

Estudios preliminares para la optimización de variables instrumentales en el microanálisis espectral con Láser.

Fernando Berty Pérez, Facultad de Química, Universidad de La Habana
William Rakip González y Zoila R. Romero González, Centro de Investigaciones Geológicas, Ministerio de la Industria Básica

RESUMEN

A partir de las ventajas del diseño experimental estadístico se presenta un ejemplo para obtener las condiciones óptimas para el microanálisis espectral con Láser. La función objetivo seleccionada para los tratamientos es la intensidad de la línea analítica registrada en la fotoplaca espectral.

La muestra para la realización de los ensayos la constituye una roca patrón CAME de serpentina.

ABSTRACT

A statistical design of experiments is presented to obtain analytical conditions in Laser Microspectral Analysis. The line intensity recorded in the spectral photoplate has been selected as the analytical response resulting from the application of a given treatment.

The sample of the analysis was a Standard Reference Rock of Serpentinite.

INTRODUCCIÓN

El Método Espectral de Emisión con Microanálisis Laser presenta ventajas sobre los métodos de análisis espectroquímicos con electrodos de contacto. Entre ellos son de interés destacar:

1. Que existe una separación temporal y espacial de los procesos de evaporación y excitación.^(1,2)
2. Y que la utilización de una chispa sincrónica como fuente de excitación permite disminuir el fondo espectral y aumentar el poder de detección analítico^(3,4).

La aplicación del método espectral con el microanalizador Laser LMA-1 se realiza al enfocar con un microscopio ocular la zona de incidencia de la energía en la muestra y su posterior análisis con un espectrógrafo.

En el punto de impacto de la radiación las elevadas temperaturas que se generan sobre la superficie de la muestra provocan que se produzca una evaporación rápida de la misma^(5,6). Así, del cráter emerge la muestra en estado gaseoso (microplasma) que al excitarse convenientemente por medio de una chispa auxiliar emite una radiación que se enfoca directamente sobre la rendija del espectrógrafo. El espectro analizado por el sistema refleja la composición química de la zona de interés analítico. Se debe agregar que, la cantidad de sustancia evaporada varía en función de los parámetros de la fuente Laser y de las propiedades físicas de la muestra, i.e., de su conductividad térmica, reflectancia, calidad de la superficie, etcétera.

Una aplicación analítica que por su importancia en relación con el presente trabajo es menester destacar, es la que reportan Whitehead y Heady⁽⁵⁾ donde se demostró que la desviación típica relativa de las intensidades de las líneas analíticas de una serie de elementos en matrices no-metálicas de diferentes potenciales de ionización oscila entre 4 y 16 %; esto les permitió un análisis semicuantitativo rápido de muestras en polvo. A partir de esta idea el objetivo del trabajo fue buscar una metodología de trabajo que con eficiencia y seguridad nos permitiera optimizar los parámetros analíticos.

PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó un Microanalizador Laser LMA-1 de la firma Carl Zeiss, Jena con un resonador de neodimio de pulso normal, acoplado a un espectrógrafo PGS-2 (Carl-Zeiss, Jena) de red plana de 651 cortes mm^{-1} y ángulo blaze de la red en los 300 nm. El sistema de iluminación de la rendija (0,020 nm) del espectrógrafo fue el de dos lentes, registrándose los espectros en placas WU-3 (ORWO). La evaluación de los espectrogramas se realizó con un microfotómetro MD-100 (Carl Zeiss, Jena).

Los parámetros instrumentales y la gama de variación de los mismos se muestran en la tabla I.

Tabla I. Variables instrumentales del microanalizador LMA - 1.

FACTOR	PARÁMETRO	GAMA DE VARIACIÓN		
		MÍNIMA	MÁXIMA	UNIDADES
EN EL RESONADOR				
Z ₁	Tensión de la lámpara, U ₁	1.8	2.0	kv
Z ₂	Capacitancia-inductancia	1100	1111	relativas
EN LA CHISPA				
Z ₃	Tensión entre electrodos, U _c	1.9	3.5	kv
Z ₄	Inductancia, L _c	30	500	microHenry

Como la capacidad y la inductancia en el resonador se combinan externamente en la fuente para la generación de pulso Laser, entonces las mismas se analizaron como una sola variable, significando las unidades relativas del factor z₂ lo siguiente:

1100 representa físicamente una capacidad de 381 microfaradios con una inductancia de 63 microhenrios.

1111 representa una capacidad de 508 microfaradios con una inductancia de 127 microhenrios.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Varias muestras naturales de silicatos con contenidos variables de silicio, magnesio, hierro y níquel se han utilizado por los autores en la preparación de las muestras de calibración. La experiencia en este sentido condicionó la utilización del patrón CAME de serpentina 327-76 como muestra de ensayo, y de ella se prepararon las pastillas para el microanálisis. Cada tratamiento del diseño fue la integración de cinco impactos del pulso Laser sobre varias zonas de la muestra. La forma de proceder se justificó puesto que de esta manera se promedian los errores originados por problemas de falta de homogeneidad en la preparación de las pastillas lo que conlleva a una mejor precisión⁽⁷⁾ de los resultados. Con las variables de la tabla I se desarrolló⁽⁸⁾ un diseño factorial completo 2⁴. Se hicieron cuatro réplicas del plan aleatorizándose los tratamientos experimentales cada vez que se ejecutaba el diseño en diferentes fotoplaacas.

La distancia entre los electrodos de grafito de la chispa auxiliar, aunque variable, no formó parte de los parámetros a optimizar. Las causas de su exclusión está justificada en la literatura⁽⁶⁾. Las líneas analíticas (n.m) empleadas fueron: Si I 251.66; Mg II 279.08; Fe II 238.20; Ni I 310.16. El rendimiento o función respuesta de cada unidad experimental fue el loga-

ritmo de las intensidades relativas (Y) de las líneas analíticas. Los valores de ennegrecimientos fueron transformados a intensidades relativas por el procedimiento propuesto por Blevins y O'Neill⁽⁹⁾. El resultado del promedio (\bar{Y}) de las intensidades de las líneas seleccionadas en los dieciséis tratamientos del diseño se muestran en la tabla II.

La homogeneidad de las varianzas de los valores de \bar{Y} se comprobaron por el criterio de Cochran.⁽¹⁰⁾

Tabla II. Función respuesta para los tratamientos del plan 2⁴

Número de orden	Línea analítica, nm			
	Si 251.7 \bar{Y}	Mg 279.1 \bar{Y}	Fe 238.2 \bar{Y}	Ni 310.2 \bar{Y}
1	0,28	1,22	0,38	0,00
2	0,85	1,47	0,00	0,11
3	0,52	1,09	0,00	0,00
4	0,49	1,30	0,08	0,00
5	1,02	1,97	1,04	0,00
6	1,27	2,00	1,26	0,45
7	1,15	2,01	1,16	0,25
8	1,18	1,89	1,18	0,46
9	0,15	0,28	0,00	0,00
10	0,75	1,10	0,00	0,00
11	0,62	1,10	0,00	0,00
12	1,02	1,50	0,00	0,00
13	1,05	1,73	0,90	0,00
14	1,41	2,15	1,28	0,70
15	1,23	1,91	1,10	0,37
16	1,34	2,00	1,42	0,41

La verificación de la significancia estadística de los coeficientes se realizó con el criterio-t⁽¹¹⁾ mediante las ecuaciones

$$(1) \quad t_i = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}; \quad g.l = n(m-1)$$

donde

$$(2) \quad S^2_{b_i} = \frac{1}{n} S_y^2 \text{ es el error en la determinación del coeficiente}$$

$$(3) \quad S_y^2 = \frac{1}{n} \sum_{g=1}^n S_g^2 \text{ es la dispersión general de todos los tratamientos.}$$

S_g^2 es la varianza del tratamiento g-ésimo
 m es el número de réplicas del tratamiento
 n es el número de tratamientos del plan 2⁴

En la tabla III se muestran los coeficientes que resultaron significativos con un 95 % de confiabilidad estadística.

Tabla III. Resultados de la significación de los coeficientes del polinomio de regresión

Elemento	Coeficientes significativos		
	b_0	b_1	b_3
Si	0,89	0,14	0.31
Mg	1,55	0.13	0.41
Fe	0,66	-	0.50
Ni	0,18	0,11	0.17

Se comprobó que el modelo lineal describe correctamente la zona experimental y se adecua a la superficie de respuesta para todos los elementos de interés. (12)

En la tabla IV se muestran los resultados del cálculo. El modelo quedó representado para la zona experimental para cada elemento estudiado por los polinomios:

$$Y (\text{Si}) = 0,89 + 0,14z_1 + 0,31 z_3$$

$$Y (\text{Mg}) = 1,55 + 0,13z_1 + 0,41 z_3$$

$$Y (\text{Ni}) = 0,18 + 0,11z_1 + 0,17 z_3$$

$$Y (\text{Fe}) = 0,66 + 0,50z_3$$

lo que demuestra que la tensión de la lámpara de neodimio y la tensión entre los electrodos son los factores que influyen significativamente sobre la señal analítica.

Posteriormente se realizó un diseño cuadrático 3^2 con el objetivo de buscar alrededor del punto de mayor rendimiento (tabla II, experimento 14) un mejor valor experimental de la respuesta.

Tabla IV. Análisis del ajuste lineal y del modelo a partir de la data experimental para un 95 % de confiabilidad

ELEMENTO	CAUSA DE VARIACIÓN	SUMA DE CUADRADOS	g.1	CUADRADO MEDIO	F EXP	F TEOR
Si	Modelo	1,8512	1	0,9256	15,77	3,15
	Ajuste	0,5637	13	0,0434	0,59	1,92
	S^2_Y		64	0,0740		

TABLA IV. (Continuación)

ELEMENTO	CAUSA DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	g.1	CUADRADO MEDIO	F EXP	F TEOR
Mg	Modelo	2,9600	2	1,4800	24,75	3,15
	Ajuste	0,6324	13	0,0486	0,68	1,92
	S^2_y		64	0,0710		
Fe	Modelo	4,0000	1	4,0000	65,09	4,00
	Ajuste	0,6147	14	0,0439	0,56	1,84
	S^2_y		64	0,0790		
Ni	Modelo	0,6560	2	0,3280	8,51	3,15
	Ajuste	0,3133	13	0,0241	0,46	1,92
	S^2_y		64	0,0530		

Resultó que el nivel de las variables reflejado por el experimento catorce y el de los mejores experimentos del diseño cuadrático son estadísticamente equivalentes. Lo apuntado se comprobó comparando las respuestas con la raíz cuadrada del error total (S^2_y) obtenido del análisis de la varianza (tabla IV). Lo que hace que el experimento cuadrático sea innecesario en la estrategia de búsqueda del óptimo fundamentalmente es que el diseño de la fuente del microanalizador tiene un margen muy estrecho de variación de los parámetros analíticos.

Las condiciones instrumentales para la determinación de los elementos Si, Mg, Fe y Ni con el interés de caracterizar muestras de serpentinas son las siguientes:

Tensión de la lámpara: 2,0 kv

Capacitancia-Inductancia del resonador
381 μ F y 63 μ H

Inductancia de la chapa auxiliar 500 μ H

Tensión entre los electrodos 3,5 Kv

CONCLUSIONES

El diseño experimental estadístico nos permitió con un reducido número de experimentos obtener el nivel óptimo de los parámetros instrumentales que producen una intensidad máxima en una muestra de serpentina que es una roca de interés para estudios petrográficos.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Mandelstam, S.
Cronache di Chimica, 26, 8 (1969).
- (2) Mohaupt, G.; G. Patzmann
Rev. Jena, 4, 252 (1974).

- (3) Felska, A.; W.D. Hagen; K. Laqua
Z. Analyt. Chem, 216, 50 (1966).
- (4) Rusanov, A.K.
Fundamentos del Análisis Espectral Cuantitativo de Rocas y Minerales (En ruso). Ed. Nedra, Moscú, 400 pp. (1978).
- (5) Whitenead, A.B. and H.H. Heagy
Appl. Spectrosc. 22, 7 (1968).
- (6) Boumans, P.W.J.M.
Analytical Emission Spectroscopy Vol. 1, Part 2, Cap. 6, Marcel Dekker (Editor), N.Y. USA, 540 pp. (1972).
- (7) Moenke, H.; L. Moenke-Blankenburg
Laser Microspectrochemical Analysis, Adam-Hilger, Londres, 235 pp (1973).
- (8) Tingey, F.H.
Design of Experiments in Analytical Chemistry Investigation, p. 6405, in Treatise of Anal. Chem. I.M. Kolthoff, P.J. Elving (Editores), Part 1, Vol. 10 (1972).
- (9) Berty Pérez, F.; M. Montero González, L. Sánchez Rodríguez
Estudio comparativo de tratamientos matemáticos (transformaciones) utilizados para la calibración de las fotoplacas espectrales. Trabajo final de Estudio de Postgrado de Espect. Atómica. CIG-MINBAS, C. Habana (1984).
- (10) Nalimov, V.V.
The Application of Mathematical Statistic to Chemical Analysis. Pergamon Press, Londres, 294 pp (1963).
- (11) Berty Pérez, F. y J. González Alonso
Introducción al Diseño Experimental Estadístico, Public. Interna CENIC, 39 pp (1980).
- (12) Cochran, W.G. y G.M. Cox
Diseños Experimentales, Ed. F. Trillas, Méjico, 661 pp (1965).

Recibido: 17 de febrero de 1986