

TEMA 2.- MÉTODOS ANALÍTICOS EN GEOQUÍMICA. CONCEPTO DE CALIDAD, PRECISIÓN Y STANDARD. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA ROCA TOTAL (XRF, ICP, AAS, ICP-MS, INAA, ETC.). MÉTODOS ANALÍTICOS PUNTUALES (MICROSONDA ELECTRÓNICA, MICROSONDA IÓNICA, LAM-ICP-MS). SELECCIÓN DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS ADECUADAS AL PROBLEMA.

En este tema se van a revisar los principales métodos analíticos comúnmente utilizados en Geoquímica. En la Tabla 1.5 se encuentran las principales técnicas así como su mejor o peor adecuación al análisis de los diferentes elementos químicos. Antes de discutir cual es la técnica analítica más apropiada a cada caso es necesario considerar los criterios por lo cuales una técnica analítica debe ser evaluada. Además, no hay que olvidar la **calidad** de los datos geoquímicos, que se mide en términos de su **precisión**, **exactitud** y **límite de detección**.

La **precisión** se refiere a la reproductibilidad de la medida, que puede determinarse duplicando medidas de la misma muestra y aplicando una serie de variables estadísticas (relación entre la desviación estándar y la media, etc.). Se puede diferenciar entre la precisión durante una sesión de análisis (*repetibilidad*) y precisión a lo largo de un período de días o semanas (*reproductibilidad*).

La **exactitud** es una medida de cuán próxima está nuestra muestra respecto a la realidad. Para ello se analizan valores de referencia internacionalmente recomendados (*ver Govindaraju, 1984*). Es posible obtener resultados precisos pero inexactos. En la mayoría de los estudios geológicos la precisión es más importante que pequeñas diferencias en concentraciones absolutas.

El **límite de detección** es la mínima concentración que se puede leer con un método analítico determinado y es función del nivel del ruido de fondo respecto a la señal del elemento considerado.

Espectrometría de radiaciones electromagnéticas

Absorción de fotones luminosos

Un átomo tan sólo es capaz de absorber aquellas radiaciones electromagnéticas que él mismo es capaz de emitir. La absorción de fotones emitidos por una lámpara que emite la radiación característica del elemento a analizar es, por lo tanto, perfectamente selectiva. Esta es la base de la espectrofotometría de absorción atómica (*AAS = Atomic Absorption Photometry*). Es un método lento, ya que por lo general precisa de una puesta en disolución. Pero es poco caro, y bastante preciso para los elementos alcalinos, alcalinotérreos (para el Na, K, Mg y Ca los límites de detección son extremadamente bajos), elementos de transición, y muchos otros elementos cuando el aparato está equipado con un horno de grafito para atomizar las muestras que permite reducir sensiblemente el límite de detección de esta técnica. La muestra una vez puesta en solución se aspira vía un nebulizador y es atomizada en una llama de aire-acetileno u óxido nitroso-acetileno. Las principales limitaciones de esta técnica están relacionadas con el hecho de tener que poner la muestra en solución y que sólo se pueda analizar un elemento cada vez (radiación específica para cada elemento), aunque esta segunda limitación se supera en los aparatos que van provistos con sistemas multi-lámparas. Las ventajas de la AAS frente a otras técnicas (XRF) son: técnica más económica; determinación de elementos ligeros (Be, Li); determinación de elementos de transición en suelos y sedimentos (aplicación a la exploración geoquímica).

Emisión de fotones luminosos

El retorno de un átomo excitado a su estado fundamental está acompañado por la emisión de su radiación electromagnética propia, que puede ser medida. La excitación se puede realizar en una llama y en condiciones de temperaturas moderadas. Esta espectrofotometría suele estar acoplada en el mismo aparato a la técnica de la absorción. Pero la excitación se puede realizar en un plasma. En este caso, es una excitación mucho más energética (6000-10000°K) y permite disminuir los límites de detección, así como analizar elementos refractarios (REE, Th, etc.). Este es el principio del ICP (*Inductively Coupled Plasma*) que equipa actualmente un gran número de laboratorios analíticos (e.g. Dpto. Geología de la Univ. Chile). Este método precisa la puesta en disolución, y su coste de compra y funcionamiento es superior al de los métodos precedentes. Teóricamente con este método puede analizarse el total de los elementos de la tabla periódica con bajos límites de detección y buena precisión. La muestra en solución se pasa a un aerosol a través de un nebulizador en un plasma de argón, produciéndose un gran número de líneas espectrales, que son detectadas en una serie de fotomultiplicadores y comparadas con las líneas de calibración, convirtiéndose entonces las intensidades en concentraciones. Su desarrollo reciente es el acoplamiento a la espectrometría de masas, pero en este caso ya no se trata de emisión de fotones, y será por lo tanto comentado posteriormente.

Emisión de fotones X

La emisión y absorción de fotones luminosos se restringe a las capas electrónicas más externas de los átomos. Un bombardeo mucho más energético es apto para implicar a capas más internas y asegurar, de este modo, las transiciones espectrales mucho más energéticas, que corresponden a la emisión de rayos-X. Estos son difractados siguiendo la *ley de Bragg* ($n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$) para un cristal analizador conocido. Para cada ángulo (=cada frecuencia) se determina, midiendo el conteo de la intensidad, las abundancias de los elementos en el lugar del impacto. La radiación X se produce de dos maneras:

* Mediante un haz primario de rayos X, como en el caso de la fluorescencia X (*X-Ray Fluorescence* o *XRF*). Esta técnica se basa en la excitación de una muestra por rayos-X. Los rayos-X primarios excitan rayos-X secundarios (fluorescencia de rayos-X) que tienen longitudes de onda características para el elemento presente en la muestra. La intensidad de los rayos-X secundarios se utiliza para estimar la concentración del elemento, comparándola con la de un estándar de composición química conocida. En este caso, la materia analizada está en forma de polvo prensado para los elementos traza o como perla fundida con metaborato de litio para el análisis de los elementos mayores. Esta técnica que **no** necesita de la puesta en disolución de la muestra, está altamente automatizada y permite análisis de gran precisión en elementos mayores y numerosos elementos traza. La principal limitación de la XRF es que no permite analizar elementos más ligeros que el Na ($Z = 11$)

* Mediante un bombardeo electrónico, como en el caso de la microsonda electrónica (*Electron Microprobe*). Tiene un principio similar a la XRF. Las radiaciones-X secundarias se analizan conforme a su longitud de onda, midiéndose el área del pico relativa a la de un estándar, convirtiéndose en concentraciones, una vez realizadas las oportunas correcciones de la matriz. En este caso, la superficie de impacto es del orden de algunas μm^2 a algunas decenas de μm^2 . Este es un primer método de análisis puntual perfectamente adaptado a los elementos mayores pero bastante poco sensible a los elementos traza (salvo si se realiza con rutinas con largos períodos de conteo y medidas muy precisas del *background*). La microsonda electrónica de energía dispersiva (EDX) utiliza energía vs espectro de intensidad (en lugar de λ vs intensidad), dando determinaciones simultáneas de elementos de interés (e.g. SEM-EDX). Este modo de análisis es más rápido pero menos preciso que el método basado en la medida de la longitud de onda.

Espectrometría de partículas y de radiaciones nucleares

Espectrometría de masas

La espectrometría de masas permite separar los iones en función de su relación masa/carga, gracias a la asociación de un campo eléctrico y otro magnético dispuestos perpendicularmente entre sí. Este es el modo como se determina el enriquecimiento en isótopos radiogénicos, lo que constituye la base de la Geocronología y de la Geoquímica Isotópica. Pero, a su vez, es el método de análisis elemental más preciso, y el que posee uno de los mejores límites de detección (pero también es uno de los métodos más costosos). El procedimiento utilizado es el de la *dilución isotópica (Isotopic Dilution Mass Spectrometry, IDMS)*, que consiste en añadir al elemento a analizar un estándar interno (en una cantidad perfectamente conocida) con una composición atómica anormal y conocida. Este método es muy útil para la determinación de REE en condiciones de bajas concentraciones.

La espectrometría de masas puede realizarse con una fuente gaseosa. Esta variedad se aplica entonces para el análisis de gases raros y partículas radiogénicas, así como los isótopos estables de H, O, S. La extracción de gas se realiza en un horno, o bien puntualmente mediante *ablación láser*. El gas a analizar se purifica en una línea apropiada antes de su introducción en el espectrómetro de masas. La espectrometría de masas puede también realizarse sobre una fuente sólida, requiriéndose en este caso una puesta en disolución previa de la muestra y la purificación del elemento a analizar mediante cromatografía en columnas de resina de intercambio iónico. Esta técnica permite analizar gran cantidad de elementos químicos, incluso los más refractarios (REE, Th, Ta, U, Hf, etc.). La espectrometría de masas también puede realizarse con “destelleos” (*Spark Source Mass Spectrometry, SSMS*), y, aunque esta variedad es un poco menos precisa que la anterior, permite analizar sin embargo el total de la tabla periódica y sin una previa puesta en disolución. Es una técnica altamente sensible, con límites de detección del orden de 1-10 ppb. Se obtienen grandes precisiones y exactitudes cuando se aplica la técnica de la dilución isotópica. Poco desarrollada, esta técnica se está reemplazando por el ICP-MS, que es el acoplamiento entre la excitación de un plasma y la espectrometría de masas. El ICP-MS es mucho menos preciso que el espectrómetro de masas con fuente sólida para la medida de isótopos radiogénicos, pero ofrece la posibilidad de determinaciones muy precisas de las abundancias de elementos ultratrazas, sobre todo porque se apoya en la dilución isotópica. Esta técnica se puede aplicar al análisis *in situ* mediante la ***ablación láser*** (LAM-ICP-MS, *comentar experiencia personal*). El ICP-MS es, ciertamente, la técnica de análisis elemental más prometedora y con mejor porvenir en Geología. Como gran ventaja está el hecho de necesitar muy poca cantidad de muestra, aunque ésta debe ser puesta en disolución.

Analizador iónico

El analizador iónico o sonda iónica (*Ionic Microprobe*) permite determinar abundancias elementales *in situ*, es decir, sobre zonas de algunas decenas de μm^2 . La sustancia se bombardea con un haz iónico (Ar, O, Cs) mucho más energético que el haz electrónico de la microsonda electrónica. Entonces, la sustancia a analizar se volatiliza en forma ionizada y penetra en un espectrómetro de masas. La producción de iones complejos tras el bombardeo y la incapacidad de obtener resoluciones suficientes (la resolución de un espectrómetro de masas es la masa m que puede ser correctamente separada de la masa $m + 1$) explica el escaso desarrollo de esta técnica, cuyo uso prácticamente está limitado a la medida de los coeficientes de reparto de tierras raras entre minerales adyacentes, a la determinación de relaciones isotópicas de plomo en galenas, y también a las de osmio (aunque este elemento debe ser previamente purificado químicamente antes de depositarlo en un soporte).

No obstante, merece la pena señalar el considerable éxito de la sonda SHRIMP (*Australian National University, Canberra*) que, a diferencia de las sondas polivalentes Cameca IMS 3 con 5 F, está consagrada exclusivamente a la determinación de relaciones isotópicas de Pb en circones. Esta técnica ha abierto la vía de

una nueva generación de sondas iónicas, que están en fase de desarrollo, y que deberían abrir amplias perspectivas en todos los campos de las Ciencias de la Tierra.

Espectrometría de masas por acelerador

La espectrometría de masas por acelerador (*Accelerator Mass Spectrometry* o AMS) consiste en contar directamente los iones después de haberlos acelerados con energías del orden del MeV, y a través de varias etapas de espectrometría de masas, a fin de eliminar interferencias moleculares y separar las isobaras atómicas. Mediante este método se recalcula los límites de aplicación del ^{14}C y se pueden determinar otros isótopos cosmogénicos inaccesibles hasta el momento, tales como el ^{10}B , ^{26}Al y ^{36}Cl .

Sonda nuclear

En este grupo se incluyen los dispositivos de análisis de materiales bajo el efecto de un bombardeo de protones o de iones muy energéticos (del orden del MeV) acelerados mediante un acelerador de tipo Van de Graff. La materia en cuestión emite, bajo el efecto del bombardeo, su radiación X característica que puede entonces ser analizada. Este tipo de análisis es puntual y permite también poder analizar elementos con bajo número atómico, así como sus relaciones isotópicas.

Activación neutrónica

La activación neutrónica es una técnica ampliamente utilizada en Geoquímica, ya que permite tener acceso a una gran cantidad de elementos a la vez que sus límites de detección son especialmente bajos. Esta técnica se basa en la medida de radiaciones específicas de radionucleidos producidas por reacciones nucleares. El tiempo de irradiación de las muestras suele ser de unas 30 horas. El flujo de neutrones da lugar a nuevos isótopos radiactivos de vida corta de los diferentes elementos presentes en la muestra. Estos nuevos isótopos radiactivos emitirán radiaciones- γ . Las intensidades de estas radiaciones son proporcionales a las concentraciones de los isótopos presentes. Dentro de esta técnica se distingue la INAA (*Instrumental Neutron Activation Analysis*) que se efectúa sobre un sólido (~ 100 mg de polvo de roca o mineral), y la RNAA (*Radiochemical Neutron Activation Analysis*) que requiere una preconcentración química de los elementos seleccionados. El conteo de radiaciones α , β y γ sólo concierne a los radioisótopos obtenidos por las radiaciones γ , pudiéndose determinar de este modo las abundancias de determinados isótopos radiactivos (K, U, ^{232}U , ^{230}Th , ^{14}C , etc.). Es un método muy sensible para las REE, PGE y algunos HFSE. Para elementos con concentraciones < 2 ppm se precisa una preconcentración química, que aumentará la sensibilidad de la medida.

Selección de las técnicas analíticas apropiadas al problema (ver Tabla 1.5)

La selección de una técnica analítica en Geoquímica depende enteramente de la naturaleza del problema a resolver. Es interesante conocer qué elementos van a ser analizados y sus concentraciones aproximadas para saber cómo de precisos van a ser los resultados.

Para los elementos mayores, la selección está entre la XRF y el ICP. Para la XRF la muestra se prepara como una perla fundida, mientras que para el ICP es preciso llevarla a disolución. Sin embargo, el método del ICP es extremadamente rápido, aunque la XRF es más precisa.

Para los elementos traza, hay mucha más capacidad de elección, ya que los siguientes métodos serían apropiados: XRF, ICP, INAA, RNAA, AAS, IDMS, SSMS e ICP-MS. Teniendo en cuenta la cuestión de qué elementos van a ser analizados, la XRF y el ICP son los más versátiles, ya que combinan un amplio rango de elementos con buena precisión y bajos límites de detección. Los elementos más ligeros que el Na no se pueden determinar por XRF, y debe utilizarse la AAS o el ICP. Para elementos presentes en bajas concentraciones (REE, Th, Ta, U, Hf, etc.) se requieren técnicas analíticas con bajos límites de detección,

tales como INAA, RNAA, IDMS, SSMS e ICP-MS. No obstante, con el ICP (e incluso con la XRF) se pueden obtener buenos resultados en REE mediante métodos de separación y preconcentración con columnas de resina de intercambio iónico.

Para la determinación de las razones isotópicas es imprescindible el uso del espectrómetro de masas.

Fuentes de error en los análisis geoquímicos

Las principales fuentes de error en los datos geoquímicos pueden provenir de las siguientes maneras:

- **Contaminación**, tanto en los procesos de moliendas previas como en las moliendas “finas”. Para evitar esta fuente de contaminación se precisa una extremada limpieza previa y, en muchos casos, “precontaminar” los molinos con las mismas muestras que vayan a ser molidas. Para la molienda fina se preferirá el mortero de ágata (aunque también introduce contaminación), ya que el de carburo de tungsteno puede introducir contaminación de Co, Ta, Sc y, en muy pequeñas dosis, Nb, y con el de cromo-acero se pueden introducir contaminaciones de Cr, Fe, (Mn). Igualmente puede producirse contaminación por el uso de reactivos impuros durante los procesos de disolución y preparación, lo que hace necesario la medida de una serie de “blancos”. Cabe destacar que la contaminación también es función de qué es lo que se pretenda medir.
- **Calibración**, que es el establecimiento de las curvas de calibrado utilizando para ello los estándares internacionalmente conocidos. Claramente, la exactitud del análisis final depende de la del estándar utilizado en la calibración y de los errores sistemáticos que fácilmente han podido ser introducidos.
- **Solape e interferencias de picos y líneas espectrales** lo que puede inducir a una lectura errónea en las concentraciones de los diferentes elementos que interfieren.