar de Ca utilizado, pues no hay emisión para este elemento registrada en esta longitud de onda, referencia en Winge (1993). Las siguientes Figura 23 muestra esencialmente el efecto del Fe interfiriendo con La_{379.478}.

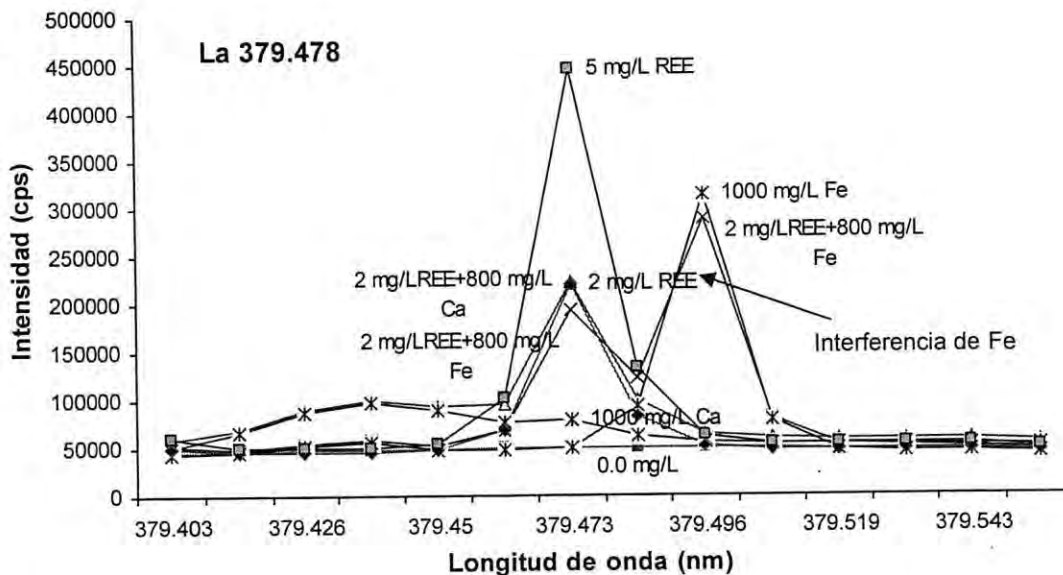


Figura 23. Emisión de lantano 379.478 nm, ligera interferencias espectrales hierro 379.500 nm si se encuentra a 1000 mg/L. Relación La:Fe = 1:200.

6.1.7. Longitudes de onda sin interferencias espectrales

Debido a que se estudiaron todas las longitudes de onda para cada elemento de tierras raras que el PE 4200 DV puede detectar, los resultados que aquí se presentan son los que mejor ejemplifican el análisis de interferencias espectrales. De las todas las longitudes de onda evaluadas, solamente tres presenta interferencias espectrales por otros REE, tal es el caso de Nd 401.225, Sm 359.260 y Gd 335.047 que son interferidos por Ce 401.239, Gd 359.270 y Er 335.026, respectivamente. No se observaron interferencias importantes por la presencia de altas concentraciones de Li y B; sólo en algunos casos como el Gd 308.199 se observaron emisiones poco intensas, probablemente originadas por impurezas en el agua desionizada o de los ácidos utilizados en la preparación del estándar, o causadas por la emisión de especies moleculares. Finalmente, La 379.478, Eu 393.048 y Gd 335.047 se ven interferidos por Fe 379.500, Fe 393.030 y Ca 335.036, respectivamente, y, de ser utilizadas, requieren de corrección por interferencia espectral.

La Tabla 7 presenta un resumen de las longitudes de onda evaluadas y muestra una selección de las mejores longitudes de onda tomando en cuenta los parámetros antes

mencionados. Todos los espectros obtenidos con el fin de evaluar las diferentes interferencias espectrales se presentan en el Anexos 1, 2, 3.

Tabla 7. Longitud de onda "óptimas" para los elementos tierras raras para un ICP-AES DV 4200 Perkin Elmer.

Longitud de onda REE	Interferencias
La 379.478	Fe
La 384.902	
Pr 390.844	
Nd 401.225	Ce
Sm 359.260	Gd
Eu 381.967	Fe
Eu 393.048	
Gd 342.247	
Gd 335.047	Ca
Gd 335.047	Er
Gd 308.199	Li ó B ?
Tb 350.917	
Dy 353.170	
Dy 396.468	
Ho 345.600	
Ho 339.898	
Ho 347.426	
Er 337.271	
Er 349.910	
Er 339.200	
Yb 328.937	
Yb 369.419	
Yb 289.138	
Lu 261.542	
Lu 291.139	
Lu 219.554	

Nota: no se analizó Ce y Tm

6.2. Optimización de Parámetros para la Ablación Láser (LA)

6.2.1. Lecturas de absorbancia a 266 nm

Como ya se ha mencionado, las características de ablación de cualquier sólido, están directamente asociadas por su capacidad de absorber radiación en la longitud de onda del láser utilizado. En materiales transparentes o semi-transparentes a la longitud de onda del

láser, la ablación es dominada por efectos térmicos y, por lo tanto, tiene características explosivas. Por otra parte, cuando la muestra absorbe de manera significativa en la longitud de onda del láser, la ablación está controlada por procesos fototérmicos en los que el sólido es sublimado y produce un aerosol, idealmente, no fraccionado con respecto del sólido original Russo et al. (2002).

Con el fin de evaluar la eficiencia del Nd:YAG a 266 nm para la ablación de vidrios de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$, se obtuvieron los espectros de absorción de muestras de roca fundida en $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$, en el rango 600-200 nm. Los espectros de absorción se muestran en la Figura 24 y 25, muestran valores muy altos de absorbancia en longitudes de onda menores a 400 nm, donde incluso se observa gran cantidad de ruido electrónico debido a la poca cantidad de radiación que los vidrios transmiten en tales longitudes de onda.

Los espectros de absorción fueron refinados utilizando un algoritmo binomial de 5 puntos y Savitzky-Golay de 5^{to} orden, con el fin de eliminar el ruido ocasionado por la alta absorbancia y poder identificar los principales picos de absorción. Asimismo, la absorbancia fue corregida por el espesor del paso de luz, el cual varió entre los diferentes discos. Los espectros resultantes se presentan en la Figura 25, en donde también se ha marcado la absorbancia correspondiente a la longitud de onda del láser utilizado en el presente trabajo (266 nm).

En los espectros es posible identificar algunas diferencias correspondientes al tipo de muestra y su concentración. Por ejemplo, la muestra JB3-4 y JB3-1 corresponden a un basalto fundido con diferentes factores de dilución (0.5:10 y 1:10 respectivamente). Consecuentemente, la absorbancia a longitudes mayores a 360 nm, es mayor en JB3-1 que en JB3-4. Sin embargo, esta tendencia se ve invertida a longitudes de onda menores a 360 nm. Lo anterior indica que el rango mayor a 360 nm es representativo de la muestra fundida, mientras que entre 200 y 360 nm absorben tanto la muestra como la matriz.

En todos los casos se observa un alto grado de absorción de radiación por parte de los vidrios debajo de 360 nm. Así mismo, es posible identificar algunos picos de absorción cercanos o en a 266 nm. Estos picos indican que la muestra absorbe significativamente en la longitud de onda del láser y, por lo tanto, la ablación de los vidrios de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ debe estar controlada por procesos foto-térmicos.

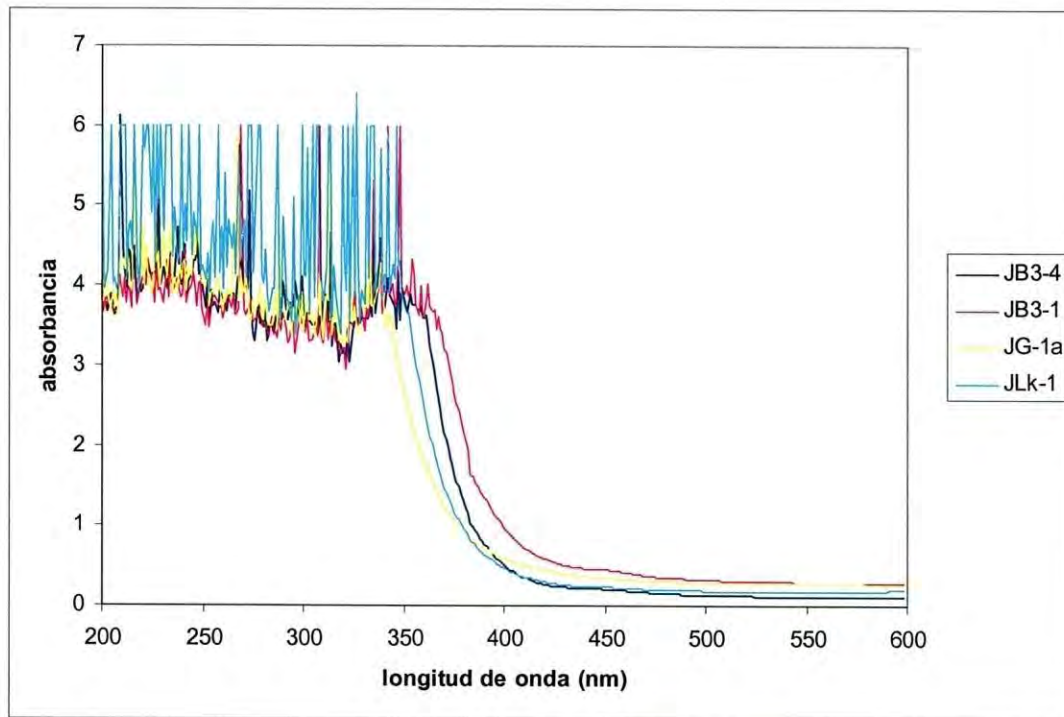


Figura 24. Espectros de absorbancia para varios estándares naturales. Tanto el basalto (JB3-2) como la granodiorita (JG-1a) presentan una buena absorbancia a 266 nm que es la longitud de onda con la que trabaja el sistema de ablación láser utilizado en este trabajo.

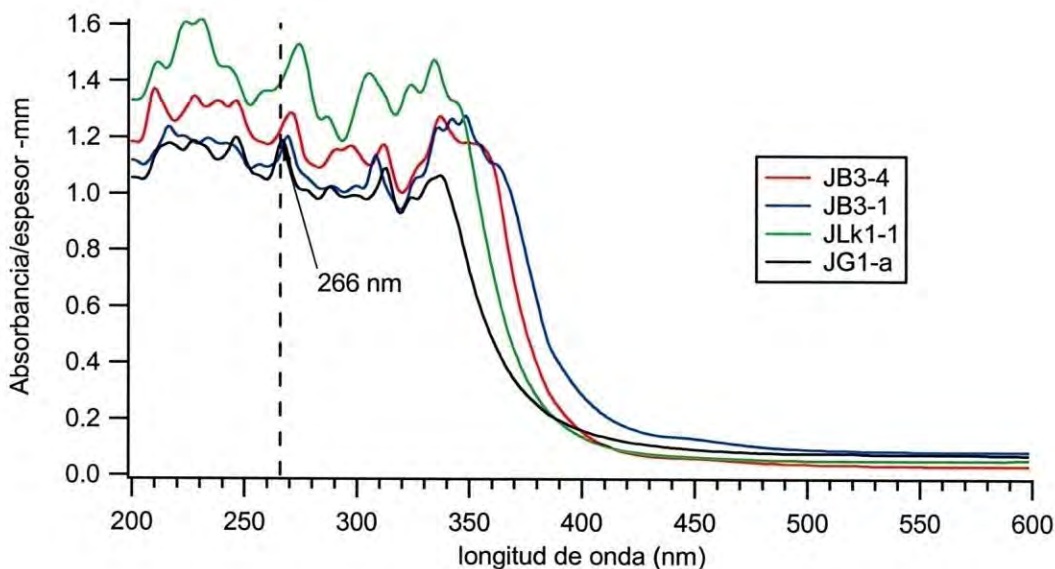


Figura 25. Absorbancia/espesor (mm) a distintas longitudes de onda en diversos vidrios estándares.

6.2.2. Evaluación de homogeneidad espacial de vidrios y materiales de referencia

El desarrollo de materiales de referencia para técnicas de microsonda (tales como LA-ICP-MS, LA-ICP-AES y SIMS), requiere de la evaluación del grado de heterogeneidad espacial de dichos los materiales, con el fin de conocer que tan representativa del bulto del material es o no el micro-análisis. Los sólidos se han definido analíticamente como homogéneos si las variaciones composicionales sobre el volumen entero de la muestra en varias áreas no son significativamente mayores que el error del procedimiento analítico. El objetivo de las pruebas de homogeneidad es identificar el límite de homogeneidad para cada elemento en el estándar para una resolución espacial dada y para un procedimiento analítico de precisión conocida. El empobrecimiento o enriquecimiento relativo de los elementos pueden ser cuantificado haciendo barridos a lo largo de la muestra, y relacionando la intensidad de señal del elemento estudiado, contra la intensidad de algún elemento distribuido homogéneamente, Eggins, et al. (2002).

La homogeneidad micro-espacial de los vidrios fue evaluada, realizando dos barridos perpendiculares a lo largo del disco (Figura 26) con espaciamientos entre cada análisis de 660 μm . Se estudiaron dos líneas de emisión por cada elemento tierra rara, excepto para Pr, así como Li y B con una, dos y tres líneas respectivamente. Todas las intensidades fueron leídas en visión axial excepto $\text{B}_{249.677}$ y $\text{Li}_{670.784}$ las cuales fueron leídas en visión radial. Esta información permitió utilizar el B como estándar interno y normalizar las señales emitidas por los elementos de tierras raras, de manera que permita identificar posibles zonas de enriquecimientos o empobrecimientos significativos de algunos elementos.

Los vidrios de referencia fueron colocados en la cámara de ablación por separado y se realizo la ablación, utilizando 20.0 Hz de pulsado, una sola densidad de energía de 100%, y un diámetro de spot de 150 μm para el láser Nd:YAG. Se utilizo Ar como gas de de transporte en la cámara de ablación, en el transporte y en el ICP con flujos de 15.0, 0.2 y 0.8 L min^{-1} para el plasma, gas auxiliar y nebulizador, respectivamente (Tabla 8).

Tabla 8. Parámetros de operación para el ICP-AES y sistema de ablación láser en los análisis de ablación de trasversas.

Parámetros de ICP y ablación láser					
Condiciones:	Plasma			Ablación láser	
Plasma:	15 L min ⁻¹			Nivel de energía:	100%
Auxiliar:	0.2 L min ⁻¹			Repetición de pulso:	20 Hz
Nebulizador:	0.8 L min ⁻¹			Tamaño de spot:	150µm
Radio Frecuencia (RF):	1300 W			Método:	Línea segmentada
Tiempo de retraso:	3 seg.			Enfoque:	1.25 mm
Tiempo de integración:	0.1-0.2 seg.			Gas de transporte:	Ar Alta Pureza
Lectura:	altura pico				
Temperatura:	30°C				

Los parámetros del ICP fueron los mismos para todos los elementos y se resumen en la Tabla 9. Se utilizaron los modos de lectura en visión axial del ICP para mejorar los límites de detección.

Tabla 9. Parámetros de operación, elección de flujos de gases, potencia RF (radio frecuencia) para el ICP y visión radial ó axial para la detección de señal emitida por los analitos durante la ablación de vidrios en transversas.

Analito (λ)	Plasma. Aux.			Potencia RF Watts	Vista del plasma
	Nebulizador. L min ⁻¹				
La 379.478	15	0.2	0.8	1300	Axial
La 384.902	15	0.2	0.8	1300	Axial
Ce 393.108	15	0.2	0.8	1300	Axial
Ce 401.239	15	0.2	0.8	1300	Axial
Pr 390.844	15	0.2	0.8	1300	Axial
Nd 401.225	15	0.2	0.8	1300	Axial
Nd 384.824	15	0.2	0.8	1300	Axial
Sm 359.260	15	0.2	0.8	1300	Axial
Sm 363.429	15	0.2	0.8	1300	Axial
Eu 381.967	15	0.2	0.8	1300	Axial
Eu 393.048	15	0.2	0.8	1300	Axial
Gd 342.247	15	0.2	0.8	1300	Axial
Gd 336.223	15	0.2	0.8	1300	Axial
Tb 350.917	15	0.2	0.8	1300	Axial
Tb 384.873	15	0.2	0.8	1300	Axial
Dy 353.170	15	0.2	0.8	1300	Axial
Dy 394.468	15	0.2	0.8	1300	Axial
Ho 345.600	15	0.2	0.8	1300	Axial
Ho 339.898	15	0.2	0.8	1300	Axial
Er 337.271	15	0.2	0.8	1300	Axial
Er 349.910	15	0.2	0.8	1300	Axial
Tm 313.126	15	0.2	0.8	1300	Axial
Tm 346.220	15	0.2	0.8	1300	Axial
Yb 328.937	15	0.2	0.8	1300	Axial

Yb 369.419	15	0.2	0.8	1300	Axial
B 249.677	15	0.2	0.8	1300	Radial
B 182.578	15	0.2	0.8	1300	Axial
Li 670.784	15	0.2	0.8	1300	Radial
Li 610.362	15	0.2	0.8	1300	Axial
B 208.889	15	0.2	0.8	1300	Axial

Flujos del plasma.: Plas: plasma, Aux: gas auxiliar, Neb: gas del nebulizador

Con tal de evaluar la homogeneidad química micro espacial de los vidrios se realizaron análisis constantes por medio de 60 puntos de análisis (trasversas) bajo las mismas condiciones analíticas, la intensidad de cada línea de emisión del analito se grafica en conteos por segundo (cps) con tiempos de integración entre 0.1 – 2.0 segundos. Un ejemplo de las transversas de ablación se muestra en la Figura 26. Los vidrios utilizados para los análisis transversales corresponden a los sintéticos y del Servicio Geológico de Japón (GSJ), desde rocas sedimentarias (caliza, sedimento lacustre) rocas ígneas (granito, granodiorita, feldespar, basalto y andesita) y metamórficas (pizarra).

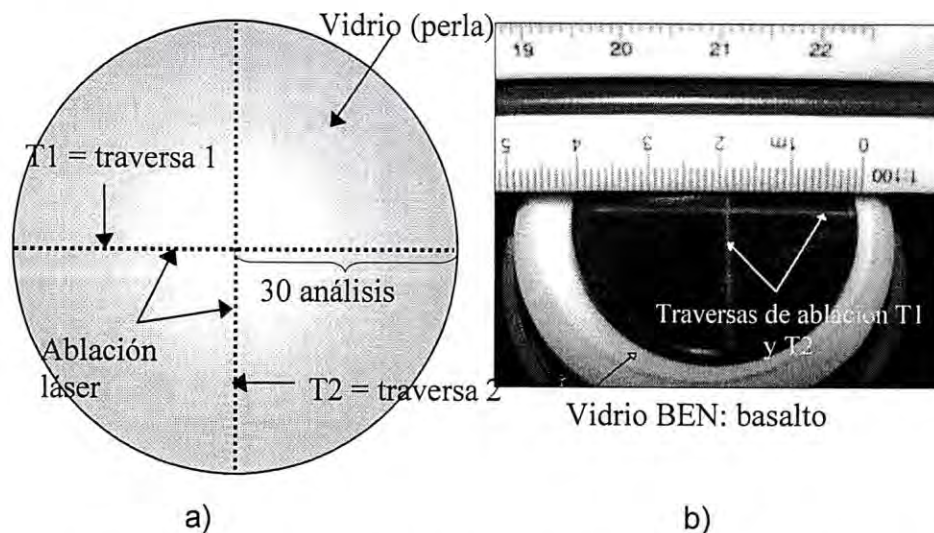


Figura 26. Demostración esquemática de los análisis transversales a lo largo de los vidrios a) con el método Single Line Scan Method y b) fotografía de vidrio basáltico mostrando ambas transversas.

6.2.3. Fluctuaciones espaciales en el proceso de ablación

La homogeneidad química micro-espacial es una propiedad relativa de un sólido, la cual depende de 1) la resolución espacial, 2) precisión del procedimiento usado para la

preparación de muestra, 3) la definición previa de una división cuantitativa entre homogeneidad y heterogeneidad. El sólido se considera homogéneo si las variaciones en su composición química en varias áreas de la muestra no son estadísticamente mayores que el error del procedimiento analítico. En el presente estudio se evaluó el grado de homogeneidad de los sólidos preparados por técnicas de fusión alcalinas.

Para evaluar la dispersión de los datos a partir de la intensidad media normalizada, se eligieron dos longitudes de onda, una sensible y una menos sensible y se evaluó su comportamiento de los elementos en los estándares seleccionados, se calculó la media, 2 desviaciones estándar (2SRD) y el porcentaje de desviación (% desviación estándar relativa %SRD) de la intensidad neta normalizada con B (intensidad neta/B). Los datos de la reproducibilidad obtenidas con LA-ICP-AES en los vidrios se muestran en el Anexo 4.

%SRD en estándares de 5 y 10 y 50 $\mu\text{g/g}$

Las observaciones para el conjunto de datos obtenidos en cada estándar sintético analizado con LA-ICP-AES para ambas líneas de emisión reportan una media y desviación estándar (2SRD) en rangos similares para todos los elementos en los estándares de 5 y 10 $\mu\text{g/g}$ REE, a diferencia del estándar de 50 $\mu\text{g/g}$ REE donde los valores son ligeramente mayores a los anteriores para algunos elementos (Tabla 10).

Al comparar la %RSD entre los estándares sintéticos, el %SRD calculado en los estándares de 5 y 10 $\mu\text{g/g}$ presenta valores con rangos entre 20 y 30%, siendo relativamente mayores que el vidrio de 50 $\mu\text{g/g}$ con 10% SRD en promedio, esto muestra que la mayor inconsistencia sistemática se encuentra en los estándares de menor concentración independientemente de la longitud de onda utilizada en la detección de señal, por lo cual, probablemente el %SRD disminuye al aumentar la concentración del analito en el vidrio (Figura 27).

Tabla 10. Media, SRD y %SRD de las intensidades neta/B con dos longitudes de onda para cada elemento REE en los vidrios sintéticos de 5, 10 y 50 µg/g.

Elemento λ	Std. de 5 µg/g			Std. de 10 µg/g			Std. de 50 µg/g		
	Media	2SRD	SRD%	Media	2SRD	SRD%	Media	2SRD	SRD%
La 379.478	0.0101	0.0012	12	0.0033	0.0004	13	0.0484	0.0045	9
La 384.902	0.0080	0.0009	11	0.0024	0.0003	13	0.0056	0.0006	11
Pr 390.844	0.0000	0.0000			0.0000		0.0060	0.0000	10
Nd 401.225	0.0021	0.0000	13	0.0010	0.0000	13	0.0143	0.0000	9
Sm 359.260	0.0003	0.0000	77	0.0004		20	0.0112	0.0006	9
Sm 363.429	0.0412	0.0003	11	0.0127	0.0001	11	0.0439	0.0013	9
Eu 381.967	0.0190	0.0000	11	0.0116	0.0000	12	0.2084	0.0000	3
Eu 393.048	0.0142	0.0002	8	0.0065	0.0001	19	0.0823	0.0010	4
Gd 342.247	0.0021	0.0044	15	0.0014	0.0014	13	0.0264	0.0039	9
Gd 336.223	0.0000	0.0021	0	0.0000	0.0014	213	0.0031	0.0066	14
Tb 350.917	0.0016	0.0011	18	0.0008	0.0013	13	0.0165	0.0029	9
Tb 384.873	0.0000	0.0003	0	0.0002	0.0002	40	0.0073	0.0023	10
Dy 353.170	0.0019	0.0000	15	0.0019	0.0000	13	0.0453	0.0004	9
Dy 394.468	0.0009	0.0003	24	0.0003	0.0001	26	0.0210	0.0015	9
Ho 345.600	0.0027	0.0000	13	0.0017	0.0001	11	0.0319	0.0007	9
Ho 339.898	0.0005	0.0003	36	0.0006	0.0002	14	0.0152	0.0040	9
Er 337.271	0.0076	0.0002	114	0.0022	0.0001	37	0.0354	0.0019	12
Er 349.910	0.0019	0.0004	15	0.0009	0.0002	15	0.0113	0.0029	10
Tm 313.126	0.0024	0.0002	14	0.0024	0.0001	9	0.0389	0.0014	9
Tm 346.220	0.0027	0.0086	12	0.0016	0.0008	13	0.0285	0.0044	9
Yb 328.937	0.0278	0.0003	11	0.0174	0.0001	12	0.3192	0.0011	4
Yb 369.419	0.0100	0.0003	11	0.0069	0.0002	12	0.1355	0.0034	9
Media			13			16			9

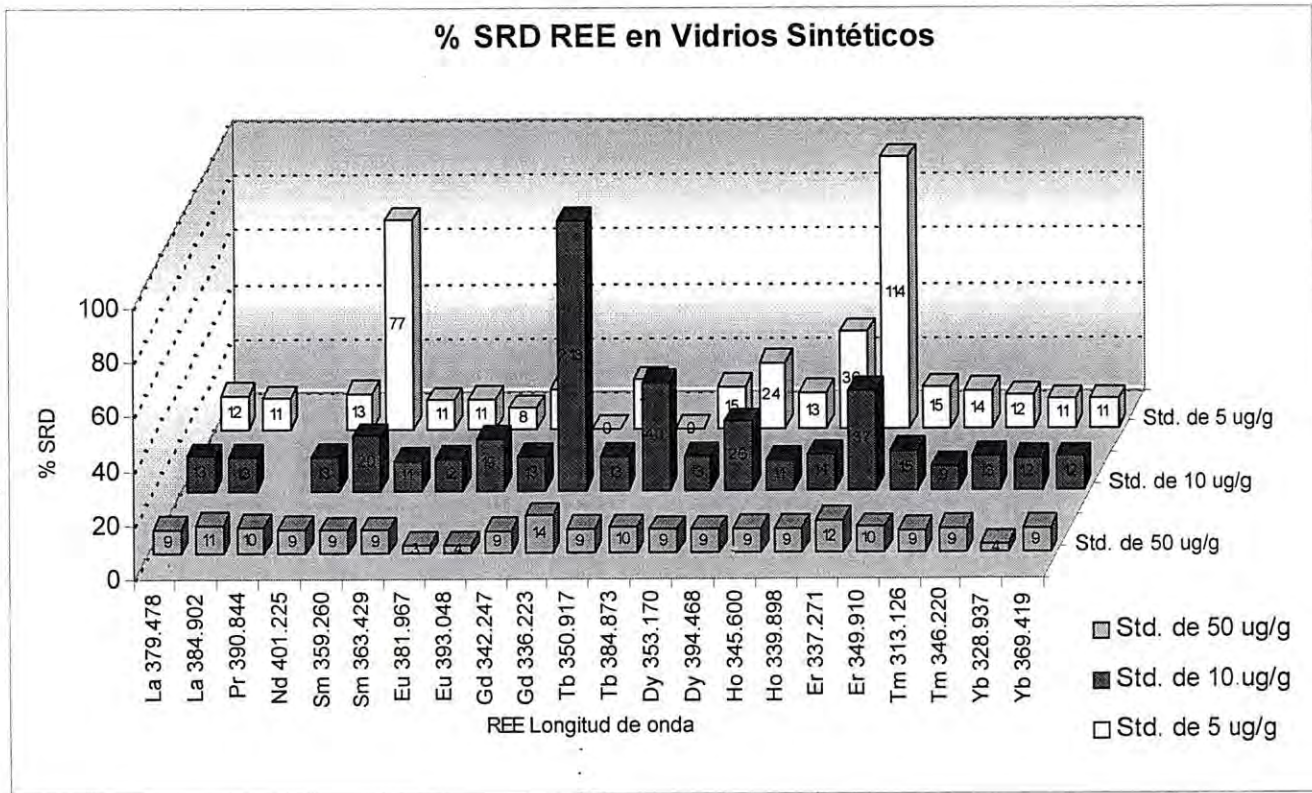


Figura 27. Inconsistencia de señal utilizando una longitud de onda sensible y otra menos sensible del ICP-AES Perkin Elmer, nótese que a mayor concentración en el vidrio (50 µg/g) la inconsistencia de señal es menor que en los estándares sintéticos de 5 y 10 µg/g.

%SRD en vidrios GSJ

Se utilizó el mismo procedimiento que en los vidrios sintéticos para calcular el %RSD para los elementos REE utilizando los estándares de roca del GSJ y se observó que estos vidrios presentan inconsistencias mucho más variables que en los estándares sintéticos de 5.0 10 y 50 µg/g principalmente por las bajas concentraciones. En algunos elementos la media presenta valores negativos al no detectarse el analito, otros con valores muy bajos o similares a la intensidad de señal del background y por otra parte, algunos elementos la presentan relativamente alta, la 2SRD en general, se mantiene similar para muchas longitudes de onda, en rangos entre 0.0001 – 0.002. El %SRD, en general presenta valores muy inconsistentes para todas las longitudes de onda (lo datos se pueden consultar en el Anexo 5) se presentan los datos de ambas longitudes de onda donde se muestra la inconsistencia del SRD% debido a la tan baja dilución de los elementos REE en estos vidrios de roca.

Por otra parte, al graficar los valores del %SRD entre los distintos estándares de roca, los datos de ablación láser utilizando la longitud de onda más sensible muestran %SRD muy elevados en los elementos LREE ligeras en todas las rocas. El La 379.427, muestran comportamientos muy similares, sin embargo, puede existir incertidumbre en esta longitud de onda debido a la interferencia espectral de Fe la cual traslapa en estas concentraciones tan bajas en todos los estándares. Los elementos HREE pesadas muestran comportamientos ligeramente similares, con %SRD en menor magnitud que los anteriores. (Figura 28).

Al utilizar la emisión de una longitud de onda menos sensible se puede observar un efecto más o menos invertido en el %SRD. Los elementos tierras raras pesadas presentan una mayor inconsistencia, ya que el Tm, Yb y Lu presentan hasta 100% de SRD en casi todos los estándares de rocas (Figura 28).

La selección de la longitud de onda adecuada para la medición de los analitos en los vidrios de roca es fundamental para llevar a cabo análisis cuantitativos con materiales de referencia naturales.

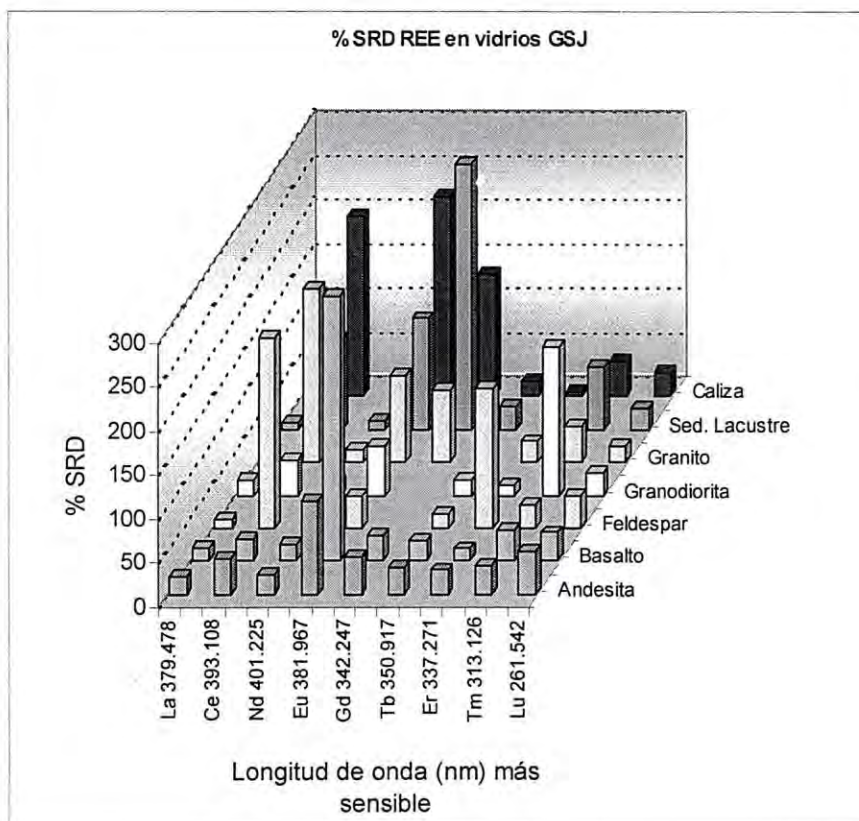


Figura 28. Intensidad neta y normalizada con B, desviación estándar relativa (RSD) y coeficiente de variación de los elementos tierras raras obtenida para en la ablación de los estándares sintéticos de 5.0, 10.0 y 50 µg/g.

6.2.4. Evaluación de la influencia del gas de ablación y de transporte de la muestra en la detección de señal emitida

Ablación con flujos de He-Ar. Si se introduce He a la cámara de ablación, al tiempo que se excluye Ar, la ablación se lleva a cabo en una atmósfera aproximadamente 10 veces menos densa que en Ar. Lo anterior tiene como consecuencia que el frente de la pluma de ablación se expandirá más fácilmente y, por lo tanto, el vapor generado tendrá más tiempo y espacio para condensarse. Como consecuencia de lo anterior, se depositará menor cantidad de material alrededor del cráter de ablación e incrementará la cantidad de aerosol que se transporta hacia el ICP, con un consecuente incremento en la sensibilidad del análisis Eggins et. al., (1998).

En el presente trabajo se evaluó el efecto que tiene realizar la ablación bajo una atmósfera de Ar y/o He en vidrios de metatretaborato de Li. Así mismo se estudió el efecto de la composición de gases (100% Ar, 100% He y sus respectivas mezclas) que transportan el aerosol generado hacia el ICP, así como la capacidad de éste para digerir los aerosoles bajo tales condiciones. Todos los ensayos se realizaron con el vidrio metatretaborato de Li de 50 µg/g de REE. Aunque únicamente se presentan los resultados para La, las observaciones y conclusiones obtenidas en esta parte del estudio son extensibles a todos los REE y elementos traza analizados por LA-ICP-AES.

Instalación de mezclas de gases He-Ar. Los gases provenientes de la cámara de ablación son transportados al ICP-AES a través de tubería de Tygon® con una longitud: 30 cm y diámetro interno: 5 mm). El plasma y el gas auxiliar fueron operados con Ar durante todos los experimentos. El flujo de Ar a la línea de transporte fue regulado con ayuda del controlador electrónico de masa del nebulizador de mismo espectrómetro. Por otra parte, el flujo de He fue controlado por un flujómetro manual de burbuja. La disposición de la instalación se muestra en la Figura 29. La entrada de He al sistema fue controlada por una válvula on/off, y la mezcla de He y Ar se llevó a cabo en una unión "T" conectada a 30 cm de la cámara de ablación. (Figura 29 a y b).

El ICP se encendió únicamente con flujo de Ar y con la válvula de entrada de He cerrada. Una vez estabilizado el plasma, se permitió un flujo de He hacia la cámara de ablación, el cual fue incrementado de manera gradual. Con el fin de mantener el ICP estable, cada incremento en el flujo de He fue seguido de manera inmediata por un decremento equivalente en el flujo de Ar de manera que el flujo total de He+Ar se mantuviera constante entre 0.4 y 0.8 l·min⁻¹, de acuerdo

a las condiciones experimentales. Flujos mayores a $0.8 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ mueven el plasma fuera del campo de radiofrecuencia y, por lo tanto, desacopla al plasma.

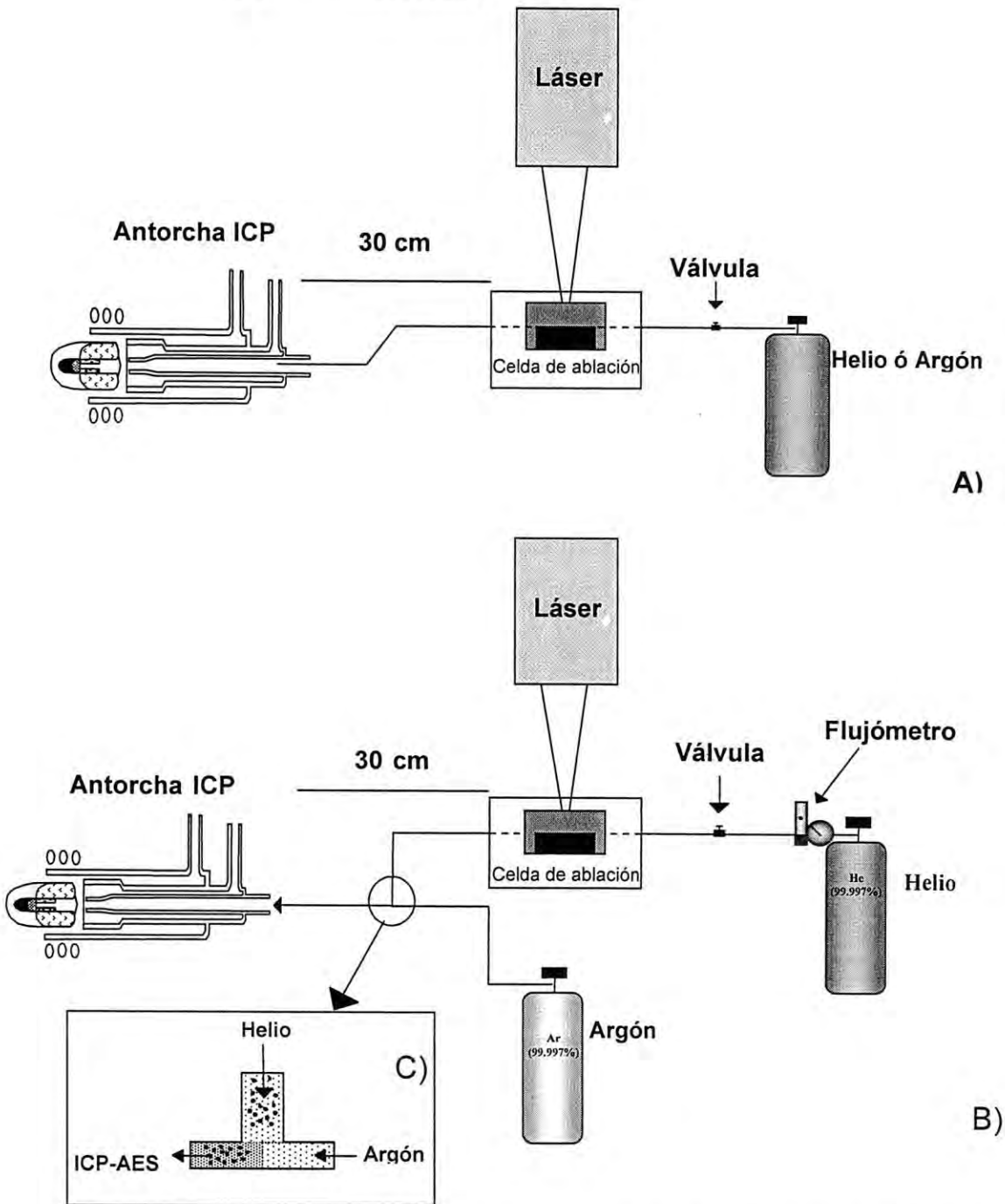


Figura 29. Diagrama esquemático de la instalación de los flujos de gases en LA-ICP-AES Optima 4200 DV. Se uso He como el gas transportador de la muestra que pasa a través de la cámara de ablación (A), el helio se mezcló con cantidades moderadas y mayores de argón, (B) antes de que la mezcla gas y el aerosol sean transportados a la antorcha del ICP. El flujo de la cámara con el aerosol transportado por el He al Ar se muestra en el recuadro (C).

Emisión de señal de La con flujos He-Ar. Se llevaron a cabo diferentes análisis con distintos flujos y mezclas de gas de transporte, desde Ar 100% hasta He 100% y sus respectivas mezclas, con flujos totales He + Ar de 0.5, 0.6, 0.7 y 0.8 L min⁻¹. Asimismo, se evaluó el efecto de la potencia del generador de radiofrecuencia (RF) del ICP, el cual se varió entre 1100 y 1500 W. Se registró la intensidad de señal del La_{379.478} en el vidrio sintético de 50µg/g de REE.

La sustitución de Ar por He como gas de transporte tiene como resultado un incremento 2-3x en la intensidad de la señal de fondo (Figura 30). Sin embargo, la señal neta del analito es al menos 3 órdenes de magnitud mayor utilizando Ar como gas de transporte que He (Figura 31 y 32). Lo anterior se refleja en relaciones señal/ruido mucho más favorables para la ablación en Ar 100% que He 100%. Sin embargo, las características de ablación (cráter y sabana de ablación) son mucho más favorables cuando la ablación se lleva a cabo en una atmósfera de He y éste mismo se usa como gas de transporte.

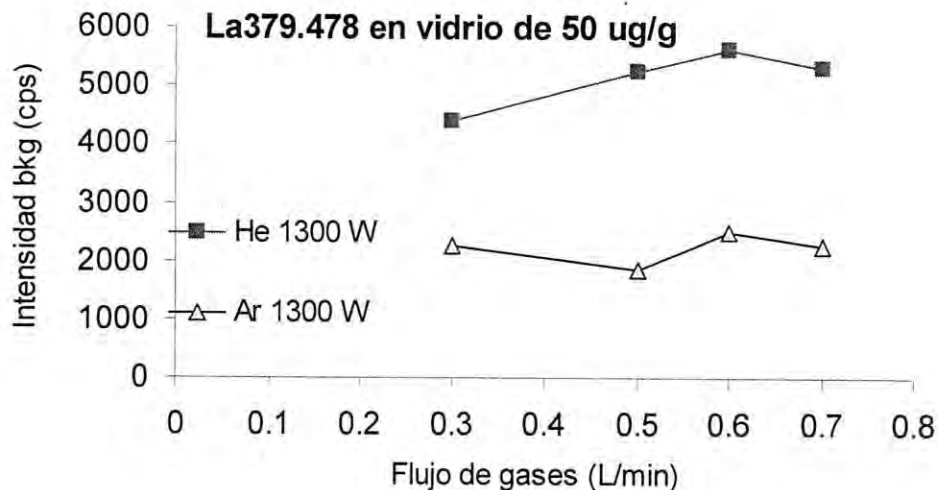


Figura 30. Aumento de la intensidad del background aplicando solo He en el gas de transporte. 1300 W de potencia en RF. ug = microgramos

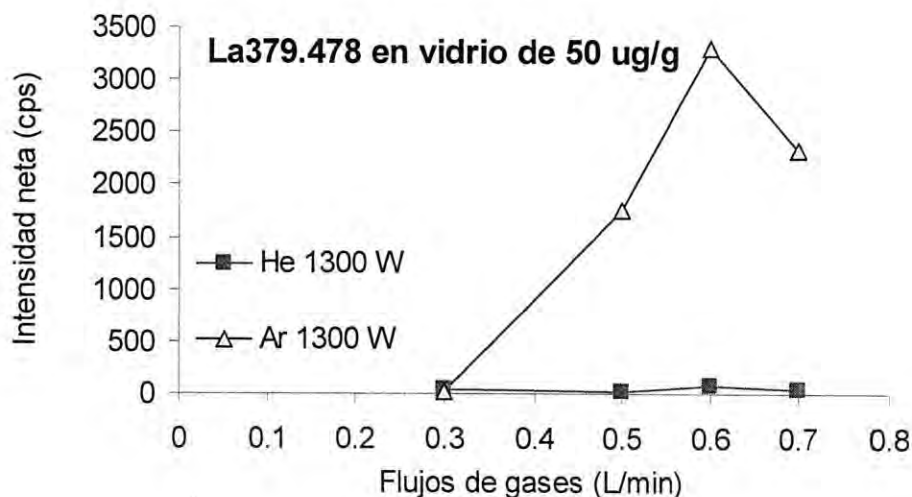


Figura 31. Intendencia neta registrada aplicando solo Ar en el gas de de transporte, nótese al aplicar He no se registra señal. 1300 W de potencia en RF.

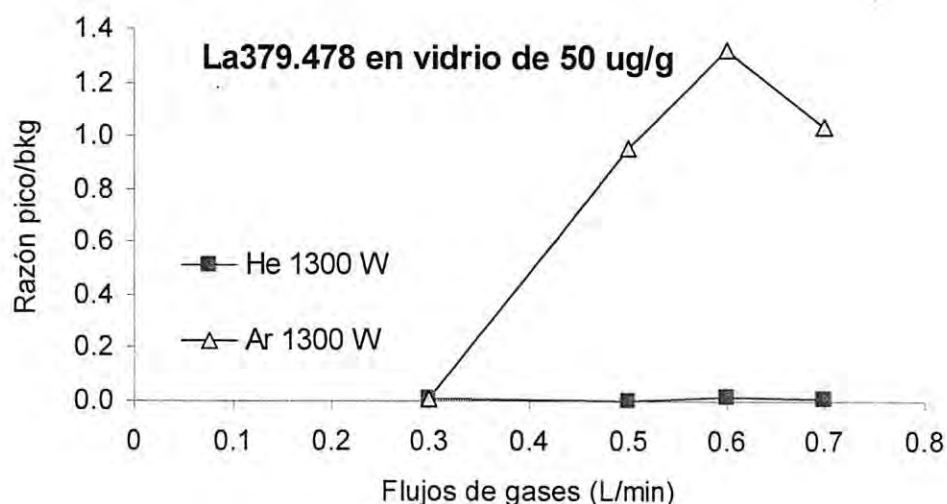


Figura 32. Razón pico/bcg registrada aplicando solo Ar en el gas de transporte, Nótese al aplicar He no se registra señal. 1300 W de potencia en RF.

El incremento de la señal de fondo en más de un 100% es una clara señal de que la eficiencia de los procesos de atomización e ionización dentro del plasma, y por ende la robustez de éste, son severamente afectados por la introducción de He como gas de transporte. Lo anterior es debido a que el He posee un 1^{er} potencial de ionización de 2372.3 kJ·mol⁻¹

significativamente mayor al del Ar ($1520.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y, por lo tanto, imposible de ionizar dentro del ICP de Ar.

Por otra parte, la introducción de un aerosol rico en Li, permite identificar la zona en el plasma donde se lleva a cabo la ionización del aerosol introducido, comúnmente en el núcleo, o zona analítica del ICP. Sin embargo, cuando se utiliza He como gas de transporte, es posible observar que la zona de ionización del Li se encontraba únicamente alrededor del ICP. La Figura 33 muestra claramente que la mezcla He-aerosol proveniente de la cámara de ablación no penetra al ICP y, por lo tanto, no tiene acceso a las zonas más calientes del plasma, por lo que el ICP no digiere al aerosol proveniente de la cámara de ablación. Esto a pesar de que la mezcla es inyectada en la parte basal del plasma. Como resultado, se observa el abatimiento en la señal de La (Figura 31), y el incremento en la intensidad de la señal de fondo (Figura 30) debido al incremento de partículas no cargadas dentro del campo de radiofrecuencia y, por ende, de la densidad electrónica dentro del ICP. Cuando el Ar es resustituido como gas de transporte se observó que la ionización del Li se lleva a cabo en la zona esperada (Figura 34).

Las razones por las cuales el He no se mezcla con el plasma de Ar pueden ser de diversa índole, entre las que se pueden nombrar diferencias en volatilidad, conductividad térmica entre ambos elementos. Sin embargo, no se realizaron más experimentos con el fin de confirmar o rechazarlas. Aunque el uso de Ar como gas de transporte es mucho más atractivo, en términos de sensibilidad que únicamente He, la ablación en una atmósfera de He es mucho más favorable para la expansión de la pluma de ablación y evacuación del aerosol generado (Eggins et al., 1998). De esta manera se estudio la eficiencia del sistema cuando se mezclaron Ar y He en diferentes proporciones pero a flujo constante entre 0.4 y $0.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ obteniéndose resultados más favorables en la introducción de la muestra en aerosol (Figura 35).

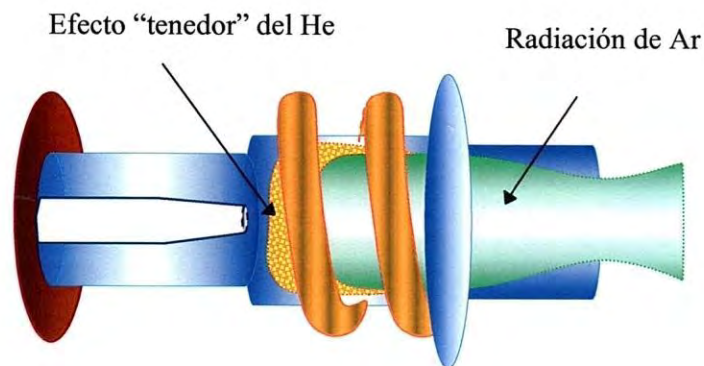


Figura 33. a) Fotografía y esquema del efecto "tenedor" (radiación rojiza del litio) producto de la introducción de solo He para el gas de de transporte en los inicios del plasma de argón, b) Radiación típica del plasma usando argón como gas de transporte. Flujos de He total desde 0.3 hasta 0.7L min⁻¹, 1300 W de potencia en RF.

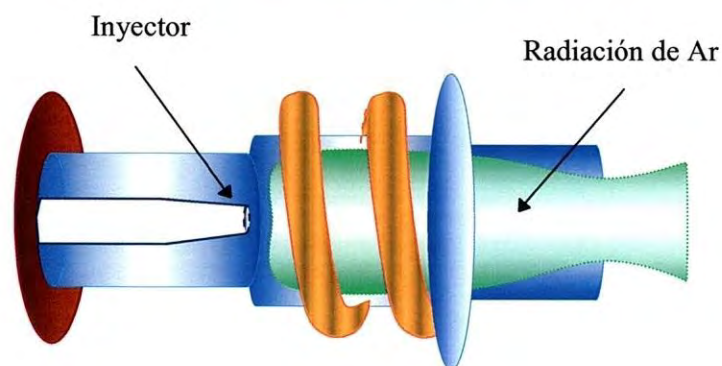
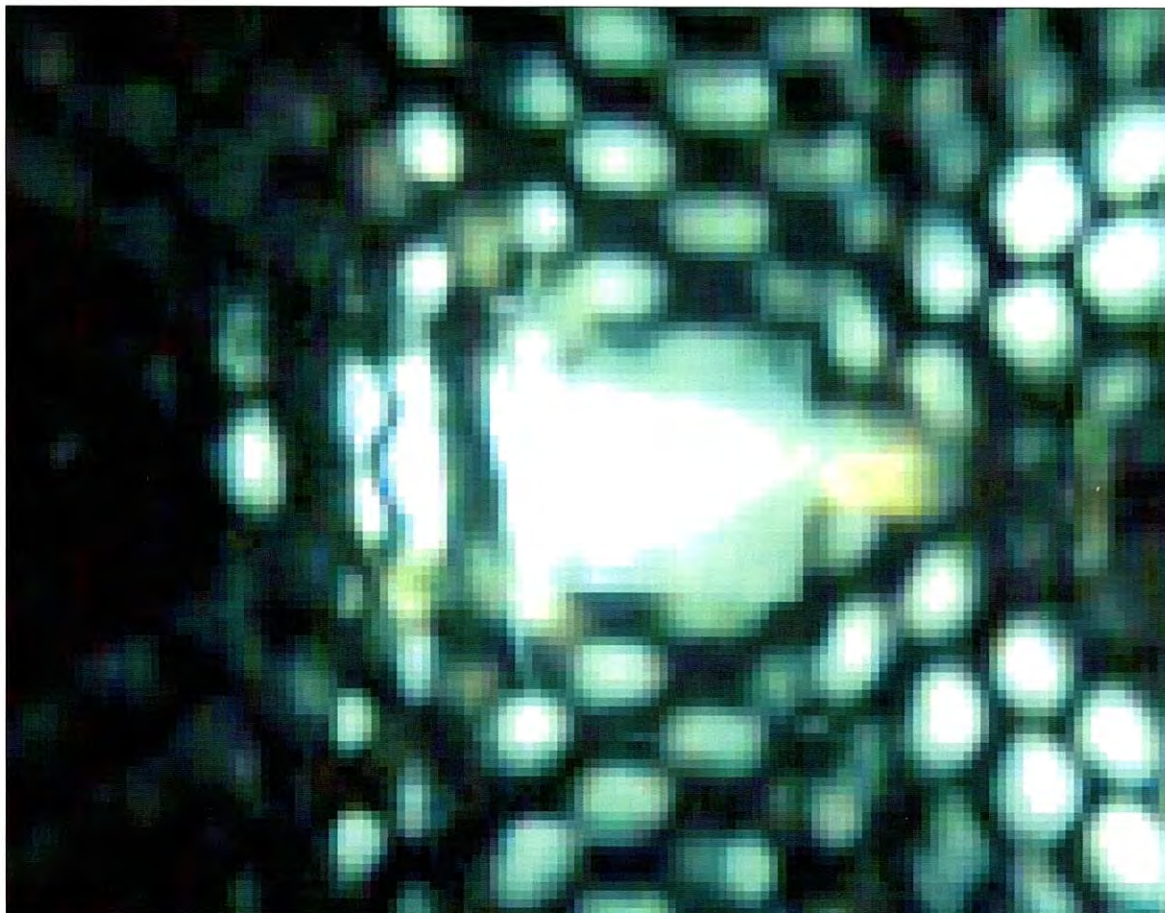


Figura 34. Fotografía y esquema del efecto de la introducción de la muestra acarreada por la mezcla de He y Ar en el inicio del plasma (no hay radiación rojiza del Li). Ablación en vidrio de 50 $\mu\text{g/g}$ REE. Flujos de Ar total desde 0.3 hasta 0.7 L min^{-1} , 1300 W de potencia en RF.

La introducción de Ar al flujo de He después de la cámara de ablación, presenta efectos muy interesantes. Primeramente, el "tenedor" rojo alrededor del ICP desaparece gradualmente al incrementar el flujo de Ar y disminuir el de He (Figura 34), lo que indica que el gas de transporte puede entonces acceder a las partes más calientes del plasma, permitiendo la digestión de las partículas del aerosol y, por lo tanto, la atomización y excitación del analito (Figura 35, círculo). Así mismo, la señal de fondo disminuye dramáticamente a intensidades semejantes a las obtenidas cuando solamente se inyecta Ar (Figura 36). Igualmente, y de mayor importancia, la intensidad de la señal de emisión del analito (La 379.478 nm), así como la relación señal/ruido pueden aumentar hasta un 75% utilizando la mezcla adecuada de He y Ar (Figura 36, 37).

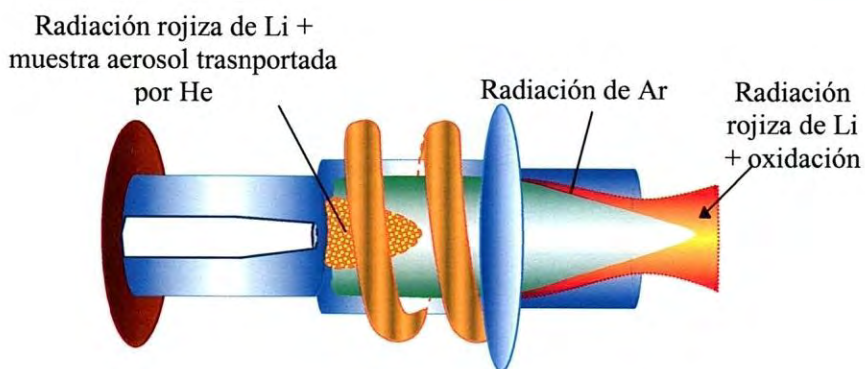
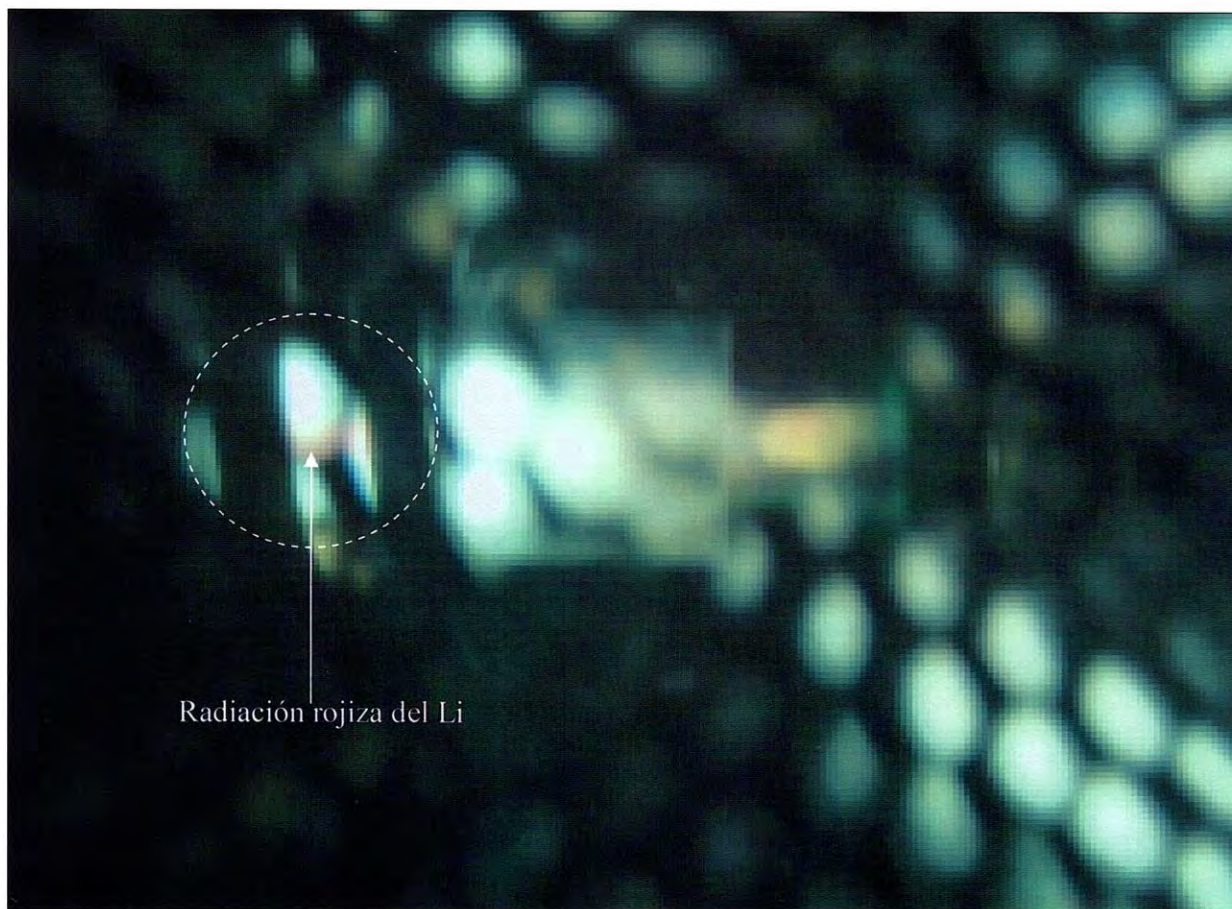


Figura 35. Fotografía y esquema del efecto de la introducción de la muestra acarreada por el la mezcla de He y Ar en el inicio del plasma de Ar (radiación roja del Li). Ablación en vidrio de 50 ug/g REE. Flujos total He+Ar = 0.7 Lmin⁻¹, He = 0.4 y Ar = 0.3 Lmin⁻¹, 1300 W de potencia en RF.

Figura 35. Fotografía y esquema del efecto de la introducción de la muestra acarreada por el la mezcla de He y Ar en el inicio del plasma de argón (radiación rojiza del Li). Ablación en vidrio de 50 ug/g REE. Flujos total He+Ar = 0.7 L min⁻¹, He = 0.4 y Ar = 0.3 L min⁻¹, 1300 W de potencia en RF.

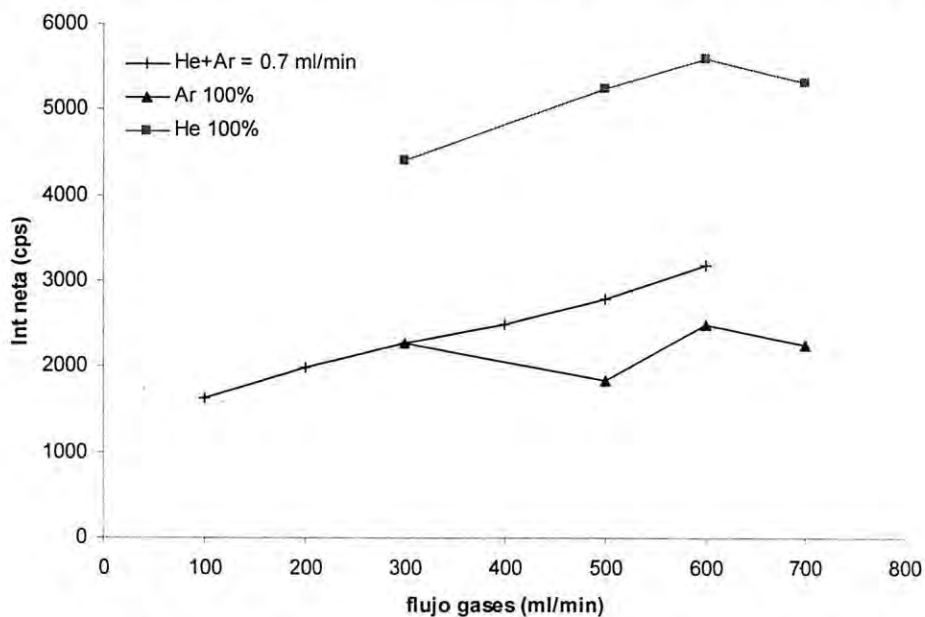


Figura 36. Comparación de señal de fondo del La 379.478 al inyectar He, Ar y mezclas He-Ar. 1300 W de potencia en RF.

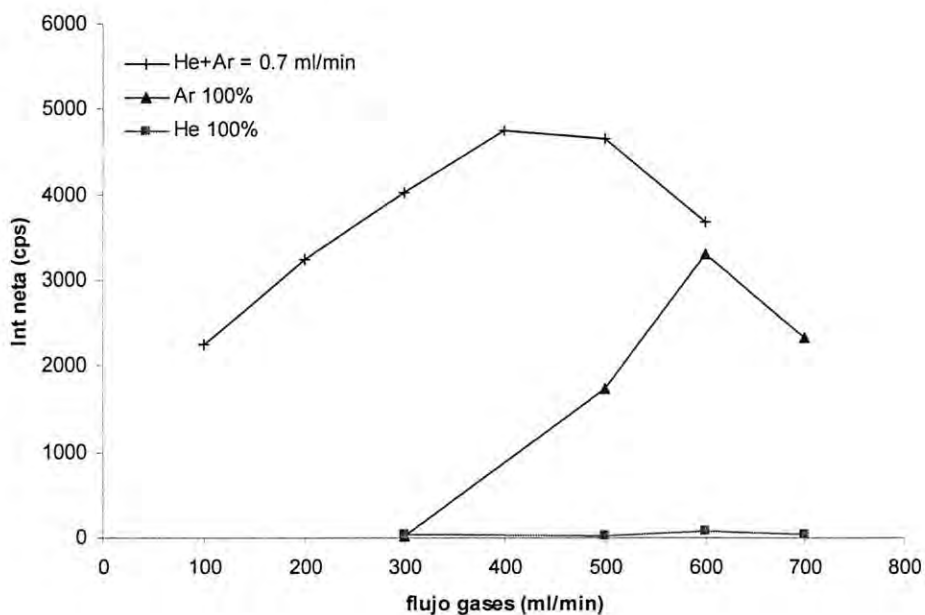


Figura 37. Intensidad neta de La 379.478 con mayores valores usando flujos de Ar, He, He+Ar de 0.3 y 0.4 L /min. 1300 W de potencia en RF.

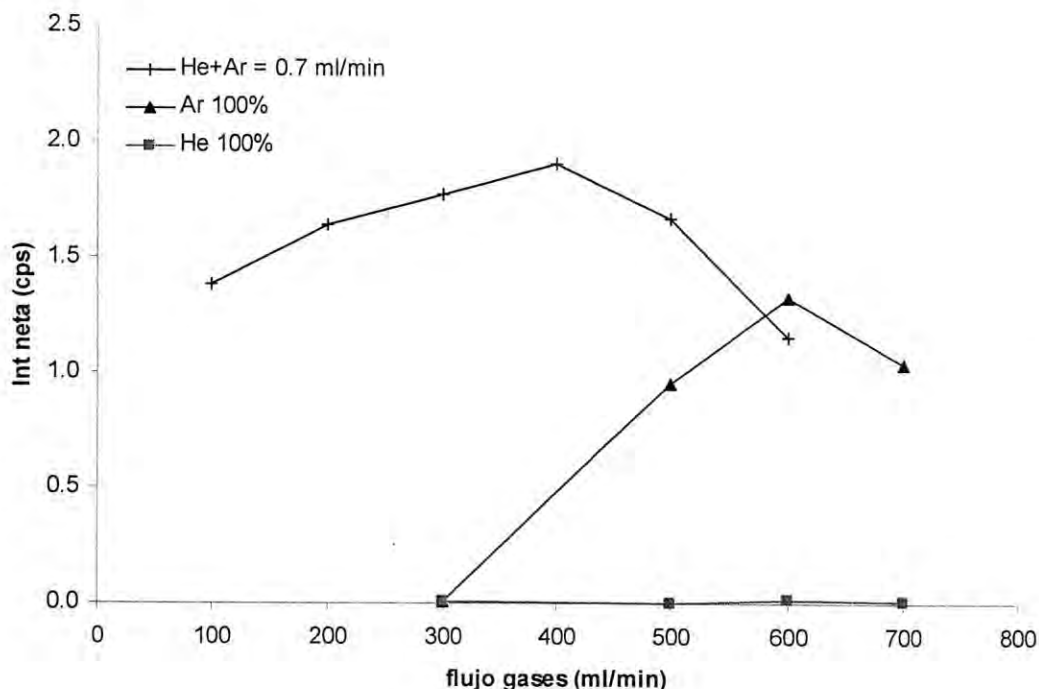


Figura 38. Razón de señal pico/background del La 379.478 (eje y) usando flujos de Ar, He, He+Ar 1300 W de potencia en RF.

El incremento en la intensidad de la señal de emisión del La es debida a la combinación de dos factores 1) la ablación en una atmósfera de He que permite una mayor expansión de la pluma de ablación y 2) la mezcla del aerosol formado con Ar, lo cual permite que las partículas puedan ser digeridas adecuadamente por el ICP.

La variación del flujo total de gas de transporte (He+Ar) no representa cambios significativos en la intensidad de la señal de fondo (Figura 38) y, en todos los casos, se observa un incremento en ésta de manera proporcional a la cantidad de He inyectado. Por el otro lado, la intensidad de la señal de emisión del analito si se ve afectada considerablemente por el flujo total de gas de transporte, así como las proporciones en las que el He y Ar se mezclan. La Figura 39, muestra la intensidad de la señal en función del flujo de He, utilizando distintos flujos totales de gas de transporte. En general, la mayor intensidad del La es obtenida cuando el flujo de He corresponde a aproximadamente el 40% del flujo total del gas de transporte.

Aunque la mayor intensidad de emisión se observa utilizando un flujo de gas de transporte de 0.8 l·min⁻¹, la razón pico/fondo es mayor para flujos totales de 0.7 l·min⁻¹ con un flujo de He hacia la celda de ablación entre 0.3 y 0.4 l·min⁻¹, (Figura 40 y 41).

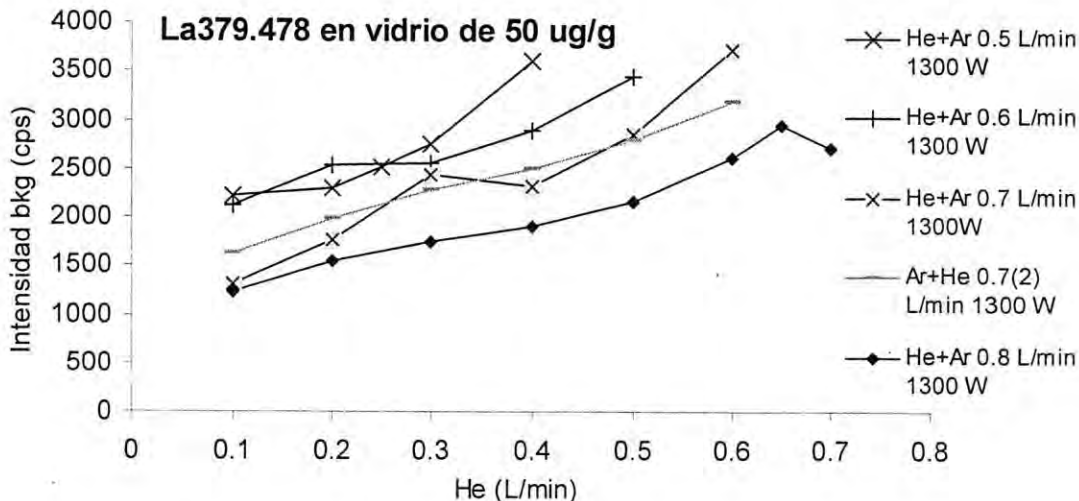


Figura 39. Aumento gradual de la intensidad media del background para La 379.478 graduando los flujos de He a distintas mezclas de gases. La mayor intensidad obtenida se encuentra en los flujos de He+Ar 0.7, 1300 W de potencia en RF.

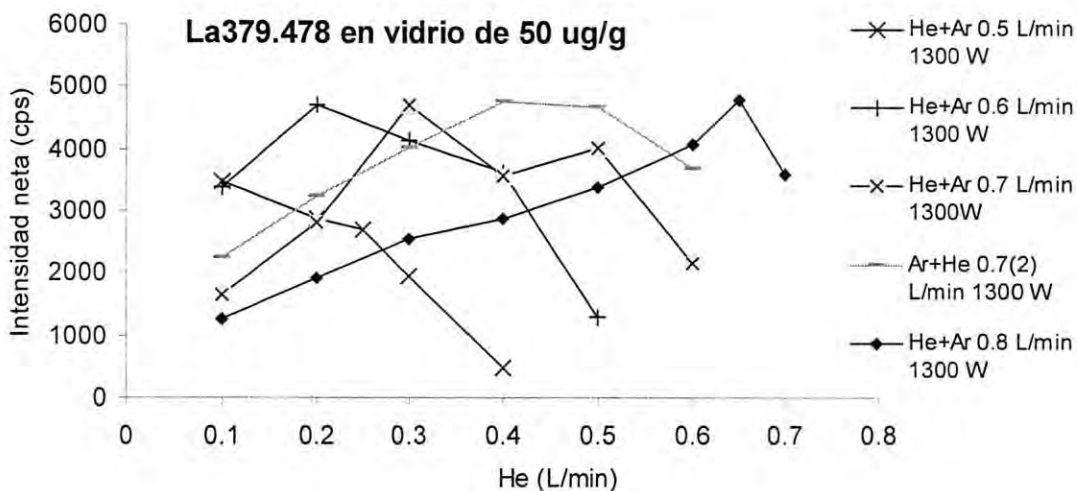


Figura 40. Intensidad neta para La 379.478 registrada a distintas mezclas de gases He+Ar. La mayor intensidad obtenida se encuentra en los flujos de He+Ar 0.7(2), 1300 W de potencia en RF.

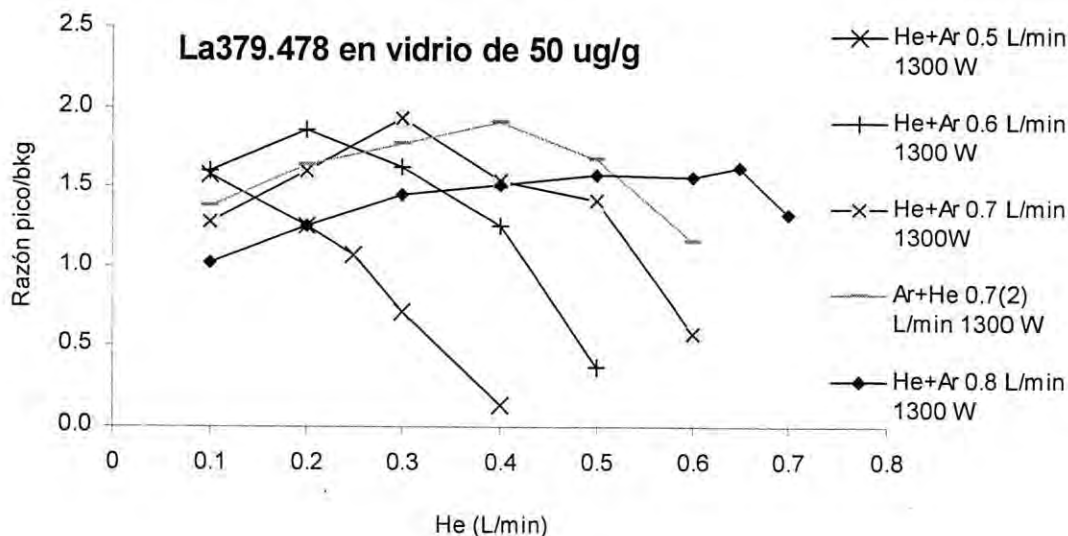


Figura 41. Razón de la intensidad pico/background para La 379.478, las mayores señales se obtienen con la combinación de gases He+Ar 0.7 1300W a 0.3 y 0.4 L /min de He en el gas de transporte. 1300 W de potencia en RF.

La presencia de He dentro del ICP, representa un detrimento en las cualidades del plasma, disminuyendo la capacidad de digerir, atomizar y excitar al aerosol introducido, es decir, no se cuenta con un ICP robusto y altamente sensible a efectos de matriz. En algunos casos, tal detrimento en la calidad del ICP, puede ser compensado por un incremento en la potencia del ICP y, en su defecto, por la introducción de un estándar interno Mermet et al. 1998.

La Figura 43 muestra el efecto que tiene la potencia del ICP sobre la señal de fondo alrededor de $La_{379.498}$ a diferentes flujos de He. En general se observan señales de fondo menos intensas cuando la proporción de Ar se mayor a la de He en la línea de gas de transporte. La señal de fondo se incrementa de manera sistemática al incrementar el flujo de He, indicativo de que el ICP pierde gradualmente la capacidad de digerir el aerosol, ya sea porque este no es introducido a las zonas más calientes del ICP, o debido a la presencia de He, la densidad de iones en el ICP disminuye. Lo anterior es prácticamente independiente de la potencia del plasma, lo que indica que los defectos generados por la introducción de He al flujo del gas de transporte no pueden ser eliminados aumentando la potencia del plasma.

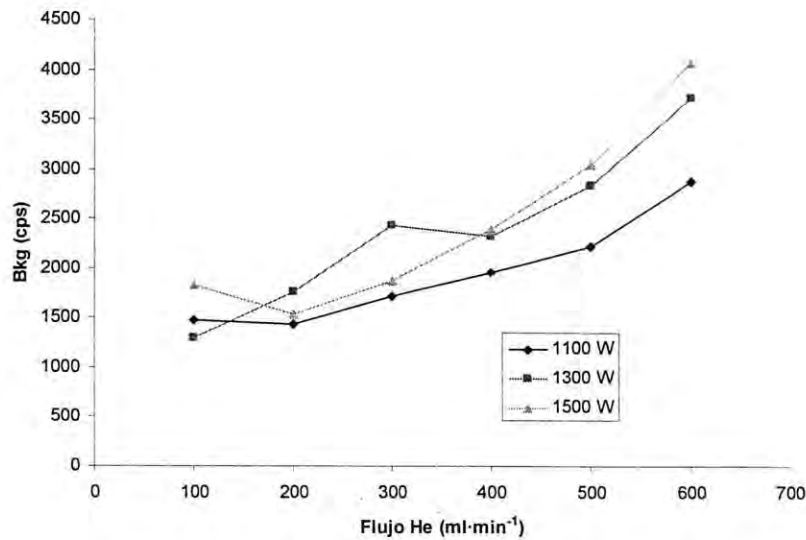


Figura 42. Efecto de la potencia del plasma en la señal de background para La 379.478 alrededor de La 379.478, He+Ar=0.7 L·min⁻¹, con 1100, 1300 y 1500 W de potencia en RF.

La Figura 43 y 44 muestran la intensidad neta de emisión y la relación señal ruido, respectivamente, para La_{379.478}, bajo distintas relaciones Ar/He (Ar+He = 0.7 L·min⁻¹), así como distintas potencias del ICP. Estos gráficos permiten determinar con gran facilidad las condiciones instrumentales en las que se observa la mayor sensibilidad, en este caso 1300 W con un flujo de gas de transporte de 0.7 ml·min⁻¹, con una proporción de He < 50% al total del gas de transporte.

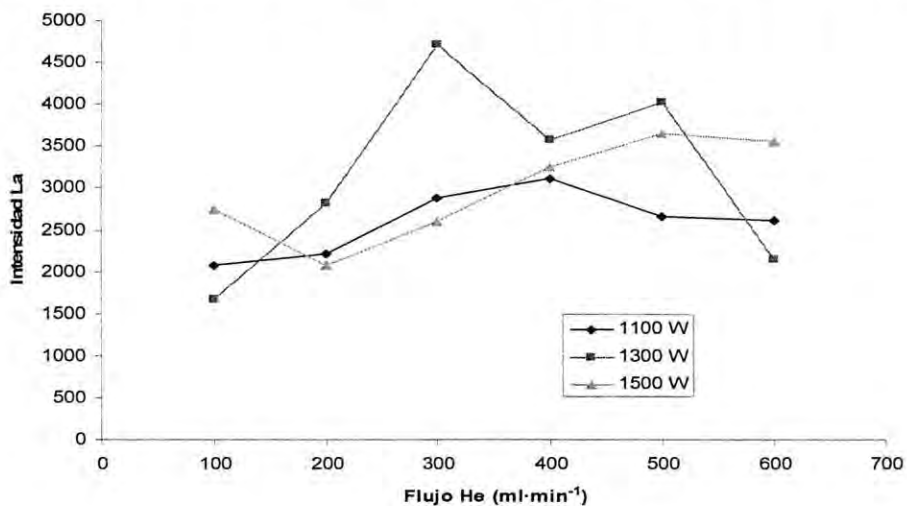


Figura 43. Intensidad neta para La 379.478 obtenida con flujos de He+Ar 0.7 1500W, los resultados de mayor intensidad se obtienen al usar He en cantidades a 0.4, 0.5 y 0.6 L/min con 1500 W de potencia en RF.

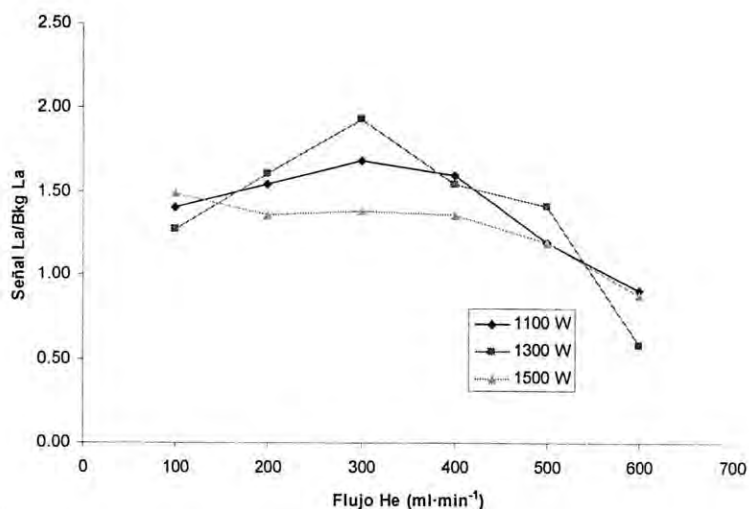


Figura 44. Razón de la intensidad pico/background para La 379.478, los valores comienzan a descender a partir de 0.4 L·min⁻¹ con 1100, 1300 y 1500 W de potencia en RF.

6.3. Análisis cuantitativos con LA-ICP-AES

6.3.1. Emisión atómica de REE en materiales de referencia sintéticos y rocas fundida

Con el objetivo de evaluar el desempeño analítico del LA-ICP-AES Perkin Elmer en la detección y cuantificación de elementos de tierras raras utilizando flujos de gases de Ar en la ablación, se construyeron primeramente las curvas de calibración de cada elemento REE con los vidrios sintéticos multi-elementales en concentraciones de 5, 10 y 50 $\mu\text{g/g}$ de REE (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Er, Tm e Yb). Además de los tres estándares sintéticos, también se agregaron a la curva dos muestras estándares de roca del GSJ, basalto (JB3) y granodiorita (JG-1a) esto con el propósito de evaluar la detección y el comportamiento entre las distintas señales de REE entre estándares sintéticos y estándares naturales de afinidad geoquímica a bajas concentraciones de REE.

Los parámetros de operación del LA-ICP son los mismos que se utilizaron en las transversas de ablación de los vidrios (Tabla 11).

Tabla 11. Parámetros de operación del LA-ICP-AES para la realización de las curvas de calibración con los estándares sintéticos.

Parámetros de ICP y ablación láser			
Condiciones:	Plasma	Ablación láser	
Plasma:	15 L min ⁻¹	Nivel de energía:	100%
Auxiliar:	0.2 L min ⁻¹	Repetición de pulso:	20 Hz
Nebulizador:	0.8 L min ⁻¹	Tamaño de spot:	150µm
Radio Frecuencia (RF):	1300 W	Método:	Línea segmentada
Tiempo de retraso:	3 seg.	Enfoque:	1.25 mm
Tiempo de integración:	0.1-0.2 seg.	Gas de transporte:	Ar Alta Pureza
Lectura:	Altura pico		
Temperatura:	30°C		

La manipulación de los datos para el procesamiento de los espectros se llevo a cabo desde el software WinLAB2 versión online del ICP-AES Perkin Elmer, éstos se exportaron como datos en extensión .csv, y se reprodujeron en Excel®, se realizaron los cálculos de obtención de señal de intensidad pico (cps) con la *intensidad directa* (término convencional utilizado en este trabajo), background o ruido de fondo (bkg ó bcg) y la obtención de la intensidad neta/B, esto con el fin de obtener los mejores limites de detección (LLD), sensibilidad y pendiente en las curvas de calibración.

6.3.2. Análisis espectrales de REE y REE/B

La presentación y realización de los cálculos para todos los elementos traza y REE fueron evaluados para cada elemento utilizando los espectros, interferencias, intensidades, etc.. En este apartado solo se muestra al La 379.478, Eu 381.967 y Er 337.271 nm para representar los elementos REE ligeras, medianas y pesadas, respectivamente (Figura 45-50).

Generalmente, los espectros que presentan el conjunto de elementos REE usando sólo la intensidad directa e intensidad neta/B, la señal pico de cada elemento aumenta proporcionalmente al factor de dilución en los estándares sintéticos (5, 10 y 50 µg/g), lo cual, es favorable para la construcción de la curva de calibración, lo mismo sucede con la intensidad directa. Sin embargo, las concentraciones tan bajas en el basalto menores a 0.2 µg/g y la granodiorita de 0.1 µg/g, no son muy favorables para obtener intensidades de señal lo suficiente detectables para cada REE. Los datos para los cálculos de bcg e intensidad pico para la intensidad directa y neta/B se muestran en el Anexo 6 y los del B en el Anexo 7.

Emisión de La, La/B. La emisión de señal del La proveniente de los estándares de 5.0 y 10.0 $\mu\text{g/g}$ se presentan con tendencias espectrales muy similares con picos de 9,495 y 9,710 cps. Para el estándar de 50 $\mu\text{g/g}$ se observa un pico de 14,812 cps, lo cual permite ubicar la posición de emisión del La en la longitud de onda 379.473 nm. Por otra parte, la emisión que se obtiene con los estándares de basalto y granodiorita (JB3 y JG-1a, respectivamente), son completamente diferentes a los estándares sintéticos, en éstos muestran una interferencia producto de los contenidos de Fe en los vidrios naturales, ($\text{Fe}_{379.500}$), este elemento causa un traslape de casi un 100% de tipo *ala* (según Winge 1993) a distancias relativamente considerables de la línea del $\text{La}_{379.473}$. Por lo tanto, al tratar de sustraer la intensidad del background para obtener la intensidad neta en los vidrios de baja concentración (5, 10, basalto y granodiorita) la intensidad resultante es negativa. Lo mismo sucede al normalizar los valores con B. En la Figura 45 y 46 se puede observar la intensidad del La 379.478 en cada estándar, en todos los espectros (excepto para el std. de 50 $\mu\text{g/g}$) el background aumenta causando que la señal pico se pierda en cada estándar, en estos casos se recomienda utilizar otra línea de emisión ó realizar correcciones matemáticas para sustraer la señal de Fe. Por otra parte, también es recomendable calcular el límite de detección para asegurarse de leer una señal representativa del analito.

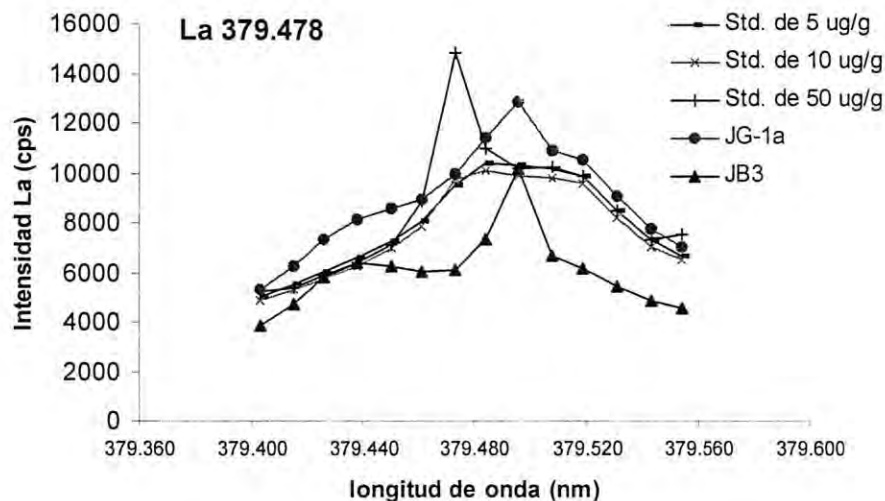


Figura 45. Intensidad directa reportada del equipo (ICP-AES) de $\text{La}_{379.478}$ nm obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 $\mu\text{g/g}$, basalto y granodiorita (estándares certificados del GSJ: JG-1a, JB3-1).

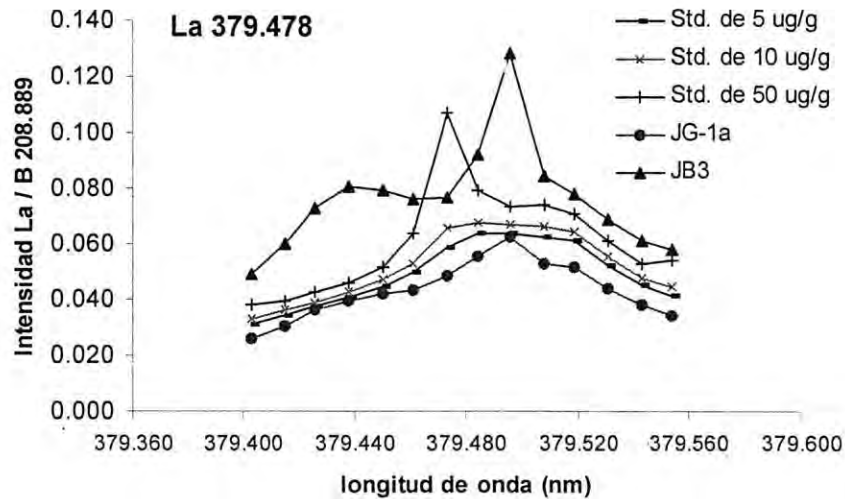


Figura 46. Intensidad La 379.478/B 208.889 obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 $\mu\text{g/g}$, basalto y granodiorita (estándares certificados del GSJ: JG-1a, JB3-1).

Emisión de Eu, Eu/B. La intensidad directa de emisión del Eu como una REE intermedia en los tres estándares sintéticos aumenta en función de la concentración estándar (6575, 9,100 y 32,481 cps para 5.0, 10.0 y 50.0 $\mu\text{g/g}$ REE respectivamente), Figura 47. Sin embargo, en los estándares del basalto y granodiorita las señales son inferiores, 3977 cps para la granodiorita y 3263 cps para el basalto. Similar a la intensidad directa, la intensidad neta Eu/B aumenta en función de la concentración estándar (0.026, 0.032, 0.080 cps para 5.0, 10.0 y 50.0 $\mu\text{g/g}$ REE respectivamente), Figura 48. De igual forma, los espectros de Eu en los estándares del basalto y granodiorita son muy bajas por el factor de dilución de los vidrios. Por otra parte, el basalto presenta un aumento en el background superior a los demás estándares.

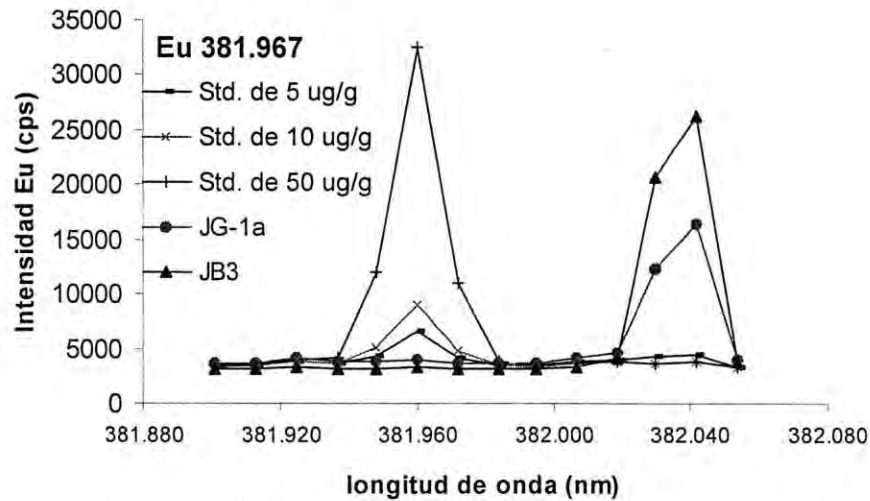


Figura 47. Intensidad directa reportada del equipo (ICP-AES) de Eu381.967 obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 $\mu\text{g/g}$, basalto (JB3) y granodiorita (JG-1a).

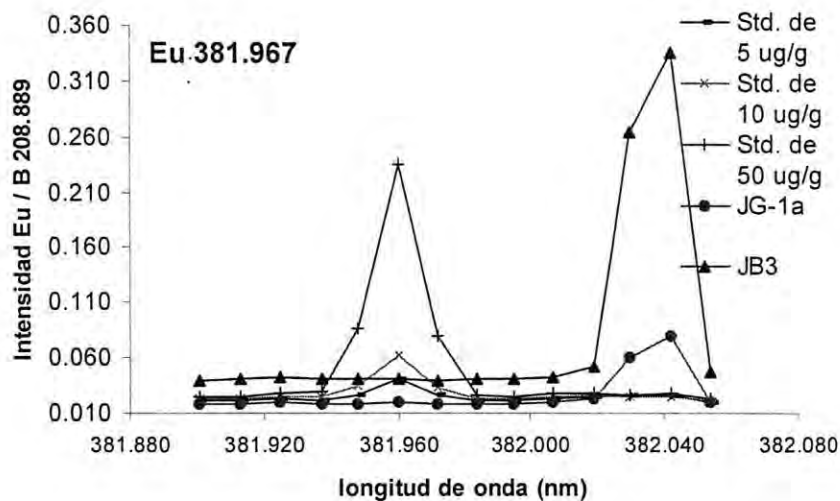


Figura 48. Intensidad Eu 381.967/B 208.889 obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 $\mu\text{g/g}$, basalto y granodiorita (estándares certificados del GSJ: JG-1a, JB3-1).

Emisión de Er, Er/B. La emisión de Er en el estándar de 5.0, 10.0 y 50.0 $\mu\text{g/g}$ presentan patrones muy similares al Eu, se tienen picos máximos (I REE neta y I REE neta/B) y que ascienden proporcionalmente a la concentración de REE (Figura 49 y 50) que permite crear con muy buena precisión y exactitud calibrar sólo con los estándares sintéticos (veáanse Figuras más adelante). Sin embargo, esta longitud de onda presenta intensidades demasiado elevadas en el

basalto y en la granodiorita, a pesar de su baja concentración, probablemente la fraccionación de este elemento se comporta diferente entre los estándares sintéticos y de roca.

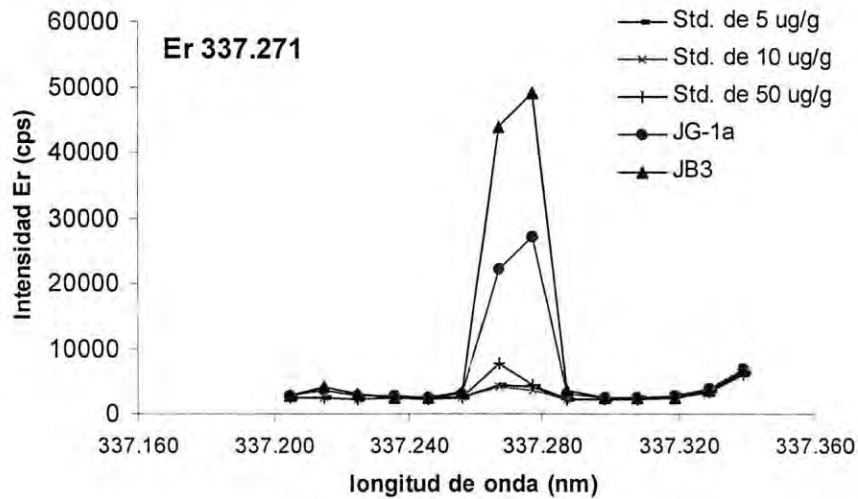


Figura 49. Intensidad directa reportada del equipo (ICP-AES) para Er 337.271 nm obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 $\mu\text{g/g}$ basalto (JB3) y granodiorita (JG-1a).

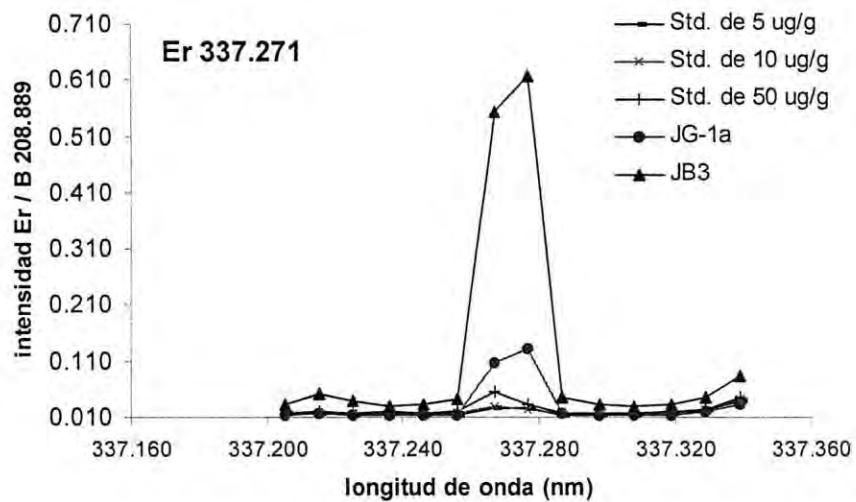


Figura 50. Intensidad Er 337.271/B 208.889 obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 $\mu\text{g/g}$, basalto y granodiorita (estándares certificados del GSI: JG-1a, JB3-1).

6.3.3. Calibración de REE utilizando estándares sintéticos y de roca

Para realizar análisis cuantitativos de calidad por LA-ICP-MS se utilizan estándares externos e internos y la cuantificación se lleva a cabo según la relación de Longerich et al. (1996b):

$$\frac{C_i^{muestra}}{C_r^{muestra}} = \frac{C_i^{STD}}{C_r^{STD}} \cdot \frac{I_i^{muestra} I_r^{STD}}{I_r^{muestra} I_i^{STD}} \cdot \frac{S_i^{muestra} S_r^{STD}}{S_r^{muestra} S_i^{STD}} = 1$$

donde C se refiere a la concentración de elemento suscrito (r el estándar interno, i elemento desconocido), I se refiere a la señal del background-intensidad de señal corregida en conteos por segundo (cps). En la práctica, cada señal de adquisición procede de la medición del background para todos los elementos. El límite de detección (LLD) para cada elemento se puede calcular de la mínima intensidad de señal detectable, que se define por 3 veces (confiabilidad >99%) la desviación estándar de mediciones del background, si la duración del background y la señal de adquisición es similar, el LLD se da por la mínima intensidad de señal detectable en cualquier caso, Longerich et. al (1999b).

En este trabajo debido a que se generan en la ablación del blanco de metatretaborato de Li señales muy inconsistentes por la ablación explosiva por la absorción de un material translucido, la n desviaciones estándar de la intensidad obtenidas fueron muy elevadas para calcular el límite de detección del analito, por lo cual el blanco y el SRD del background fueron omitidos. Sin embargo, se obtuvo el límite de detección LLD a partir de los datos adquiridos de la curva de calibración como: sensibilidad (pendiente) y ordenada al origen y se asumió la media de la desviación estándar de background de cada punto de calibración (5, 10 y 50 ppm) multiplicado por 3 (método modificado de Longerich et al. 1996b), este valor se utilizó en cada cálculo del límite de detección de acuerdo a la relación siguiente:

$$LLD = (0 \times (3 \times SRD_{bcg}) - ordenada/sensibilidad$$

En la Tabla 12 se muestran los datos de calibración resumidos de la intensidad directa y la intensidad neta/B de todos los elementos REE presentes en los estándares sintéticos. También se muestra la SRD de la señal del background en base a tres puntos de calibrado, la sensibilidad y ordenada de la curva y el cálculo del límite de detección (LLD) obtenido para cada elemento

REE en base a los parámetros anteriores (Tabla 11). En base de esto, la cuantificación de los elementos REE se llevó a cabo por una parte utilizando la mínima señal pico de todos los elementos REE en los vidrios sintéticos y por la otra normalizando dicha intensidad.

Tabla 12. Valores de intensidad directa e intensidad neta normalizada con B en estándares utilizados en la calibración de los estándares sintéticos de 5, 10 y 50 µg/g de REE. Se compara la sensibilidad y límites de detección de cada curva para cada elemento.

Analito λ		Std. De 5 µg/g	Std. De 10 µg/g	Std. De 50 µg/g	SRD bcg REE	Std. De 5 µg/g	Std. De 10 µg/g	Std. De 50 µg/g	SRD bcg REE/B	Sens. REE con Int. directa	Sens. REE / B con Int. Neta	LLC REE con Int. Directa	LLC REE / B con Int. Neta																																																																																																																																																																																																																				
La _{379.478}	Bcg	8808	8428	8662	191.8	0.054	0.057	0.063	0.004	121.5	0.001	4.1	14.6																																																																																																																																																																																																																				
		686	1281	6149		0.004	0.009	0.044						Pr _{390.884}	Bcg	3611	3470	3764	147.0	0.022	0.023	0.027	0.003	21.3	0.000	7.8	37.9	376	495	1341	0.002	0.003	0.010	Nd _{384.824}	Bcg	3264	3319	4307	587.0	0.020	0.000	0.000	0.012	126.4	0.001	6.5	12.9	1618	2158	7268	0.010	0.015	0.052	Sm _{359.260}	Bcg	2460	2418	2498	39.9	0.015	0.016	0.018	0.001	33.8	0.000	2.9	17.8	200	350	1713	0.001	0.002	0.012	Eu _{381.967}	Bcg	3391	3355	3455	50.6	0.021	0.023	0.025	0.002	577.2	0.004	0.0	2.0	3184	5744	29026	0.020	0.039	0.210	Gd _{336.223}	Bcg	1837	1827	1964	76.7	0.011	0.012	0.014	0.002	32.5	0.000	7.9	20.4	146	287	1600	0.001	0.002	0.012	Ho _{339.898}	Bcg	1684	1649	1682	19.5	0.010	0.011	0.012	0.001	45.9	0.000	1.0	8.5	244	465	2307	0.002	0.003	0.017	Tb _{350.917}	Bcg	2348	2313	2339	18.0	0.014	0.016	0.017	0.001	47.2	0.000	2.8	12.8	166	387	2285	0.001	0.003	0.016	Dy _{353.170}	Bcg	2213	2176	2205	19.6	0.014	0.015	0.016	0.001	130.6	0.001	-2.6	1.8	1080	1669	6930	0.007	0.011	0.050	Er _{337.271}	Bcg	2273	2236	2241	20.5	0.014	0.015	0.016	0.001	75.1	0.001	-19.5	-9.9	2144	2005	5313	0.013	0.014	0.038	Tm _{313.126}	Bcg	1625	1592	1641	25.0	0.010	0.011	0.012	0.001	112.5	0.001	1.5	4.9	482	1013	5532	0.003	0.007	0.040	Yb _{328.967}	Bcg	2312	2268	2414	74.7	0.014	0.015	0.017	0.002	887.7	0.007
Pr _{390.884}	Bcg	3611	3470	3764	147.0	0.022	0.023	0.027	0.003	21.3	0.000	7.8	37.9																																																																																																																																																																																																																				
		376	495	1341		0.002	0.003	0.010						Nd _{384.824}	Bcg	3264	3319	4307	587.0	0.020	0.000	0.000	0.012	126.4	0.001	6.5	12.9	1618	2158	7268	0.010	0.015	0.052	Sm _{359.260}	Bcg	2460	2418	2498	39.9	0.015	0.016	0.018	0.001	33.8	0.000	2.9	17.8	200	350	1713	0.001	0.002	0.012	Eu _{381.967}	Bcg	3391	3355	3455	50.6	0.021	0.023	0.025	0.002	577.2	0.004	0.0	2.0	3184	5744	29026	0.020	0.039	0.210	Gd _{336.223}	Bcg	1837	1827	1964	76.7	0.011	0.012	0.014	0.002	32.5	0.000	7.9	20.4	146	287	1600	0.001	0.002	0.012	Ho _{339.898}	Bcg	1684	1649	1682	19.5	0.010	0.011	0.012	0.001	45.9	0.000	1.0	8.5	244	465	2307	0.002	0.003	0.017	Tb _{350.917}	Bcg	2348	2313	2339	18.0	0.014	0.016	0.017	0.001	47.2	0.000	2.8	12.8	166	387	2285	0.001	0.003	0.016	Dy _{353.170}	Bcg	2213	2176	2205	19.6	0.014	0.015	0.016	0.001	130.6	0.001	-2.6	1.8	1080	1669	6930	0.007	0.011	0.050	Er _{337.271}	Bcg	2273	2236	2241	20.5	0.014	0.015	0.016	0.001	75.1	0.001	-19.5	-9.9	2144	2005	5313	0.013	0.014	0.038	Tm _{313.126}	Bcg	1625	1592	1641	25.0	0.010	0.011	0.012	0.001	112.5	0.001	1.5	4.9	482	1013	5532	0.003	0.007	0.040	Yb _{328.967}	Bcg	2312	2268	2414	74.7	0.014	0.015	0.017	0.002	887.7	0.007	0.5	1.8	686	1281	6149	0.027	0.057	0.319												
Nd _{384.824}	Bcg	3264	3319	4307	587.0	0.020	0.000	0.000	0.012	126.4	0.001	6.5	12.9																																																																																																																																																																																																																				
		1618	2158	7268		0.010	0.015	0.052						Sm _{359.260}	Bcg	2460	2418	2498	39.9	0.015	0.016	0.018	0.001	33.8	0.000	2.9	17.8	200	350	1713	0.001	0.002	0.012	Eu _{381.967}	Bcg	3391	3355	3455	50.6	0.021	0.023	0.025	0.002	577.2	0.004	0.0	2.0	3184	5744	29026	0.020	0.039	0.210	Gd _{336.223}	Bcg	1837	1827	1964	76.7	0.011	0.012	0.014	0.002	32.5	0.000	7.9	20.4	146	287	1600	0.001	0.002	0.012	Ho _{339.898}	Bcg	1684	1649	1682	19.5	0.010	0.011	0.012	0.001	45.9	0.000	1.0	8.5	244	465	2307	0.002	0.003	0.017	Tb _{350.917}	Bcg	2348	2313	2339	18.0	0.014	0.016	0.017	0.001	47.2	0.000	2.8	12.8	166	387	2285	0.001	0.003	0.016	Dy _{353.170}	Bcg	2213	2176	2205	19.6	0.014	0.015	0.016	0.001	130.6	0.001	-2.6	1.8	1080	1669	6930	0.007	0.011	0.050	Er _{337.271}	Bcg	2273	2236	2241	20.5	0.014	0.015	0.016	0.001	75.1	0.001	-19.5	-9.9	2144	2005	5313	0.013	0.014	0.038	Tm _{313.126}	Bcg	1625	1592	1641	25.0	0.010	0.011	0.012	0.001	112.5	0.001	1.5	4.9	482	1013	5532	0.003	0.007	0.040	Yb _{328.967}	Bcg	2312	2268	2414	74.7	0.014	0.015	0.017	0.002	887.7	0.007	0.5	1.8	686	1281	6149	0.027	0.057	0.319																																
Sm _{359.260}	Bcg	2460	2418	2498	39.9	0.015	0.016	0.018	0.001	33.8	0.000	2.9	17.8																																																																																																																																																																																																																				
		200	350	1713		0.001	0.002	0.012						Eu _{381.967}	Bcg	3391	3355	3455	50.6	0.021	0.023	0.025	0.002	577.2	0.004	0.0	2.0	3184	5744	29026	0.020	0.039	0.210	Gd _{336.223}	Bcg	1837	1827	1964	76.7	0.011	0.012	0.014	0.002	32.5	0.000	7.9	20.4	146	287	1600	0.001	0.002	0.012	Ho _{339.898}	Bcg	1684	1649	1682	19.5	0.010	0.011	0.012	0.001	45.9	0.000	1.0	8.5	244	465	2307	0.002	0.003	0.017	Tb _{350.917}	Bcg	2348	2313	2339	18.0	0.014	0.016	0.017	0.001	47.2	0.000	2.8	12.8	166	387	2285	0.001	0.003	0.016	Dy _{353.170}	Bcg	2213	2176	2205	19.6	0.014	0.015	0.016	0.001	130.6	0.001	-2.6	1.8	1080	1669	6930	0.007	0.011	0.050	Er _{337.271}	Bcg	2273	2236	2241	20.5	0.014	0.015	0.016	0.001	75.1	0.001	-19.5	-9.9	2144	2005	5313	0.013	0.014	0.038	Tm _{313.126}	Bcg	1625	1592	1641	25.0	0.010	0.011	0.012	0.001	112.5	0.001	1.5	4.9	482	1013	5532	0.003	0.007	0.040	Yb _{328.967}	Bcg	2312	2268	2414	74.7	0.014	0.015	0.017	0.002	887.7	0.007	0.5	1.8	686	1281	6149	0.027	0.057	0.319																																																				
Eu _{381.967}	Bcg	3391	3355	3455	50.6	0.021	0.023	0.025	0.002	577.2	0.004	0.0	2.0																																																																																																																																																																																																																				
		3184	5744	29026		0.020	0.039	0.210						Gd _{336.223}	Bcg	1837	1827	1964	76.7	0.011	0.012	0.014	0.002	32.5	0.000	7.9	20.4	146	287	1600	0.001	0.002	0.012	Ho _{339.898}	Bcg	1684	1649	1682	19.5	0.010	0.011	0.012	0.001	45.9	0.000	1.0	8.5	244	465	2307	0.002	0.003	0.017	Tb _{350.917}	Bcg	2348	2313	2339	18.0	0.014	0.016	0.017	0.001	47.2	0.000	2.8	12.8	166	387	2285	0.001	0.003	0.016	Dy _{353.170}	Bcg	2213	2176	2205	19.6	0.014	0.015	0.016	0.001	130.6	0.001	-2.6	1.8	1080	1669	6930	0.007	0.011	0.050	Er _{337.271}	Bcg	2273	2236	2241	20.5	0.014	0.015	0.016	0.001	75.1	0.001	-19.5	-9.9	2144	2005	5313	0.013	0.014	0.038	Tm _{313.126}	Bcg	1625	1592	1641	25.0	0.010	0.011	0.012	0.001	112.5	0.001	1.5	4.9	482	1013	5532	0.003	0.007	0.040	Yb _{328.967}	Bcg	2312	2268	2414	74.7	0.014	0.015	0.017	0.002	887.7	0.007	0.5	1.8	686	1281	6149	0.027	0.057	0.319																																																																								
Gd _{336.223}	Bcg	1837	1827	1964	76.7	0.011	0.012	0.014	0.002	32.5	0.000	7.9	20.4																																																																																																																																																																																																																				
		146	287	1600		0.001	0.002	0.012						Ho _{339.898}	Bcg	1684	1649	1682	19.5	0.010	0.011	0.012	0.001	45.9	0.000	1.0	8.5	244	465	2307	0.002	0.003	0.017	Tb _{350.917}	Bcg	2348	2313	2339	18.0	0.014	0.016	0.017	0.001	47.2	0.000	2.8	12.8	166	387	2285	0.001	0.003	0.016	Dy _{353.170}	Bcg	2213	2176	2205	19.6	0.014	0.015	0.016	0.001	130.6	0.001	-2.6	1.8	1080	1669	6930	0.007	0.011	0.050	Er _{337.271}	Bcg	2273	2236	2241	20.5	0.014	0.015	0.016	0.001	75.1	0.001	-19.5	-9.9	2144	2005	5313	0.013	0.014	0.038	Tm _{313.126}	Bcg	1625	1592	1641	25.0	0.010	0.011	0.012	0.001	112.5	0.001	1.5	4.9	482	1013	5532	0.003	0.007	0.040	Yb _{328.967}	Bcg	2312	2268	2414	74.7	0.014	0.015	0.017	0.002	887.7	0.007	0.5	1.8	686	1281	6149	0.027	0.057	0.319																																																																																												
Ho _{339.898}	Bcg	1684	1649	1682	19.5	0.010	0.011	0.012	0.001	45.9	0.000	1.0	8.5																																																																																																																																																																																																																				
		244	465	2307		0.002	0.003	0.017						Tb _{350.917}	Bcg	2348	2313	2339	18.0	0.014	0.016	0.017	0.001	47.2	0.000	2.8	12.8	166	387	2285	0.001	0.003	0.016	Dy _{353.170}	Bcg	2213	2176	2205	19.6	0.014	0.015	0.016	0.001	130.6	0.001	-2.6	1.8	1080	1669	6930	0.007	0.011	0.050	Er _{337.271}	Bcg	2273	2236	2241	20.5	0.014	0.015	0.016	0.001	75.1	0.001	-19.5	-9.9	2144	2005	5313	0.013	0.014	0.038	Tm _{313.126}	Bcg	1625	1592	1641	25.0	0.010	0.011	0.012	0.001	112.5	0.001	1.5	4.9	482	1013	5532	0.003	0.007	0.040	Yb _{328.967}	Bcg	2312	2268	2414	74.7	0.014	0.015	0.017	0.002	887.7	0.007	0.5	1.8	686	1281	6149	0.027	0.057	0.319																																																																																																																
Tb _{350.917}	Bcg	2348	2313	2339	18.0	0.014	0.016	0.017	0.001	47.2	0.000	2.8	12.8																																																																																																																																																																																																																				
		166	387	2285		0.001	0.003	0.016						Dy _{353.170}	Bcg	2213	2176	2205	19.6	0.014	0.015	0.016	0.001	130.6	0.001	-2.6	1.8	1080	1669	6930	0.007	0.011	0.050	Er _{337.271}	Bcg	2273	2236	2241	20.5	0.014	0.015	0.016	0.001	75.1	0.001	-19.5	-9.9	2144	2005	5313	0.013	0.014	0.038	Tm _{313.126}	Bcg	1625	1592	1641	25.0	0.010	0.011	0.012	0.001	112.5	0.001	1.5	4.9	482	1013	5532	0.003	0.007	0.040	Yb _{328.967}	Bcg	2312	2268	2414	74.7	0.014	0.015	0.017	0.002	887.7	0.007	0.5	1.8	686	1281	6149	0.027	0.057	0.319																																																																																																																																				
Dy _{353.170}	Bcg	2213	2176	2205	19.6	0.014	0.015	0.016	0.001	130.6	0.001	-2.6	1.8																																																																																																																																																																																																																				
		1080	1669	6930		0.007	0.011	0.050						Er _{337.271}	Bcg	2273	2236	2241	20.5	0.014	0.015	0.016	0.001	75.1	0.001	-19.5	-9.9	2144	2005	5313	0.013	0.014	0.038	Tm _{313.126}	Bcg	1625	1592	1641	25.0	0.010	0.011	0.012	0.001	112.5	0.001	1.5	4.9	482	1013	5532	0.003	0.007	0.040	Yb _{328.967}	Bcg	2312	2268	2414	74.7	0.014	0.015	0.017	0.002	887.7	0.007	0.5	1.8	686	1281	6149	0.027	0.057	0.319																																																																																																																																																								
Er _{337.271}	Bcg	2273	2236	2241	20.5	0.014	0.015	0.016	0.001	75.1	0.001	-19.5	-9.9																																																																																																																																																																																																																				
		2144	2005	5313		0.013	0.014	0.038						Tm _{313.126}	Bcg	1625	1592	1641	25.0	0.010	0.011	0.012	0.001	112.5	0.001	1.5	4.9	482	1013	5532	0.003	0.007	0.040	Yb _{328.967}	Bcg	2312	2268	2414	74.7	0.014	0.015	0.017	0.002	887.7	0.007	0.5	1.8	686	1281	6149	0.027	0.057	0.319																																																																																																																																																																												
Tm _{313.126}	Bcg	1625	1592	1641	25.0	0.010	0.011	0.012	0.001	112.5	0.001	1.5	4.9																																																																																																																																																																																																																				
		482	1013	5532		0.003	0.007	0.040						Yb _{328.967}	Bcg	2312	2268	2414	74.7	0.014	0.015	0.017	0.002	887.7	0.007	0.5	1.8	686	1281	6149	0.027	0.057	0.319																																																																																																																																																																																																
Yb _{328.967}	Bcg	2312	2268	2414	74.7	0.014	0.015	0.017	0.002	887.7	0.007	0.5	1.8																																																																																																																																																																																																																				
		686	1281	6149		0.027	0.057	0.319																																																																																																																																																																																																																									

Calibración de estándares de 5, 10 y 50, basalto

Junto con los estándares de calibración de 5, 10 y 50 µg/g se agregó a cada curva, la señal de emisión proveniente de REE de los estándares de roca (JB3 y JG-1a) de cada REE y se compararon los coeficientes de correlación. La Figura 51 muestra las curvas de calibración para cada elemento de REE utilizando la intensidad directa del ICP y la intensidad neta/B.

Las curvas de calibración mostradas para los elementos REE en rocas basálticas muestran coeficientes de correlación mayores a 0.90 para la mayoría de los elementos REE, al normalizar los elementos con B, estos coeficientes aumentan ligeramente para todos, excepto para el Eu. Para el Er la pendiente de la curva se muestra con alta discrepancia debido a la intensidad tan alta de Er que se obtuvo en la ablación del basalto (Figura 51).

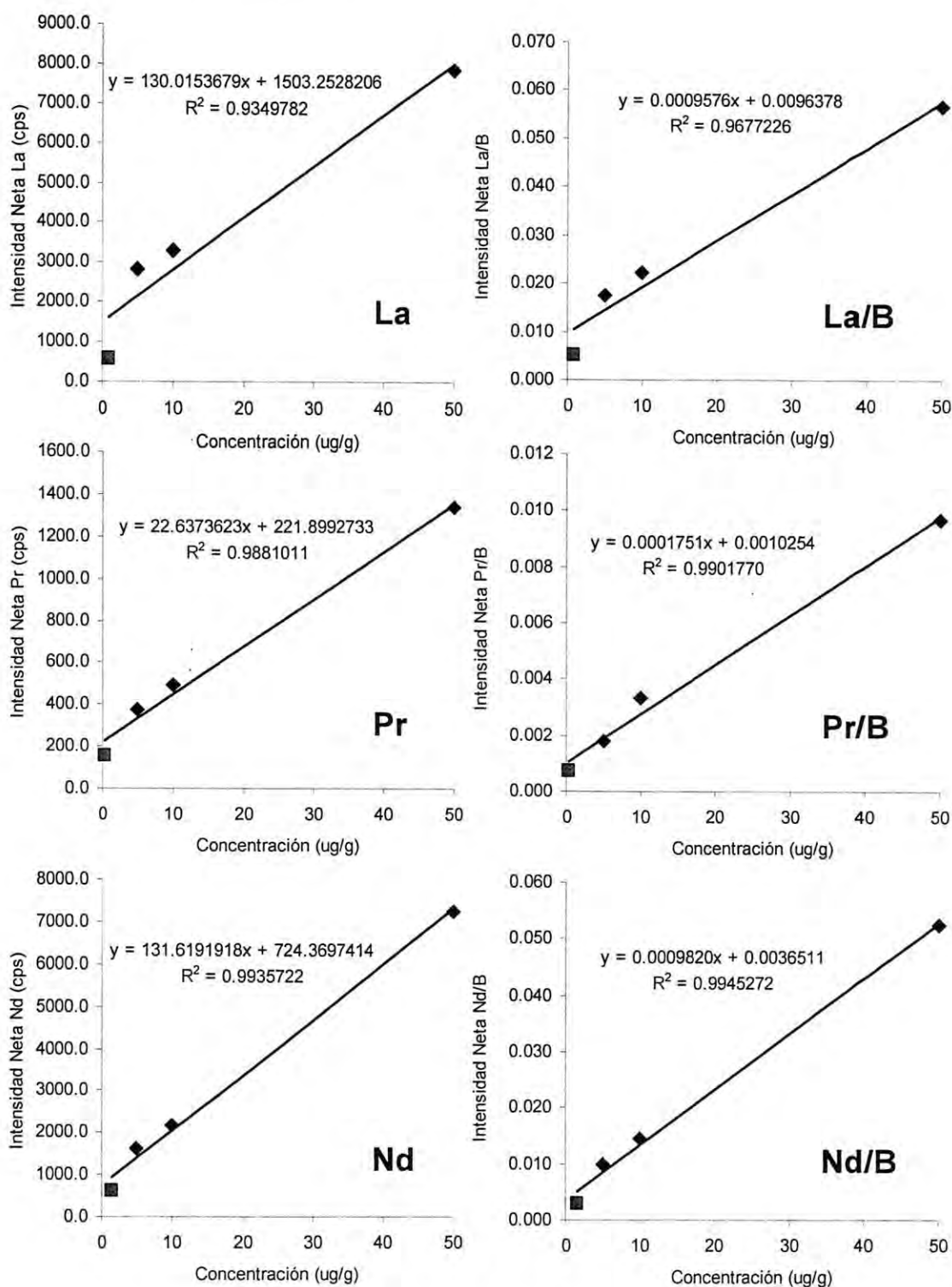


Figura 51. Calibración de elementos REE con LA-ICP-AES los vidrios sintéticos 5.0, 10.0, 50.0 $\mu\text{g/g}$, y el estándar certificado de **basalto**. Se comparan la R^2 entre la curva construida con la intensidad directa (cps) y la curva con la intensidad neta-normalizada.

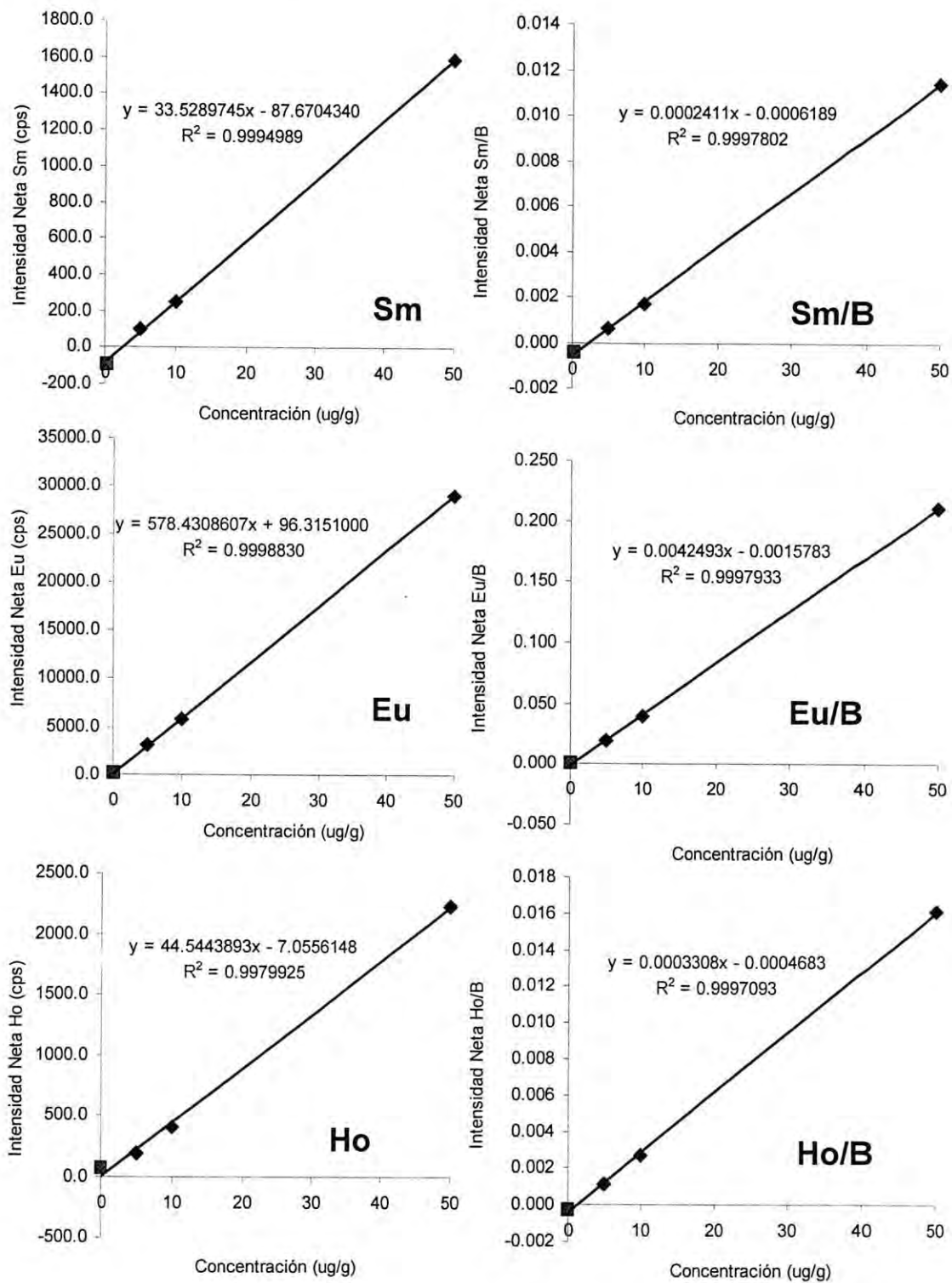


Figura 51. Calibración de elementos REE con LA-ICP-AES los vidrios sintéticos 5.0, 10.0, 50.0 $\mu\text{g/g}$, y el estándar certificado de **basalto**. Se comparan la R² entre la curva construida con la intensidad directa (cps) y la curva con la intensidad neta-normalizada.

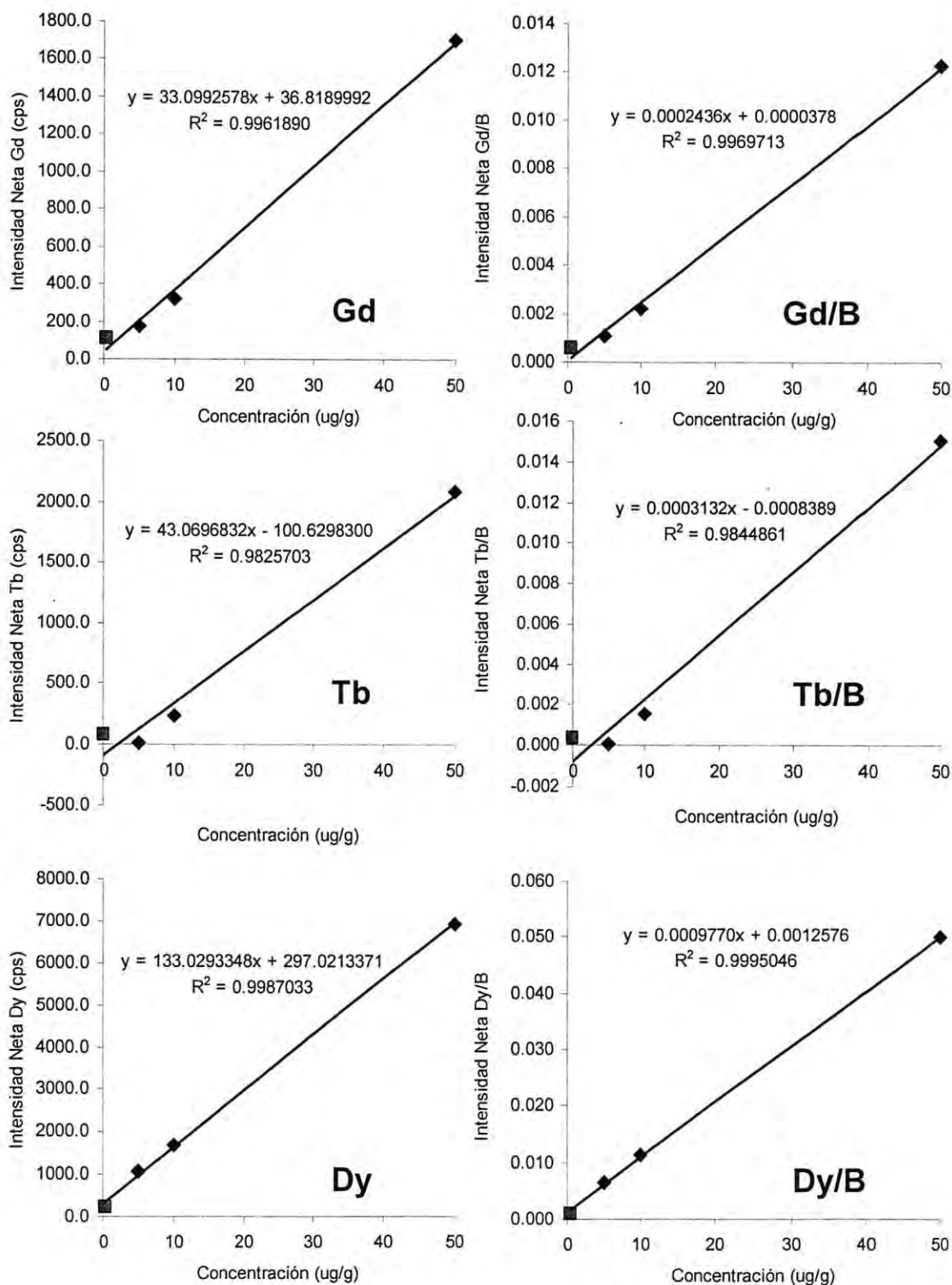


Figura 51. Calibración de elementos REE con LA-ICP-AES los vidrios sintéticos 5.0, 10.0, 50.0 µg/g, y el estándar certificado de **basalto**. Se comparan la R2 entre la curva construida con la intensidad directa (cps) y la curva con la intensidad neta-normalizada.

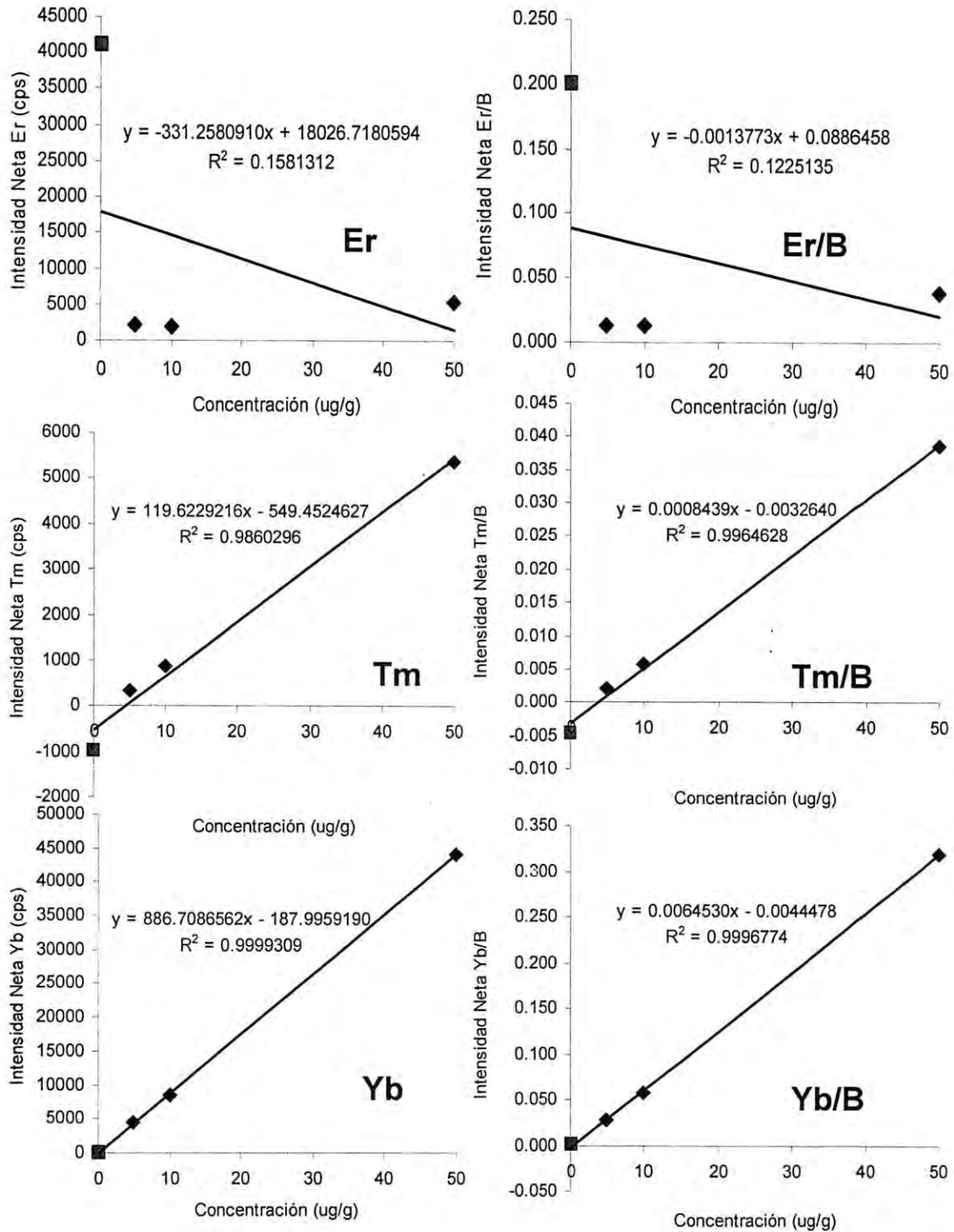


Figura 51. Calibración de elementos REE con LA-ICP-AES los vidrios sintéticos 5.0, 10.0, 50.0 $\mu\text{g/g}$, y el estándar certificado de **basalto**. Se comparan la R^2 entre la curva construida con la intensidad directa (cps) y la curva con la intensidad neta-normalizada.

Calibración de estándares de 5, 10 y 50 y granodiorita

Las curvas de calibración que se muestran para las REE con el estándar de granodiorita incluido en la curva (triángulo), se muestran con coeficientes de correlación muy similares entre la intensidad directa e intensidad normalizada con el B para casi todos los elementos REE. Sólo en algunos elementos normalizados como el Pr, Sm, Nd, Eu y Gd el coeficiente de correlación disminuye muy ligeramente, para el caso del Er la pendiente de la curva tiene mucha discrepancia debido a la alta fraccionación del Er entre estándares de roca y sintéticos que se obtuvo en la ablación del granodiorita, sin embargo, si se omite el punto de Er se puede construir una curva de calibración más aceptable para la cuantificación (Figura 52).

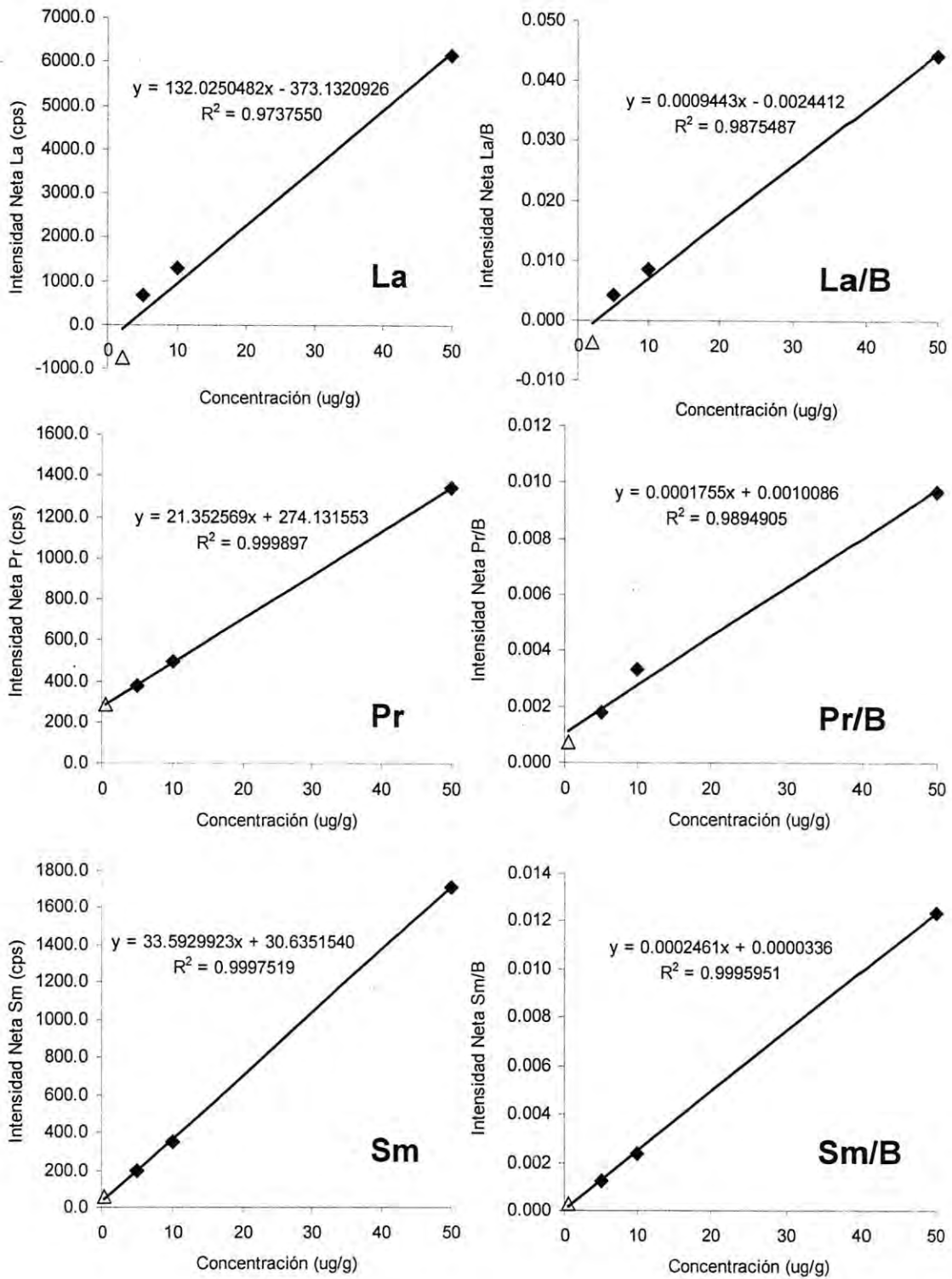


Figura 52. Calibración de los elementos REE con LA-ICP-AES en los vidrios sintéticos 5.0, 10.0, 50.0 µg/g, y el estándar certificado de granodiorita. Se comparan la R² entre la curva construida con la intensidad directa (cps) y la curva con la intensidad neta-normalizada.

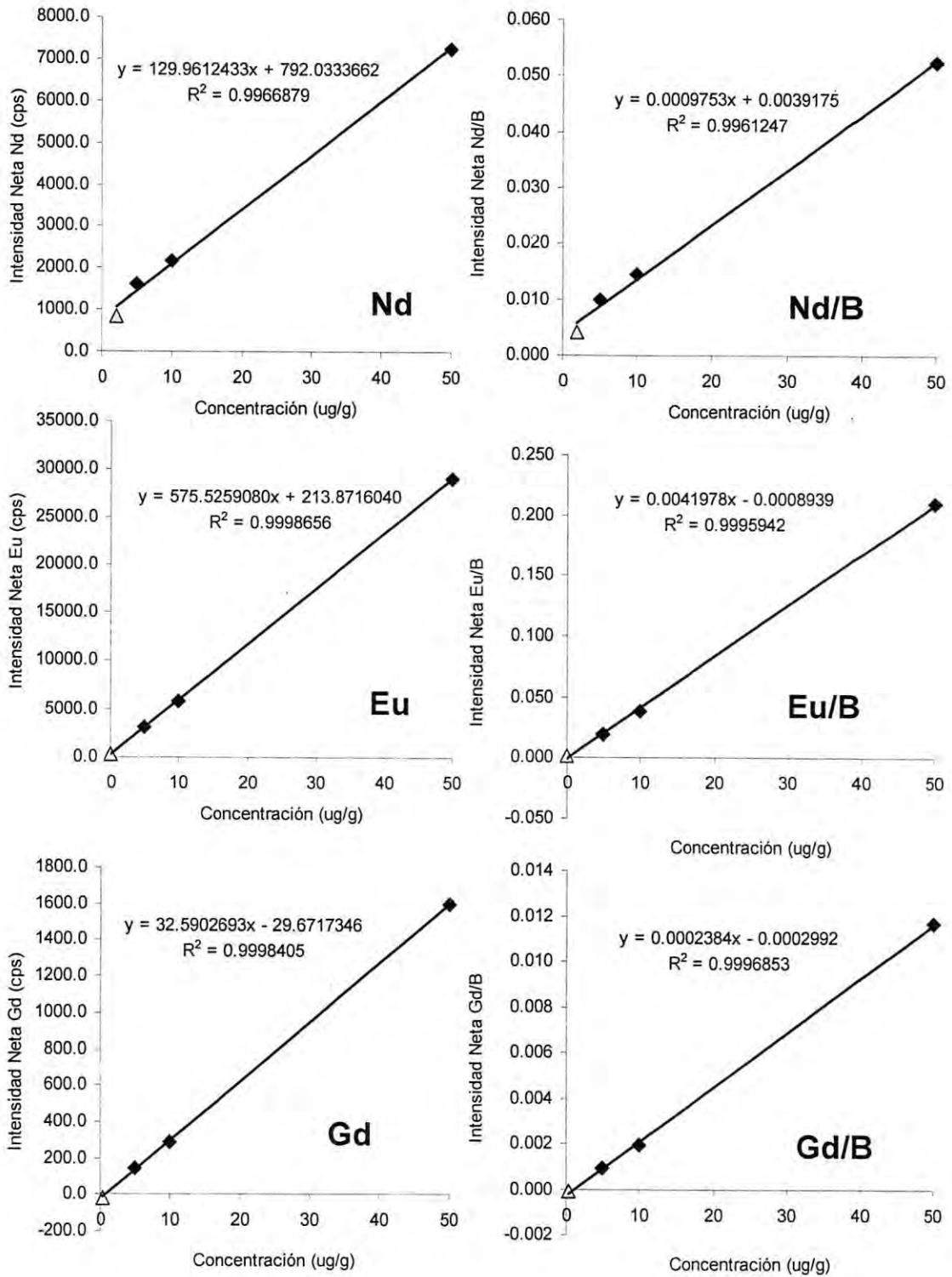


Figura 52. Calibración de los elementos REE con LA-ICP-AES en los vidrios sintéticos 5.0, 10.0, 50.0 µg/g, y el estándar certificado de granodiorita. Se comparan la R² entre la curva construida con la intensidad directa (cps) y la curva con la intensidad neta-normalizada.

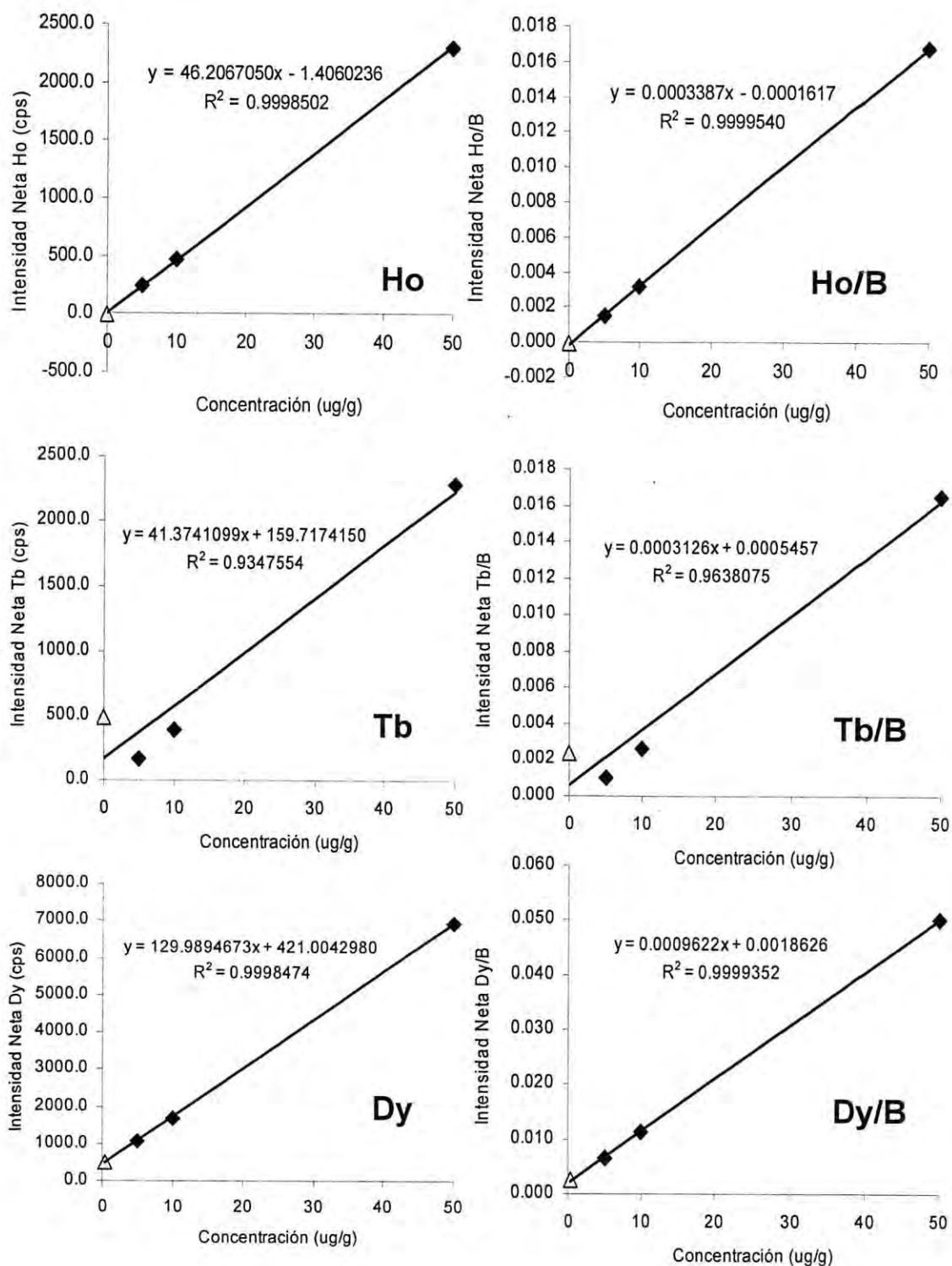


Figura 52. Calibración de los elementos REE con LA-ICP-AES en los vidrios sintéticos 5.0, 10.0, 50.0 $\mu\text{g/g}$, y el estándar certificado de granodiorita. Se comparan la R^2 entre la curva construida con la intensidad directa (cps) y la curva con la intensidad neta-normalizada.

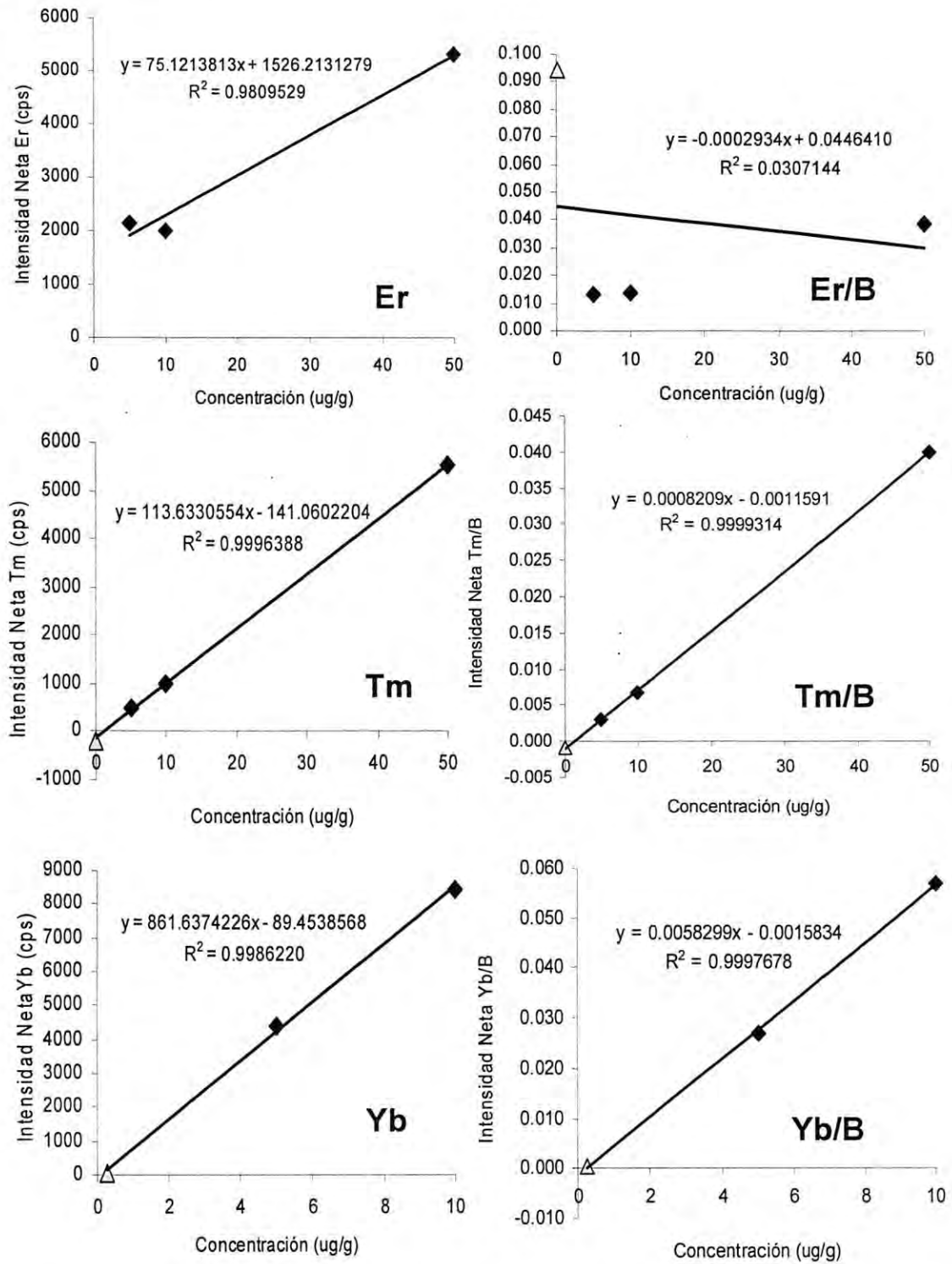


Figura 52. Calibración de los elementos REE con LA-ICP-AES en los vidrios sintéticos 5.0, 10.0, 50.0 $\mu\text{g/g}$, y el estándar certificado de granodiorita. Se comparan la R^2 entre la curva construida con la intensidad directa (cps) y la curva con la intensidad neta-normalizada.

6.3.4. Concentraciones de los REE utilizando la curva de calibración de 5, 10 y 50 $\mu\text{g/g}$ REE para basalto y granodiorita

Se compararon los coeficientes de correlación, la pendiente y la sensibilidad de cada curva, y se calculó la concentración de REE que existe en el vidrio basáltico y granodiorítico en base a la curva de calibración. Por último, la concentración obtenida se comparó con la concentración real que existe en el vidrio para determinar la recuperación (%) de la siguiente forma:

$$\% \text{ Recuperación} = (\text{concentración real} / \text{concentración obtenida}) \times 100.$$

En base a la misma ecuación de la curva de calibrado se realizaron los cálculos de concentración de los REE de cada estándar de roca. De entrada, al sustituir los datos se puede observar que las concentraciones son muy bajas y ningún elemento se recuperó satisfactoriamente al 100% en ambas rocas, sin embargo, para el Nd, Dy e Yb se obtuvieron recuperaciones similares en ambos estándares de aproximadamente 50%. En el basalto el Nd presenta 57.31%, el Dy 43.1% y el Yb 71.1 y 21.5%, otros elementos como el Pr, Eu, Gd, Ho y Tb presentan recuperaciones menores al 15%, y los elementos restantes presentan recuperaciones negativas. Para la granodiorita el Nd presenta 31.69 y 48.87%, Dy 50.2 y 55.2%, e Yb 52.54%, también se podrían incluir el Sm con 43.0 y 32.70%, y Gd con 36.42%, otros elementos presentan recuperaciones menores al 20% como el Eu, Ho, Tb, Er y Tm, los elementos restantes presentan recuperaciones negativas. Las Tablas 13a y 13b muestran la concentración de los elementos REE para cada roca (excepto Ce y Lu).

Tabla 13a. Concentración de los REE en basalto, a partir de la curva de 5, 10 y 50 µg/g.

Basalto (JB3)	La		Pr		Nd		Sm	
	Int. directa	Int. REE/B	Int- directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B
Intensidad	585.1	0.0	154.2	0.0	615.26	0.01	-92.4	0.0
Pendiente	112.4	0.0	21.3	0.0	126.40	0.00	33.2	0.0
Intersección eje Y	2230.2	0.0	275.3	0.0	942.65	0.01	-73.5	0.0
Conc. (µg/g)	-14.6	-6.9	-5.7	3.2	-2.59	2.74	-0.6	-2.1
Conc. Real (µg/g)	0.9	0.9	0.3	0.3	1.57	1.57	0.5	0.5
Recuperación %	-6.1	-12.9	-5.5	9.8	-60.63	57.31	-79.6	-21.8
	Eu		Gd		Ho		Tb	
	Int- directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B
Intensidad	106.3	0.0	113.0	0.0	56.7	0.0	75.8	0.0
Pendiente	577.2	0.0	34.2	0.0	45.6	0.0	46.1	0.0
Intersección eje Y	144.2	0.0	-6.2	0.0	-50.2	0.0	-225.0	0.0
Conc. (µg/g)	-0.1	0.9	3.5	6.7	2.3	-0.4	6.5	7.9
Conc. Real (µg/g)	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1
Recuperación %	-202.2	14.1	13.5	7.1	3.4	-20.4	1.1	0.9
	Dy		Er		Tm		Yb	
	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B
Intensidad	217.3	0.0	41030.5	0.5	-974.4	0.0	93.9	0.0
Pendiente	130.6	0.0	75.1	0.0	112.0	0.0	887.7	0.0
Intersección eje Y	397.0	0.0	1526.2	0.0	-240.6	0.0	-226.8	0.0
Conc. (µg/g)	-1.4	1.1	525.9	873.2	-6.6	-12.4	0.4	1.2
Conc. Real (µg/g)	0.5	0.5	0.3	0.3	0.0	0.0	0.3	0.3
Recuperación %	-33.2	43.1	0.0	0.0	-0.6	-0.3	71.1	21.5

Tabla 13b. Concentración de los REE en granodiorita, a partir de la curva de 5, 10 y 50 µg/g.

Granodiorita (JG-1a)	La		Pr		Nd		Sm	
	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B
Intensidad	-746.7	-0.0036	284.6	0.0007	836.54	0.004	57.7	0.0003
Pendiente	121.5	0.0009	21.3	0.0002	129.96	0.001	33.8	0.0002
Intersección eje Y	72.9	-0.0003	275.3	0.0013	792.03	0.004	22.2	-0.0001
Conc. (µg/g)	-6.7	-3.7	0.4	-3.4	6.44	4.1	1.1	1.3
Conc. Real (µg/g)	2.1	2.1	0.6	0.5	2.04	2.0	0.5	0.4
Recuperación %	-31.6	-56.3	129.0	-16.2	31.6	48.8	43.0	32.7
	Eu		Gd		Ho		Tb	
	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B
Intensidad	351.1	0.002	-20.7	-0.0001	-14.1	-0.0001	493.2	0.002
Pendiente	577.2	0.004	32.5	0.0002	45.9	0.0003	47.2	0.000
Intersección eje Y	144.2	-0.003	-26.6	-0.0004	10.4	-0.0002	159.7	-0.001
Conc. (µg/g)	0.4	1.0	0.2	1.12	-0.5	0.4	7.1	9.1
Conc. Real (µg/g)	0.1	0.07	0.4	0.4	0.1	0.08	0.1	0.0
Recuperación %	19.5	6.9	225.8	36.4	-15.3	20.0	1.1	0.8
	Dy		Er		Tm		Yb	
	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B	Int. directa	Int. REE/B
Intensidad	512.5	0.002	19389.7	0.0943	-199.8	-0.0010	50.8	0.000
Pendiente	130.6	0.001	75.1	0.0006	112.5	0.0008	887.7	0.006
Intersección eje Y	397.0	0.002	1526.2	0.0091	-95.8	-0.0013	357.6	-0.003
Conc. (µg/g)	0.9	0.8	237.8	146.3	-0.9	0.3	-0.3	0.5
Conc. Real (µg/g)	0.4	0.4	0.3	0.25	0.0	0.03	0.3	0.27
Recuperación %	50.2	55.2	0.1	0.1	-4.1	10.4	-78.1	52.5

6.3.5. Cuantificación de elementos traza y REE con estándares de roca

Después de que los instrumentos han sido optimizados y las instalaciones correspondientes de LA e ICP-AES se han llevado a cabo (esencialmente los flujos de He+Ar = 0.7 Lmin⁻¹, con He = 0.4 y Ar = 0.3 Lmin⁻¹, y potencia en RF de 1300 W; las condiciones del láser con nivel de energía: 100%, repetición de pulso: 20 Hz, tamaño de spot: 100 μm), (Tabla 14), se realizó la calibración de los elementos traza Sc, Sr, Cu, Zn, Y, Zr, Ba, y Nd, y tierras raras Eu y Er utilizando estándares de roca (SIEM, GSJ) a distintas concentraciones (μg/g). Se utilizó la intensidad neta/B de cada elemento de cada longitud de onda utilizada (Sc_{361.383}, Sr_{421.540}, Cu_{324.752}, Zn_{213.857}, Y_{371.889}, Zr_{343.823}, Ba_{233.527}, Nd_{401.225}, Eu_{381.967}, Er_{371.889}), la intensidad de emisión se puede apreciar en la Figura 53 y los datos de calibración se encuentran en el Anexo 8. Los parámetros de operación LA-ICP-AES se muestran en la Tabla 14.

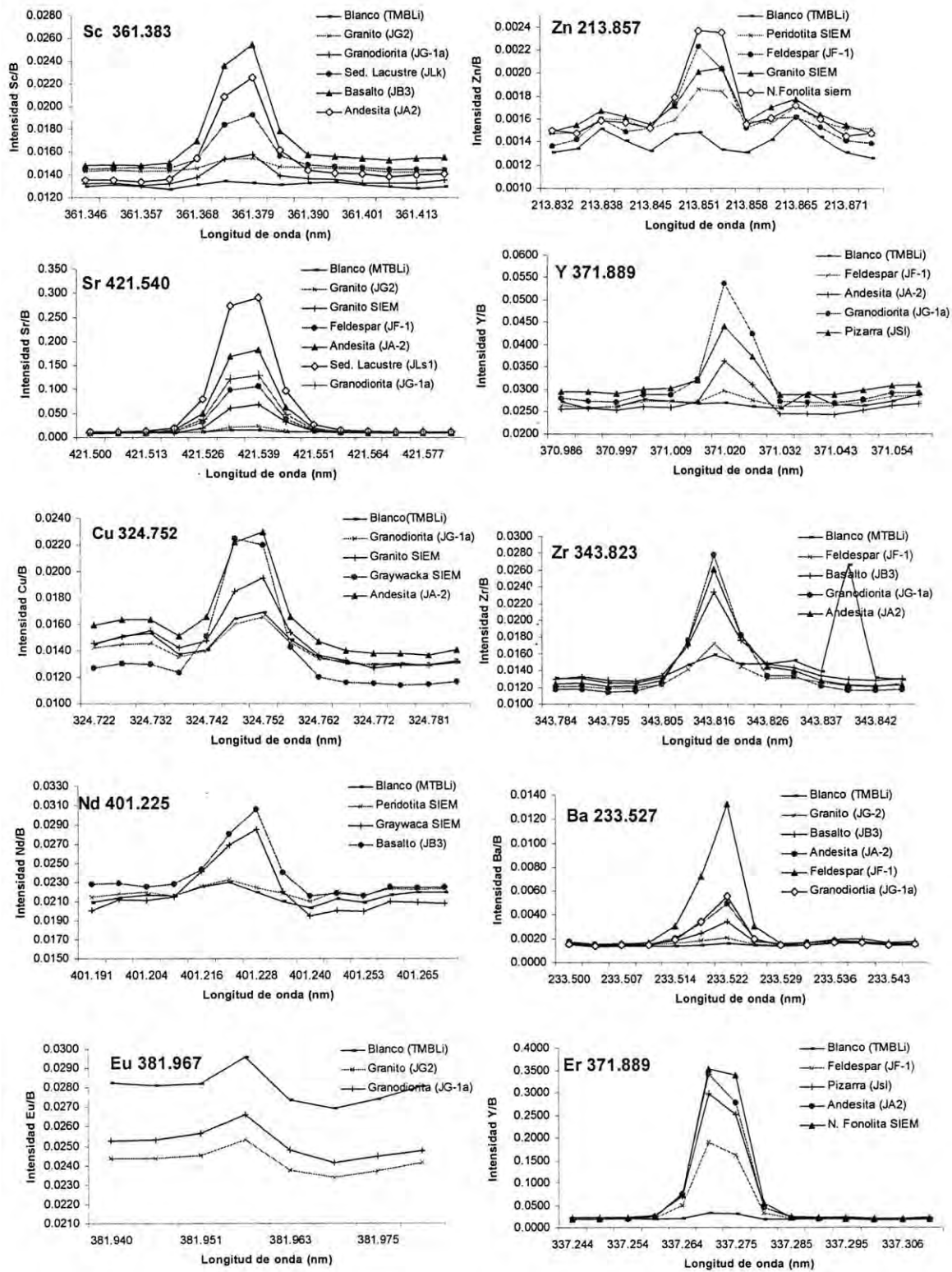


Figura 53. Intensidad neta/B de elementos traza y REE utilizadas para la calibración con LA-ICP-AES usando vidrios estándares de roca GSJ y SIEM.

Tabla 14. Parámetros de LA-ICP-AES optimizando los flujos de He+Ar.

Parámetros de ICP y ablación láser

Condiciones	Plasma	Ablación láser	
Plasma:	15 L min ⁻¹	Nivel de energía:	100%
Auxiliar:	0.2 L min ⁻¹	Repetición de pulso:	20 Hz
Nebulizador:	0.8 L min ⁻¹	Tamaño de spot:	100 μm
Radio Frecuencia (RF):	1300 W	Método:	Análisis de área
Tiempo de retraso:	3 seg.	Enfoque:	1.25 mm
Tiempo de integración:	0.1-0.2 seg.	Gas de de transporte:	He+Ar total = 0.7 L min ⁻¹ , He = 0.4 y Ar 0.3 L min ⁻¹
Lectura:	altura de pico		
Temperatura:	30°C		

En base a la curva de calibración se obtuvo la sensibilidad, ordenada al origen y el límite de detección para cada elemento REE. Como resultados se observó que los coeficientes de correlación en todas las curvas fueron superiores a 0.90 lo cual indica una muy buena precisión y exactitud para cada elemento. Estos elementos presentaron sensibilidades y LLD muy bajos menores a 0.0 μg/g para el Cu, Ba, y Er, menores a 1.0 μg/g para el Sc, Zn, Zr, Nd, y entre 1 y 2 μg/g como el Sr y Eu (Tabla 15). De todos estos elementos el Eu presenta bastante incertidumbre debido a la incosistencia de señales graficas en la curva de calibración (no se agrego algún estándar como muestra (Figura 54).

Tabla 15. Sensibilidad y límites de detección obtenidos para los elementos traza y REE.

Analito λ	Sensibilidad (cps/ppm)	LLD (ppm)
Sc 361.383	0.0028	0.96
Sr 421.540	0.0073	1.38
Cu 324.752	0.0023	-0.31
Zn 213.857	0.0009	0.22
Y 371.889	0.0076	0.48
Zr 343.823	0.0010	0.66
Ba 233.527	0.0001	-2.70
Nd 401.225	0.0354	0.01
Eu 381.967	0.0020	2.03
Er 371.889	1.4760	-0.03

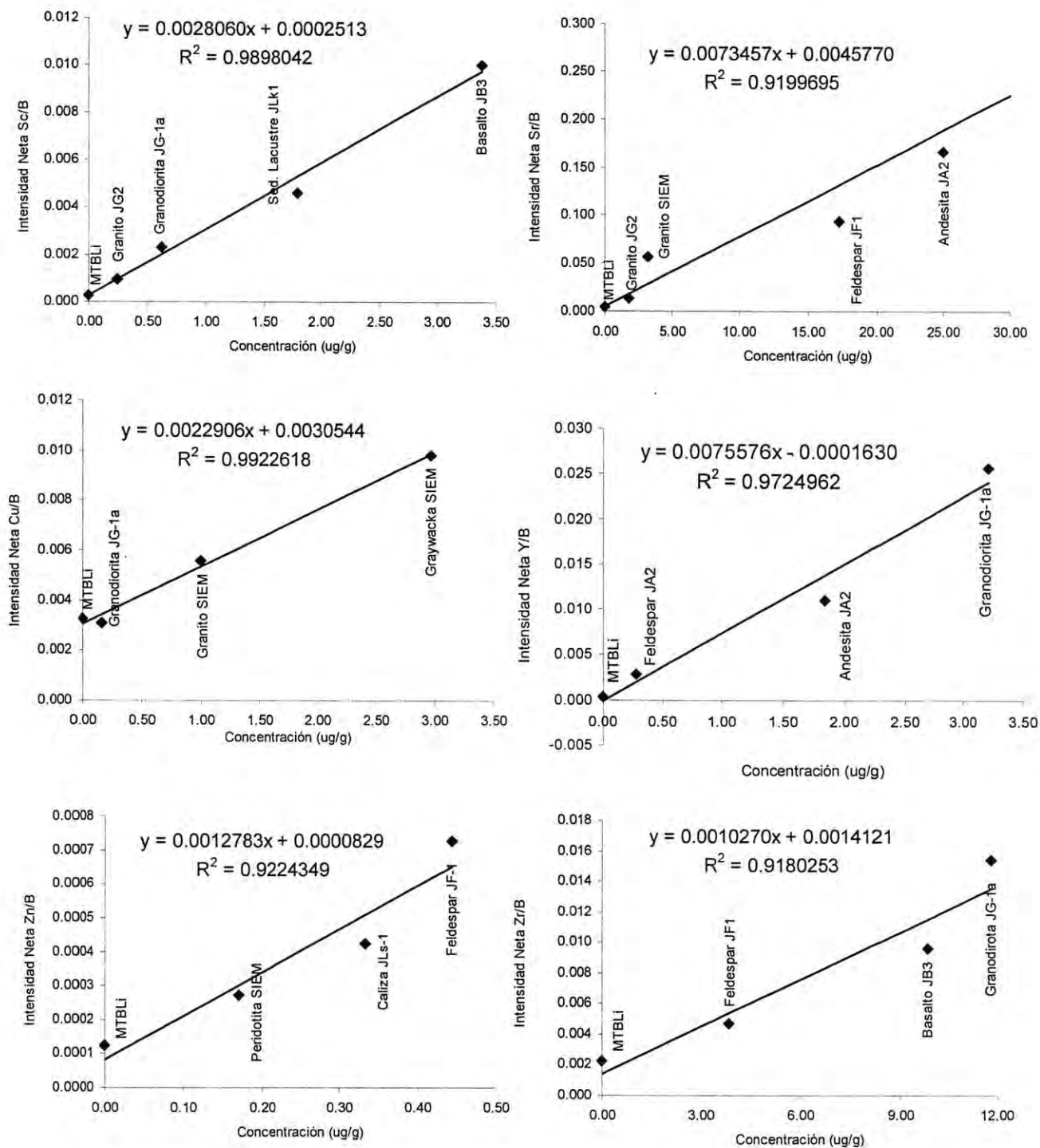


Figura 54. Calibración elementos traza y REE utilizadas para la calibración con LA-ICP-AES usando vidrios estándares de roca GSJ y SIEM.

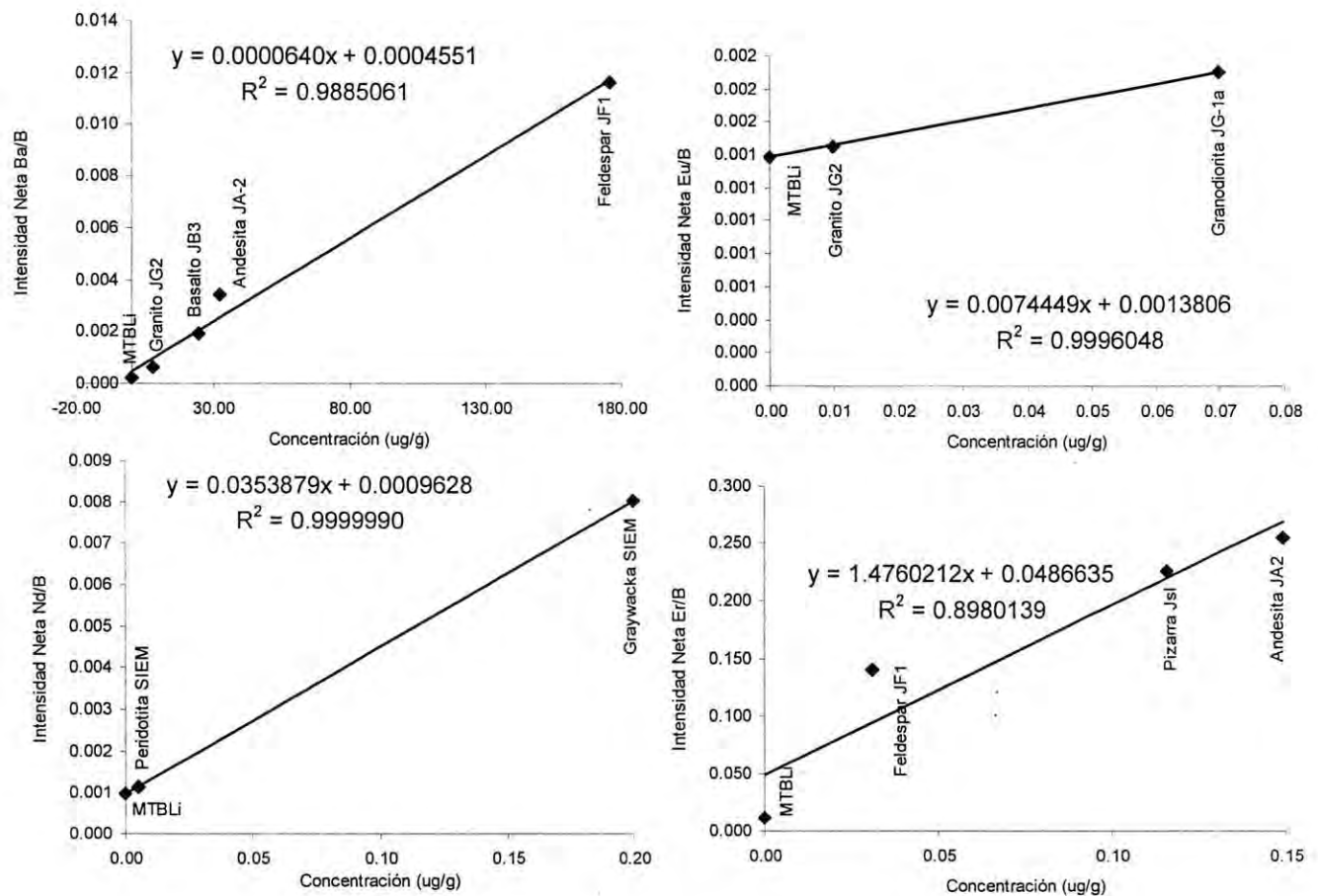


Figura 54. Calibración elementos traza y REE utilizadas para la calibración con LA-ICP-AES usando vidrios estándares de roca GSJ y SIEM.

En base a la ecuación de la recta obtenida en cada curva se hizo el cálculo de la concentración para una muestra desconocida de los elementos traza y REE. Como resultados de la calibración utilizando LA-ICP-AES estos elementos presentan en general valores más cercanos a la concentración real en el vidrio estándares de roca y por lo mismo, la recuperación de los elementos traza presenta resultados más óptimos. La recuperación se encuentra en rangos variables para cada elemento, para el Sc = 67%, Sr = 81%, Cu = 137%, Zn = 90%, Y = 154%, Zr = 106%, Ba = 83%. Sin embargo, los REE en la presentan recuperaciones muy aleatorias e incertidumbre, vease el Nd con 748%, y el Er con 12%, (Tabla 16). El Eu no fue incluido como muestra en la curva de calibración por lo cual no se recupero su concentración. A comparación de los elementos traza, la concentración de los elementos tierras raras se presentan en cada vidrio con valores muy bajos (0 - 0.2). La diferencia de resultados entre los

elementos traza y REE puede deberse en gran parte a la concentración que existe en los vidrios, donde los elementos traza se presentan en al menos 5 veces más que los REE.

Tabla 16. Concentración de elementos traza y REE utilizando estándares GSJ y SIEM.

	Sc 361.383 Int. Sc/B	Sr 421.540 Int. Sr/B	Cu 324.752 Int. Cu/B	Zn 213.857 Int. Zn/B
Intensidad	0.009	0.114	0.008	0.001
Pendiente	0.003	0.005	0.002	0.001
Interseccion eje	0.000	0.005	0.003	0.000
Conc. (µg/g)	2.96	23.09	2.191	0.789
Conc. real (µg/g)	1.98	18.70	2.994	0.720
Recuperación %	66.8	80.96	136.638	91.21
	Y 371.889 Int. Y/B	Zr 343.823 Int. Zr/B	Ba 233.527 Int. Ba/B	Nd 401.225 Int. REE/B
Intensidad	0.015	0.013	0.004	0.008
Pendiente	0.008	0.001	0.000	0.035
Interseccion eje	0.000	0.001	0.000	0.001
Conc. (µg/g)	1.965	11.006	56.868	0.210
Conc. real (µg/g)	3.021	11.695	46.992	1.570
Recuperación %	153.73	106.26	82.63	748.31
	Eu 381.967 Int. Eu/B	Er 371.889 Int. Er/B		
Intensidad	0.002	0.3		
Pendiente	0.007	1.5		
Interseccion. eje	0.001	0.0		
Conc. (µg/g)	0.069	0.2		
Conc. real (µg/g)	0.070	0.0		
Recuperación %	No hay recuperación	12.7		

7. Conclusiones

1) En este trabajo se presentan la mayoría de las líneas espectrales más frecuentemente usadas para los elementos tierras raras disponibles para un equipo ICP-AES DV 4200 de Perkin Elemer. Se investigaron las interferencias espectrales de casi todas las líneas analíticas de los REE a partir de estándares en solución. Gráficamente se determinaron los traslapes de las posibles interferencias que puedan ocurrir a causa de otras líneas de elementos REE, y también se determinaron las interferencias debidas a elementos como el Ca, Fe, B y Li (Anexos 1, 2, 3). Con ello, se determinó, que a excepción de las interferencias de La con Fe, Nd con Ce, Sm y Nd con Fe, Gd con Er y Er con Li y/o B; el resto de las líneas no presenta interferencias espectrales importantes. Por otra parte, el comportamiento de interferencias utilizando el muestreo con ablación láser es muy diferente entre rocas y estándares sintéticos, ya que se producen patrones con fuertes interferencias como el caso del $\text{La}_{379.478}$ con $\text{Fe}_{379.500}$ a pesar de que las concentraciones son menores que en los estándares en roca.

2) Los análisis de transversas a lo largo de cada vidrio sintético y de roca dopados con los REE para el primero y de composición geoquímica (certificada) de elementos traza y REE para el segundo con la técnica LA-ICP-AES, presentan patrones de intensidades con tendencias homogéneas en los vidrios sintéticos (5, 10 y 50 $\mu\text{g/g}$) con SRD%, sin embargo, en los vidrios de roca naturales (basalto, andesita, granito mostradas en los Anexo 5) presentan oscilaciones muy variables para cada elemento. Por otra parte, es notable cómo el porcentaje de desviación estándar relativa (%SRD) en los vidrios con mayores concentraciones como el caso del estándar de 50 $\mu\text{g/g}$, los valores (%SRD) son los menores debido a la concentración relativamente elevada y del analito si se compara con el estándar de 5 $\mu\text{g/g}$ donde la mayoría de los elementos presentan mayores %SRD. Con respecto a los estándares de roca del GSJ, estos resultados son bastante aleatorios, generalmente la %SRD son muy elevados, esto posiblemente se genera por las bajas concentraciones de los REE en los vidrios.

3) Se midió la absorbancia con un espectrómetro UV/VIS de vidrios de rocas basálticas (JB3-1 y JB3-4) para diferentes factores de dilución (1-9, y 0.5-9.5 muestra-fundente MTBLi) y se muestra que la absorbancia a longitudes de onda mayores a 360 nm en el vidrio de menor concentración (JB3-4) es menor que en el vidrio de mayor concentración (JB3-1). Esta

tendencia se invierte a longitudes de onda menores de 360 nm, lo cual indica que para el rango mayor a 360 nm la absorbancia registrada es representativa de la muestra, pero entre 200 y 360 nm es representativa de la muestra y de la matriz. Por otra parte, debido a que se identifican picos de absorbancia cercanos a 266 nm (longitud de onda del láser CETAC-LSX-500) en los vidrios de roca fundidos con metataborato de Li, se muestra que la ablación de los vidrios se encuentra controlada por procesos fototérmicos.

4) Se mostró que la intensidad pico que presentan el conjunto de elementos REE usando tanto la intensidad neta-normalizada con B, e intensidad directa (Net Intensity ICP-AES 4200 Perkin Elmer) de cada elemento, aumentan proporcionalmente con el factor de dilución en el caso de la ablación de estándares sintéticos, lo cual es favorable para la construcción de la curva de calibración. Para la intensidad de los elementos REE en los vidrios de roca se observa que es muy pobre en todos los picos debido a las bajas concentraciones y la alta dilución con los que se crearon la mayoría de los vidrios (1-9), sin embargo, al calibrar los estándares sintéticos junto con los estándares naturales del basalto y la granodiorita, se muestran muy buenas correlaciones (mayores a 0.990) para todos los elementos REE presentes (excepto Er), también se muestra que la normalización utilizando al B como estándar interno la R^2 mejora en los datos normalizados.

5) Se utilizó una atmósfera de ablación de He en la cámara y se mezcló con un gradiente de 0.1 Lmin^{-1} de Ar como gas de transporte y se evaluó el efecto de la potencia (W) del generador de radiofrecuencia (RF) del ICP, con variaciones entre 1100 y 1500 W. Todos los ensayos se realizaron con el vidrio metataborato de Li de $50 \mu\text{g/g}$ de REE. Los resultados se presentan para el La pero se puede suponer el mismo comportamiento hacia los demás elementos REE y traza. Según la señal de La, las características de ablación (cráter y sabana de ablación) son mucho más favorables cuando la ablación se lleva a cabo en una atmósfera de He y éste mismo se usa como gas de transporte al ICP. Sin embargo, la atomización, ionización y robustez del plasma se ve afectada por el He al utilizarse como gas de transporte debido a su potencial de ionización de $2372.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ que lo hace imposible ionizar dentro del plasma. Sin embargo, debido a que el aerosol está enriquecido en Li se genera una ionización espontánea y rojiza de este elemento, lo que permite identificar si el aerosol transportado se penetra en la zona analítica del ICP. Por lo tanto, se pudo observar que cuando se usa la mezcla He-aerosol proveniente de la cámara de ablación el aerosol no penetra a la zona analítica del ICP, ya que se observa una especie de "tenedor" rojizo

envolviendo al plasma, esto se refleja con el abatimiento de la señal y el incremento de la señal de fondo del La. Al mezclarse He+Ar en diferentes proporciones, el efecto del "tenedor" en el ICP desaparece gradualmente accediendo el He-aerosol a las partes más calientes del plasma, lo que permite la atomización y ionización del analito, disminuye la señal de fondo y la señal/ruido del analito aumenta hasta en un 75%. Los flujos totales óptimos son de He+Ar = 0.7 Lmin⁻¹, con He = 0.4 y Ar = 0.3 Lmin⁻¹, con una potencia en RF de 1300 W.

6) Las calibraciones de elementos REE seleccionados y algunos elementos traza que se obtuvieron de estándares de rocas del GSJ y SIEM en este trabajo, fueron obtenidas en una atmósfera de ablación de He posteriormente mezclado con flujos de Ar. La ablación con He minimizaron la condensación de post-ablación en la superficie y maximizaron la eficiencia de transporte al ICP, según lo observado por, Eggins et al. (1998b). Las calibraciones realizadas bajo estas condiciones para los elementos traza mostraron muy buenos coeficientes de correlación y recuperación, sin embargo, para los elementos REE no se obtuvieron resultados óptimos, obteniéndose una precisión y exactitud muy pobres en las curvas de calibración, probablemente debido a la baja concentración en todos los estándares de roca y posibles efectos matriciales.

8. Trabajos Futuros

1) Aunque se determinó que la mayoría de los elementos tierras raras no presentan interferencias importantes con las otras líneas espectrales de REE, y con Ca, Fe, B y Li, es importante mencionar que para ciertos elementos como el Nd, Dy, Sm, Ce, y Gd en alguna de sus longitudes de onda es necesario evaluar el desempeño de las mismas aplicando las correcciones matemáticas tales como IEC Interement Correction que se encuentran disponibles en los softwares de operación de los equipos, esto podría ayudar en la optimización de longitudes de onda (así como tener mayores opciones de selección principalmente en los elementos que solo presentan una longitud de onda disponible). También es importante hacer una evaluación de otros elementos que puedan causar interferencias como el Ti, Na, Ca, Mg los cuales son comunes en rocas.

2) En el proceso de ablación láser conectado a un plasma inductivamente acoplado a un espectrómetro de masas (LA-ICP-MS), el término de fraccionación elemental es normalmente usado para resumir todos los efectos no-estequiométricos que ocurren durante la ablación, transporte del aerosol, vaporización, atomización y ionización dentro del ICP. Sin embargo, existen diferentes tipos de fraccionación elemental que ocurren entre diferentes tamaños de partículas dentro del aerosol. Con el fin de evaluar tales efectos de fraccionación elemental con LA-ICP-AES en los vidrios de roca naturales se recomienda la evaluación con SEM-X-EDS de los efectos a macro-escala y micro escala de las transformaciones físicas y químicas del material original, los productos de ablación como partículas submicroscópicas de material condensado (productos de redepositación) y fragmentos de elementos refractarios enriquecidos. Generar información con pruebas de imágenes para caracterizar la morfología de los impactos del láser, revisión de los bordes de ablación, métodos de ablación, etc..

3) Se ha demostrado que la operación con los parámetros adecuados, como altas potencias y bajos flujos de argón de transporte, así como algunos cambios en el diseño de la antorcha del ICP (diámetro interno del inyector), pueden minimizar los efectos matriciales causados por los elementos mayores Dubuisson, et al. (1998); Brenner, I.B. (1999); Masson, y mank (2001) ó los ácidos involucrados Todoli et al. (1998) de las soluciones aspiradas al ICP. El uso de estos parámetros de operación podrían llevar a cabo la formación de un plasma

robusto (Mermet et al. 2001). Para evaluar la robustez del plasma Mermet et al. (1991); Fernández et al. (1994); Romero et al. (1997) se puede medir la influencia de las condiciones de operación según la relación $Mg(II) 285/Mg(I) 280$ a partir de y la ecuación Saha-Eggert. Como trabajos futuros se sugiere estudiar la influencia de las concentraciones de la matriz observada en base a esta relación verificando sobre un rango de distintos niveles de energía del ICP y verificar si se cumplen las condiciones robustas del ICP con el fin de poder facilitar el uso de la estandarización interna para compensar y minimizar los efectos matriciales.

Se recomienda realizar las mismas calibraciones de elementos traza y REE utilizando los mismos parámetros LA-ICP-AES, pero con preparación de muestra o vidrios con factores de dilución menores que permitan obtener mayor concentración de los elementos con el fin de comparar la precisión y exactitud de los elementos traza y REE. Trabajos similares a este tipo de dilución los presenta Enzweiler y Webb (1996) y por otro lado, Johnson et al. (1999), para análisis de fluorescencia de rayos X.

9. Anexos

Anexo 1. Figuras sobre interferencias espectrales en longitudes de onda de REE y otras longitudes de onda de REE, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV

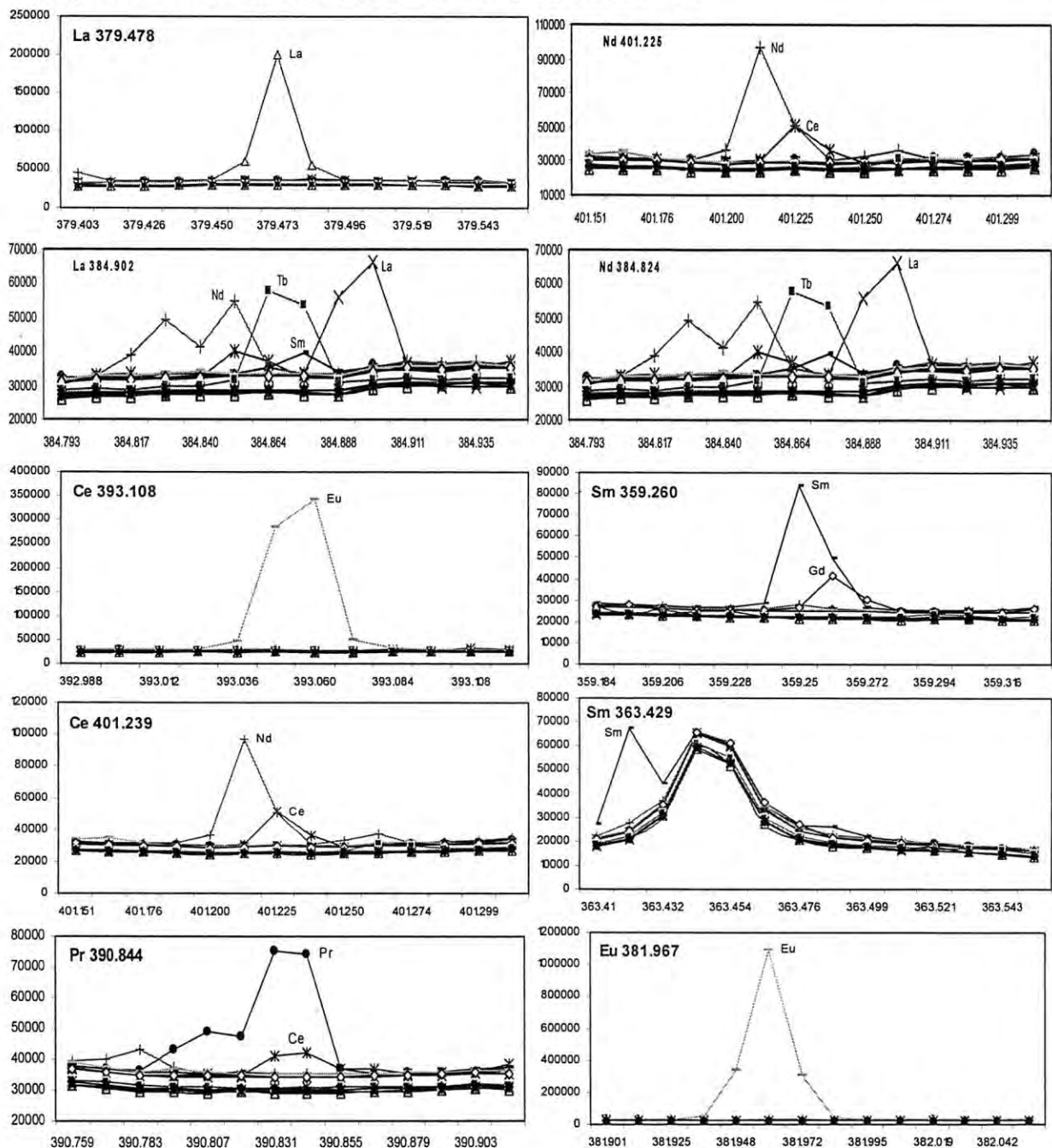


Figura 55. Interferencias espectrales en longitudes de onda de REE por otras longitudes de onda de REE, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.

continuación...

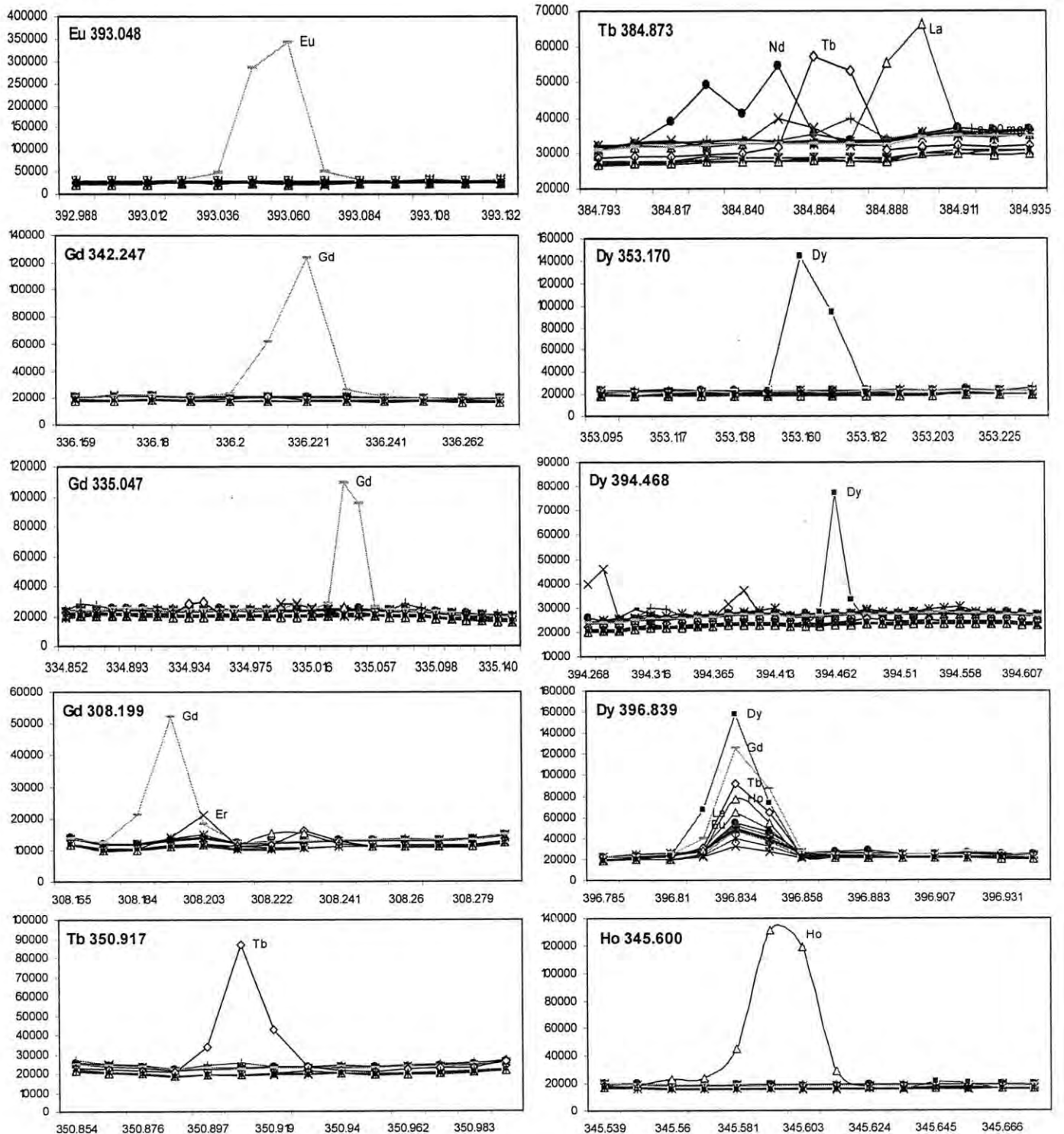


Figura 55. Interferencias espectrales en longitudes de onda de REE por otras longitudes de onda de REE, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.

continuación...

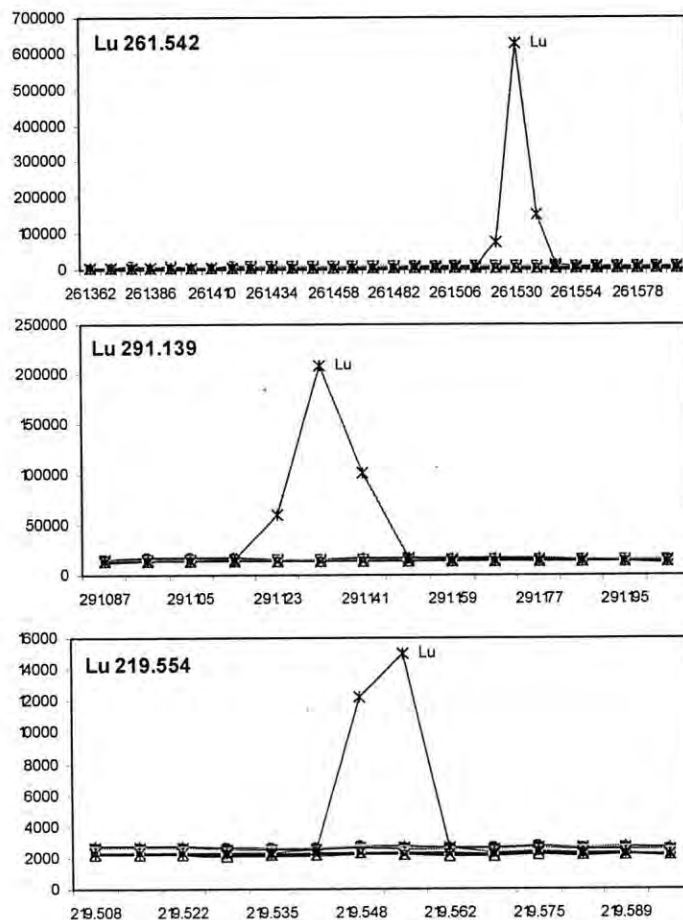


Figura 55. Interferencias espectrales en longitudes de onda de REE por otras longitudes de onda de REE, ICP-OES Perkin Elmer 4200 DV.

Anexo 2. Figuras mostrando las interferencias espectrales de Fe y Ca en longitudes de onda de REE, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.

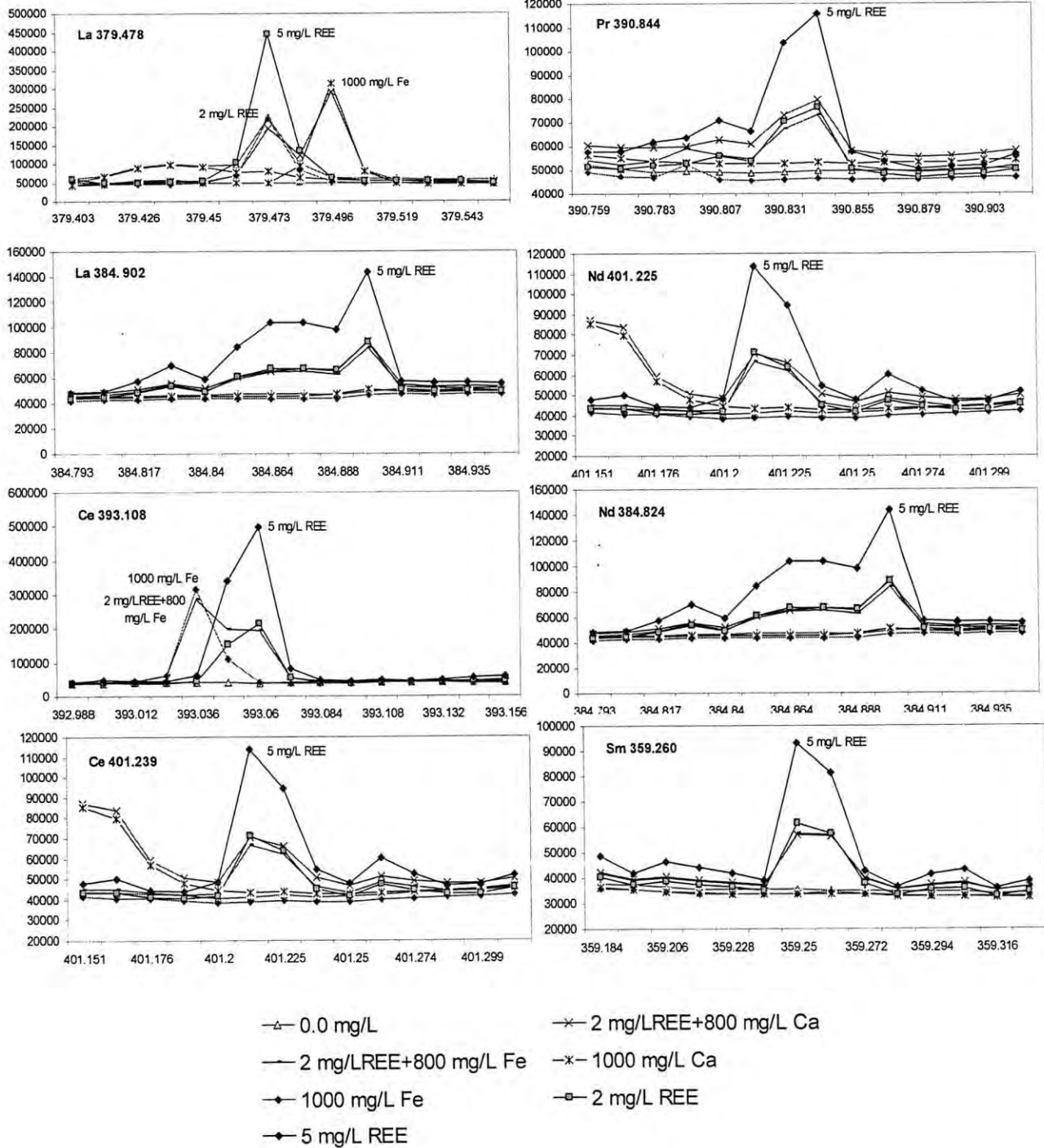


Figura 56. Interferencias espectrales de Fe y Ca en longitudes de onda de REE, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.

continuación...

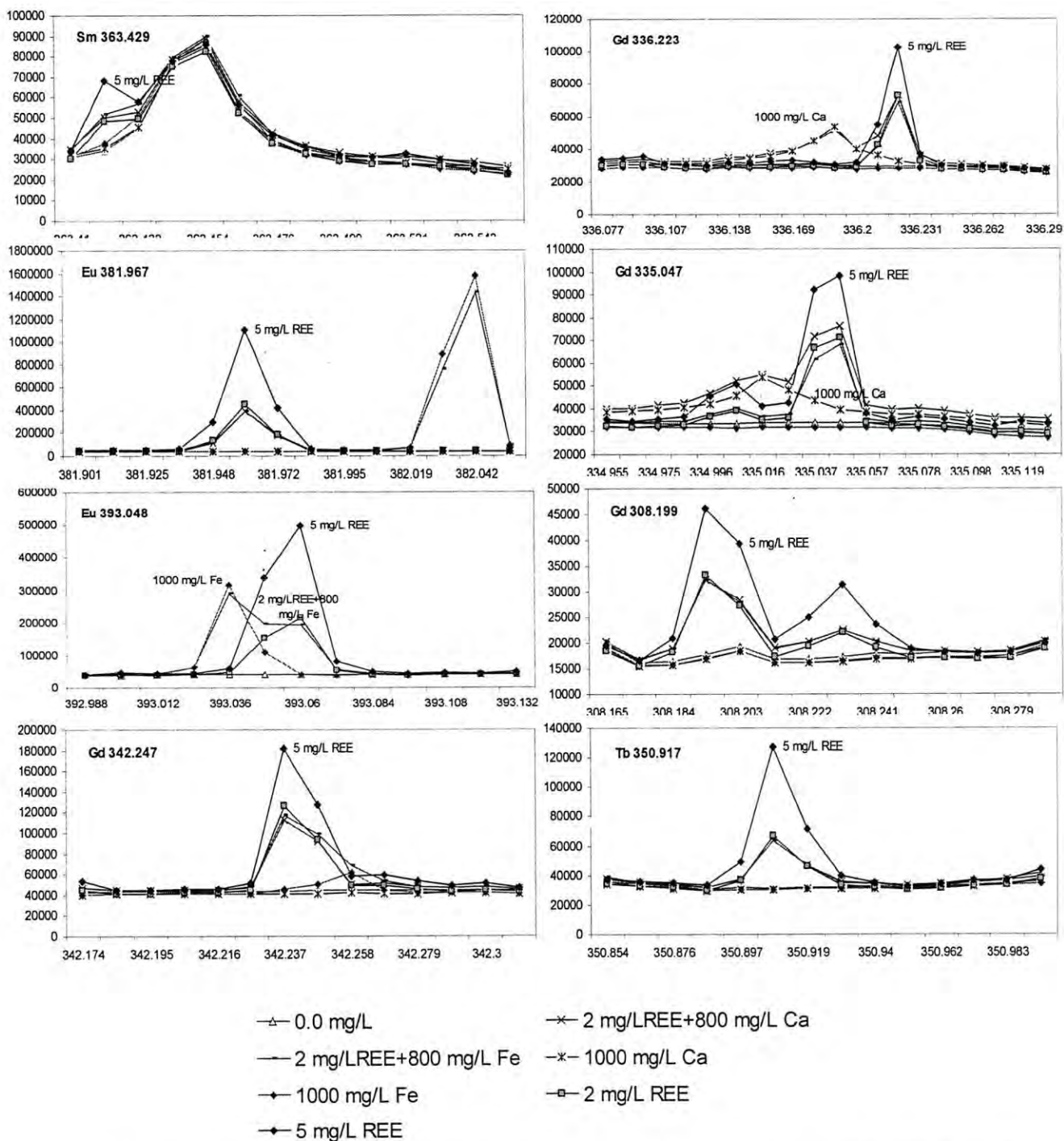


Figura 56. Interferencias espectrales de Fe y Ca en longitudes de onda de REE, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.

continuación...

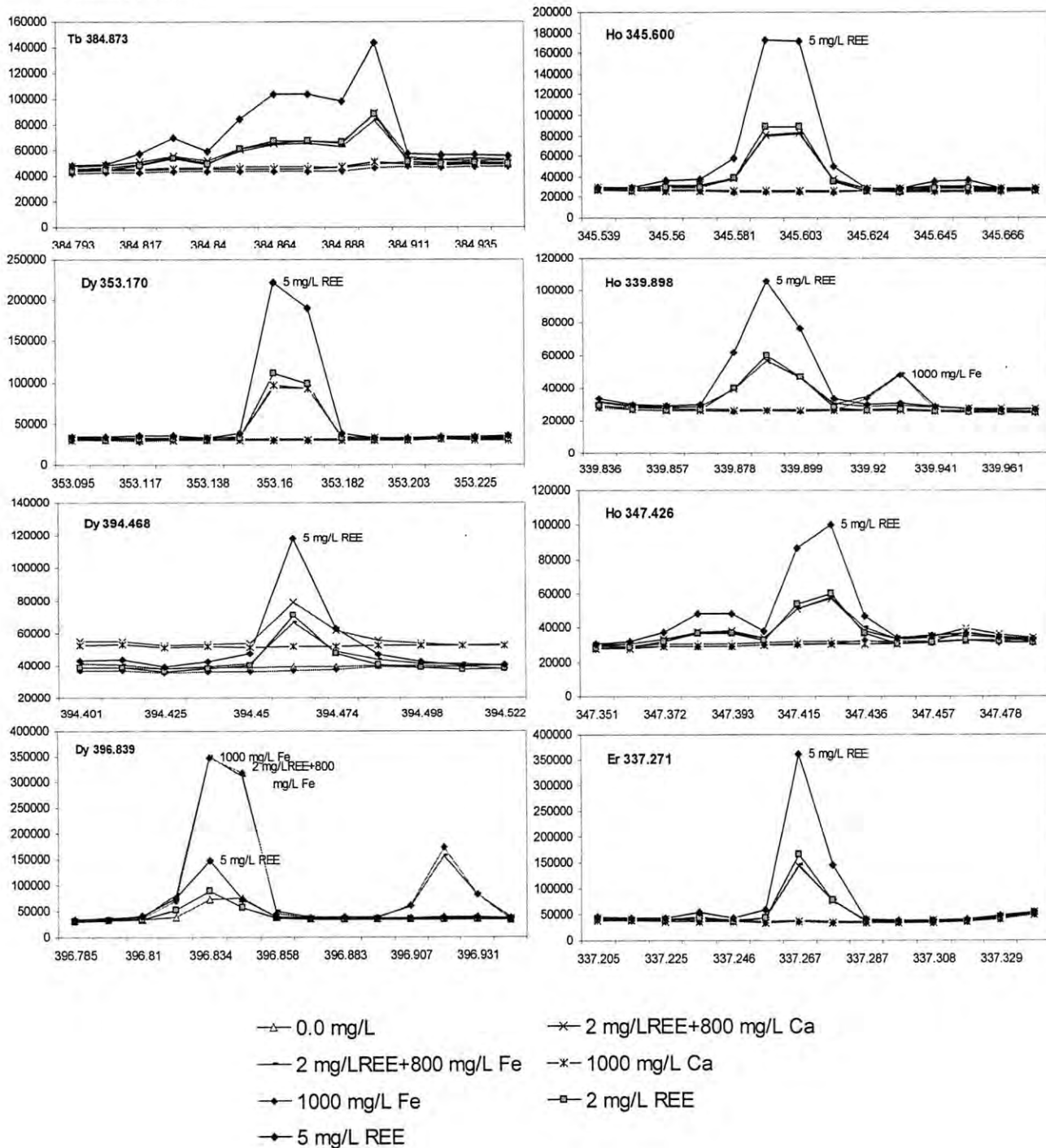


Figura 56. Interferencias espectrales de Fe y Ca en longitudes de onda de REE, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.

continuación...

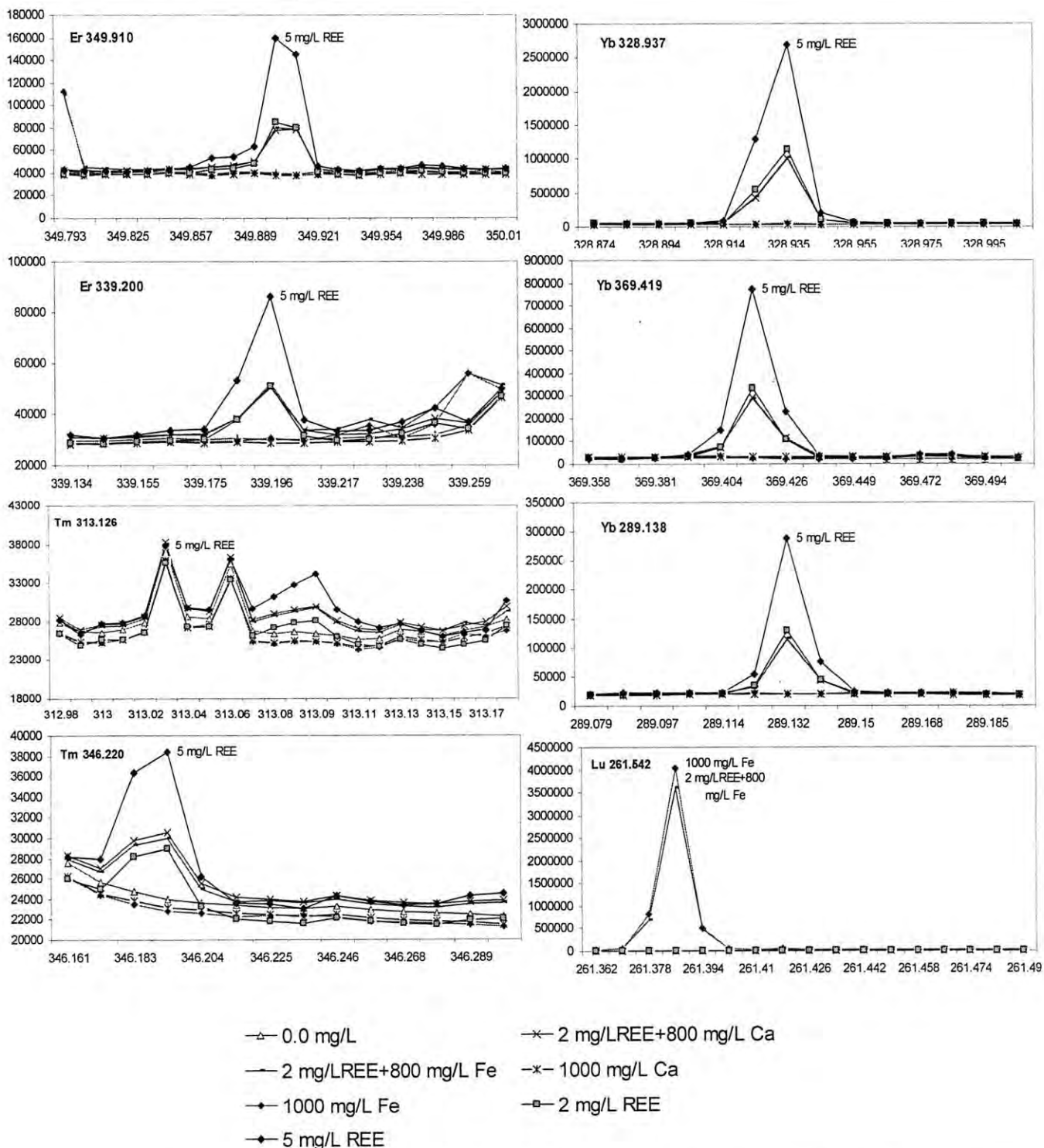


Figura 56. Interferencias espectrales de Fe y Ca en longitudes de onda de REE, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.

continuación...

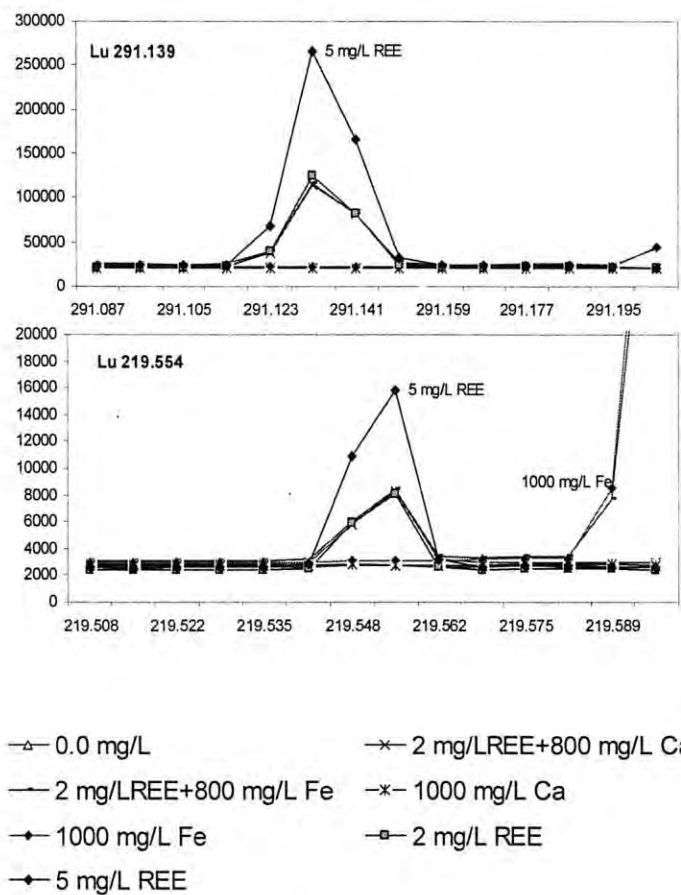


Figura 56. Interferencias espectrales de Fe y Ca en longitudes de onda de REE, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.

Anexo 3. Figuras mostrando las interferencias espectrales en longitudes de onda de REE con las longitudes de onda de B y Li, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV

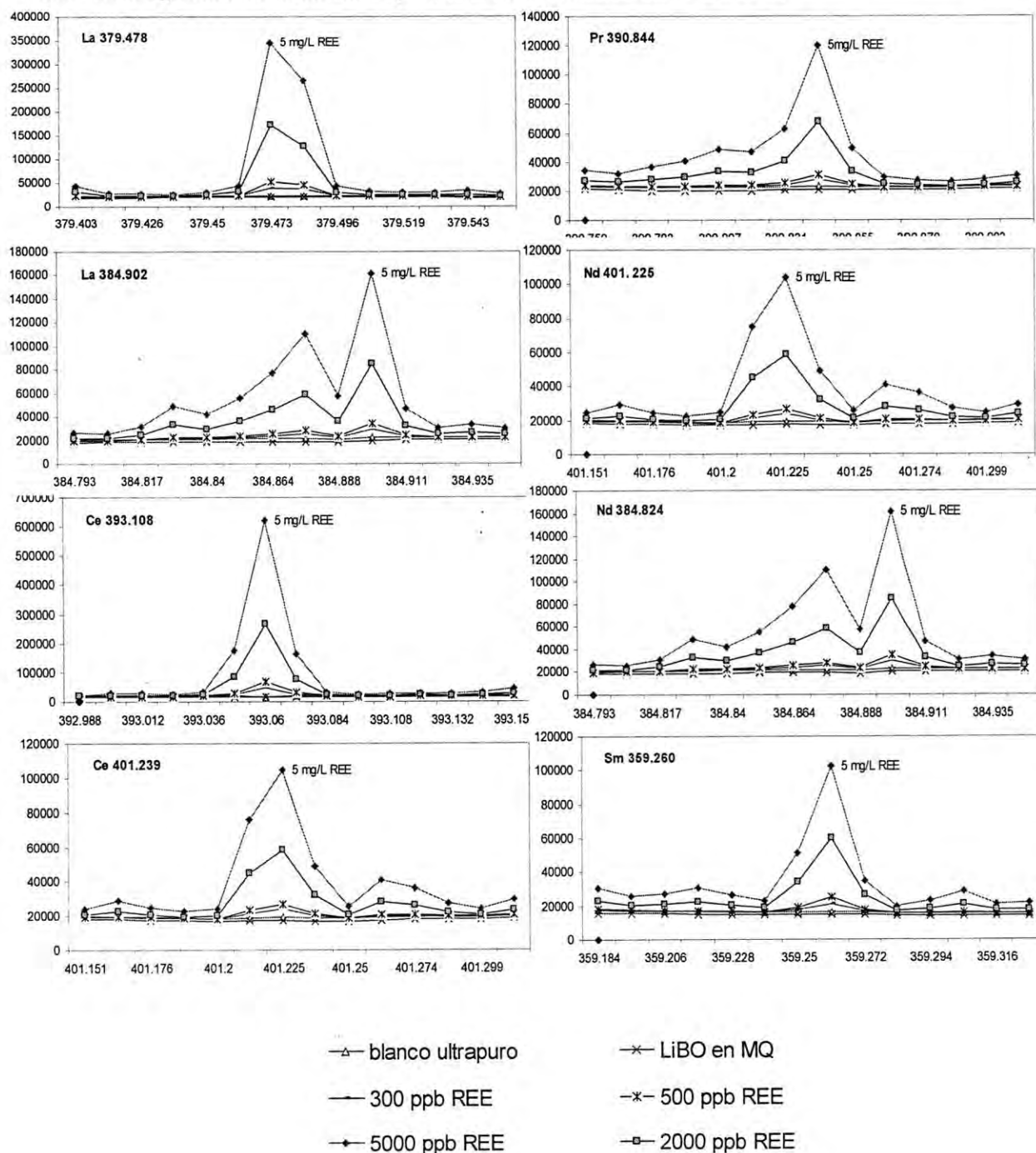


Figura 57. Interferencias espectrales en longitudes de onda de REE con longitudes de onda de B y Li, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.

continuación...

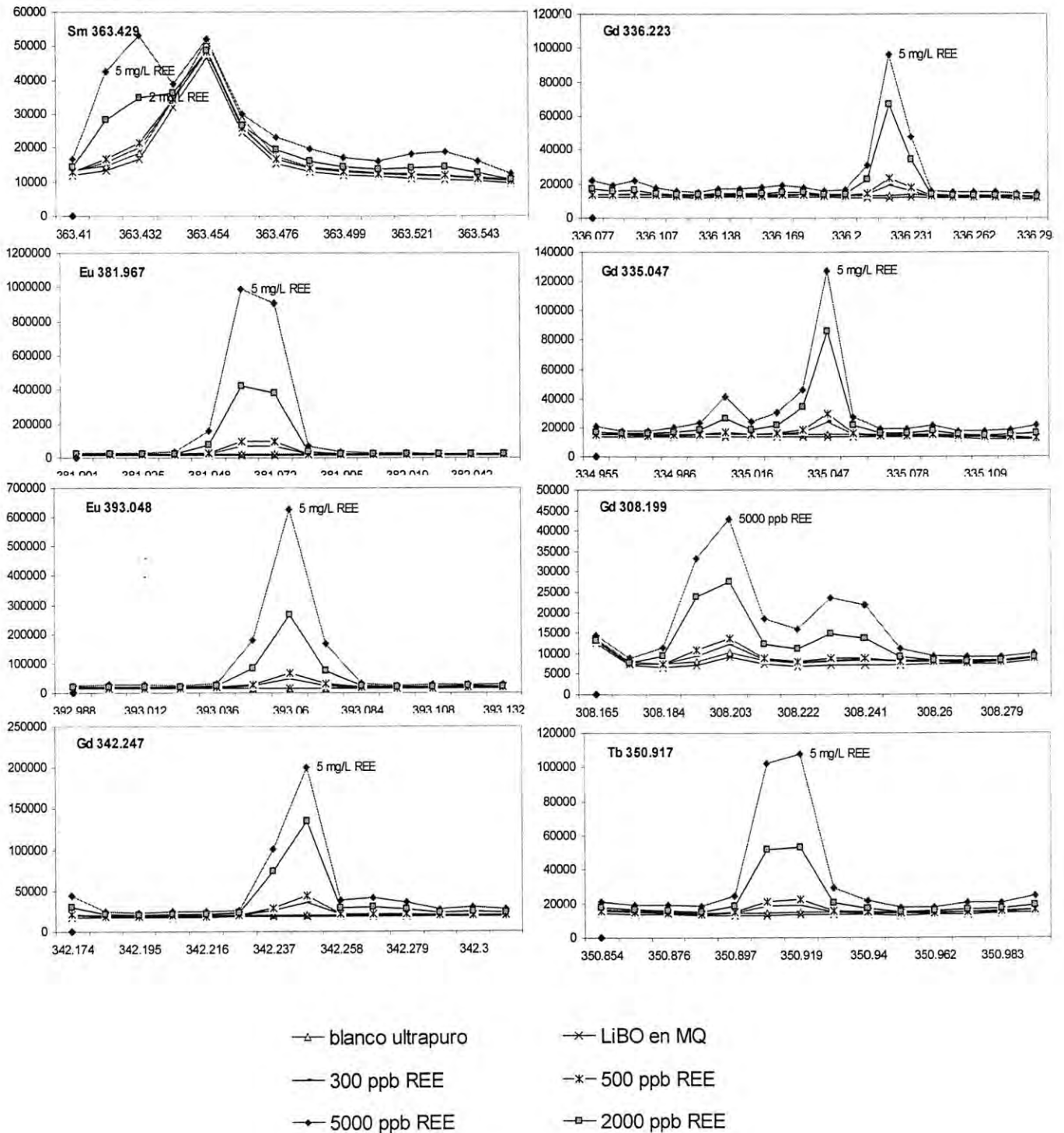


Figura 57. Interferencias espectrales en longitudes de onda de REE con longitudes de onda de B y Li, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.

continuación...

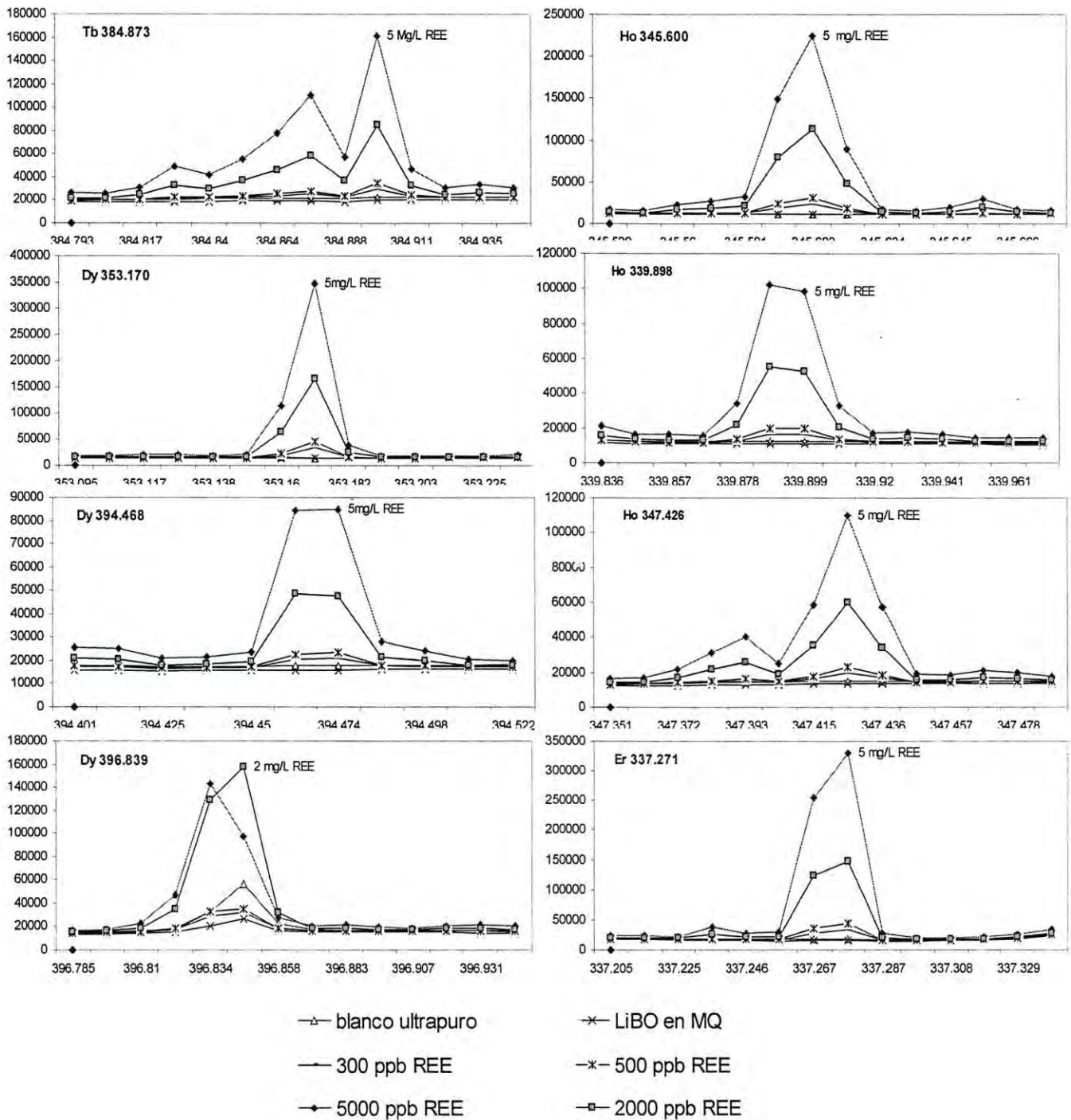


Figura 57. Interferencias espectrales en longitudes de onda de REE con longitudes de onda de B y Li, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.

continuación...

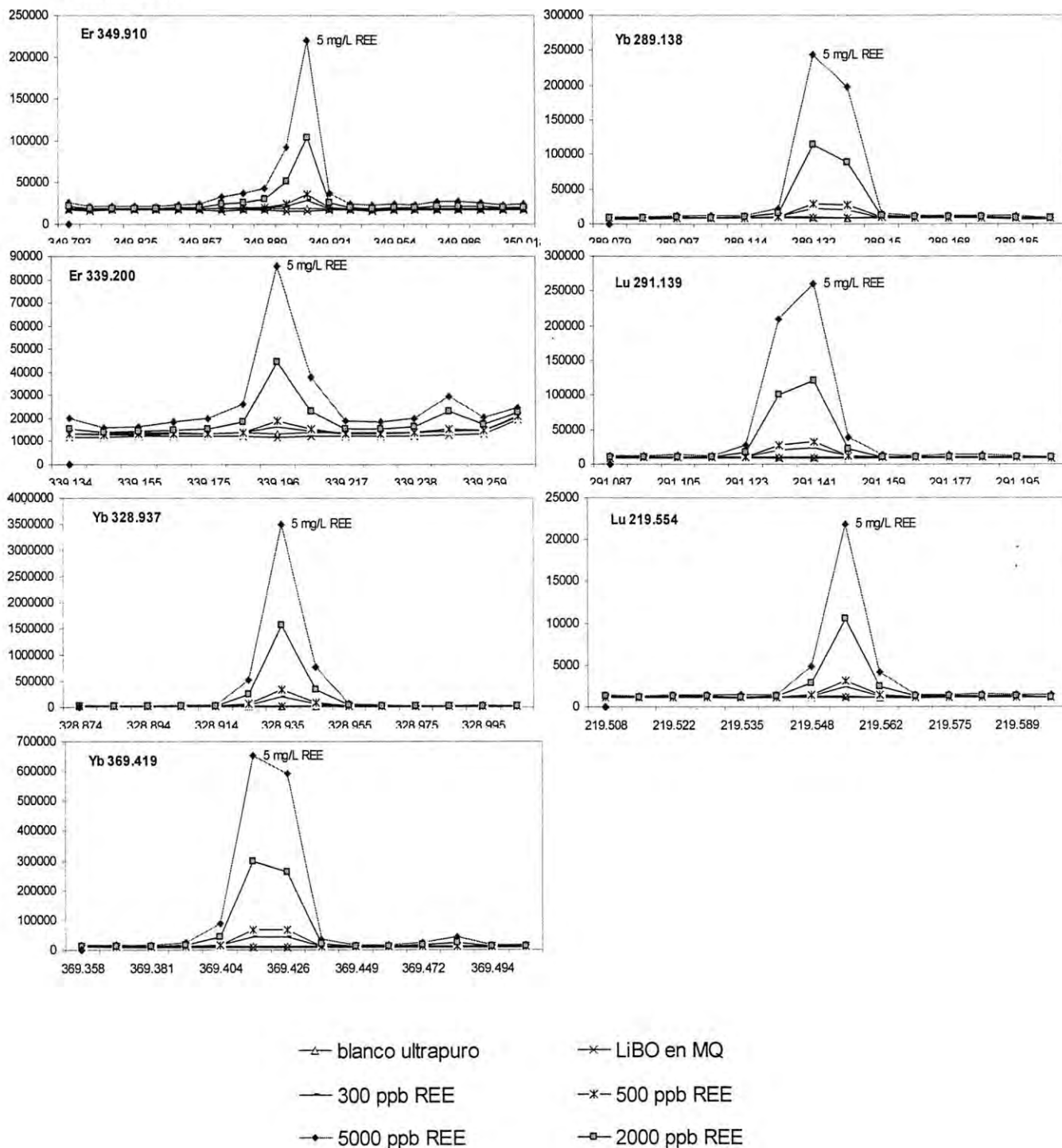


Figura 57. Interferencias espectrales en longitudes de onda de REE con longitudes de onda de B y Li, ICP-AES Perkin Elmer 4200 DV.

Anexo 4. Figuras mostrando la reproducibilidad de los resultados REE ligeras, medianas y pesadas a lo largo de vidrios sintéticos y geológicos (ablación láser de transversas) en términos de precisión obtenidas las intensidades con LA-ICP-AES y normalizadas con el estándar interno (B).

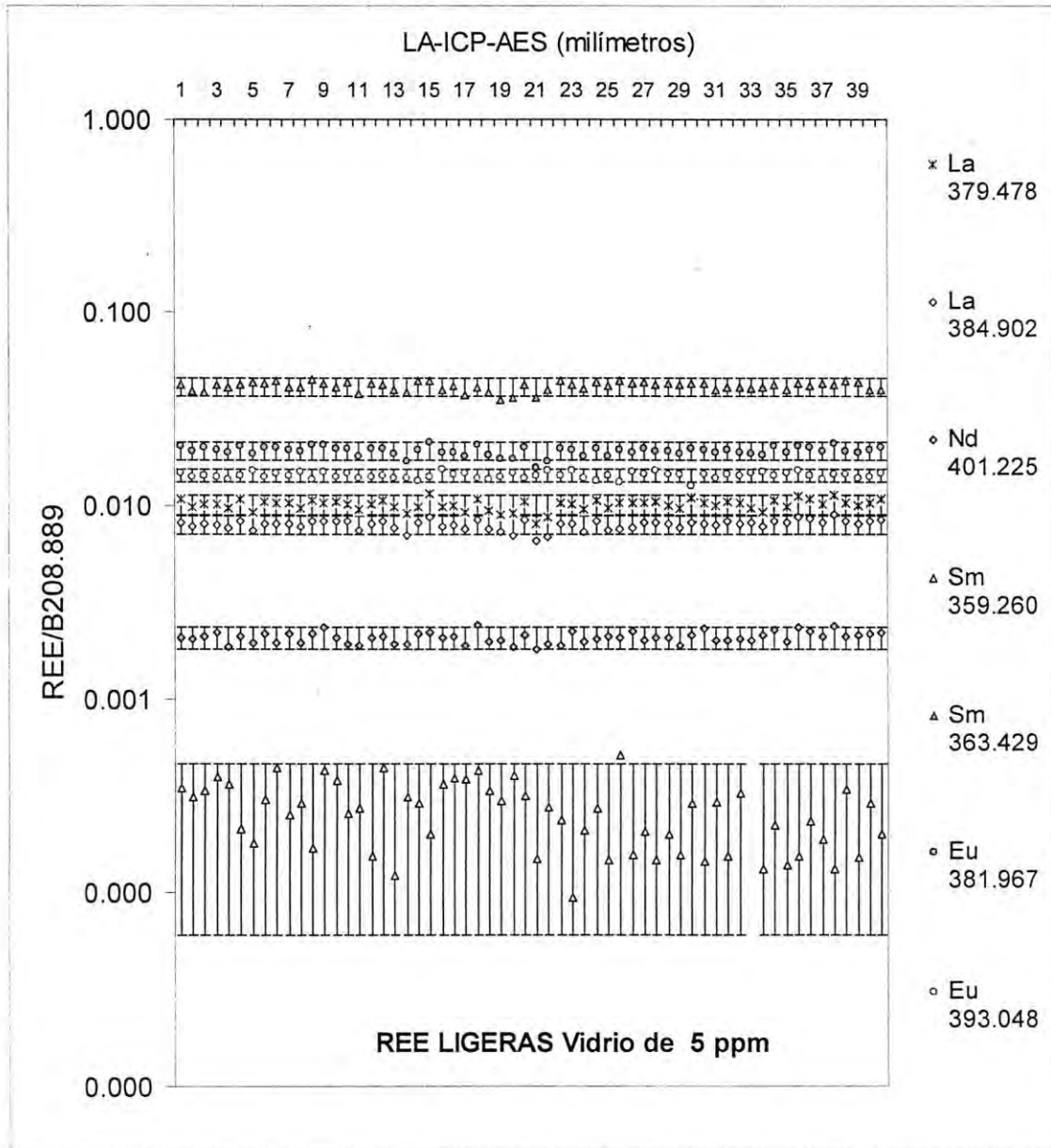


Figura 58. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio sintético de 5 µg/g para los elementos REE ligeras.

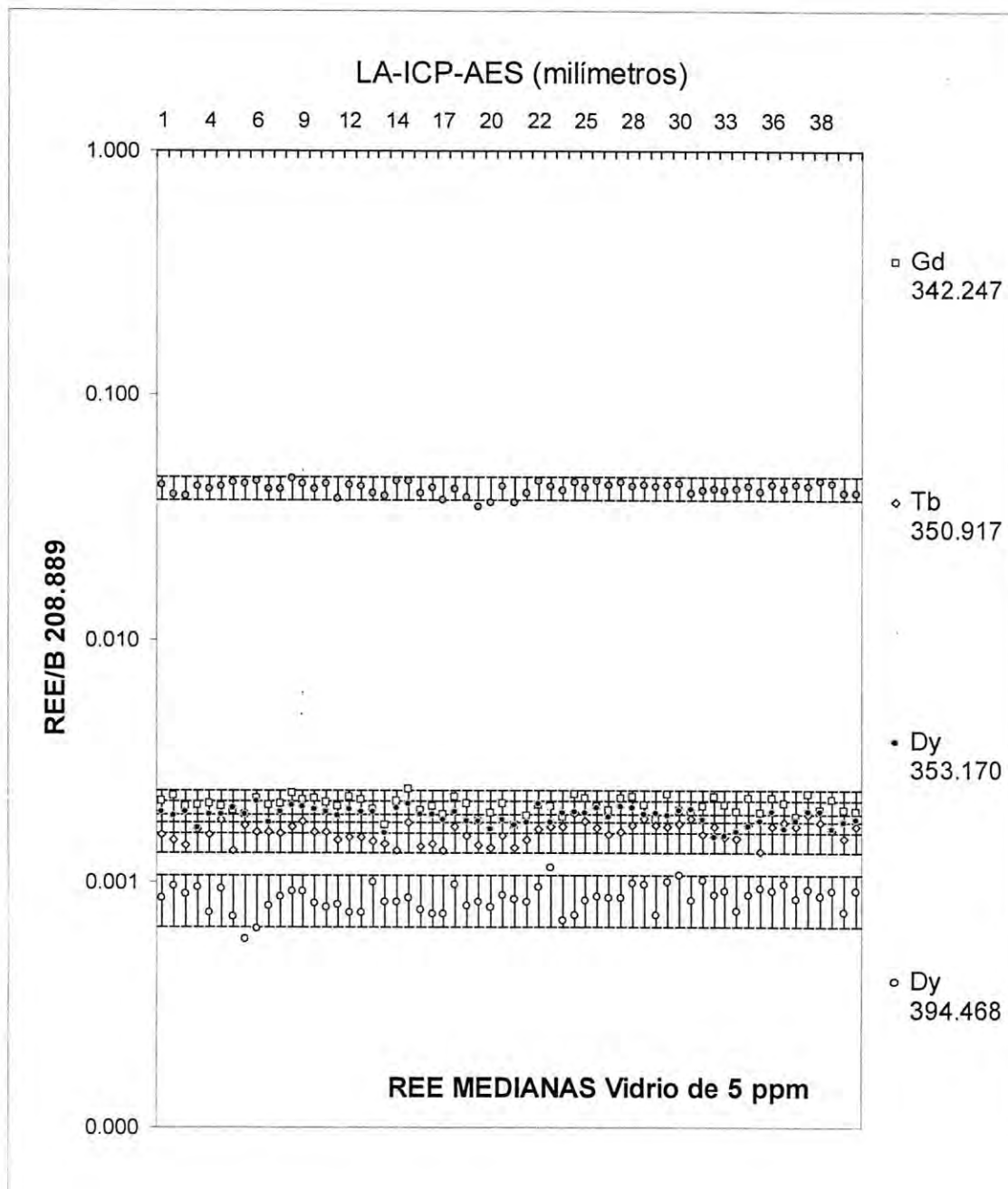


Figura 59. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio sintético de 5 µg/g para los elementos REE medianas.

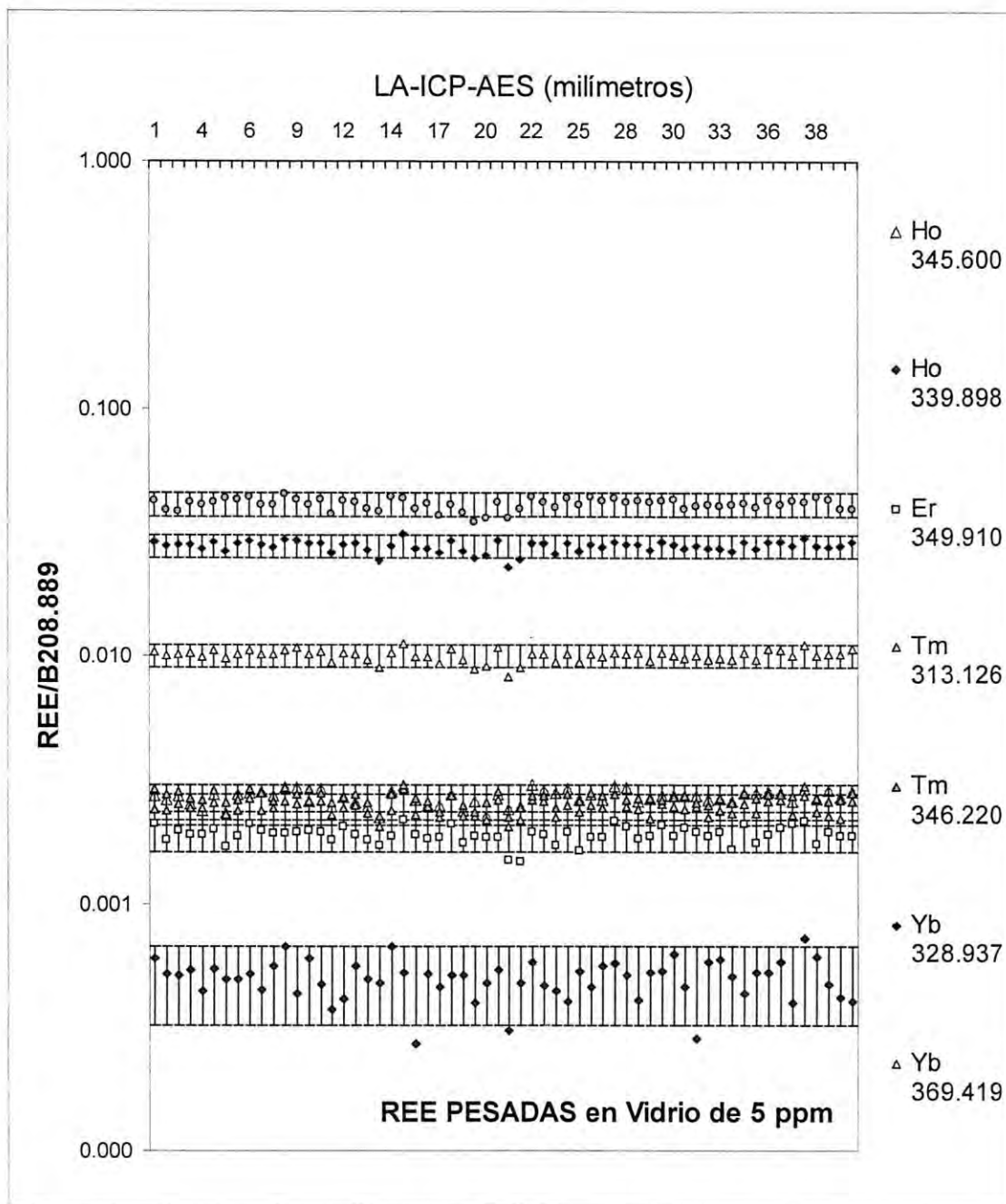


Figura 60. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio sintético de 5 µg/g para los elementos REE pesadas.

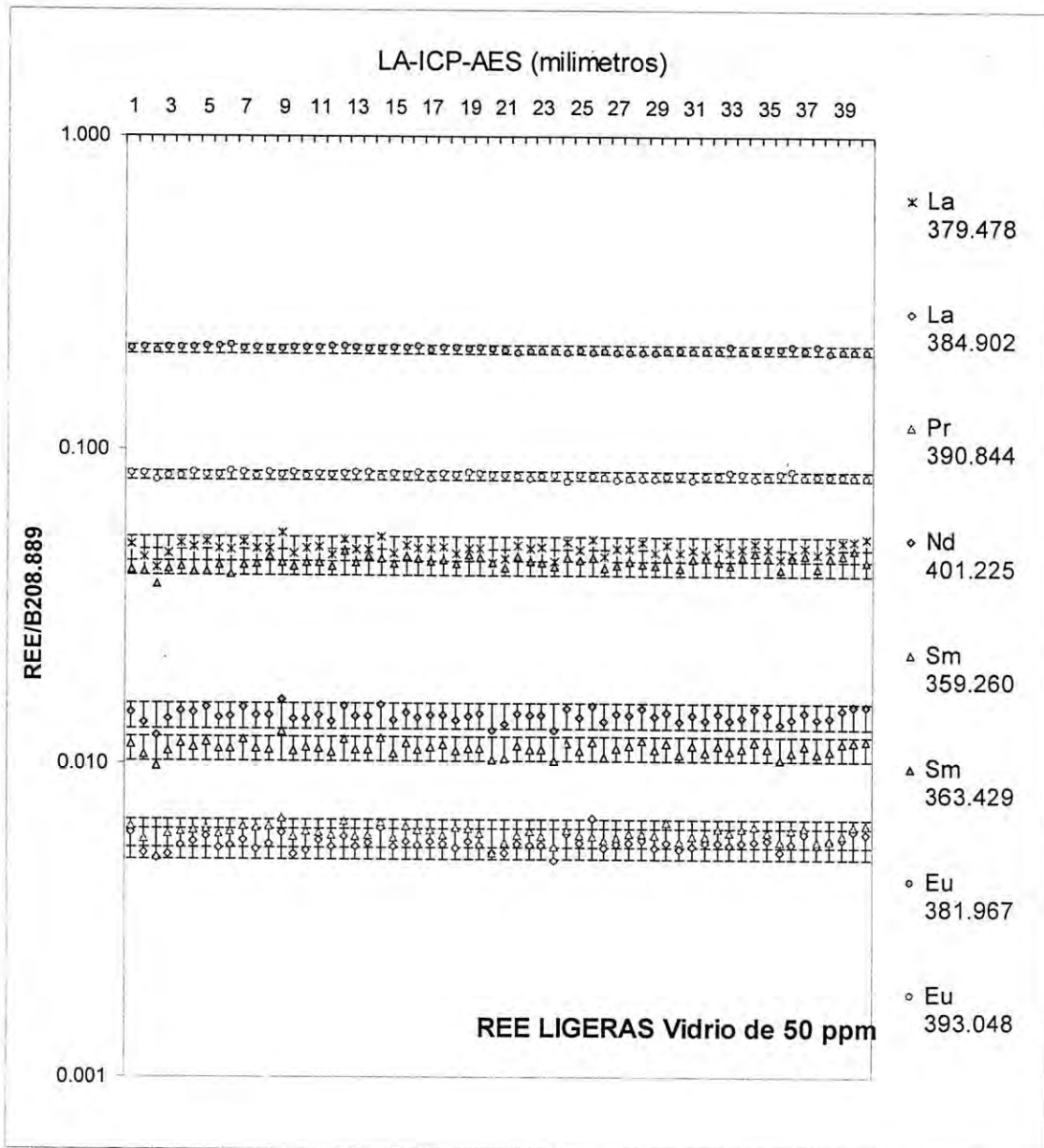


Figura 61. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio sintético de 50 µg/g para los elementos REE ligeros.

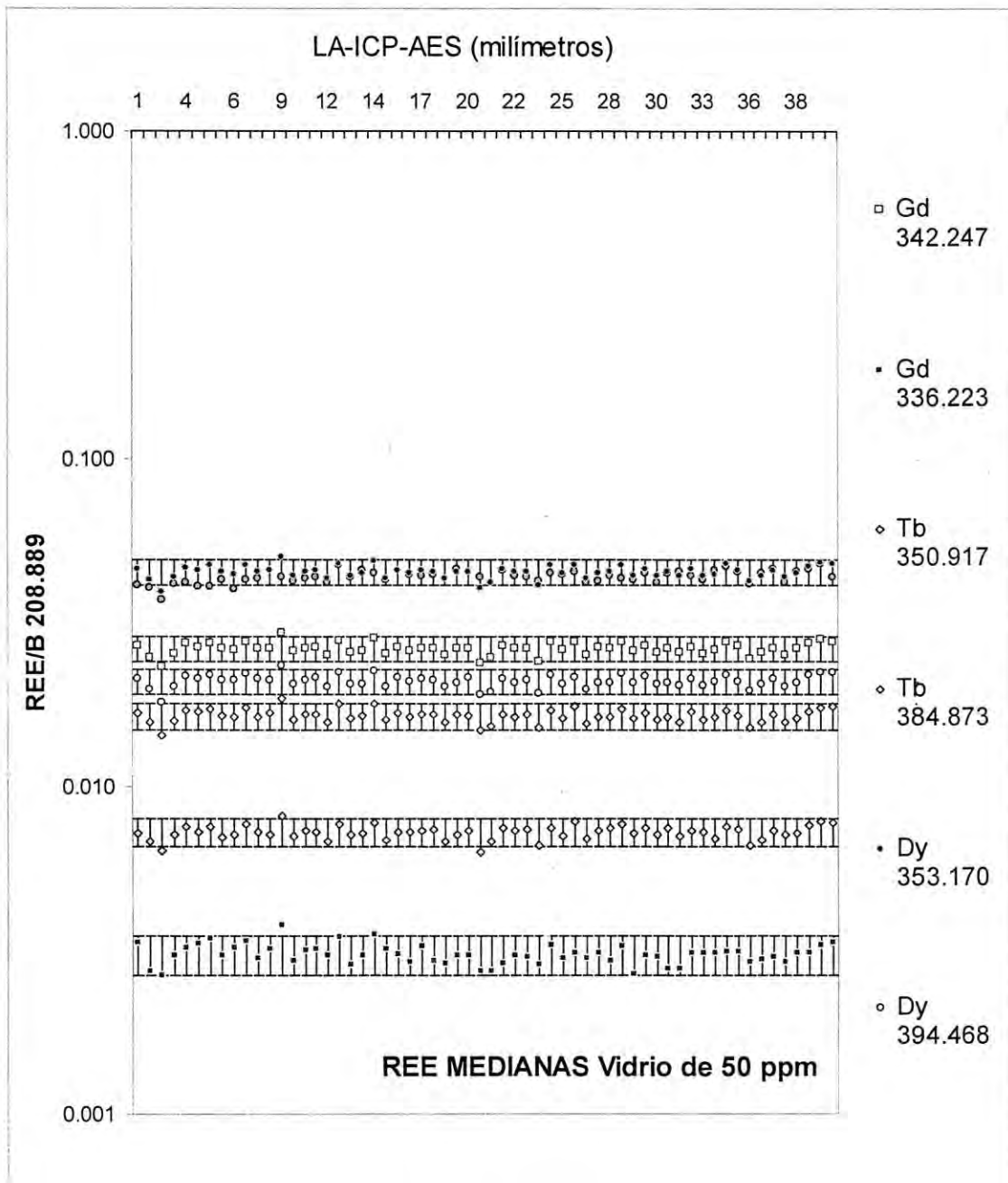


Figura 62. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio sintético de 50 µg/g para los elementos REE medianas.

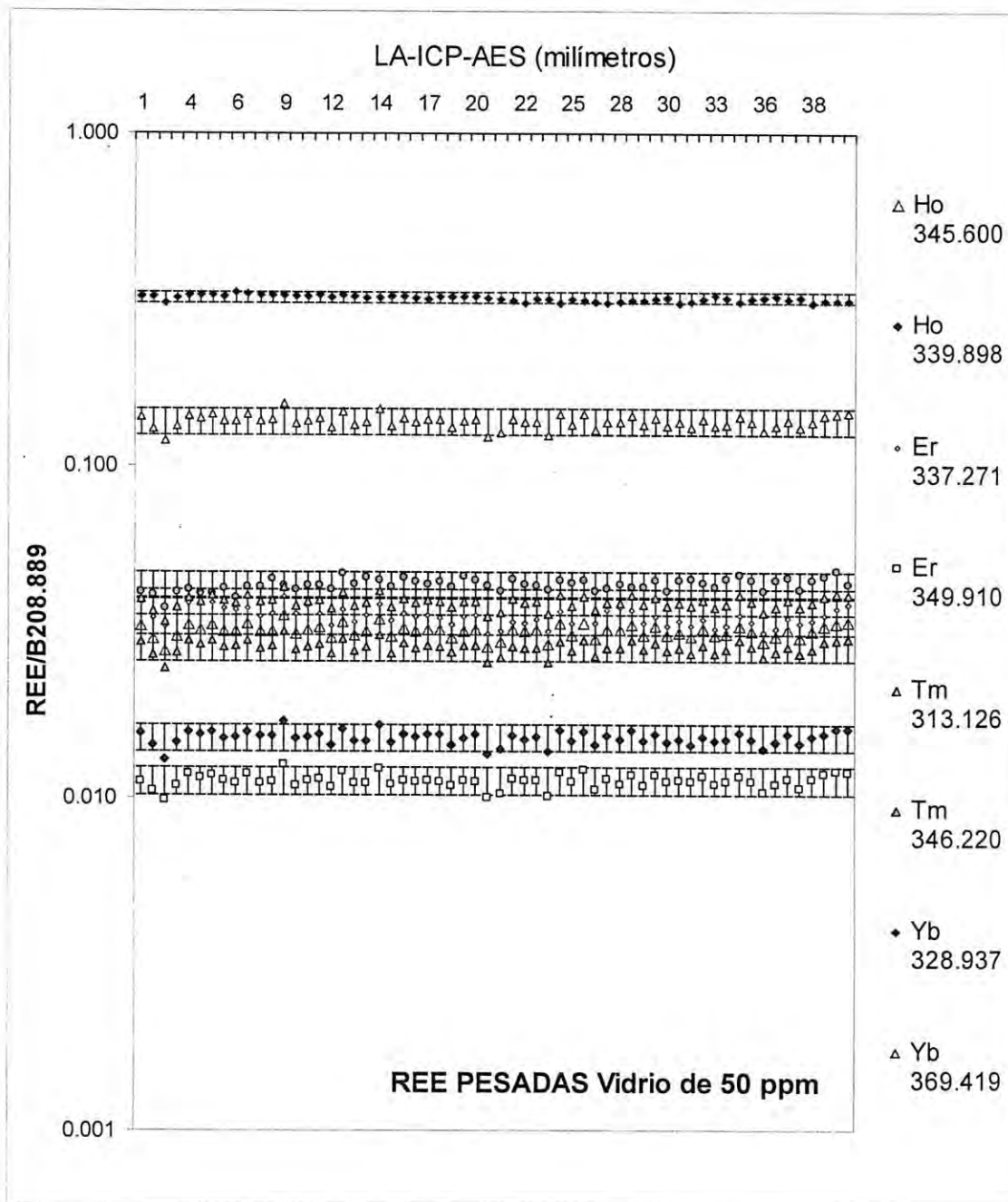


Figura 63. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio sintético de 50µg/g para los elementos REE pesadas.

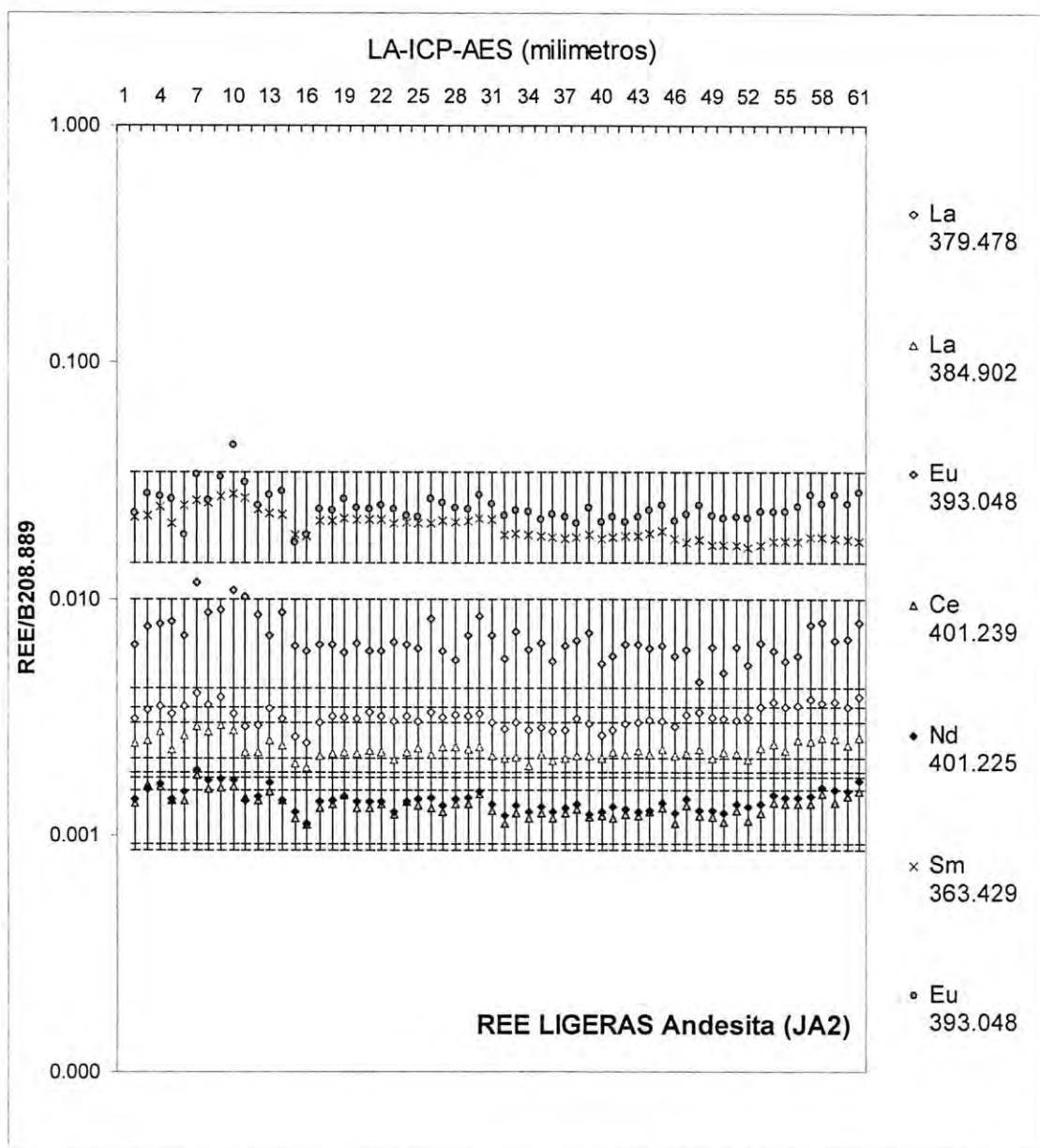


Figura 64. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio andesita para los elementos REE ligeros.

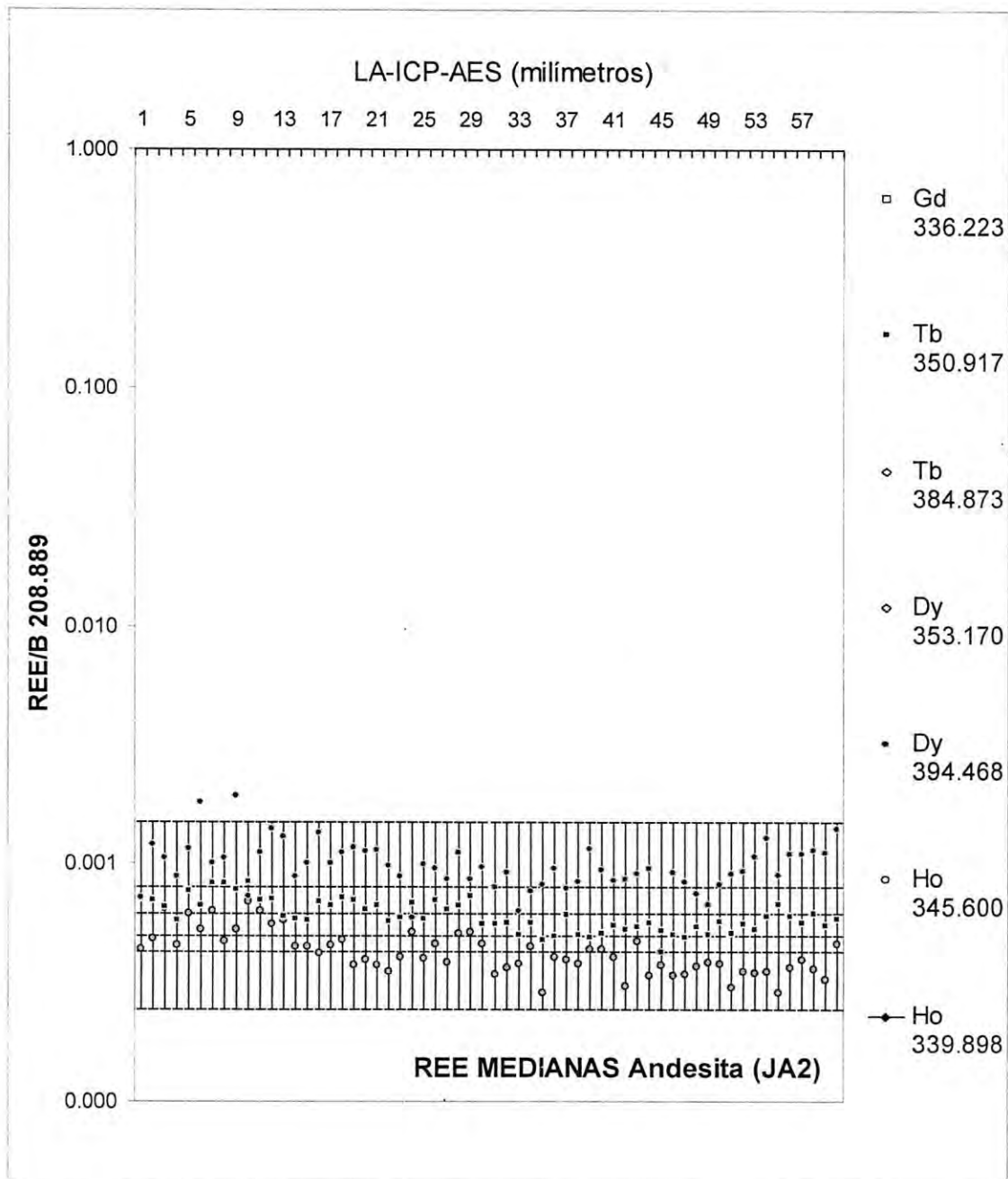


Figura 65. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio andesita para los elementos REE medianas.

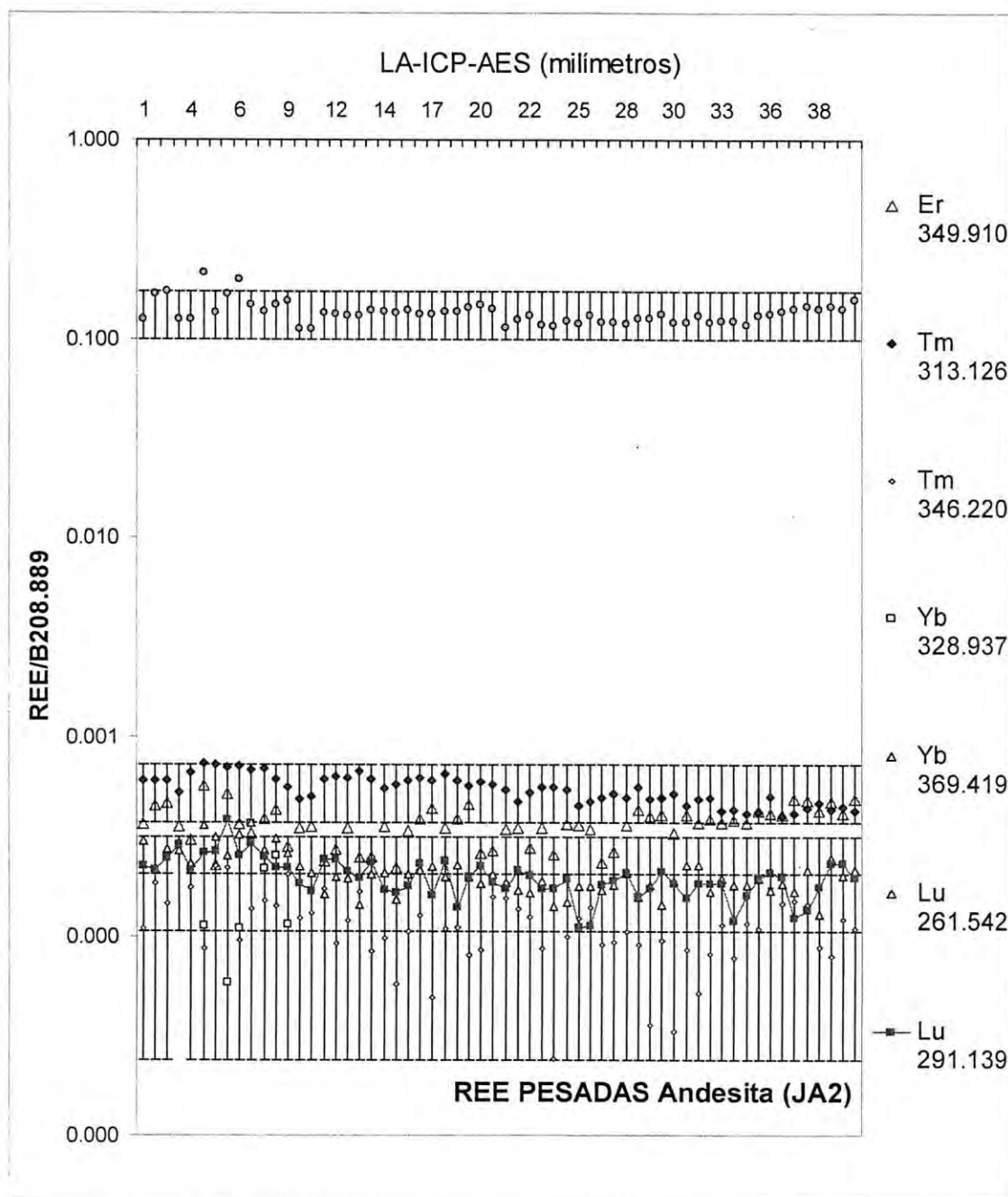


Figura 66. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio andesita para los elementos REE pesadas.

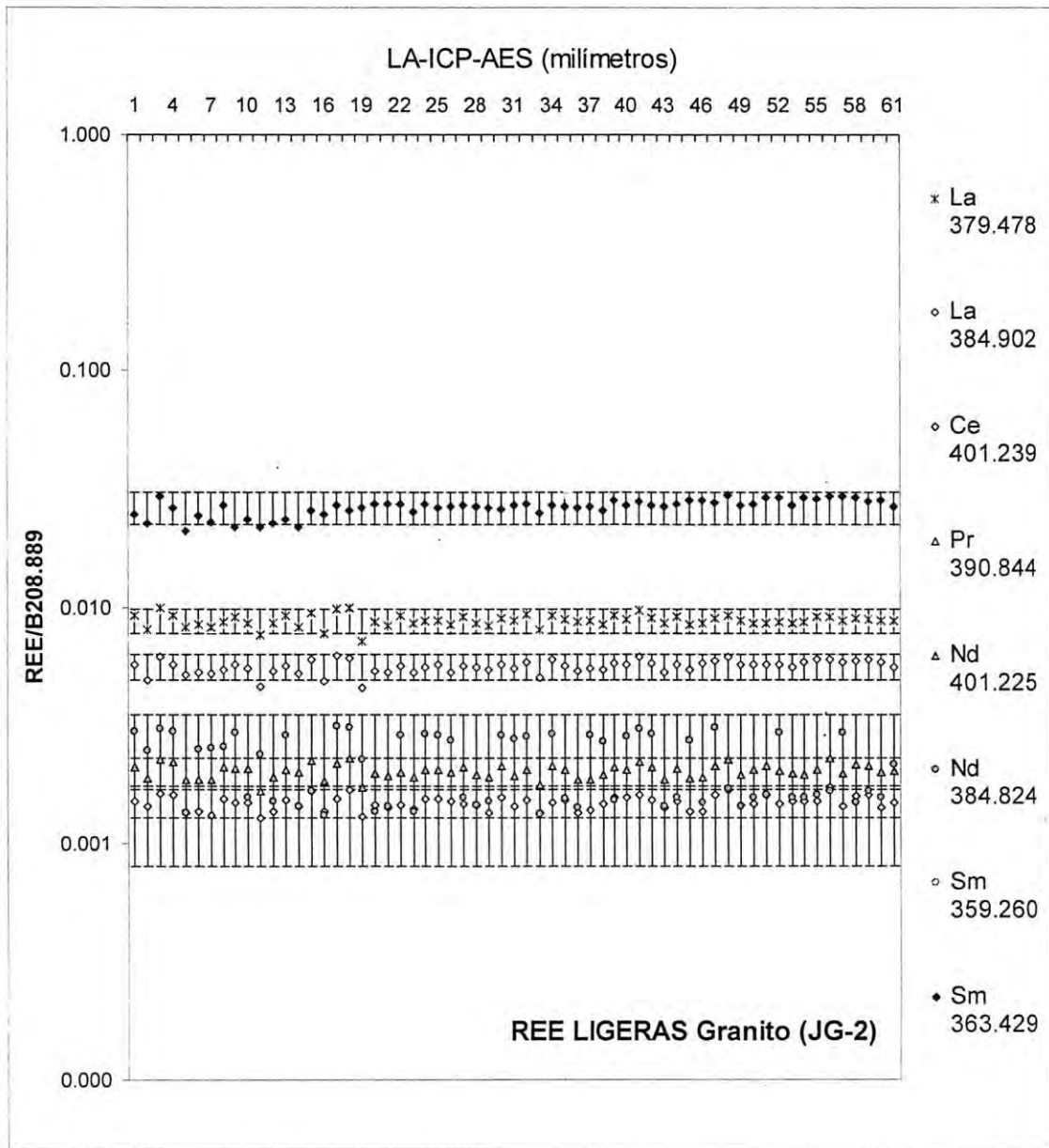


Figura 67. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio granito para los elementos REE ligeras.

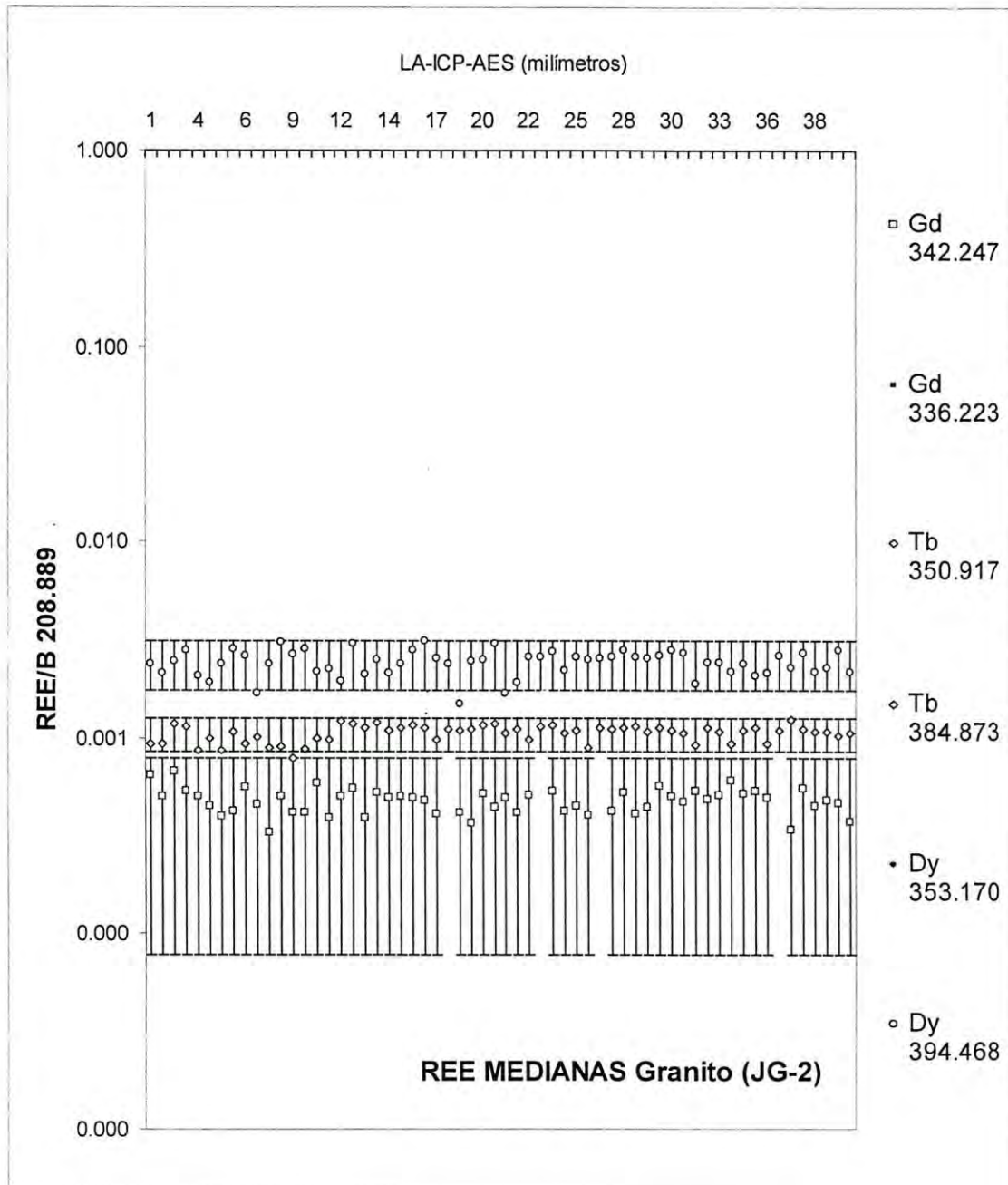


Figura 68. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio granito para los elementos REE medianas.

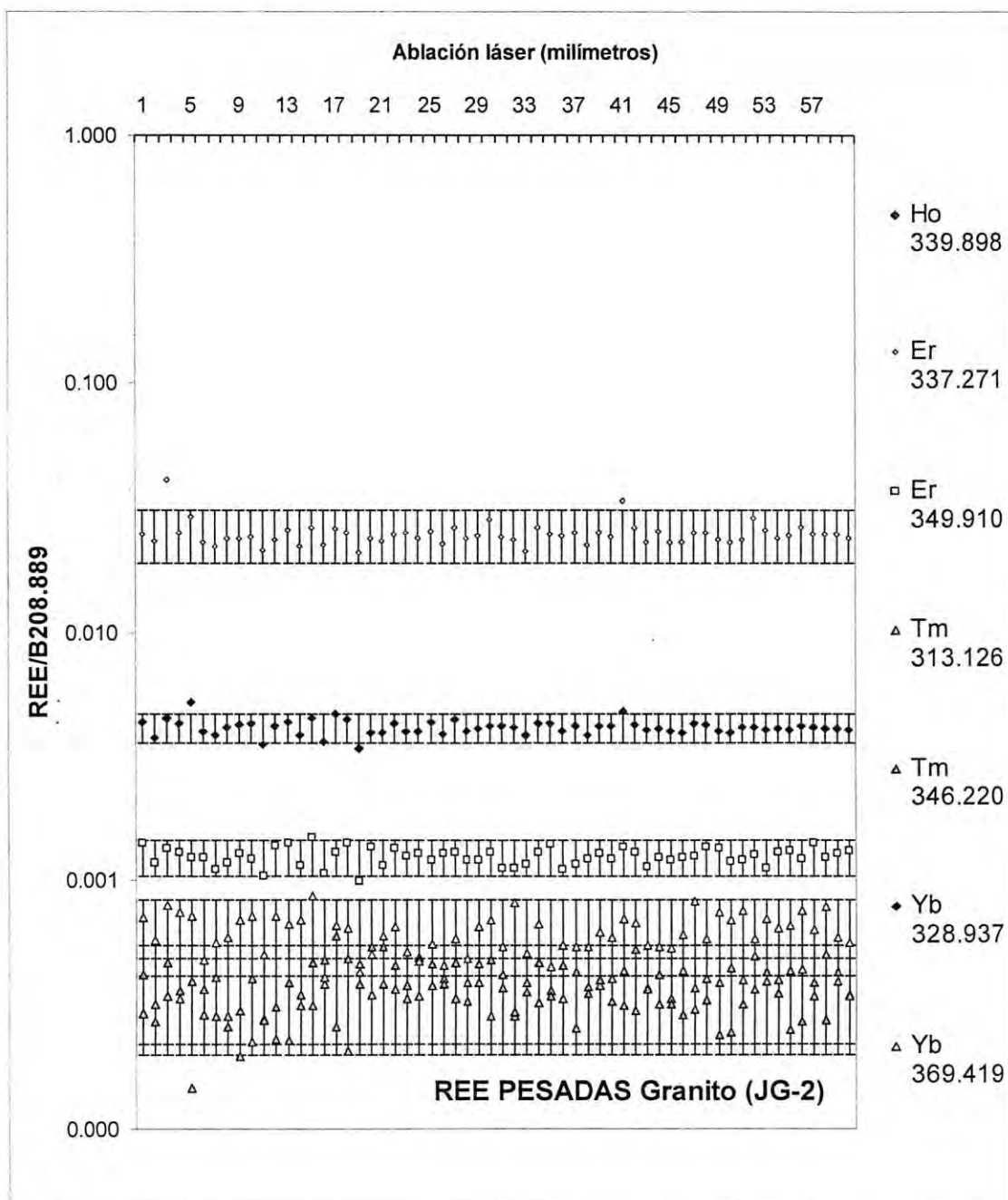


Figura 69. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio granito para los elementos REE pesadas.

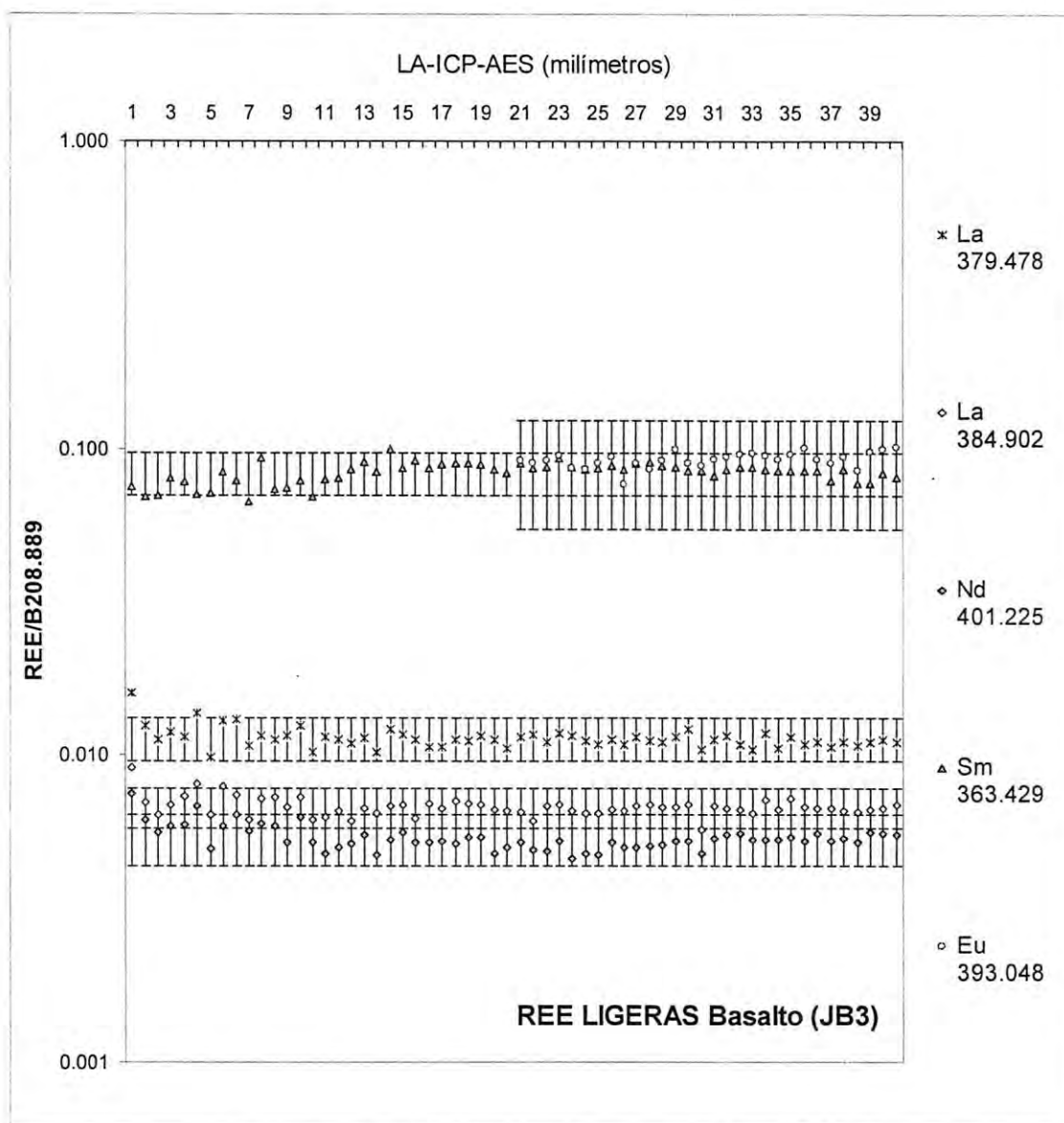


Figura 70. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio basalto para los elementos REE ligeras.

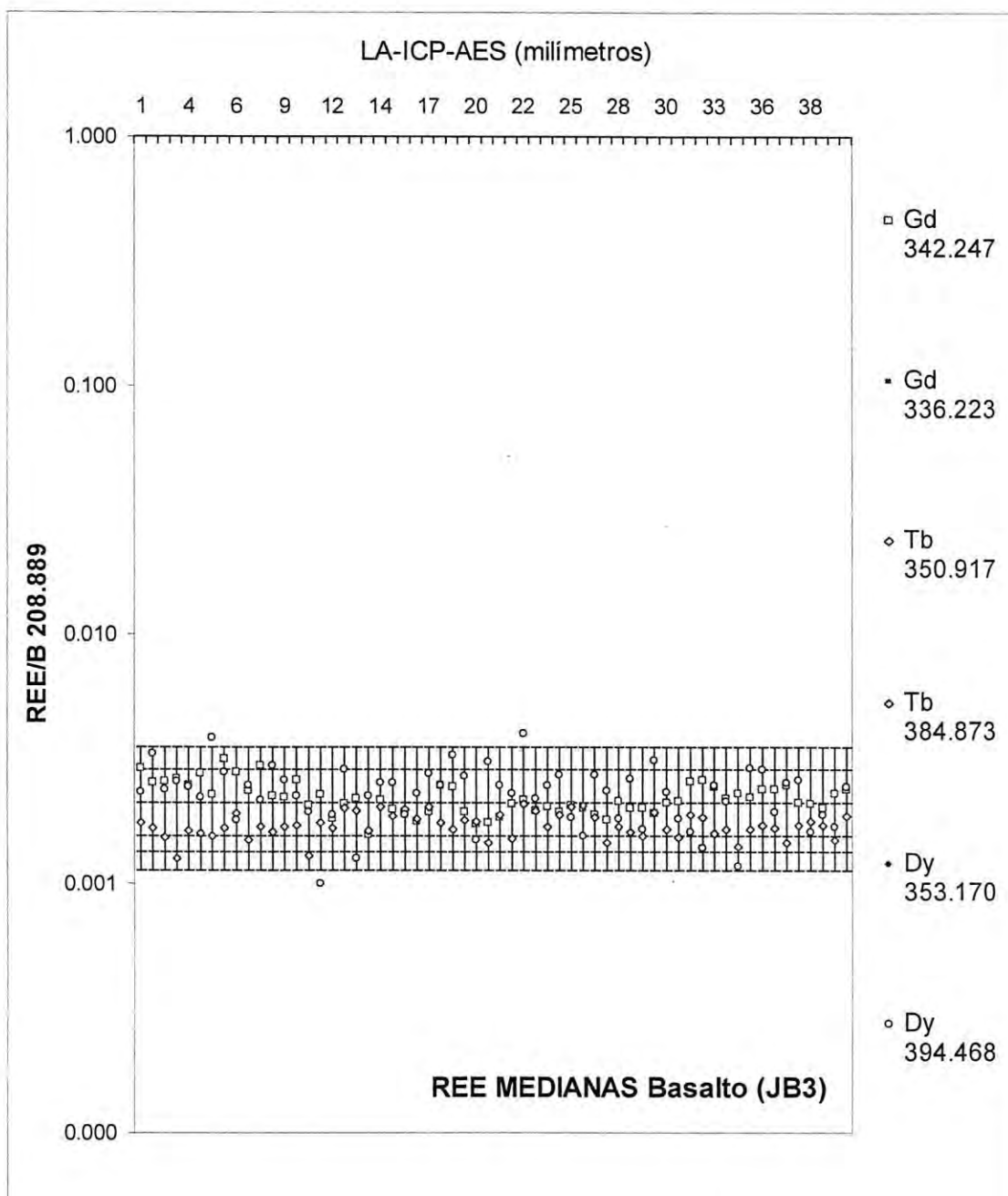


Figura 71. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio basalto para los elementos REE medianas.

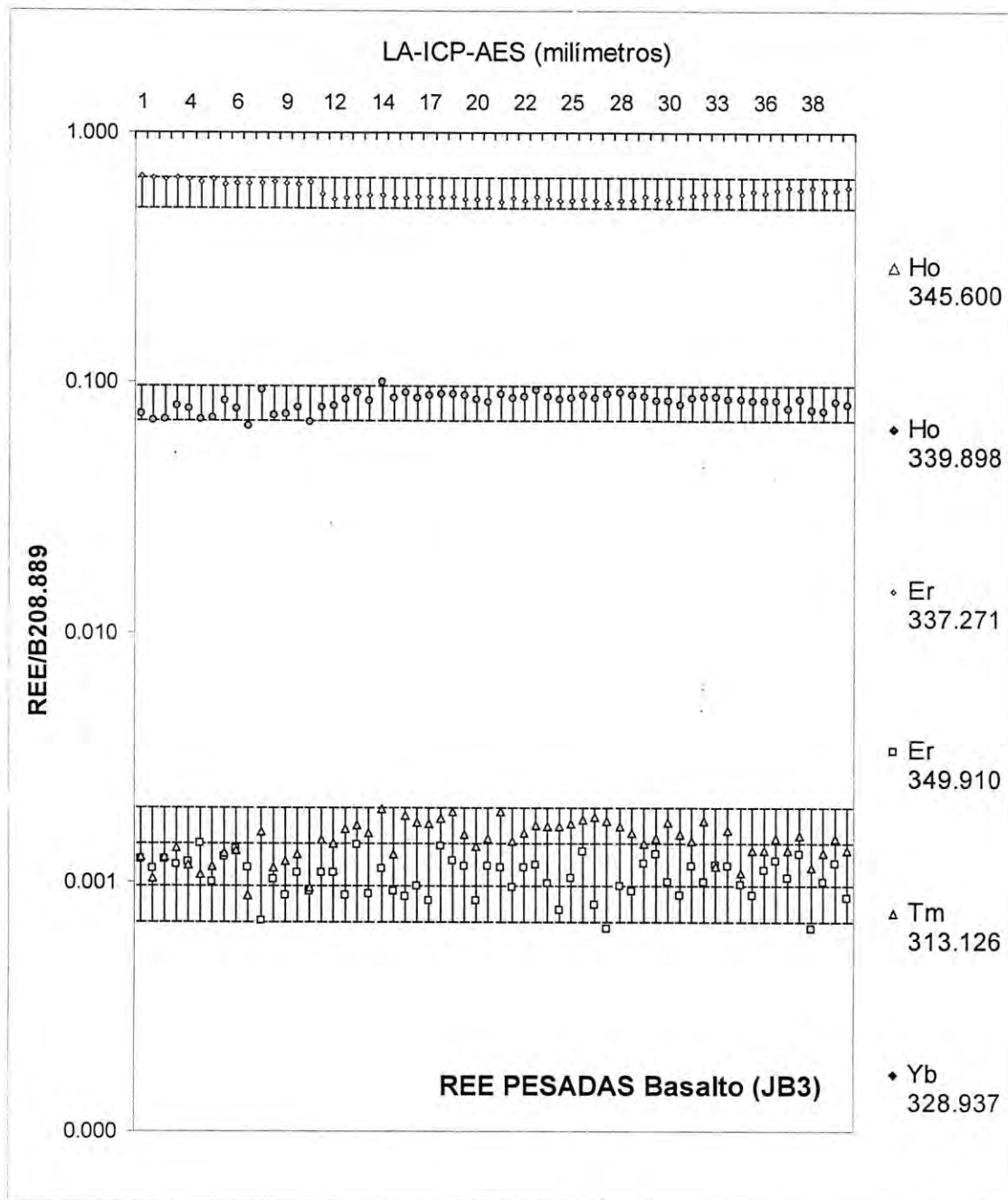


Figura 72. Análisis transversal con LA-ICP-AES en el vidrio basalto para los elementos REE pesadas.

Anexo 5. %SRD en estándares de roca del GSJ

Tabla 17. Datos estadísticos usando las longitudes de onda de REE sensibles del equipo ICP-AES 4200.

Estándar:	Andesita JA2				Basalto JB3				Feldespar JF1			
Analito	Media	2SDR	%SRD	µg/g	Media	2SDR	%SRD	µg/g	Media	2SDR	%SRD	µg/g
La 379.478	0.0032	0.0006	20	1.59	0.0114	0.0018	16	0.89	0.0077	0.0007	9	0.28
Ce 393.108	0.0068	0.0027	40	3.30	0.0224	0.0058	26	2.16	0.0006	0.0013	216	0.42
Pr 390.844	-0.0005	0.0003	-53	0.39	-0.0011	0.0013	-122	0.31	-0.002	0.0003	-15	0.05
Nd 401.225	0.0014	0.0003	21	1.59	0.0054	0.0010	19	1.57	0.0013	0.0002	17	0.15
Sm 359.260	0.0000	0.0001	-398	3.30	0.0001	0.0004	783	0.43	-4E-04	0.0001	-31	0.04
Eu 381.967	0.0004	0.0004	105	0.09	0.0001	0.0008	605	0.13	0.0006	0.0002	37	0.09
Gd 342.247	0.0004	0.0002	43	0.31	0.0022	0.0007	30	0.47	-3E-04	0.0005	-198	0.09
Tb 350.917	0.0006	0.0002	30	0.04	0.0017	0.0004	22	0.07	0.0011	0.0002	16	0.01
Dy 353.170	-0.0007	0.0001	-19	0.28	-0.0021	0.0004	-20	0.46	-0.002	0.0002	-12	0.04
Ho 345.600	-0.0004	0.0002	-68	0.05	-0.0026	0.0021	-82	0.08	-9E-05	0.0002	-175	0.01
Er 337.271	0.1366	0.0371	27	0.15	0.5784	0.0816	14	0.25	0.0046	0.0073	159	0.03
Tm 313.126	0.0005	0.0002	33	0.03	0.0015	0.0005	35	0.04	0.0005	0.0001	26	0.00
Yb 328.937	-0.0003	0.0004	-139	0.16	-0.0007	0.0004	-55	0.26	-0.002	0.0002	-13	0.04
Lu 261.542	0.0002	0.0001	49	0.03	0.0005	0.0002	32	0.04	0.0002	6E-05	37	0.01
Estándar:	Granito JG-2				Sedimento lacustre JLk				Caliza JLs			
Analito	Media	2SDR	%SRD	µg/g	Media	2SDR	%SRD	µg/g	Media	2SDR	%SRD	µg/g
La 379.478	0.0088	0.0010	12	2.00	0.0123	0.0010	8	4.58	0.0127	0.0012	9	0.016
Ce 393.108	0.0007	0.0013	197	4.86	0.0013	0.0013	102	9.91	0.0014	0.0029	202	0.054
Pr 390.844	-0.0017	0.0002	-15	0.62	-0.0019	0.0003	-14	0.96	-0.0020	0.0004	-17	0.003
Nd 401.225	0.0020	0.0003	14	2.65	0.0036	0.0004	10	4.03	0.0038	0.0005	12	0.014
Sm 359.260	-0.0004	0.0002	-57	0.78	-0.0004	0.0002	-44	0.89	-0.0004	0.0003	-70	0.014
Eu 381.967	0.0005	0.0005	99	0.01	0.0005	0.0006	125	0.14	0.0004	0.0008	224	0.001
Gd 342.247	0.0004	0.0004	82	0.81	0.0001	0.0003	303	0.68	0.0002	0.0003	137	0.003
Tb 350.917	0.0011	0.0002	19	0.16	0.0011	0.0003	26	0.14	0.0013	0.0002	16	0.000
Dy 353.170	-0.0007	0.0002	-32	1.06	-0.0020	0.0002	-12	0.74	-0.0020	0.0003	-14	0.003
Ho 345.600	0.0001	0.0001	263	0.17	-0.0011	0.0009	-81	0.12	-0.0009	0.0002	-24	-
Er 337.271	0.0247	0.0059	24	0.61	0.2385	0.0223	9	0.40	0.2691	0.0156	6	-
Tm 313.126	0.0003	0.0001	42	0.12	0.0003	0.0002	71	0.06	0.0006	0.0002	39	-
Yb 328.937	0.0041	0.0006	14	0.69	-0.0003	0.0003	-102	0.45	-0.0008	0.0003	-32	0.002
Lu 261.542	0.0004	0.0001	18	0.12	0.0004	0.0001	24	0.06	0.0004	0.0001	27	0.002
Estándar:	Pizarra Jsl				Granodiorita JG-1a							
Analito	Media	2SDR	%SRD	µg/g	Media	2SDR	%SRD	µg/g				
La 379.478	0.0124	0.0020	16	2.95	0.0078	0.0013	17	2.13				
Ce 393.108	-	-	-	6.10	0.0038	0.0015	40	4.50				
Pr 390.844	-0.0021	0.0006	-29	0.61	-0.0018	0.0004	-21	0.56				
Nd 401.225	0.0037	0.0006	16	2.90	0.0024	0.0004	16	2.04				
Sm 359.260	-0.0004	0.0004	-97	0.61	-0.0004	0.0002	-49	0.45				
Eu 381.967	0.0003	0.0005	174	0.12	0.0005	0.0003	56	0.07				
Gd 342.247	0.0001	0.0005	421	0.49	-0.0007	0.0004	-56	0.41				
Tb 350.917	0.0013	0.0003	24	0.07	0.0009	0.0002	17	0.08				
Dy 353.170	-0.0019	0.0004	-19	0.51	-0.0016	0.0002	-15	0.44				
Ho 345.600	-0.0008	0.0002	-28	0.07	-0.0008	0.0007	-88	0.08				
Er 337.271	0.0000	0.0000	0	0.12	0.1204	0.0130	11	0.26				

Tm 313.126	0.0005	0.0005	112	0.03	0.0001	0.0002	169	0.04
Yb 328.937	-0.0009	0.0003	-40	0.28	-0.0001	0.0002	-146	0.27
Lu 261.542	0.0004	0.0001	27	0.00	0.0003	0.0001	26	0.04

Tabla 18. Datos estadísticos de transversas usando las longitudes de onda de REE menos sensibles del equipo ICP-AES 4200.

Estándar:	Andesita JA2				Basalto JB3				Feldespar JF1			
	Media	2SDR	%SRD	µg/g	Media	2SDR	%SRD	µg/g	Media	2SDR	%SRD	µg/g
La 379.478	0.0023	0.000	19	1.59	0.0068	0.0010	15	0.89	0.0060	0.0005	9	0.28
Ce 393.108	0.0013	0.000	22	3.30	0.0056	0.0010	18	2.16	0.0008	0.0002	21	0.42
Nd 401.225	0.0009	0.001	66	1.59	0.0014	0.0004	26	1.57	0.0020	0.0012	61	0.15
Sm 359.260	0.0201	0.006	28	3.30	0.0837	0.0133	16	0.43	0.0299	0.0031	10	0.04
Eu 381.967	0.0245	0.008	32	0.09	0.0924	0.0106	11	0.13	0.0062	0.0012	20	0.09
Gd 342.247	-8E-04	0.000	-50	0.31	-0.0020	0.0012	-58	0.47	-0.0004	0.0002	-41	0.09
Tb 350.917	-4E-04	0.000	-34	0.04	-0.0012	0.0004	-34	0.07	-0.0007	0.0001	-20	0.01
Dy 353.170	0.001	0.001	50	0.28	0.0023	0.0012	52	0.46	0.0033	0.0008	24	0.04
Ho 345.600	-0.001	0.000	-20	0.05	-0.0030	0.0020	-66	0.08	-0.0013	0.0002	-13	0.01
Er 337.271	0.0004	0.000	42	0.15	0.0011	0.0004	35	0.25	0.0009	0.0002	22	0.03
Tm 313.126	0.0001	0.000	79	0.03	0.0000	0.0003	-2015	0.04	0.0002	0.0001	57	0.00
Yb 328.937	-1E-04	0.000	-79	0.16	-0.0003	0.0005	-161	0.26	0.0002	0.0002	84	0.04
Lu 261.542	0.0002	0.000	46	0.03	0.0007	0.0002	34	0.04	0.0006	0.0001	26	0.01
Estándar:	Granito JG-2				Sedimento lacustre JLk				Caliza JLs			
	Media	2SDR	%SRD	µg/g	Media	2SDR	%SRD	ug/g	Media	2SDR	%SRD	ug/g
La 379.478	0.0056	0.0007	13	2.00	0.0066	0.0006	9	4.58	0.0071	0.0007	10	0.016
Ce 393.108	0.0015	0.0002	14	4.86	0.0032	0.0004	12	9.91	0.0034	0.0004	13	0.054
Nd 401.225	0.0022	0.0014	64	2.65	0.0014	0.0002	18	4.03	0.0014	0.0002	17	0.014
Sm 359.260	0.0265	0.0043	16	0.78	0.0372	0.0087	23	0.89	0.0469	0.0050	11	0.014
Eu 381.967	0.0114	0.0021	18	0.01	0.0477	0.0036	8	0.14	0.0550	0.0044	8	0.001
Gd 342.247	-0.0004	0.0001	-37	0.81	-0.0004	0.0009	-196	0.68	-0.0006	0.0007	-112	0.003
Tb 350.917	-0.0006	0.0002	-31	0.16	-0.0008	0.0002	-26	0.14	-0.0009	0.0002	-24	0.000
Dy 353.170	0.0024	0.0007	29	1.06	0.0021	0.0010	50	0.74	0.0024	0.0009	38	0.003
Ho 345.600	-0.0016	0.0002	-15	0.17	-0.0023	0.0002	-11	0.12	-0.0026	0.0003	-12	-
Er 337.271	0.0012	0.0002	16	0.61	0.0010	0.0002	21	0.40	0.0010	0.0002	22	-
Tm 313.126	0.0004	0.0002	42	0.12	0.0001	0.0001	155	0.06	0.0001	0.0002	283	-
Yb 328.937	0.0006	0.0002	34	0.69	0.0003	0.0002	70	0.45	0.0002	0.0002	104	0.002
Lu 261.542	0.0005	0.0001	28	0.12	0.0006	0.0002	28	0.06	0.0006	0.0002	26	0.002
Estándar:	Pizarra Jsl				Granodiorita JG-1a							
	Media	2SDR	%SRD	µg/g	Media	2SDR	%SRD	µg/g				
La 379.478	0.0067	0.0022	32	2.95	0.0062	0.0008	14	2.13				
Ce 393.108	0.0033	0.0005	15	6.10	0.002	0.0003	15	4.50				
Nd 401.225	-0.0021	0.0006	-29	2.90	0.0014	0.0005	39	2.04				
Sm 359.260	0.0014	0.0003	22	0.61	0.0288	0.0052	18	0.45				
Eu 381.967	0.0442	0.0166	38	0.12	0.0178	0.0034	19	0.07				
Gd 342.247	-	-	-	0.49	-7E-04	0.0006	-88	0.41				
Tb 350.917	-0.0008	0.0011	-134	0.07	-8E-04	0.0002	-25	0.08				
Dy 353.170	-0.0008	0.0003	-35	0.51	0.0024	0.0008	34	0.44				
Ho 345.600	0.0025	0.0011	44	0.07	-0.002	0.0003	-15	0.08				

Er 337.271	-0.0026	0.0004	-15	0.12	0.001	0.0003	26	0.26
Tm 313.126	0.0010	0.0004	35	0.03	0.0001	0.0001	95	0.04
Yb 328.937	0.0001	0.0002	161	0.28	0.0004	0.0002	42	0.27
Lu 261.542	0.0001	0.0003	190	0.00	0.0005	0.0001	27	0.04

Anexo 6. Intensidad neta y background de La Eu y Er, obtención de intensidad neta.

Tabla 19. Intensidad neta y background para La 379.478.

La 379.478	Estándares sintéticos			Estándares como muestra	
	Std. de 5 µg/g	Std. de 10 µg/g	Std. de 50 µg/g	JG-1a	JB3
Analito λ					
379.403	5030	4905	5256	5277	3884
379.415	5556	5336	5415	6263	4748
379.426	6062	5780	5861	7369	5801
379.438	6587	6272	6370	8146	6405
379.450	7256	6954	7128	8552	6282
379.461	8060	7835	8850	8932	6025
379.473	9495	9710	14812	9955	6082
379.484	10408	10076	10954	11383	7335
379.496	10361	9902	10197	12851	10190
379.508	10149	9824	10256	10904	6673
379.519	9927	9582	9863	10552	6169
379.531	8511	8222	8486	9071	5462
379.543	7315	7064	7338	7772	4856
379.554	6702	6571	7542	7024	4589
Bcg	8808	8428	8662	10702	8236
Int. Neta (cps)	686	1281	6149	-747	-2154

Tabla 20. Intensidad neta/B y background para La 379.48.

La 379.478	Estándares sintéticos			Estándares como muestra	
	Std. de 5 µg/g	Std. de 10 µg/g	Std. de 50 µg/g	JG-1a	JB3
Analito λ					
379.403	0.031	0.033	0.038	0.026	0.049
379.415	0.034	0.036	0.039	0.030	0.060
379.426	0.037	0.039	0.042	0.036	0.073
379.438	0.041	0.042	0.046	0.040	0.081
379.450	0.045	0.047	0.051	0.042	0.079
379.461	0.050	0.053	0.064	0.043	0.076
379.473	0.058	0.066	0.107	0.048	0.077
379.484	0.064	0.068	0.079	0.055	0.093
379.496	0.064	0.067	0.074	0.063	0.129
379.508	0.062	0.066	0.074	0.053	0.084
379.519	0.061	0.065	0.071	0.051	0.078
379.531	0.052	0.055	0.061	0.044	0.069
379.543	0.045	0.048	0.053	0.038	0.061

379.554	0.041	0.044	0.054	0.034	0.058
Bcg	0.054	0.057	0.063	0.052	0.104
Int. Neta/B	0.004	0.009	0.044	-0.004	-0.027

Tabla 21. Intensidad neta y background para Eu 381.967.

Eu 381.967	Estándares sintéticos			Estándares como muestra	
	Std. de 5 µg/g	Std. de 10 µg/g	Std. de 50 µg/g	JG-1a	JB3
381.901	3397	3349	3418	3634	3126
381.913	3437	3398	3488	3650	3172
381.925	3799	3751	3862	4060	3350
381.937	3533	3544	4028	3744	3165
381.948	4343	5049	11923	3763	3161
381.960	6575	9100	32481	3977	3263
381.972	4165	4812	11092	3593	3094
381.984	3434	3422	3741	3644	3162
381.995	3385	3362	3492	3619	3187
382.007	3742	3687	3787	4039	3343
382.019	3885	3779	3853	4628	4120
382.030	4196	3648	3678	12342	20711
382.042	4378	3709	3760	16398	26368
382.054	3280	3214	3254	3903	3738
Bcg	3391	3355	3455	3626	3157
Int. Neta (cps)	3184	5744	29026	351	106

Tabla 22. Intensidad neta/B y background para Eu 381.967.

Eu 381.967	Estándares sintéticos			Estándares como muestra	
	Std. de 5 µg/g	Std. de 10 µg/g	Std. de 50 µg/g	JG-1a	JB3
381.901	0.021	0.023	0.025	0.018	0.0398
381.913	0.021	0.023	0.025	0.018	0.0404
381.925	0.023	0.025	0.028	0.020	0.0426
381.937	0.022	0.024	0.029	0.018	0.0403
381.948	0.027	0.034	0.086	0.018	0.0402
381.960	0.040	0.061	0.234	0.019	0.0415
381.972	0.026	0.032	0.080	0.017	0.0394
381.984	0.021	0.023	0.027	0.018	0.0403
381.995	0.021	0.023	0.025	0.018	0.0406
382.007	0.023	0.025	0.027	0.020	0.0426
382.019	0.024	0.026	0.028	0.023	0.0525
382.030	0.026	0.025	0.027	0.060	0.2636
382.042	0.027	0.025	0.027	0.080	0.3357
382.054	0.020	0.022	0.023	0.019	0.0476
Bcg	0.021	0.023	0.025	0.018	0.040
Int. Neta/B	0.020	0.039	0.210	0.002	0.001

Tabla 23. Intensidad neta y background para Er 337.271.

Er 337.271	Estándares sintéticos			Estándares como muestra	
	Std. de 5 µg/g	Std. de 10 µg/g	Std. de 50 µg/g	JG-1a	JB3
Analito λ					
337.205	2482	2439	2446	2744	2678
337.215	2587	2530	2527	3497	4003
337.225	2295	2257	2290	2793	2972
337.236	2415	2385	2533	2618	2389
337.246	2333	2291	2322	2601	2465
337.256	2354	2329	2585	3010	3414
337.267	4417	4241	7553	22067	43765
337.277	4048	3535	4443	27012	49040
337.287	2279	2223	2241	3142	3544
337.298	2252	2214	2192	2561	2496
337.308	2346	2299	2289	2550	2332
337.319	2643	2594	2584	2864	2514
337.329	3453	3381	3376	3745	3633
337.339	6335	6177	6091	6884	6613
Bcg	2273	2236	2241	2677	2734
Int. Neta (cps)	2144	2005	5313	19390	41031

Tabla 24. Intensidad neta/B y background para Er 337.271.

Er 337.271	Estándares sintéticos			Estándares como muestra	
	Std. de 5 µg/g	Std. de 10 µg/g	Std. de 50 µg/g	JG-1a	JB3
Analito λ					
337.205	0.015	0.016	0.018	0.013	0.0338
337.215	0.016	0.017	0.018	0.017	0.0505
337.225	0.014	0.015	0.017	0.014	0.0375
337.236	0.015	0.016	0.018	0.013	0.0301
337.246	0.014	0.015	0.017	0.013	0.0311
337.256	0.014	0.016	0.019	0.015	0.0431
337.267	0.027	0.029	0.055	0.107	0.5522
337.277	0.025	0.024	0.032	0.131	0.6187
337.287	0.014	0.015	0.016	0.015	0.0447
337.298	0.014	0.015	0.016	0.012	0.0315
337.308	0.014	0.016	0.017	0.012	0.0294
337.319	0.016	0.018	0.019	0.014	0.0317
337.329	0.021	0.023	0.024	0.018	0.0458
337.339	0.039	0.042	0.044	0.033	0.0834
Bcg	0.014	0.015	0.016	0.013	0.034
Int. Neta/B	0.013	0.014	0.038	0.094	0.518

Anexo 7. Datos de normalización de B en ablación láser de los std. 5, 10 y 50 ppm, basalto y granodiorita.

A continuación se muestran los datos del B que se utilizaron en cada REE para normalizar los efectos de matriz (Tabla 25) y posteriormente se muestran como ejemplos la normalización de los mismos elementos (La, Eu y Er) anteriormente tratados, también el cálculo de la señal de fondo y la obtención de la intensidad neta. (Figura 57).

Tabla 25. Intensidad (cps) para el B en los distintos estándares, la intensidad pico se muestra en el sombreada en gris, nótese que la intensidad para el estándar de menor concentración en REE es el que presenta mayor intensidad de B, y viceversa, esto es debido a que el factor de dilución del B es mayor en el estándar de mayor concentración de REE.

Estándar interno	Estándares sintéticos (µg/g)			Estándares como muestras	
	5.00	10.00	50.00	JG-1 ^a	JB3
B 208.889					
208.877	17544	16167	15426	19394	7959
208.883	162505	148169	138544	205523	79258
208.890	77934	70026	64134	112571	39355
208.896	3345	2968	2748	4718	1658
208.902	1460	1301	1225	1820	749
208.909	1846	1659	1559	2306	946
208.915	1195	1055	995	1529	633
208.921	1240	1111	1069	1494	657
208.928	2421	2182	2051	3083	1308
208.934	1885	1690	1585	2387	985
208.941	7307	6747	6397	8202	3513
208.947	136618	125997	118856	166228	70866
208.953	239949	218361	202617	332471	131938
208.960	23310	20810	18948	35742	12122
Bcg	1350	1206	1147	1657	703
Intensidad neta del B (cps)	161155	146963	137397	203866	78554

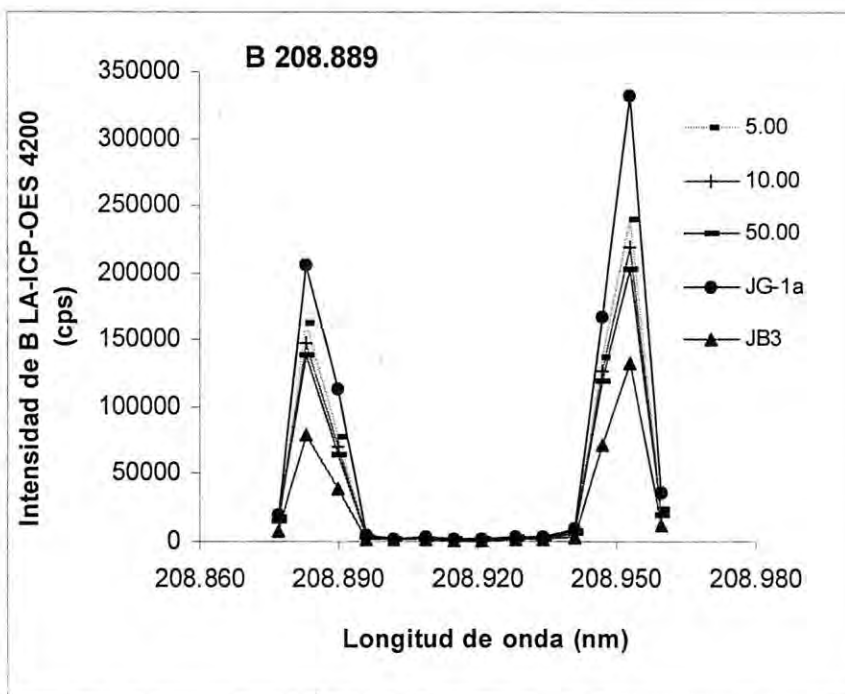


Figura 73. Intensidad directa reportada del equipo (ICP-AES) para B 208.889 nm obtenida en la ablación del vidrio 5.0, 10.0 y 50.0 µg/g, basalto y granodiorita (estándares certificados del GSJ: JG-1a, JB3-1).

Anexo 8. Espectros de Calibración de Elementos Trazas Con Flujos He-Ar

Tabla 26. Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Sc 361.383.

Conc. en vidrio (µg/g)	0.00	0.24	0.62	1.79	3.38	1.98
Sc 361.383	Estándares de roca					Muestra
Analito λ	Blanco (TMBLi)	Granito (JG2)	Granodiorita (JG-1a)	Sed. Lacustre (JLk)	Basalto (JB3)	Andesita (JA2)
361.346	0.0130	0.0143	0.0132	0.0145	0.0148	0.0135
361.352	0.0131	0.0144	0.0132	0.0146	0.0148	0.0135
361.357	0.0129	0.0144	0.0131	0.0147	0.0148	0.0134
361.363	0.0127	0.0143	0.0132	0.0145	0.0151	0.0136
361.368	0.0131	0.0146	0.0137	0.0154	0.0169	0.0155
361.374	0.0134	0.0153	0.0154	0.0184	0.0236	0.0209
361.379	0.0133	0.0154	0.0157	0.0193	0.0254	0.0226
361.385	0.0131	0.0147	0.0139	0.0157	0.0179	0.0161
361.39	0.0133	0.0146	0.0137	0.0149	0.0158	0.0144
361.396	0.0133	0.0146	0.0136	0.0148	0.0156	0.0141
361.401	0.0131	0.0145	0.0133	0.0146	0.0155	0.0141
361.407	0.0130	0.0142	0.0133	0.0145	0.0153	0.0138
361.413	0.0128	0.0142	0.0132	0.0145	0.0154	0.0140
361.418	0.0129	0.0145	0.0135	0.0144	0.0155	0.0141
Bcg	0.0130	0.0145	0.0134	0.0147	0.0154	0.0140

Int. Neta (cps)	0.0003	0.0010	0.0023	0.0046	0.0100	0.0086
----------------------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

Tabla 27. Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Sr 421.540.

Conc. en vidrio (µg/g)	0.00	1.80	3.20	17.31	25.00	30.84	18.70
Sr 421.540	Estándares de roca						
Analito λ	Blanco (MTBLi)	Granito (JG2)	Granito SIEM	Feldespar (JF-1)	Andesita (JA-2)	Sed. Lacustre (JLs1)	Granodiorita (JG-1a)
421.50	0.010	0.009	0.008	0.009	0.009	0.010	0.010
421.506	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.012	0.011
421.513	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.014	0.011
421.519	0.010	0.009	0.010	0.012	0.014	0.020	0.014
421.526	0.011	0.012	0.019	0.032	0.050	0.079	0.039
421.532	0.014	0.022	0.060	0.099	0.169	0.274	0.121
421.539	0.015	0.023	0.068	0.107	0.182	0.291	0.130
421.545	0.012	0.014	0.032	0.039	0.062	0.097	0.047
421.551	0.011	0.011	0.013	0.015	0.018	0.026	0.017
421.558	0.011	0.010	0.011	0.011	0.012	0.016	0.013
421.564	0.011	0.010	0.010	0.010	0.010	0.013	0.011
421.571	0.011	0.010	0.009	0.010	0.010	0.012	0.011
421.577	0.011	0.010	0.009	0.009	0.010	0.012	0.011
421.584	0.011	0.010	0.009	0.009	0.009	0.011	0.011
Bcg	0.011	0.010	0.012	0.013	0.016	0.023	0.015
Int. Neta (cps)	0.004	0.013	0.056	0.094	0.166	0.268	0.114

Tabla 28. Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Cu 324.752.

Conc. Enl vidrio (µg/g)	0.00	0.17	1.00	2.97	2.99
Cu 324.752	Estándares de roca (GSJ)				
Analito λ	Blanco(TMBLi)	Granodiorita (JG-1a)	Granito SIEM	Graywacka SIEM	Andesita (JA-2)
324.722	0.0145	0.0142	0.0146	0.0127	0.0159
324.727	0.0151	0.0145	0.0150	0.0131	0.0164
324.732	0.0153	0.0146	0.0155	0.0129	0.0164
324.737	0.0137	0.0135	0.0142	0.0123	0.0151
324.742	0.0140	0.0140	0.0148	0.0151	0.0165
324.747	0.0164	0.0160	0.0185	0.0225	0.0222
324.752	0.0169	0.0165	0.0195	0.0220	0.0230
324.757	0.0148	0.0146	0.0154	0.0143	0.0165
324.762	0.0135	0.0134	0.0137	0.0120	0.0147
324.767	0.0130	0.0131	0.0133	0.0116	0.0140
324.772	0.0130	0.0129	0.0127	0.0115	0.0138
324.776	0.0130	0.0129	0.0129	0.0114	0.0138
324.781	0.0129	0.0130	0.0129	0.0115	0.0137
324.786	0.0131	0.0132	0.0131	0.0117	0.0141
Bcg	0.0136	0.0135	0.0139	0.0122	0.0149
Int. Neta (cps)	0.0033	0.0031	0.0056	0.0098	0.0081

Tabla 29. Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Zn 213.857.

Conc. En vidrio ($\mu\text{g/g}$)	0.00	0.17	0.44	0.49	0.72
Zn 213.857	Estándares de roca (GSJ)				
Analito λ	Blanco (TMBLi)	Peridotita SIEM	Feldespar (JF-1)	Granito SIEM	N.Fonolita SIEM
213.832	0.0013	0.0015	0.0014	0.0015	0.0015
213.835	0.0013	0.0015	0.0014	0.0015	0.0015
213.838	0.0015	0.0016	0.0016	0.0017	0.0016
213.842	0.0014	0.0016	0.0015	0.0016	0.0016
213.845	0.0013	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
213.848	0.0015	0.0016	0.0017	0.0017	0.0018
213.851	0.0015	0.0019	0.0022	0.0020	0.0024
213.855	0.0013	0.0018	0.0020	0.0020	0.0023
213.858	0.0013	0.0016	0.0015	0.0016	0.0016
213.861	0.0014	0.0016	0.0016	0.0017	0.0016
213.865	0.0016	0.0017	0.0016	0.0018	0.0017
213.868	0.0014	0.0016	0.0015	0.0016	0.0016
213.871	0.0013	0.0015	0.0014	0.0015	0.0014
213.874	0.0013	0.0015	0.0014	0.0015	0.0015
Bcg	0.0014	0.0016	0.0015	0.0016	0.0016
Int. Neta (cps)	0.0001	0.0003	0.0007	0.0004	0.0008

Tabla 30. Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Y 371.889.

Conc. En vidrio ($\mu\text{g/g}$)	0.00	0.29	1.84	3.21	3.02
Y 371.889	Estándares de roca (GSJ)				Muestra
Analito λ	Blanco (TMBLi)	Feldespar (JF-1)	Andesita (JA-2)	Granodiorita (JG-1a)	Pizarra (JSI)
370.986	0.0271	0.0263	0.0256	0.0279	0.0294
370.992	0.0258	0.0258	0.0256	0.0273	0.0294
370.997	0.0261	0.0261	0.0252	0.0271	0.0290
371.003	0.0277	0.0273	0.0262	0.0289	0.0300
371.009	0.0273	0.0273	0.0259	0.0287	0.0302
371.014	0.0267	0.0271	0.0272	0.0322	0.0320
371.020	0.0270	0.0295	0.0364	0.0538	0.0441
371.026	0.0262	0.0275	0.0310	0.0424	0.0374
371.032	0.0257	0.0261	0.0245	0.0274	0.0288
371.037	0.0291	0.0264	0.0245	0.0272	0.0289
371.043	0.0266	0.0264	0.0243	0.0270	0.0287
371.049	0.0264	0.0272	0.0253	0.0278	0.0298
371.054	0.0274	0.0284	0.0264	0.0291	0.0308
371.060	0.0287	0.0285	0.0267	0.0292	0.0309
Bcg	0.0267	0.0267	0.0253	0.0282	0.0294
Int. Neta (cps)	0.0003	0.0028	0.0110	0.0256	0.0147

Tabla 31. Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Zr 384.823.

Conc. Enl vidrio ($\mu\text{g/g}$)	0.00	3.89	9.84	11.80	11.69
Zr 343.823	Estándares de roca (GSJ)				
Analito λ	Blanco (MTBLi)	Feldespar (JF-1)	Basalto (JB3)	Granodiorita (JG-1a)	Andesita (JA2)
343.784	0.0131	0.0121	0.0129	0.0118	0.0124
343.790	0.0131	0.0121	0.0133	0.0117	0.0125
343.795	0.0125	0.0119	0.0128	0.0114	0.0121
343.800	0.0125	0.0119	0.0127	0.0115	0.0122
343.805	0.0131	0.0123	0.0134	0.0124	0.0129
343.811	0.0146	0.0142	0.0170	0.0176	0.0174
343.816	0.0159	0.0171	0.0233	0.0278	0.0260
343.821	0.0148	0.0145	0.0176	0.0183	0.0183
343.826	0.0147	0.0130	0.0148	0.0134	0.0144
343.832	0.0152	0.0132	0.0144	0.0134	0.0140
343.837	0.0139	0.0126	0.0134	0.0122	0.0129
371.037	0.0266	0.0122	0.0129	0.0116	0.0123
343.842	0.0132	0.0121	0.0128	0.0117	0.0122
343.848	0.0129	0.0125	0.0131	0.0117	0.0123
Bcg	0.0136	0.0125	0.0137	0.0125	0.0133
Int. Neta (cps)	0.0022	0.0047	0.0096	0.0154	0.0127

Tabla 32. Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Ba 233.527.

Conc. Enl vidrio ($\mu\text{g/g}$)	0	8.1	24.7	32.4	176.1	47.0
Ba 233.527	Estándares de roca (GSJ)					
Analito λ	Blanco (TMBLi)	Granito (JG-2)	Basalto (JB3)	Andesita (JA-2)	Feldespar (JF-1)	Granodiortia (JG-1a)
233.500	0.0015	0.0017	0.0017	0.0017	0.0016	0.0015
233.504	0.0013	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0014
233.507	0.0014	0.0015	0.0016	0.0016	0.0015	0.0014
233.511	0.0014	0.0014	0.0016	0.0015	0.0017	0.0015
233.514	0.0014	0.0016	0.0018	0.0020	0.0030	0.0019
233.518	0.0014	0.0018	0.0024	0.0033	0.0072	0.0035
233.522	0.0016	0.0021	0.0035	0.0049	0.0132	0.0056
233.525	0.0014	0.0015	0.0017	0.0020	0.0031	0.0020
233.529	0.0014	0.0015	0.0016	0.0015	0.0016	0.0015
233.532	0.0014	0.0016	0.0017	0.0016	0.0016	0.0015
233.536	0.0016	0.0018	0.0019	0.0018	0.0018	0.0017
233.539	0.0016	0.0018	0.0019	0.0017	0.0018	0.0017
233.543	0.0014	0.0016	0.0017	0.0016	0.0015	0.0015
233.547	0.0014	0.0016	0.0017	0.0016	0.0016	0.0015
Bcg	0.0014	0.0014	0.0016	0.0015	0.0016	0.0015
Int. Neta (cps)	0.0002	0.0006	0.0019	0.0034	0.0116	0.0041

Tabla 33. Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Nd 401.225.

Conc. en vidrio ($\mu\text{g/g}$)	0.00	0.01	0.20	1.57
Nd 401.225	Estándares de roca (GSJ)			
Analito λ	Blanco (MTBLi)	Peridotita SIEM	Graywaca SIEM	Basalto (JB3)
401.191	0.0209	0.0215	0.0200	0.0228
401.197	0.0214	0.0217	0.0212	0.0229
401.204	0.0217	0.0220	0.0211	0.0226
401.210	0.0215	0.0216	0.0214	0.0228
401.216	0.0226	0.0226	0.0241	0.0243
401.222	0.0230	0.0233	0.0269	0.0281
401.228	0.0219	0.0224	0.0285	0.0306
401.234	0.0210	0.0219	0.0220	0.0241
401.240	0.0204	0.0210	0.0195	0.0216
401.247	0.0213	0.0220	0.0200	0.0219
401.253	0.0209	0.0216	0.0199	0.0216
401.259	0.0217	0.0223	0.0210	0.0225
401.265	0.0219	0.0223	0.0209	0.0225
401.271	0.0219	0.0223	0.0208	0.0225
Bcg	0.0209	0.0213	0.0204	0.0222
Int. Neta (cps)	0.0010	0.0011	0.0080	0.0084

Tabla 34. Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Eu 81.967.

Conc. en vidrio ($\mu\text{g/g}$)	0.00	0.01	0.07
Eu 81.967	Estándares de roca (GSJ)		
Analito λ	Blanco (TMBLi)	Granito (JG2)	Granodiorita (JG-1a)
381.940	0.0283	0.0244	0.0252
381.945	0.0281	0.0244	0.0253
381.951	0.0282	0.0245	0.0256
381.957	0.0296	0.0253	0.0266
381.963	0.0274	0.0238	0.0248
381.969	0.0269	0.0234	0.0241
381.975	0.0274	0.0237	0.0245
381.981	0.0281	0.0241	0.0247
Bcg	0.0276	0.0239	0.0247
Int. Neta (cps)	0.0020	0.0014	0.0019

Tabla 35. Puntos de calibración utilizando estándares de roca para Er 371.889.

Conc. Enl vidrio ($\mu\text{g/g}$)	0.000	0.031	0.116	0.149	0.023
Er 371.889	Estándares de roca (GSJ)				
Analito λ	Blanco (TMBLi)	Feldespar (JF-1)	Pizarra (Jsl)	Andesita (JA2)	N. Fonolita SIEM
337.244	0.0187	0.0181	0.0217	0.0174	0.0187
337.249	0.0181	0.0182	0.0217	0.0178	0.0190
337.254	0.0180	0.0188	0.0228	0.0191	0.0205
337.259	0.0182	0.0213	0.0268	0.0236	0.0250
337.264	0.0208	0.0486	0.0704	0.0750	0.0732
337.269	0.0317	0.1899	0.2979	0.3399	0.3530
337.275	0.0296	0.1605	0.2516	0.2773	0.3392
337.280	0.0183	0.0326	0.0447	0.0442	0.0543
337.285	0.0178	0.0203	0.0248	0.0216	0.0231
337.290	0.0184	0.0186	0.0224	0.0186	0.0201
337.295	0.0180	0.0180	0.0215	0.0175	0.0192
337.300	0.0179	0.0177	0.0211	0.0169	0.0185
337.306	0.0183	0.0178	0.0211	0.0171	0.0183
337.311	0.0188	0.0183	0.0216	0.0174	0.0184
Bcg	0.0180	0.0208	0.0258	0.0226	0.0240
Int. Neta (cps)	0.0117	0.1398	0.2258	0.2547	0.3152

10. Bibliografía

- Abercrombie, F.N., Silvester, M.D., Stoute, G.S., 1977. Presented at the 28th Pittsburgh Conference, Cleveland, OH, 1977; paper 406; ICP Information Newsletter 1977, 2, 309.
- Barnard, T., Crockett, M.I., Ivaldi, J.C., Lundberg, P.L., Yates, D.A., Levine, P.A. y Sauer, D.J., 1993. Solid state detector for ICP-AES, *Analytical Chemistry*. 65, 1231-1239 p.
- Barnard, T.W., Crockett, M.I., Ivaldi, J.C. y Lundberg, P.L., 1993. Design and evaluation of an echelle grating optical system for ICP-AES, *Analytical Chemistry* 65, 1225-1230 p.
- Bernal J.P., Eggins S.M., y McCullocha, M.T., 2005. Accurate in situ 238U–234U–232Th–230Th analysis of silicate glasses and iron oxides by laser-ablation - ICP-MS.
- Boer, J.L.M., Kohlmeyer, U., Breugem, P.M. Van der Velde-Koerts, T., 1998. Determination of total dissolved phosphorus in water samples by axial inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 360, 132.
- Boer, J.L.M., Van Leeuwen, W., Kohlmeyer, U., Breugem, P.M., 1998. The determination of chromium, copper and nickel in groundwater using axial plasma inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and proportional correction matrix effect reduction, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 361, 213.
- Boué-Bigne, F., Masters, B.J. Crighton, J.S. y Sharp, B.L., 1999. A calibration strategy for LA-ICP-MS analysis employing aqueous standards having modified absorption coefficients *Journal of Analytical Spectrometry*. 14, 1665.
- Brenner I.B. y Zander A.T., 2000. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - a critical review. *Spectrochimica Acta, Part B* 55, 1195, 1240.
- Brenner I.B., Vats, S., Zander, A.T., 1999. A new CCD axially viewed ICP atomic emission spectrometer for simultaneous multi element geoanalysis. Determination of major and minor elements in silicate rocks, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 14, 1231-1237.
- Carr, J.W.; Horlick, G. 1980. Presented at the 28th Pittsburgh Conference, Atlantic City, NJ, paper 56.
- Crock, J.G. y Lichte, F.E., 1982. Determination of rare-earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma/atomic emission spectrometry *Analytical Chemistry*. 54, 1329.
- Crock, J.G. ; Lichte, F.E.; Riddle, G.O. y Beach, C.L., 1986. Separation and preconcentration of the rare-earth elements and yttrium from geological materials by ion-exchange and sequential acid elution. *Talanta*, 33, 601.
- Crock, J.G.; Lichte, F.E. y Wildeman, T.R., 1984. The group separation of the rare-earth elements and yttrium from geologic materials by cation-exchange chromatography *Chemical Geology*, 45, 149.
- Darke, S.A.; Long, S.E.; Pickford, C.J.; Tyson, J.F., 1990. A study of laser ablation and slurry nebulisation sample introduction for the analysis of geochemical materials by inductively coupled plasma spectrometry *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 337, 284.
- Darke, S.A.; Long, S.E.; Pickford, C.J.; Tyson, J.F., 1989. Laser ablation system for solid sample analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 4,715.
- Darke, S.A; Tyson, J.F., 1993. Interaction of laser-radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry - a review *Journal of analytical atomic spectrometry*, 8, 145.
- Dennaud J., Howes A., Poussel E., Mermet J.M., 2001. Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B*, 56, 101-112
- Dubuisson, C., Poussel E., y Mermet J.M., 1997. Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in terms of signal-to-background ratio and matrix effects, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12, 281_286.
- Dubuisson, C., Poussel, E., Mermet J.M., Todoli J.L., 1998. Comparison of the effect of acetic acid with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: influence of the operating conditions, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 63_67.
- Ebdon, L., Foulkes, M., Fredeen, K., Hanna, C., Sutton, K., 1998. Silicon speciation using reversed-phase high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry _ radial versus axial viewing, *Spectrochimica Acta, Part B*, 53, 859_865.

- Eggs S. M., Kinsley L. P. J., and Shelley J. M. G., 1998a. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science* 129, 278–286.
- Eggs S. M., Rudnick R. L., y McDonough W. F., 1998b. The composition of peridotites and their minerals: A laser-ablation ICP-MS study. *Earth and Planetary Science Letters* 154(1–4), 53–71.
- Eggs S.M., Kinsley L.P.J. y Shelley J.M.G., 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science* 127–129, 278–286.
- Eggs, S. M. y Shelley, M. G., 2002. Compositional Heterogeneity in NIST SRM 610-617 glasses. *Geostandards Newsletter*, 26,3,11-02.
- Eid, M.A.; Broekaert, J.A.C. y Tschopel, P., 1992. Application of ICP-AES to the determination of rare earth elements in phosphate samples. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 342, 107.
- Elderfield H. Y Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature (London)*, 296,214-219.
- Enzweiler, J. And Webb, P.C., 1996. Determination of Trace Elements in Silicate Rocks by X-Ray Fluorescence Spectrometry on 1/5 Glass Discs - Comparison of Accuracy and Precision with Pressed
- Fernández, A.; Murillo, M.; Carrion, N.; Mermet, J.M., 1994. Influence of operating conditions on the effects of acids in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 9, 217-221.
- Figg D. J., Cross J. B., y Brink C., 1998. More investigations into elemental fractionation resulting from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on glass samples. *Applied Surface Science*, 129, 287–291.
- Geertsen, C.; Briand, A; Chartier, F.; Lacour, J.L.; Mauchien, P.; Sjöström, S.; Mermet, J.-M., 1994. Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric pressure -implications for solid sampling inductively coupled plasma spectrometry *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9, 17.
- Gray, A. L., 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source-mass spectrometry. *Analyst* 110(5), 551-556.
- Guillong, M. y Günther D., 2001. Quasi "non-destructive" laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry fingerprinting of sapphires. *Spectrochimica Acta B*, 56(7), 1219–1231.
- Guillong, M., Horn I., y Gunther D. 2002. Capabilities of a homogenized 266 nm Nd: YAG laser ablation systems for LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 8–14.
- Günther, D., Frischknecht R., Heinrich C. A., y Kahlert H. J., 1997a. Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12(9), 939-944.
- Günther, D.; y Heinrich, C., 1999. Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 199,14,1363-1368.
- Heinrich, C. A., Pettke, T., Halter W. E., Aigner-Torres M., Audetat A., Gunther D., Hattendorf, Bleiner D., Guillong M., Horn. Y I., 2003. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 18, 3473–3496 p.
- Hirato, T.; Shimizu, H.; Akagi, T.; Sawatari, H. Y Masuda, A., 1988. Precise Determination of Rare Earth Elements in Geological Standard Rocks by Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry *Analytical Sciences*, 4, 637.
- Horn, I., Guillong M., and Gunther D., 2001. Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles—Implications for LA-ICP-MS. *Applied Surface Science* 182, 91–102.
- Horn, I., Rudnick R. L., y McDonough W. F. 2000. Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: Application to U-Pb geochronology. *Chemical Geology* 167, 403–419.
- Iliia, Rodushkin et al. 2002 Analyte- and matrix-dependent elemental response variations in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 1231–1239

- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1995. 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, 19, 135-213.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1996. 1996 compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, "Sedimentary rock series". *Geostandards Newsletter*, 20, 165-216.
- Ivaldi, J.C., Tyson J., 1996. Real-time internal standardization with an axially viewed inductively coupled plasma for optical emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*. 51 1443-1450.
- Jackson, S. E., Longerich H. P., Dunning G. R., y Fryer B. J., 1992. The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass-spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals. *Can. Mineral.* 30, 1049-1064.
- Jacobs, J.W.; Koritev, Balchard, D.D. y Haskin, L.A., 1977. A well-tested procedure for instrumental neutron activation analysis of silicate rocks and minerals. *Journal Radioanal Chemistry*, 40, 93.
- Jeffries T. E., Jackson S. E., and Longerich H. P., 1998. Application of a frequency quintupled Nd:YAG source (λ 213 nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13(9), 935-940.
- Jeffries T. E., Pearce N. J. G., Perkins W. T., y Raith A., 1996. Chemical fractionation during infrared and ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry—Implications for mineral microanalysis. *Analytical Communications* 33(1), 35-39.
- Johnson, D.M., Hooper P.R., y Conrey, R.M., 1999. XRF Analysis of Rocks and Minerals for Major and Trace Elements on a Single Low Dilution Li-tetraborate Fused Bead, *Advances in X-ray Analysis*, vol 41, p. 843-867
- Koch J., Feldmann, N; Jakubowski, K.; Niemax*. 2002. Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP. *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 975-985.
- Kolczynski, J.D., Radspinner, D.A., Pomeroy, R.S., Baker, M.E., Norrwas, J.A., Denton, M.B., Foster, R.W., Schleicher, R.G., Moran P.M. y Pilon, M.J., 1991. Atomic emission spectrometry using a charge injection device CID detector. *Internat. Lab.*, 49-56 p.
- Liu H. C., Borisov O. V., Mao X. L., Shuttleworth S., and Russo R. E., 2000. Pb/U fractionation during Nd:YAG 213 nm and 266 nm laser ablation sampling with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 54(10), 1435-1442.
- Liu, X.R.; Horlick, G. 1995. In Situ Laser Ablation Sampling for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 50B, 537.
- Longerich H. P., Günther D., and Jackson S. E. 1996a. Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' Journal Of Analytical Chemistry* 355(5-6), 538-542.
- Longerich H. P., Jackson S. E., and Gunther D. 1996b. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11(9), 899-904.
- Mank A. J. G. y Mason P. R. D. 1999. A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silicabased glass samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14(8), 1143-1153.
- Mao, X.L.; Shannon, M.A.; Fernandez, A.J.; Russo, R.E. 1995. Temperature and Emission Spatial Profiles of Laser-Induced Plasmas during Ablation Using Time-Integrated Emission Spectroscopy. *Journal Applied Spectroscopy* 49, 1054.
- Mao. X.L.; Chan, W.T.; Shannon, M.A.; Russo, R.E. 1993. Plasma Shielding during Picosecond Laser Sampling of Solid Materials by Ablation in He versus Ar Atmosphere. *Journal of Applied Physics*, 74, 4915.
- Masson P. R. D. y Mank A. J. G. 2001. Laser-Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences. Principles and Applications, ed. P. Sylvester, Mineralogical Association of Canada, St. John's, Newfoundland, pp. 93-103.
- Masson, P. 1999. Matrix effect during trace element analysis in plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial view configuration and pneumatic nebulizer, *Spectrochimica Acta Part B* 54, 603-612.
- Mermet, J.M., 1991. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics, *Annali di Chimica Acta* 250. 85.

- Mermet, J.M., 1998. Revisitation of the matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: the key role of the spray chamber, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 419, 422.
- Mermet, J.M.; Stepan, M.; Musil, P. Poussel E., 2001. Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 56 , 443-453.
- Miller J.N. y Miller, J.C. 2002. *Estadística para Química Analítica, Segunda Parte*. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. Cap. 1,2 y 3.
- Moenke-Blankenburg L. Y Gunther D. 1992. Laser microanalysis of geological samples by atomic emission spectrometry (LM-AES) and inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry (LM-ICPAES). *Chemical Geology* 95(1-2), 85-92.
- Moenke-Blankenburg L., Schumann T., Gunther D., Kuss H. M., y Paul M. 1992. Quantitative-analysis of glass using inductively coupled plasma atomic emission and mass-spectrometry, laser microanalysis inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 7(2), 251-254.
- Moenke-Blankenburg L., Schumann T., y Nolte J. 1994. Direct solid soil analysis by laser-ablation inductively-coupled plasma atomic emission-spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9(9), 1059-1062.
- Moenke-Blankenburg, L. 1993. Laser-ICP-spectrometry. *Spectrochimica Acta Rev.*, 15, 1.
- Moenke-Blankenburg, L.; Kammel, J.; Schumann, T. 1994. Microanalysis by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry in Comparison to Spark Ablation of Certified and Found Minerals Galena, Sphalerite, and Pyrite. *Microchemical Journal*, 50, 374.
- Montaser, A. Y Golightly D.W., Eds. 1992. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd ed., VCH Publishers, NY, 299-339 p.
- Nakamura, Y., Takahashi, K., Kujirai, O., Okochi, H., mcleod, C.W., 1994. Evaluation of an axially and radially viewed inductively coupled plasma using an echelle spectrometer with wavelength modulation and second derivative detection, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9, 751_757.
- Noble, D., 1994. *Analytical Chemistry*, 66, 105A
- Nölte, J.; Moenke-Blankenburg, L.; Schumann, T.; Moenke-Blankenburg, L. 1995. Coupling techniques for inductively coupled plasma optical emission spectrometry using an array spectrometer for laser solid sampling and speciation *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 10, 655.
- Norman, M.D.; Pearson, N.J.; Sharma, A. Y Griffin, W.L.; 1996. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: Instrumental operating conditions and calibration values of NIST Glasses. *Geostrandar Newsletters*. 20, 247-261.
- O'Hanlon, K., L. Ebdon, M. Foulkes, 1996. Effect of ionizable elements on solutions and slurries in an axially viewed inductively coupled plasma, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11. 427_436.
- Pearce N. J. G., Perkins W. T., Abell I., Duller G. A. T., y Fuge R. 1992. Mineral microanalysis by laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 7(1), 53-57.
- Perkins W. T., Fuge R., y Pearce N. J. G. 1991. Quantitative analysis of trace-elements in carbonates using laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 6(6), 445-449.
- Perkins W. T., Pearce N. J. G., y Jeffries T. E. 1993. Laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry—A new technique for the determination of trace and ultra-trace elements in silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 475-482.
- Perkins W. T., Pearce N. J. G., y Westgate J. A. 1997. The development of laser ablation ICP-MS and calibration strategies: Examples from the analysis of trace elements in volcanic glass shards and sulfide minerals. *Journal Geostandard Geoanalyst*. 21(2), 175-190.
- Pilon, M.J. y Denton, M.B., Schleicher, R.G., Moran, P.M.; Smith, S.B., Jr. 1990. Evaluation of a new array detector atomic emission spectrometer for inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Applied Spectroscopy* 44, 1613-1620.

- Rankin, A.H.; Herrington, R.J.; Ramsay, M.R.; Coles, B.; Christoula, M.; Jones, E. Proceedings of the (8th Quadrennial IAGOD Symposium 1994; E. Schweizerbörth'sche Verlagsbuchhandlung Nägele & Obermiller: Stuttgart, Alemania; 183-198.
- Romero, X.; Poussel, E.; Mermet, J.M. 1997. Influence of the operating conditions on the efficiency of internal standardization in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Parte B* 52, 495-502.
- Roychowdhury, P.; Roy, N.K., Das, D.K. y Das A.K., 1989. Determination of rare-earth elements and yttrium in silicate rocks by sequential inductively-coupled plasma emission spectrometry. *Talanta*, 36, 1183.
- Russo R. E., Mao X. L., Borisov O. V., and Liu H. C. 2000. Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15(9), 1115-1120.
- Russo, R. E., Mao, X. L., Liu, H. C. Gonzalez J. Y Mao, S. S. *Talanta*, 2002. Femtosecond laser ablation ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 57, 425 p.
- Russo, R. E., Mao, X. L., Chan, W. T., Bryant M. F. Y Kinard W. F., 1995. Laser ablation sampling with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the analysis of prototypical glasses. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 295.
- Russo, R.E.; Gonzalez, J.; Mao, X.L.; Roy, J.†; y Mao, S.S., 2002. Comparison of 193, 213, y 266 nm laser ablation ICP-MS. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 1108-1113.
- Russo, R.E.; Oleg, V. B.; Xianglei, M. *Spectrochimica Acta parte B* 55 2000, 1693-1704.
- Salin, E.D. Carr, J.W. y Horlick, G. 1979. Presented at the 28th Pittsburgh Conference, Cleveland , OH, paper 563.
- Sato K., & Kawashita K., 2002. Espectrometria de Massas em Geologia Isotópica. *Revista do Instituto de Geociências – USP*. V. 2, p. 57-77 p.
- Satyanarayana, K., 1996. Determination of rare earth elements, yttrium, scandium, and thorium in niobate-tantalate, carbonatite, and fergusonite samples using ICP-AES. *Atomic Spectroscopy*, 17, 69.
- Schron, W. y Liebmann, 1998. Experimental studies for the "characterization of analytical performance in axially observed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 51. 361, 207.
- Shannon, M.A.; Mao, X.L. Fernandez, A., Chan, W.-T., Russo, R.E. 1995. Correlation of Spectral Emission Intensity in the Inductively Coupled Plasma and Laser-Induced Plasma during Laser Ablation of Solid Samples. *Analytical Chemistry*, 67, 2444-2450.
- Skoog; Holler; Nieman, 1992. *Principios de Análisis Instrumental*, Quinta Edición. Ed. Mc Graw Hill, Sección I y II.
- Stroh, A.; Bea, F. Y Montero, P. 1995. Ultratrace-level determination of rare earth elements, thorium, and uranium in ultramafic rocks by ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 16, 7.
- Sweedler, J.V., Jalkian, R.D., Pomeroy R.S. y Denton, M.B., (1989). A comparison of CCD and CID detection for atomic emission spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part. B* 44, 683-692 p. 59
- Thiel G., 1997. Direct analysis of mineral components in wine by inductively coupled plasma optical emission spectrometry ICP-AES, *Fresenius Journal Analytical Chemistry* 357, 553-557.
- Thiem, T.L. y Wolf, P.J. 1994. *Microchimica Acta*, 50, 244.
- Todoli, J.L., Mermet, J.M. Canals, A., y Hernandis, V. 1998. Acid effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with different nebulizers operated at very low sample consumption rates, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13. 55-62.
- Todoli, J.L., Mermet, J.M., 1998. Minimization of acid effects at low consumption rates in an axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometer by using micronebulizer-based sample introduction systems, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 727_734.
- Todoli, L. Y Mermet, J.M. 1998. Comparison of ionic line-based internal standardization with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry to compensate for sodium effects on accuracy. *Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 1265-1269.
- Watkins, P.J. y Nolan, J. 1992. Determination of rare-earth elements, yttrium, scandium and hafnium using cation-exchange separation and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Chemical Geology*, 95,131.

- Wilkinson, J.J.; Ranking, A.H.; Mulshaw, S.C.; Nolan, J.; Ramsay, M.H. 1994. Laser Ablation-ICP-AES for the determination of metals in fluid inclusions - an application to the study of magmatic ore fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 1133.
- Wilson S. A., Ridley W. I. Y Koenig, A. E. 2002. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 406-409.
- Winefordner J., Gornushkin, I. B., Pappas, D. Matveev O. I. y Smith, B. W., 2000. Novel uses of lasers in atomic spectroscopy. Plenary Lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 1161-1189.
- Winge, R.K.; Fassel, V.A.; Peterson, V.J. y Floyd, M.A. 1993. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, An Atlas of Spectral Information. Elsevier Science Publishers B.V.; Vol. 20. Parte I, II y III.
- Zander, A.T., Chien, R.-L., Cooper III, C.B. y Wilson, P.V., 1999. An image-mapped detector for simultaneous ICP-AES, *Analytical Chemistry* 72, 3332-3340 p.
- Zander, A.T., Cooper, C.B. y Chien, R. L. 21 Jan 1997. US patent 5596407. Optical detector for echelle spectrometer.
- Zamzow, D.S.; Baldwin, D.P.; Weeks, S.J.; Bajic, S.J.; D'Silva, A.P., 1994. *Environmental Science Technology*, 28, 352.