

# VENTAJAS Y LIMITACIONES EN EL ANÁLISIS DE NIOBIO Y TANTALIO POR EL PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO (ICP – OES)

Nélida Vilaseca de Knaudt

Oswald Eppers

## RESUMEN

*El método de ICP – OES tiene varias ventajas para el análisis de niobio y tantalio en comparación con el método de absorción atómica o los métodos clásicos (p. e. precipitación con tanina). De todos modos, a pesar de la alta temperatura de atomización en el plasma, se confronta con una variedad de interferencias en esta análisis que solamente pueden ser reducidos utilizando métodos como la adaptación de la matriz de estándares o el método de adición de estándares. En casos donde el material contiene grandes cantidades de estaño, titanio o wólfram, la única posibilidad para lograr resultados confiables está en una separación previa del niobio y tantalio de estos interferentes por precipitación selectiva con hidróxido de sodio.*

## 1. INTRODUCCIÓN

La múltiple composición de los minerales del tipo tantalita y columbita con su contenido de hierro, manganeso, titanio, uranio y torio hace que el análisis químico sea dificultoso por interferencias, y el tiempo requerido para el análisis sea largo.

La demanda de un análisis químico rápido y exacto de Nb, Ta y U, ha derivado en la necesidad de aplicar nuevos métodos que reemplazan los métodos clásicos, en particular los métodos instrumentales como la absorción atómica, fluorescencia de rayos X, espectrometría de emisión de un plasma inductivamente acoplado (ICP – AES), y finalmente la activación por neutrones (INAA). Actualmente las técnicas de difracción de rayos X del ICP – OES son las técnicas de rutina para este tipo de minerales.

En este trabajo se presentan los principios de la técnica ICP – OES y las ventajas y los problemas del análisis del mineral de tantalita.

## 2. TÉCNICA DEL ICP – OES

La mayoría de las muestras empiezan como líquidos que son nebulizados en un aerosol. Una niebla muy fina es introducida al centro del plasma por flujo nebulizado de argón.

### 2.1 PROCESO QUE TOMA LUGAR CUANDO UNAS GOTAS DE LA MUESTRA SON INTRODUCIDAS DENTRO DE UNA DESCARGA ICP

La figura 2, indica el proceso que toma lugar cuando una gota de muestra es introducida en el ICP.

Laboratorio Químico SPECTROLAB

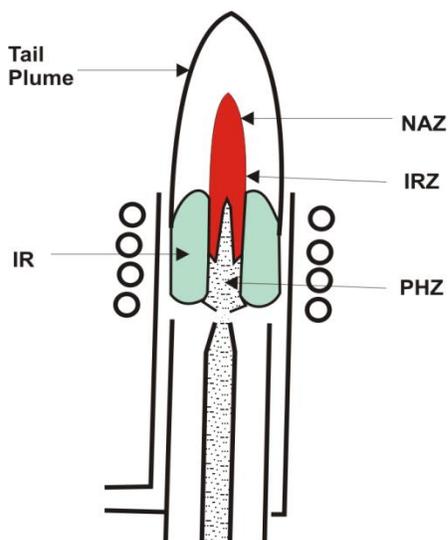


Figura 1. Diferentes regiones del plasma.

**ZONAS DEL ICP**

- IR Región de inducción
- IRZ Zona de radiación inicial
- PHZ Zona de precalentamiento
- NAZ Zona analítica normal

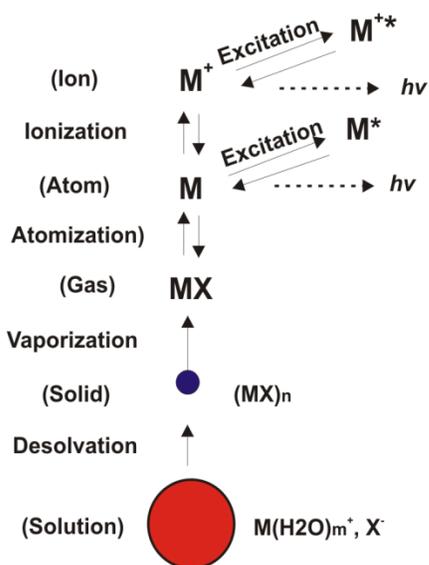


Figura 2. Descarga de ICP.

La principal función del plasma a alta temperatura es remover el solvente desolvatado; el aerosol generado es cargado como partículas microscópicas.

Las siguientes etapas involucran la descomposición de las partículas de sal dentro del gas en moléculas individuales (vaporización). Esto es entonces, la disociación interna de átomos (atomización).

Estos procesos ocurren predominantemente en la zona de precalentamiento (PHZ) mostrada en la figura 3, procesos que también tienen lugar en llamas y hornos utilizados para espectrometría de absorción atómica.

Una vez que la muestra de aerosol ha sido disuelta, vaporizada y atomizada, el plasma tiene dos funciones remanentes. Estas funciones son la excitación y la ionización. Un átomo o ion emite estas características de radiación mediante el salto de electrones de un nivel de energía a otro.

El proceso de excitación o ionización ocurre predominantemente en la zona de radiación inicial (IRZ) y en la zona analítica normal (NAZ). La (NAZ) es la región del plasma desde el cual la emisión es típicamente medida.

En algún caso, la principal ventaja analítica del ICP sobre otras fuentes de emisión, es el de vaporizar, atomizar, excitar e ionizar eficientemente y reproducir un amplio rango de elementos presentes en diferentes tipos de muestra.

Una de las razones más importantes para la superioridad del ICP sobre llamas comunes y también el horno de grafito, está en la alta temperatura al interior del plasma. La figura 3, muestra las temperaturas aproximadas para diferentes regiones del ICP.

Mientras las llamas y los hornos tienen temperaturas hasta 3,000 °C, la temperatura del gas en el centro del ICP es aproximadamente 8,000 °C.

Debido a esta temperatura alta, se mejora la eficiencia de la excitación y se reduce la ionización de los átomos, resultando en una disminución de interferencias.

Una importante característica del ICP, que no es común en la mayoría de otra fuentes de emisión es que la muestra en aerosol es introducida continuamente al centro del plasma, ésta puede ser arrastrada por la temperatura del plasma por un tiempo aproximado de 2 milisegundos. Este es un tiempo de residencia largo para las partículas analíticas en el centro del plasma y es la gran responsabilidad para la carencia de la interferencia de la matriz en el ICP.

**2.2 SELECCIÓN DE LONGITUD DE ONDA**

La selección de la longitud de onda para la medición de la emisión es realizada usando varios criterios.

El primero de todos, la longitud debe ser accesible con el instrumento que está siendo usado. En el caso del policromador en los instrumentos ICP - AES, el número de posibles longitudes de onda es fijado y usualmente limitado. Para instrumentos cuyos espectrómetros no tienen capacidades de vacío o purgado con gas inerte

(generalmente nitrógeno), las longitudes de ondas debajo de 190 nm, no son prácticos para ser utilizados por interferencias con gases de la atmosfera.

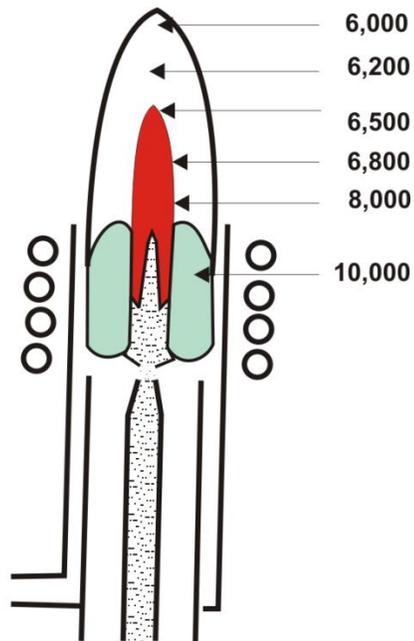


Figura 3. Temperaturas en el ICP.

El segundo criterio para la selección de longitudes de ondas es que las longitudes seleccionadas serán apropiadas para determinar las concentraciones de los elementos, la concentración esperada debe estar dentro del rango de trabajo de una línea de emisión. Por ejemplo, si la concentración esperada debe ser del manganeso en una muestra se espera que sea alrededor de 200 mg/l, entonces la línea de emisión más sensible, a 257.610 nm, no podrían ser utilizadas del extremo superior de su rango de trabajo que es cerca de 50 mg/l. en este caso, con una menor línea de sensibilidad es usualmente la mejor elección.

El criterio final es que las longitudes de onda estén libres de interferencias espectrales, o por lo menos con interferencias que no afecten al resultado final.

En el caso de interferencias espectrales existen posibilidades de la corrección de los resultados, siempre y cuando se conozca la interferencia espectral del elemento que interfiere en dependencia de su relativa concentración al analito.

## 2.3 INTERFERENCIAS

La presencia de una interferencia puede perjudicar la exactitud de una determinación o en el caso extremo puede anular el resultado. Las interferencias en la espectroscopia general pueden ser divididas en espectrales y no-espectrales, el método de ICP-OES tampoco queda libre de estos disturbios.

### 2.3.1 INTERFERENCIAS ESPECTRALES

- Coincidencias de líneas espectrales: esta interferencia nace de superposición de líneas espectrales. Coincidencias de líneas se manifiestan a partir de un punto crítico, respecto a la relación de los elementos de interferencia y el analito. Dependen en particular de la resolución espectral del equipo. Las interferencias más comunes son resumidas en la tabla I.
- Coincidencias de bandas: partículas multiatómicas (p.e.  $N_2^+$ ,  $OH^-$ ,  $NO^+$ ,  $CN^-NH_2^+$ ), formadas en el plasma por el solvente (p.e. con ácidos, sales, compuestos aromáticos), el aire rodeado, gases utilizados o también compuestos incompletamente disociados (p.e.  $AlO^+$ ), pueden emitir bandas de luz que puedan coincidir con las líneas a analizar.
- Influencia del fondo (back ground): el fondo espectral se forma por continuas de recombinación de diferentes elementos (p.e. Al, Ar) y depende en particular de la matriz y de la longitud de onda.
- Inversión de líneas: si la concentración del elemento a analizar aumenta mucho en la zona exterior y más fría del plasma, la irradiación del interior y parte más caliente del plasma es absorbida y no puede ser detectada. El resultado es una disminución de la intensidad de la radiación emitida y una concentración aparentemente más baja del elemento a analizar.
- Radiación errónea: por reflexiones en el sistema óptico (radiación de dispersión) y radiación de otros ordenes espectrales, se puede generar una parte no específica de la señal.

### 2.3.2 INTERFERENCIAS NO-ESPECTRALES

- Interferencias por propiedades físicas de la solución a analizar: esta interferencia se manifiesta en el sistema de aspiración por diferencias en la viscosidad, tensión de la superficie o la densidad entre estándares y la solución a analizar.
- Interferencias por depósitos: partículas en la solución y la formación de cristales en soluciones salinas pueden cambiar las características del sistema de aspiración.
- Interferencias por efecto de memoria: influencia del análisis por trazas de la muestra anterior en el sistema de aspiración.

TABLA 1. Interferencias espectrales importantes de elementos comunes.

Elemento	Línea/nm	Elemento de interferencia	Elemento	Línea/nm	Elemento de interferencia
Ag	328.068 338.289	Ce,Y,Te,Cu,Zr Ru,Ti,Mo,Cr	Mn	257.61 293.306	Fe,Al,Cr,V Fe,Cr
Al	308.215 396.152	Mn,V,Co,OH Mo,Ca,V	Mo	202.03 204.598	Al,Fe Al
As	193.696 197.197	Al,Fe Fe	Na	589.592	Fe,Ti,V
B	208.959 249.678 249.773	Al,Fe Fe,Co,Re,W Fe,Ge,Ta,Th	Ni	231.604	Fe,Co,Ag
Ba	233.527 455.403 493.409	Fe,V Mo,Nb,Zr,Cr,Ni,Ti Fe	P	178.287 213.618 214.914	Mo,Mn Cu,Fe,Zn,Al Cu,Al,Sn
Be	313.042 234.861	V,Ti,Ta,Ce Fe,Ti	Pb	220.353	Al, Cr, Fe
Bi	223.061 306.772	Cu,Ti Fe,V,Mo,OH	Sb	206.833 217.581	Cr,Mo,Al,Fe Al,Fe,Ni
Ca	315.887 317.933 393.366	Co,Cr,Fe,OH Fe,Cr,V,W,B,OH Ce,Co,Sc,V	Se	196.026 203.985	Al,Fe Al, Cr, Fe, Mn
Cd	214.438 226.502 228.802	Fe,Al,Sb,Pt Fe,Ni,Re Al,Fe,Ni,As	Si	251.611 212.412 288.158	Cr,Fe,Mn,V Al,V Cr,Fe,Mg,V
Co	228.616	Ti,Cr,Fe,Ni	Sn	235.848 198.98	Fe,Ni,Ti,V
Cr	205.552 267.716 283.563 284.325	Fe,Mo,Al,Cu,Ni Mn,V,Fe,W Fe,Mo,V,Mg	Sr	407.771 421.552 460.733	Cr,Fe,Ti
Cu	324.754 327.396	Ca,Cr,Fe,Ti Ca,Fe,Ni,Ti,V	Ti	334.941 336.121 337.28 368.52	Cr,Ca,Cu,V Ca,Cr,Ni,V Co,Ni,V,Fe
Fe	259.94	Mn,Ti,Mo	V	290.882 292.402 310.23 311.071	Fe,Mo,Cr,Mg Fe,Mo,Cr,Ti Fe,Ni,Ti Fe,Mn,Ti
K	766.49	Ti	W	207.911 209.86 239.709 222.589 202.998	Al,Cu,Ni,Ti Al,Fe,Ni,Ti,V Co,Re,Fe
Li	460.286	Fe	Zn	206.191 213.856	Al,Cr,Fe,Ni,Ti Cu,Ni,Al,Fe,V
Mg	279.079 279.553	Fe,Mn,Ti,Ta	Zr	343.823	Ca,Cr,Fe,Mn

- d) Disturbio en la distribución: interferencia que se funda en un cambio en la distribución geométrica (axial o radial), del elemento a analizar en la fuente de radiación.
- e) Interferencias de ionización: elementos que son fácilmente ionizables (p.e. elementos alcalinos y alcalinos terrosos) pueden causar un cambio en el equilibrio de la ionización para el elemento a analizar, resultando en un cambio de la intensidad de la luz emitida.
- f) Cambio en la eficiencia de excitación del elemento: cambios en la concentración de sales pueden influir en la eficiencia de la excitación del elemento en el plasma. De esta manera se cambian las condiciones de emisión de la luz del elemento, afectando con un desfase de la proporcionalidad de la intensidad de la luz emitida y la concentración del elemento.

La mejor manera de resguardarse de resultados incorrectos por interferencias inoportunas, con ICP-AES o alguna otra técnica, es efectuar un control de calidad adecuado. Los componentes del control de calidad pueden variar con el tipo de muestra, el grado de precisión y exactitud requerido. El procedimiento de control de calidad más aplicable, generalmente es para analizar muestras de composición conocida juntamente con las desconocidas y en casos especiales también con la técnica de la adición de estándares.

### 3. ANÁLISIS DE NIOBIO Y TANTALIO

Los análisis químicos se realizaron tanto en Spectrolab con un equipo de Spectro (Spectroflame), como también en los laboratorios del Instituto de Mineralogía y Geoquímica de la Universidad de Freiberg-Alemania con un equipo de Perkin Elmer (Plasma 2000).

Las condiciones de operación estándar están dadas en la tabla siguiente:

TABLA 2. Condiciones de operación estándar para un instrumento ICP-AES.

Parámetros de operación	Unid.	Valores
Altura de antorcha	Mm	10
Agua de enfriamiento	l/min	14
R.F Potencia	Kw	1.20
Flujo de Ar auxiliar	l/min	1.0
Flujo muestra	l/min	0.8
Nebulizar flujo Ar	l/min	1.00
PMT voltage	V	1000
Entrance slit	um	40
Tiempo de integración	S	3-6
Tiempo de aspiración	S	10.00

Las condiciones de operación de los instrumentos ICP-AES, están determinadas por un número de variables. Los parámetros más comunes dependen del diseño del

instrumento y son: tiempos de integración, velocidad de bombeo, altura del visor, longitud de onda, etc.

Para el análisis de los minerales se recomienda el uso de un nebulizador tipo 'Modified Babington', que se adecua para muestras con salinidad y viscosidad elevada.

La selección de las longitudes de ondas se realizó considerando:

- Los límites de detección.
- La expectación de la concentración de la muestra.
- Las interferencias espectrales.

En las tablas 3 y 4, se muestran las líneas más sensibles de elección para Nb, Ta y los respectivos factores de interferencia debidos a impurezas presentes.

Luego del análisis de las líneas interferentes, se puede concluir que para la mayoría de los minerales de tantalita y columbita, la línea a 316.340 nm, para el niobio y la línea a 240.063 nm, para el tantalio son las adecuadas por la ausencia de interferencias de fierro, el elemento más frecuente en estos minerales. En casos especiales también se encuentra la presencia de titanio, estaño y también wolfran. En este caso, se deben utilizar otras líneas las cuales tengan menos interferencias con dichos elementos.

La determinación de los minerales de Nb y Ta se realizó en un peso de 0.200 gr. de la muestra, pulverizada a < 200 mallas Tyler. Se peso en vasos de teflón y el ataque se hizo durante 20 minutos aproximadamente con la mezcla de los siguientes reactivos:

- 3 ml. HNO<sub>3</sub>
- 2ml. HF
- 2ml. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En la primera fase se hizo el ataque con 3 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado y 2 ml de HF concentrado a una temperatura de 80°C, llevándose hasta pastosidad, posteriormente se adicionaron 10 ml de H<sub>2</sub>O y 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Se filtró en papel filtro N° 40 y se llevó a un volumen de 100 ml.

Para la medición se hizo una dilución de 1 ml de la solución y se llevó a un volumen de 10 ml. Junto a estas muestras se preparó un blanco, y una muestra de referencia.

#### 1.1. CALIBRACION DE Nb Y Ta

Las curvas de calibración de Nb y Ta demuestran una buena linealidad en el rango del análisis. Para la calibración se utilizaron soluciones estándares de 25, 50, 75 y 100 mg/l Nb y Ta respectivamente, preparadas de estándares certificados de 1.000 ppm.

De todos modos, el resultado de las muestras de referencia con contenidos definidos en las concentraciones de estos dos elementos, demuestra un desfase de 5 a 20% en dependencia de la matriz de los minerales, consecuencia de interferencias espectrales (ver tablas 3 y 4) y no espectrales.

TABLA 3. Estudio de las interferencias espectrales en la selección de líneas para Nb (equivalente de concentración de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en mg/l).

<b>Interf. Element. (100 mg/l)</b>	<b>309.418 nm</b>	<b>316.340 nm</b>	<b>313.079 nm</b>	<b>269.706 nm</b>
Nb				
Ta	Nulo	0.0816	0.3122	0.1208
Ti	0.0167	0.0678	13.8092	0.0511
Sn	0.0119	Nulo	0.1238	Nulo
Fe	0.0119	Nulo	0.2008	1.1538
Mn	0.0119	Nulo	0.1768	Nulo
Mg	Nulo	Nulo	0.1286	0.0501
Ca	Nulo	Nulo	0.1094	Nulo
U	Nulo	Nulo	0.5595	Nulo
Th	Nulo	Nulo	0.1527	Nulo
Zr	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo
W	Nulo	0.2972	0.1286	Nulo
Al	Nulo	Nulo	0.2500	Nulo
La	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo
Ce	Nulo	0.1145	1.6265	Nulo
Pr	0.1096	Nulo	Nulo	Nulo
Nd	0.0334	0.1381	0.2165	Nulo
Sm	Nulo	0.5420	Nulo	Nulo
Y	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo
Sc	Nulo	0.1192	0.1542	Nulo

TABLA 4. Estudio de las interferencias espectrales en la selección de líneas para Ta (equivalente de concentración de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en mg/l).

<b>Interf. Element. (100 mg/l)</b>	<b>240.063 nm</b>	<b>26.230 nm</b>	<b>268.517 nm</b>	<b>228.916 nm</b>
Nb	0.1334	3.3343	0.1536	0.3916
Ta				
Ti	0.0746	0.0274	0.0866	Nulo
Sn	Nulo	0.0575	Nulo	Nulo
Fe	Nulo	Nulo	0.0294	1.8556
Mn	Nulo	Nulo	0.0352	Nulo
Mg	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo
Ca	Nulo	0.0647	Nulo	Nulo
U	Nulo	0.0630	0.2157	Nulo
Th	0.0953	Nulo	0.1012	0.3756
Zr	Nulo	Nulo	Nulo	0.0896
W	Nulo	0.1725	0.0323	Nulo
Al	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo
La	0.0502	0.0917	Nulo	0.0590
Ce	Nulo	0.0654	Nulo	Nulo
Pr	Nulo	Nulo	0.4020	0.2401
Nd	Nulo	Nulo	0.0858	Nulo
Sm	0.0565	Nulo	0.2906	0.3506
Y	0.0367	0.1568	Nulo	0.1861
Sc	Nulo	0.1653	0.0492	Nulo

Para reducir los efectos de las interferencias espectrales se puede utilizar diferentes métodos:

- Calibración con estándares adaptados (adaptación de la matriz)

En el caso de si se conoce la matriz de los minerales se puede adaptar los estándares de la calibración a la matriz de las muestras a analizar. En este caso, las interferencias en los estándares y las muestras son parecidas, resultado en un error sistemático y corregible.

- Adición de estándares

Es una técnica muy útil que permite trabajar en la presencia de una interferencia sin eliminarla y realizar una determinación exacta de la concentración del analito.

La muestra se divide en tres porciones. No se añade nada a la primera porción; a las porciones 2 y 3 se añaden diferentes cantidades del estándar. Finalmente se diluyen todas las porciones a un mismo volumen, de tal forma que las concentraciones finales de los constituyentes de la muestra original serán las mismas en cada caso.

Sólo la cantidad de analito diferirá por una cantidad conocida. Si en la muestra existe algún material que pueda originar interferencias de matriz, química o de ionización, se reducirá el número de átomos en estado fundamental que producen la absorción atómica. La absorbancia del analito en la muestra sin adición será entonces, reducida por la interferencia.

- Eliminación de elementos que interfieren

En casos especiales, donde ninguno de los métodos para la reducción de interferencias da resultados confiables, la única manera de resolver este problema es la eliminación de los interferentes químicamente.

En el caso de los minerales de niobio y tantalio, se puede realizar los siguientes pasos:

- a) Fusión del mineral con sulfato ácido de potasio ( $\text{KHSO}_4$ ) en un crisol de porcelana, o peróxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) en un crisol de platino,
- b) Disolución la muestra fundida y enfriada en ácido clorhídrico (10%),
- c) Precipitación de los cloruros de niobio y tantalio con hidróxido de amonio,
- d) Filtración, lavado, secado y fusión del residuo con sulfato ácido de potasio,
- e) Redisolución en ácido cítrico (3%) y análisis por ICP-OES.

Siguiendo estos pasos, se puede eliminar interferentes como el Ti, Sn y también el Ca.

#### 4. REFERENCIAS

- 1) BOSS, Ch.B. and Fredeen, K.J., Concepts, instrumentation and techniques in Inductive Coupled Plasma Emission Spectrometry, Perkin Elmer Corporation, 1989.
- 2) Determination of Nb, Ta, Ti, U, Th and Sn in Niobate Tantalates by ICP-AES, K. Styanarayana and M.A. Nayeem. Chemical Laboratory, Atomic Minerals Division, Department of Atomic Energy Begumpet, Hyderabad-5000,16, India
- 3) Hermann Heinrichs "Praktikum der Analytischen Geochemie, Springer Verlag (Berlin, 1995).
- 4) W. Klemm, B. Dusing, "Uranbestimmung in Umweltproben mit ICP-AES. TU Bergakademie Freiberg, Deutschland, 1992.
- 5) Guell Oscar, Ph. D. "Plasma", El cuarto estado de la materia. Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 1998.
- 6) K. Satyanarayana y M.A. Nayeem, Determination of Nb, Ta, Ti and Sn in Niobate Tantalites and Nb-Ta-Bearing Tin Slag Samples by ICP-AES and FAAS, Atomic Spectroscopy, Vol. 14. No 6, Nov/Dec 1993.