

DETERMINACIÓ D'Al, Fe, Mg, Ti i Mn EN SEDIMENTS MARINS.  
ESTUDI COMPARATIU DE LES TÈCNiques DE PLASMA D'INDUCCIÓ  
(ICP), D'ABSORCIÓ ATÒMICA (AAS) I D'ESPECTROGRAFIA D'EMISSIÓ  
(OES).

M. Baucells, G. Lacort i M. Roura  
Servei d'Espectroscòpia. Universitat de Barcelona.

RESUM

S'ha realitzat un estudi comparatiu de les tècniques d'ICP, AAS i OES analitzant Al, Fe, Mg, Ti i Mn en silicats (sediments marins). Per als elements Al, Mg i Ti, la tècnica d'ICP és millor que la d'AAS. Les interferències interelementals en AAS queden eliminades en gran part en treballar amb una matriu fluorobòrica, però l'ajust de les condicions de treball és crític. Hom analitza, fent servir condicions de compromís, una sèrie de mostres de sediments marins i s'observa que els resultats d'AAS per a aquests elements són més baixos que els d'ICP i OES amb un 99% de confiança. La precisió de l'anàlisi amb ICP i AAS és de l'ordre del 3% i amb OES d'un 9%. Per a l'anàlisi de traces en silicats, quan el nombre de mostres és elevat, la tècnica d'OES és la més aconsellable.

SUMMARY

A comparative study of ICP, AAS and OES techniques in order to determinate Al, Fe, Mg, Ti and Mn in silicates (marine sediments) is carried out. ICP has shown to be better than AAS for Al, Mg and Ti determinations. Working with a fluoboric matrix the AAS chemical interferences are almost removed, but instrumental conditions are very critical. For these elements, under compromise conditions, the AAS results are lower than the ICP ones with a 99% confidence interval. The analytical precision is approximately 3% for ICP and AAS and 9% for OES. When trace elements must be analysed in a large number of silicate samples the OES technique is the most suitable.

## INTRODUCCIÓ

Entre les tècniques més utilitzades en l'anàlisi de sediments marins figuren l'espectrofotometria d'absorció atòmica (AAS), l'espectroscòpia d'emissió òptica (OES) i l'espectroscòpia de plasma d'inducció (ICP).

En un treball anterior (1) es dugué a terme l'estudi quantitatiu de 18 elements en aquest tipus de mostres, en matriu fluobòrica, per la tècnica d'AAS.

En el present treball es fa un estudi comparatiu de les tres tècniques utilitzant un patró geològic internacional i diverses mostres de sediments marins de la costa mediterrània.

S'han escollit uns elements que podien ser conflictius, atès que es troben en concentracions pròximes al límit de detecció de l'AAS o/i perquè presenten interferències químiques, ja que encara que diversos autors (2-4) opinen que en treballar amb matrius d'àcid fluobòric gran part dels efectes interelementals entre Si, Al, Fe, Ti i Mn s'eliminen, ja que l'àcid actua d'agent protector, en altres treballs publicats (5-8) es demostra que amb aquest mètode no s'arriba a una total correcció d'interferències.

En la tècnica d'espectroscòpia per plasma d'inducció les interferències més importants són les de tipus espectral, entre les quals podem distingir l'encavalcament total o parcial de línies espectrals i la variació del fons espectral, que pot ser causat per l'eixamplament de línies, per la combinació-recombinació d'ions i electrons o per l'existència de llum difusa (9-12). En els inicis d'aquesta tècnica, la possibilitat d'interferències de tipus químic, i també de les causades per un excés d'elements fàcilment ionitzables, es descartà totalment per l'alta temperatura a què va arribar el plasma i l'elevada densitat d'electrons existents en aquest.

En l'actualitat, aquesta idea no ha estat admesa perquè és massa optimista. No existeix, de tota manera, cap acord sobre la importància d'aquestes interferències (13-14). La contribució de Koirtjohann (15-16), que establí una nomenclatura i una millor caracterització de les diferents zones del plasma, està ajudant a conèixer millor aquests efectes.

En espectrografia d'emissió, les principals interferències són les de tipus espectral i les de matriu (17).

## PART EXPERIMENTAL

### Plasma d'inducció

#### Preparació i dilució de les mostres

Les mostres (<200 mesh) i el patró internacional glauconita (GL-D) de l'ANRT francesa (18), silicat amb un contingut en  $\text{SiO}_2$  del 50.22%, s'homogeneïtzaren i assecaren a 105°C (15h). S'atacaren 0.5 g de mostra en reactors a pressió amb una mescla  $\text{H}_2\text{F}_2$  i aigua règia, amb posterior addició d'àcid bòric, i s'enrasaren a 50 ml (1). La proporció d' $\text{H}_2\text{F}_2$ / aigua règia en les mostres amb contingut superior al 40%  $\text{SiO}_2$ , fou de 6 ml  $\text{H}_2\text{F}_2$  / 2.6 ml aigua règia i per a la resta 4 ml  $\text{H}_2\text{F}_2$  / 5.3 ml aigua règia.

#### Instrumentació

Les mesures per ICP s'han realitzat en un equip seqüencial format per una font de radiofreqüència "Plasmaterm" (27MHz, 2.5 Kw) model HFS 2000 D; un estand d'excitació per plasma d'argó de la casa Jarrell-Ash amb nebulitzador neumàtic de flux encreuat; un monocromador d'un metre de distància focal amb xarxa hologràfica de 2400 línies/mm, i un sistema de mesura format per un registrador i un galvanòmetre amb lectura digital model JY-38 de

la casa Jovin-Ybon.

La pujada de la mostra s'efectua amb una bomba peristàltica Gilson Minipuls II. L'argó interior s'ha saturat de vapor d'aigua amb un humidificador adequat.

Les línies d'anàlisi elegides per als elements majoritaris són les utilitzades normalment en l'estudi de roques (19) i sediments marins (9); per als elements minoritaris s'han elegit de forma que presentin la sensibilitat màxima (20) i interferències espectrals mínimes (21). Les línies de treball apareixen en la Taula I.

Taula I

	<u>Fe</u>	<u>Mg</u>	<u>Al</u>	<u>Ti</u>	<u>Mn</u>
(nm)	259,940	279,550	308,215	337,280	257,610
altura per sobre la darrera espira (nm)	20	18	18	20	18
potència (Kw)	1,12	1,20	1,00	1,00	1,12
flux d'argó exterior (l/min)	20	20	20	20	20
flux d'argó interior (l/min)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
pressió del nebulitzador (psi)	30	30	30	30	30
velocitat de pujada de la mostra (ml/min)	2	2	2	2	2
temps d'integració (s)	10	10	10	10	10

L'estudi d'interferències espectrals per al Mn i el Ti s'ha fet sobre els espectres de diferents solucions de l'anàlisi i dels elements majoritaris (Si, Fe, Al, Ca, Mg). Per a preparar aquestes solucions s'han emprat reactius "Specpure" de Johnson Matthey Co. Les concentracions utilitzades en aquest estudi han estat de 0.2 g/ml per al Ti i de 0.5 g/ml per al Mn, i per als interferents, les màximes que poden trobar-se a les mostres estudiades després d'haver efectuat la dilució corresponent: 60 g/ml de Si, 40 g/ml de Fe, 20 g/ml d'Al, Ca i Mg.

S'ha estudiat també l'efecte de les diferents concentracions (0.5%-10% pes/pes) dels àcids  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  i  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sobre el senyal net de 4 g/ml dels elements a determinar.

Els paràmetres intrumentals que s'han donat a la Taula I se cercaren a través d'una optimització de la raó senyal/fons pel mètode simplex (22).

Amb tots els elements, aquests paràmetres són tals que la zona de plasma estudiada es troba dins la zona analítica normal (NAZ) descrita per Koirttyohann (16).

#### Procediment.

Les mostres es diluïren 1/100 excepte per a l'anàlisi de Mn en què la dilució fou de 1/50.

El mètode de treball utilitzat ha estat el de recta de calibratge igualant patrons i mostres en contingut d'àcids.

#### Absorció atòmica

#### Preparació de mostres i dissolució.

La preparació i dissolució de les mostres i el patró de referència són anàlegs als indicats per l'espectroscòpia de plasma d'inducció.

#### Instrumentació.

Les mesures es realitzaren en un aparell Pye-Unicam SP 1900 descrit anteriorment (1). Els paràmetres instrumentals que es donen a la taula II han estat escollits buscant les condicions de mínima interferència. Aquestes condicions s'han obtingut en un

estudi previ realitzat de la següent manera: s'han preparat dues solucions d'igual concentració de l'element a estudiar en la matriu d'àcids corresponents i a una s'hi ha addicionat a més a més una matriu preparada sintèticament amb les concentracions d'elements majoritaris i minoritaris d'un sediment mitjà (48% SiO, 10% CaO, 1,5% MgO, 2% Na<sub>2</sub>O, 2,5% KO, 3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 0,3% TiO<sub>2</sub>), llevat de l'element en estudi.

Taula II

	Fe	Mg	Al	Ti	Mn
$\lambda$ (nm)	372,0 (*) 248,3	285,2	309,3	364,3	379,5
Escletxa (nm)	0,10	0,20	0,10	0,10	0,10
Intensitat làmpada (mA)	6	4	4	12	9
Alçada cremador (mm)	15	5	5	5	13
Flux d'aire (l/min)	5	-	-	-	5
Flux C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (l/min)	1,3	3,6	4,3	3,6	0,7
Flux N <sub>2</sub> O (l/min)	-	5	5	5	-

(\*) línia emprada per a l'anàlisi de mostres que contenen molt de Fe(6L-0).

En la tècnica d'absorció atòmica les dues condicions instrumentals que influeixen més en la magnitud de les interferències químiques són l'alçada d'observació i la composició de la flama (flux d'acetilè, si es manté constant el flux d'aire o de nitrós); per això amb les dues solucions preparades anteriorment s'ha efectuat l'estudi d'aquestes variables (per alçades de cremadors compreses entre 0.3 mm i 1.5 mm i fluxos d'acetilè

entre 0.7 l/min - 2 l/min i 3.5 l/min - 4.3 l/min per a flames aire-acetilè i nitrós-acetilè respectivament) fins a trobar unes condicions de treball per a les quals la diferència d'absorbància de les solucions fos la mínima.

#### Procediment

Per a l'anàlisi de Fe, Al i Mg es realitzà una dilució d'1/25, per al Ti de 4/5 i el Mn s'analitzà directament de la solució.

Totes les anàlisis s'han realitzat per recta de calibratge igualant la quantitat d'àcids en patrons i mostres. Per als elements que s'analitzaren amb flama nitrós-acetilè (Al, Mg i Ti) es van addicionar com a tampó d'ionització (1.500 g/ml).

#### Espectrografia d'emissió

Preparació de les mostres i el patró GL-0. Les mostres, prèviament assecades, triturades i homogeneïtzades, es diluïren 1+7 amb un regulador espectroquímic de la composició següent:  $3\text{GeO}_2 + 4$  grafit. L'homogeneïtzació de la mescla es va fer amb un "Mixer-Mill 8000" de la casa Spex, utilitzant vials de poliestirè i boles de metracrilat d'un sol ús.

#### Instrumentació

S'utilitzà un equip d'espectrografia d'emissió format per un espectrògraf, tipus Ebert de 3,4 m de distància focal, de la casa Jarrell-Ash (Mark IV), amb una font d'alimentació Hilger-Watts model FS 138, un microfotòmetre digital model 21-301 i una màquina de revelar "Photoprecesor", tots dos de la casa Jarrell--Ash.

Els paràmetres intrumentals utilitzats a l'anàlisi són donats a la taula III.

### Taula III

Excitació	: arc de corrent continu
Situació de la xarxa	: 40 cm de l'esclatxa d'entrada
Esclatxa	: 40 µm
Intensitat	: 10 A
Focalització	: lent cilíndrica de quars, 10 cm focal, - 3 cm diàmetre
Resistències	: 4 Ω
Alçada de l'espectre	: 2 mm
Xarxa de difracció	: 590 línies/mm
"Blaze" de la xarxa	: 6000 Å, primer ordre
Ordre de treball	: Segon ordre
Emulsió fotogràfica	: "Spectrum Analysis" N° 1 Kodak
"Tilt"	: 14/10
Angle de la xarxa	: 10,38
Longituds d'ona	: Mn 259,372 nm Al 257,510 nm Fe 259,840 nm Mg 277,983 nm Ti 319,991 nm
Calibratge de l'emulsió	: Mètode dels dos esglaons amb correcció de Siedel

Les interferències espectrals s'han eliminat amb una correcta elecció de les línies analítiques (21) i les interferències de la matriu diluint patrons i mostres amb una matriu sintètica (tampò espectroquímic) d'òxid de germani i grafit.

L'optimització dels paràmetres s'ha realitzat buscant la màxima intensitat d'emissió (23).

#### Procediment

Per a l'anàlisi de Fe, Mg i Al s'ha realitzat una dilució prèvia de les mostres amb grafit en la proporció 1+9. L'anàlisi s'ha realitzat per calibratge amb patrons de concentracions compreses entre 2-0.5% a 20-7 ppm depenent de l'element i preparats mitjançant mescles sintètiques d'òxids Johnson-Matthey de 99.999%.

S'han utilitzat filtres de transmissió en els casos en què ha estat necessari, a fi que totes les lectures de transmissió llegides en el microfotòmetre es trobin compreses en un 20-80%.

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

### Preparació de les mostres

La preparació de les mostres per a OES, en tractar-se de silicats, és molt més ràpida i senzilla que en les altres dues tècniques, ja que no s'ha de passar per l'etapa de solubilització, però la preparació de patrons sòlids és més laboriosa i més subjecta a errors que la de patrons en solució. Les pèrdues i la contaminació són mínimes si s'utilitzen productes i materials adequats. La utilització de reactors a pressió en la solubilització de les mostres, necessària per a les altres dues tècniques, evita les pèrdues d'elements volàtils i assegura una correcta dissolució d'aquestes la majoria de les vegades, però de tota manera s'ha de comprovar sempre que l'atac ha estat total (absència de precipitat en la solució atacada).

### Efectes interelementals

#### Plasma d'inducció

En la tècnica de plasma d'inducció, les interferències espectrals s'han eliminat, tal com s'ha indicat, amb una adequada elecció de les línies analítiques i sense presentar dificultat en el cas d'anàlisis d'elements majoritaris. L'elecció de les línies analítiques per a elements traça en sediments marins es complica per la presència de Fe i Al com a elements majoritaris que presenten un espectre d'ICP molt complex. Dels espectres dels possibles elements interferents vora la línia de Ti 337.28 nm s'observà que aquesta línia és una bona línia analítica i lliure d'interferències. La línia de Mn 257.28 nm. és pròxima a diverses línies de Fe i Al però atès que l'amplada de banda espectral del monocromador utilitzat és de 0.016 nm, línies tan a prop de la de Mn com la línia 257.574 nm de Fe queden ben resoltes (figura 1)

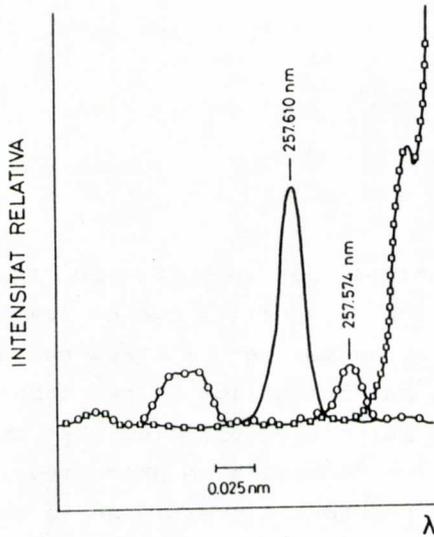


FIGURA 1

En estudis realitzats recentment pels autors per a anàlisis d'elements de traça en extractes de sòls (24) s'arribà a la conclusió que les possibles interferències químiques són mínimes. El Ca i el Mg són els elements que produeixen més interferència, deprimint el senyal net només en un 9% per a una relació element/interferent de 1/2500, i així no és necessari, en general, addicionar els elements majoritaris en els patrons, especialment en el cas de mostres que s'han diluït suficientment.

Quant a l'efecte del àcids sobre el senyal net, s'ha comprovat per a tots els elements estudiats que l'esmentat senyal decreix quan augmenta la concentració d'àcid. Dels resultats obtinguts a partir de dos dies diferents, havent realitzat les proves per triplicat, s'arriba a la conclusió que la disminució que produeixen els àcids  $H_2BO_3$ ,  $HCl$  i  $HNO_3$  sobre el senyal net dels elements Mn, Fe, Al i Mg és molt similar per a tots ells; de tota manera, l'efecte produït pels dos primers és més gran. A la figura 2 es representen les corbes del valor mitjà d'aquestes depressions corresponents a aquests elements. S'ha trobat que el

comportament del Ti és una mica diferent al dels elements anteriorment esmentats, ja que la depressió del senyal net ocasionada per la presència d'àcids és molt menor.

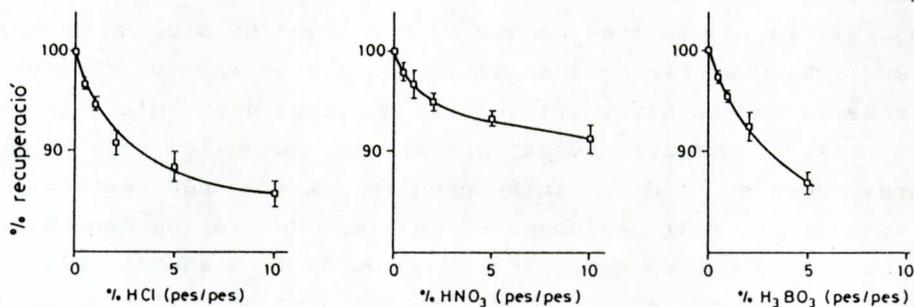


Figura 2

És important observar que per a concentracions d'àcid que van de 0 a un 5% pes/pes el pendent de la corba és molt pronunciat; treballar en aquesta zona sense que els patrons continguin la mateixa quantitat d'àcid que les mostres pot originar errors de l'ordre d'un 8%. La idea que inicialment es tenia, que l'efecte que produïen els àcids només era degut a diferències de viscositat (25), no és correcta en el cas de plasmes de baixa potència, com és el que s'utilitza en aquest treball ja que aquest efecte persisteix encara que es treballi amb introducció forçada de mostra (bomba peristàltica). Altres autors obtenen resultats semblants als descrits (26-27).

#### Absorció Atòmica

Els efectes interelementals de Si, Al, Fe, Ti, Mg i Ca, elements majoritaris en sediments, són especialment importants en l'anàlisi per AAS (28-29). En aquest treball hom ha intentat eliminar les interferències anteriorment esmentades, d'una banda mitjançant un agent protector (matriu fluobòrica) i de l'altra amb una adequada elecció dels paràmetres instrumentals. Aquests paràmetres, obtinguts de l'estudi de les corbes de variació de la

sensibilitat i la interferència amb l'alçada d'observació i la composició de la flama en una matriu fluorobòrica (figures 3 i 4), ens ha permès obtenir resultats molt correctes, amb errors menors del 5%, utilitzant patrons que no contenen els elements majoritaris, en mostres en què el contingut de  $\text{SiO}_2$  varia d'un 30 a un 60%. Una excepció és el Ti, ja que en la seva determinació s'observa que la matriu fluorobòrica no actua prou d'agent protector, cosa també comprovada per altres autors (5-8), i que les condicions de mínima interferència (11%) són extremadament crítiques i molt allunyades de les de màxima sensibilitat; d'aquesta forma les concentracions normals d'aquest element en sediments marins es troben molt a prop del límit de detecció per AAS i això representa una pèrdua de precisió.

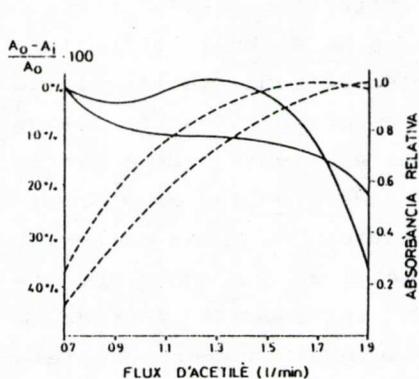


Figura 3

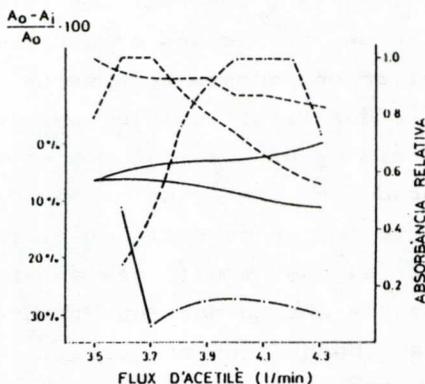


Figura 4

S'ha observat també que l'absorbància de tots els elements estudiats disminueix en presència dels elements majoritaris de la matriu, resultats que concorden amb els que han obtingut els autors (8). D'altra banda, queda patent que les condicions de treball de màxima sensibilitat no coincideixen amb les condicions d'interferència mínima o nul·la i per tant, en matrius complexes, molt sovint no és aconsellable treballar en les condicions de màxima sensibilitat.

## Precisió i exactitud

S'ha realitzat un estudi de precisió a curt termini, que es dona a la taula IV. El coeficient de variació (desviació estàndard relativa) correspon a deu lectures seguides d'una mateixa solució estàndard GL-0. Per a les tècniques d'emissió s'ha utilitzat el senyal net. En la tècnica d'AAS, en realitzar l'estudi de precisió a curt termini sobre el patró GL-0 amb concentració de Mn a la solució de només tres vegades la concentració característica (0.20 g/ml) no és estrany obtenir una precisió d'1.31%; a les mostres de sediments marins estudiats, amb una concentració mitjana després de l'atac de 3.4 g/ml, la precisió a curt termini passa a ser del 0.44%. La pobra precisió trobada per a la determinació de Ti, com ja s'ha indicat, és deguda a la poca sensibilitat de l'element en la tècnica d'AAS, agreujada aquí pel fet de treballar en unes condicions de mínima interferència. La precisió a curt termini no millora a les mostres analitzades perquè el contingut de Ti és similar al de l'estàndard GL-0; la concentració característica d'aquest element en aquestes condicions de treball és d' 1 g/ml.

Taula IV

$$Sr = 100 s / \bar{x}$$

	<u>AAS</u>	<u>ICP</u>	<u>OES</u>
Fe	0,38 %	0,42 %	8,00 %
Al	0,77 %	0,98 %	5,25 %
Mg	0,61 %	0,64 %	4,43 %
Ti	8,10 % (*)	0,90 %	6,32 %
Mn	1,31 % (*)	0,85 %	8,95 %

(\*) Les concentracions de Ti i Mn en aquesta mostra són pròximes als límits de detecció d'aquests elements per AAS

La precisió per a l'espectrografia d'emissió és força inferior a la de les altres dues tècniques estudiades, amb un valor mitjà d'un 6%, precisió que està dins del valor normal per a anàlisis espectrogràfiques. Els resultats de l'exactitud i la precisió per a l'anàlisi de "l'estàndard" GL-0 amb les tres tècniques són a la taula V. El valor donat és el valor mitjà dels resultats dels sis atacs independents analitzats en dies diferents.

La precisió de les anàlisis per les tècniques d'ICP i AAS evidentment disminueix respecte a la que es troba a curt termini per a cada tècnica si tenim en compte la precisió a llarg termini de la tècnica, la preparació de patrons, l'atac de la mostra i l'homogeneïtat del sediment.

En la tècnica d'OES la pèrdua de precisió respecte a la de curt termini és molt menor perquè la principal font d'imprecisió no és la preparació de mostres sinó la tècnica en si. De l'estudi de l'exactitud (taula V) es dedueix que els mètodes proposats són correctes per a les tres tècniques; la que presenta més exactitud per tots els elements és la de plasma d'inducció.

Els resultats de Mn obtinguts en aquest estudi i amb totes les tècniques utilitzades són concordants entre si, però difereixen del valor recomanat (no certificat); el coeficient de variació donat per al Mn en aquest estàndard (18) és de 37.5%, que indica una gran dispersió de dades.

TAULA V

	Valors Certificats	AAS	ICP	OES
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\bar{x}$ = 20,11‰ m = 20,18‰ s <sub>r</sub> = 2,09‰	$\bar{x}$ = 19,94‰ m = 19,84‰ s <sub>r</sub> = 2,11‰	$\bar{x}$ = 20,21‰ m = 20,24‰ s <sub>r</sub> = 2,37‰	$\bar{x}$ = 20,08‰ m = 20,26‰ s <sub>r</sub> = 9,46‰
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\bar{x}$ = 7,75‰ m = 7,75‰ s <sub>r</sub> = 4,77‰	$\bar{x}$ = 7,51‰ m = 7,52‰ s <sub>r</sub> = 5,96‰	$\bar{x}$ = 7,87‰ m = 7,68‰ s <sub>r</sub> = 3,30‰	$\bar{x}$ = 8,16‰ m = 7,82‰ s <sub>r</sub> = 10,17‰
MgO	$\bar{x}$ = 4,58‰ m = 4,60‰ s <sub>r</sub> = 5,68‰	$\bar{x}$ = 4,29‰ m = 4,37‰ s <sub>r</sub> = 3,50‰	$\bar{x}$ = 4,58‰ m = 4,55‰ s <sub>r</sub> = 3,28‰	$\bar{x}$ = 4,46‰ m = 4,60‰ s <sub>r</sub> = 8,97‰
TiO <sub>2</sub>	* $\bar{x}$ = 0,07‰ *m = 0,05‰ s <sub>r</sub> = 8,57‰	$\bar{x}$ = 0,06‰ m = 0,05‰ s <sub>r</sub> = 7,50‰	$\bar{x}$ = 0,06‰ m = 0,06‰ s <sub>r</sub> = 4,50‰	$\bar{x}$ = 0,07‰ m = 0,06‰ s <sub>r</sub> = 6,71‰
MnO	* $\bar{x}$ = 0,008‰ *m = 0,009‰ s <sub>r</sub> = 37,5‰	$\bar{x}$ = 0,006‰ m = 0,005‰ s <sub>r</sub> = 3,33‰	$\bar{x}$ = 0,006‰ m = 0,006‰ s <sub>r</sub> = 3,33‰	$\bar{x}$ = 0,006‰ m = 0,006‰ s <sub>r</sub> = 11,67‰

- \* Valor recomanat , no certificat
- $\bar{x}$  valor mitjà
- mitjana

### Anàlisi de sediments marins a la costa mediterrània

Es va fer l'anàlisi d'onze mostres de sediments marins a la costa mediterrània de composició molt variable (30-70% SiO<sub>2</sub>, 0.5-21% CaO, 4.13% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.8-2% MgO, 0.9-4,5% Na<sub>2</sub>O, 1.7-4% K<sub>2</sub>O i 2.2-5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), amb les tres tècniques estudiades, a fi de comprovar la validesa dels mètodes proposats en l'anàlisi rutinària de mostres, i per a poder valorar els avantatges i els inconvenients de cada tècnica. Per això s'ha realitzat un estudi estadístic (test t-student) comparant entre si els resultats obtinguts amb les tècniques estudiades. Els resultats es recullen a la taula VI.

TAULA VI

<u>ICP-AAS</u>						
	<u>XICP</u>	<u>XAAS</u>	<u>d</u>	<u>sd</u>	<u>tcalculada</u>	
MgO %	1,57	1,53	0,04	0,02	6,63	t cal > t tab
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	11,20	10,87	0,32	0,28	3,70	t cal > t tab
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	3,74	3,64	0,10	0,12	2,73	t cal < t tab
TiO <sub>2</sub> %	0,45	0,41	0,04	0,03	4,42	t cal > t tab
MnO ppm	362	340	22	16,14	4,52	t cal > t tab

<u>OES-ICP</u>						
	<u>XOES</u>	<u>XICP</u>	<u>d</u>	<u>sd</u>	<u>tcalculada</u>	
MgO %	1,60	1,57	0,04	0,11	1,21	t cal < t tab
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	11,42	11,20	0,21	0,35	1,99	t cal < t tab
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	3,37	3,74	-0,37	0,24	5,11	t cal > t tab
TiO <sub>2</sub> %	0,46	0,45	0,01	0,03	1,11	t cal < t tab
MnO ppm	372	362	10	32,47	1,06	t cal < t tab

<u>OES-AAS</u>						
	<u>XOES</u>	<u>XAAS</u>	<u>d</u>	<u>sd</u>	<u>tcalculada</u>	
MgO %	1,60	1,53	0,07	0,11	2,11	t cal < t tab
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	11,42	10,89	0,53	0,47	3,74	t cal > t tab
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	3,37	3,64	-0,28	0,17	1,33	t cal < t tab
TiO <sub>2</sub> %	0,46	0,41	0,06	0,02	9,96	t cal > t tab
MnO ppm	372	340	31,73	30,21	3,48	t cal > t tab

t tabulada amb 10 graus de llibertat i 99 % confiança = 2,764

En aquest estudi estadístic, s'observa que els valors obtinguts per al Ti, Al i Mn amb AAS són lleugerament inferiors (99% confiança) als obtinguts amb les altres dues tècniques. Per a Ti, aquests resultats són esperables, tal com es desprèn de l'estudi d'efectes interelementals estudiat prèviament. Per a l'Al, les condicions de treball de mínima interferència s'han establert mitjançant una mostra sintètica de composició mitjana entre els sediments estudiats; pot ser que no s'hagin resolt totalment les interferències per als sediments que tinguin una composició que s'aparti considerablement d'aquest valor mitjà. Per al Mn les diferències no són importants des del punt de vista analític perquè aquest element hi és al nivell de traça. Els resultats per al Fe en aquestes mostres donen lleugerament alts (99% confiança) per ICP sense que fins ara no s'hagi trobat una explicació raonable d'aquest fet.

## CONCLUSIONS

Dels estudis realitzats podem concloure que els mètodes proposats són correctes, en general, per a la determinació d'Al, Fe, Mg, Ti i Mn en sediments marins amb les tres tècniques estudiades.

En plasmes de baixa potència, i treballant amb pujada forçada de mostra (bomba peristàltica), la presència d'HCl, HNO<sub>3</sub> i/o H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> produeix una depressió del senyal net de tots els elements estudiats, que és molt acusada per a concentracions d'àcid entre un 0 i un 5% (pes/pes). És obligatori, per tant, que els patrons i les mostres continguin les mateixes quantitats d'àcids.

En la tècnica d'AAS, i per a tots els elements estudiats, les condicions de treball que donen mínima interferència no coincideixen amb les de màxima sensibilitat.

Els efectes interelementals són més importants per a la tècnica d'AAS que per a les d'ICP i OES, destacant el cas del Ti per al qual no ha estat possible de trobar condicions d'interferència nul·la per AAS.

Les precisions de les anàlisis amb les tècniques d'ICP i AAS són de l'ordre d'un 3%, i amb OES de l'ordre d'un 9%; això la fa desaconsellable per a la determinació d'elements majoritaris.

Encara que la tècnica d'AAS dona una precisió i una exactitud acceptables, l'ICP es mostra molt superior en l'anàlisi d'aquest tipus de mostres, sobretot en la determinació dels elements refractaris com el Ti i l'Al.

Atès que evita haver de posar les mostres en solució, la tècnica d'OES és la més aconsellable per la seva rapidesa en l'anàlisi de sèries llargues de sediments, especialment per a

minoritaris i traces, per als quals la precisió i l'exactitud són bones. El fet de poder treballar amb un plasma multicanal o seqüencial informatitzat escurça enormement el temps de la determinació dels elements però no el total de les anàlisis ja que aquest és determinat per l'atac total de la mostra.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Baucells M. , Lacort G. , Roura M. ; Inv. Pesq. **43**, 551 (1979) .
- 2.- Price W.J. , Whiteside P.J. ; Analyst , **102** , 664 (1977) .
- 3.- Rantala R.T. , Loring D.M. ; At. Abs. News. , **14** , 117 (1975).
- 4.- Bernas B. ; Anal. Chem. , **40** , 1682 (1968) .
- 5.- La Brecque J.J. , Schorin H. ; Appl. Spectrosc., **34** , 39 (1980).
- 6.- La Brecque J.J. ; Chem. Geol. , **26** , 321 (1979) .
- 7.- Lee R.W. , Guven N. ; Chem. Geol., **16** , 53 (1975) .
- 8.- Walsh J.N. ; Analyst , **102** , 972 (1977) .
- 9.- Berman S.S. , McLaren J.W. , Russel D.S. ; in "Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis" . Barnes R.M. (Ed) . Heyden . London (1981) .
- 10.- Larson G.F. , Fassel V.A. , Winge R.K. , Kniseley R.N. ; Appl. Spectrosc., **30** , 384 (1976) .
- 11.- Larson G.F. , Fassel V.A. ; Appl. Spectrosc., **33** , 592 (1972) .
- 12.- Fassel V.A. , Katzenberger J.M. , Winge R.K. ; Appl. Spectrosc., **33** , 1 (1979) .
- 13.- Boumans P.W.J.M. , Bastings L.C. , De Boer F.J., Van Kollenburg L.W. ; Fresenius Z. Anal. Chem. , **10** , 291 (1978)
- 14.- Blades M.W. , Horlick G. ; Spectrochim. Acta , **36B** , 881 (1981) .
- 15.- Koirtyohann S.R. , Stephen Jones J. , Yates D.A. ; Anal. Chem. , **52** , 1965 (1980) .
- 16.- Koirtyohann S.R. , Stephen Jones J. , Jester C.P. , Yates D.A.; Spectrochim. Acta , **36B** , 49 (1981) .
- 17.- Ahrens L.H. , Taylor S.R. ; "Spectrochemical Analysis " . Addison-Wesley Publishing Company . Massachusetts U.S.A. (1961) .
- 18.- De La Roche H. , Govindaraju K. , Odin G.S. ; Circulaire ANRT núm. 423 (1976) .

- 19.- Walsh J.N. ; Spectrochim. Acta , **35B** , 107 (1980) .
- 20.- Boumans P.W.J.M. ; Spectrochim. Acta , **36B** , 169 (1981).
- 21.- Harrison G.R. ; "Wavelength Tables" . Massachusetts Institute of Technology . John Wiley and sons , New York (1939) .
- 22.- Roura M. ; Tesi doctoral . Barcelona (1981) .
- 23.- Baucells M. ; Tesi doctoral . Barcelona (1981) .
- 24.- Baucells M. , Lacort G. , Roura M. ; Spectrochim. Acta , **38B** 26 supplement (1983) .
- 25.- Greenfield S. , McGeachin M. , Smith P.B. ; Anal. Chim. Acta , **84** , 67 (1976) .
- 26.- Dahlquist R.L. , Knoll J.W. ; Appl. Spectrosc. , **32** , 1 (1978) .
- 27.- Maessen F.J.M.J. , Balke J. , De Boer J.L.M. ; Spectrochim. Acta , **37B** , 517 (1982) .
- 28.- Kirkbright G.F. , Sargent M. ; "Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy " . Academic Press . London (1974)
- 29.- Rubeska I. , Musin J. ; Prog. analyt. atom. spectrosc. ; **2** , 309 (1979) .