

DETERMINACION DE ELEMENTOS EN MINERALES DE COBRE CUBANOS POR ESPECTROSCOPIA OPTICA DE EMISION

Margarita Villanueva Tagle, Facultad de Química
Miguel Catasús Portuondo, IMRE, Universidad de La Habana

RESUMEN

Se presenta un estudio de la acción de cuatro mezclas reguladoras de las condiciones de excitación para la determinación simultánea de 15 elementos en minerales de cobre cubanos mediante las curvas de evaporación. (Ge, Mn, Pb, Sn, Ga, Cr, Co, Nb, Mo, In, Cd, Zn, Ti, V y Ni). A partir de aquí se seleccionó la mezcla reguladora compuesta por $\text{SiO}_2 + \text{S}$ para el análisis. Se optimizó la relación de composición de la misma y su proporción respecto a la dilución con el mineral, con el objetivo de disminuir los efectos de las diferencias composicionales en el yacimiento del mineral. La efectividad de la acción reguladora de la mezcla se evalúa con la ayuda del índice de Holdt. Se estudiaron además las variables intensidad de corriente y ancho de rendija, para la determinación de los elementos anteriores con la ayuda de un diseño factorial 2^3 . Se recomiendan condiciones experimentales para el análisis de muestras de calcopirita y se reportan los límites de detección alcanzados.

ABSTRACT

A study from the action mechanisms of four buffer mixtures on the excitation conditions in the d.c. arc on the simultaneous determination of 15 elements in cuban copper ores is described employing the volatilization curves. The elements studied are: Ge, Mn, Pb, Sn, Ga, Cr, Co, Nb, Mo, In, Cd, Zn, Ti, V y Ni. After this study the mixture of S and SiO_2 was selected the optimal composition was searched for as well as the best proportion to the ore in order to diminish the compositional differences in them. The effectivity of the regulating power of the mixture was evaluated employing the Holdt index. Other factors as current intensity and slit width were studied using a 2^3 factor design. The best experimental conditions for the analysis of chalcopirite ores are given as well as the obtained detection limits.

INTRODUCCION

El desarrollo de nuevas tecnologías para la explotación de los yacimientos de minerales de cobre en nuestro país, trae consigo la necesidad de elaborar procedimientos analíticos que satisfagan los requerimientos industriales para un efectivo control de la producción. Además la futura utilización de los elementos raros y dispersos contenidos en estos minerales para la industria electrónica, comienza a ser también de interés creciente.

Las exigencias de los análisis requeridos para estos fines las satisfacen sólo algunos métodos analíticos modernos, entre los cuales los que en mayor grado cumplen los requisitos necesarios son los métodos espectroscópicos y entre ellos el análisis espectral de emisión.

Por lo que el objetivo del presente trabajo es la elaboración de un procedimiento analítico para la determinación simultánea de elementos en minerales de cobre cubanos.

Se han reportado trabajos referentes a la determinación de estas impurezas en minerales, sulfuros, concentrados de cobre y muestras geológicas en general. En la mayoría de estos se utilizan aditivos espectroquímicos para eliminar el efecto de la matriz o mejorar el límite de detección de estos elementos.

Breckenridge y colaboradores /1/ determinaron espectrográficamente 20 elementos en sulfuros de Cu, Pb y Zn utilizando una mezcla de Sc_2O_3 : LiF, en un arco de c.d., obteniendo una DSR de 2-13 % y límite de detección para varios elementos a niveles de ppm. Shuguing /2/ determina Ge, Tl, In y Ga en minerales en un arco de c.d. utilizando una mezcla buffer de Li_2CO_3 Sb_2O_5 -paf obteniendo límites de detección de $3 \cdot 10^{-2}$ a $1 \cdot 10^{-4}$.

Otras mezclas de aditivos espectroquímicos son utilizados en determinaciones semicuantitativas con excitación por arco de c.d. Dabrowska /3/

analiza muestras de minerales polimetálicos con una mezcla con BaCl_2 como buffer espectral, las concentraciones límites fueron $1 \cdot 10^{-3}$ y la DSR de 15 %. Por otra parte Serdoba /4/ y colaboradores, en el análisis de minerales de cobre, utilizan una mezcla de $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{C}$, en un arco de c.a. como fuente de excitación, la DSR obtenida es de 5 - 10 %.

Tagle y Berdan /5/ utilizan el SiO_2 como buffer espectral obteniendo resultados satisfactorios en el análisis de piritas y polimetálicos. Por otra parte Mora /6/ y colaboradores obtuvieron buenos resultados con una mezcla de S:C:NaCl ó C:S:NaF en el análisis de minerales polimetálicos. Por último, Schroll y Weninger /7/ probaron la mezcla de la muestra con S: Ga_2O_3 : BaSO_4 obteniendo un aumento en la intensidad de las líneas espectrales de Ge, Sn, Pb, etc. Todos estos trabajos fueron realizados con arco de c.d. como fuente de excitación.

Del estudio de la literatura consultada no se puede llegar a una conclusión sobre los mejores aditivos espectroquímicos para la determinación de estos elementos en los minerales de cobre, debido a su diversidad y especificidad. Por lo que analizando los mejores resultados publicados nos dimos a la tarea de comprobar la eficiencia de algunas mezclas buffers reportadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Los elementos a determinar y sus líneas analíticas se reportan en la Tabla I. Se utilizó el Pd como estándar interno en concentración 0,1 %.

Tabla 1. Elementos y líneas analíticas seleccionadas.

Elemento	λ (nm)
Ge	269,13
Mn	279,82
Pb	280,20
Sn	283,99
Ga	294,36
Cr	301,47
Co	304,47
Ni	305,08
Nb	313,07
Mo	317,03
V	318,39
Ti	316,86
Zn	334,50
In	325,60
Cd	326,10
Pd	302,79

Todas las determinaciones se realizaron con el espectrógrafo PGS-2 de la firma Carl-Zeiss, Jena, con red de difracción de 650 cortes por mm y λ blaze de 300 nm. Como fuente de excitación se empleó el arco de corriente directa, usando la fuente VBI-2 de la firma anterior. Las mediciones fotométricas se realizaron en el fotómetro MD-100 de la Carl-Zeiss. Se emplearon placas fotográficas como sistema detector de la radiación, marca WU-3, ORWO procesadas con revelador D-19 con 5 min de revelado, fijador F-5 durante 10 min y temperatura de revelado de 20°.

Los reactivos empleados en el desarrollo de los diferentes experimentos fueron espectralmente puros de la firma Johnson y Matthey.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se estudió el proceso de vaporización de la calcopirita con el objetivo de obtener una información completa sobre la misma y además determinar las condiciones óptimas para la realización de determinaciones analíticas. Se obtuvieron las curvas de evaporación para los elementos Mo, In, Cd, Cr, que son representativos del resto de los elementos, con cuatro mezclas diferentes:

S : C : NaCl (7 : 2 : 1)

S : Ga_2O_3 (1 : 250)

NaCl : C (9 : 1)

SiO_2 : S (1 : 1)

Estas se seleccionaron de acuerdo a los trabajos reportados combinando en algunos casos el efecto de algunos aditivos.

La relación de dilución muestra - buffer fue de 2 : 1.

Del análisis de los resultados obtenidos por las curvas de evaporación, se observa un aumento en la intensidad de las líneas y una mayor estabilidad en la evaporación de la mayoría de los elementos. Además hay un ligero desplazamiento de los máximos de evaporación hacia tiempos mayores para elementos muy ricos en líneas como Mo, Ni, Mn, Cr, Fe y Cu lo cual permite determinar en un primer periodo de exposición los elementos más volátiles, sin interferencias espectrales.

Estos resultados concuerdan con los reportados por Tagle y Berdan respecto a la utilización del SiO_2 , como buffer espectral. En este trabajo se plantea que en presencia del SiO_2 , las reacciones termoquímicas de reducción de los compuestos formados por los diferentes elementos, que se producen en el cráter del electrodo, son más lentos producto de la formación de compuestos intermedios, como silicatos.

Por otra parte, coinciden nuestros resultados también con el trabajo de Schroll y Weninger donde se obtuvo un desplazamiento de los máximos de evaporación de los elementos cuando mezclaban las muestras con azufre.

El aumento de la intensidad de las líneas de algunos elementos como Ge, Pb, y Sn fue planteado anteriormente por Torok /8/ y Rusanov /9/. En este caso la formación de sulfuros de bajo punto de ebullición propiciada por la adición de S, aumenta la velocidad de evaporación de los mismos, y por consiguiente se obtiene un incremento en la intensidad de las líneas.

Otro aspecto que explica los resultados obtenidos respecto al aumento en la intensidad de las líneas espectrales de la mayoría de los elementos investigados (de alto, medio y bajo potencial de ionización) con la utilización del Si y S, elementos de relativamente alto potencial de ionización, esta relacionado con los trabajos desarrollados por Holclajtiner-Antunovic y colaboradores /10/. En este trabajo se concluye que la adición de elementos difícilmente ionizables produce un aumento en la intensidad de las líneas espectrales de aquellos elementos trazas con potenciales de ionización bajo, medio y alto, debido a la variación conjunta de una serie de parámetros como son: un aumento de la temperatura de excitación, un aumento de la densidad electrónica y una variación en las condiciones de transporte de masa que permite un aumento en el tiempo de residencia de las partículas en el plasma.

De acuerdo con los resultados descritos se seleccionó la mezcla $\text{SiO}_2 + \text{S}$ como la apropiada y dos tiempos de exposición: 50 s para los elementos más volátiles y hasta 2 min para el resto.

Matherny /11/ plantea que en el análisis de minerales sulfurados la calcopirita presenta las menores dificultades ocasionadas por el "efecto matriz". No obstante fue necesario, dada la gran variación en la composición de los elementos fundamentales en los minerales de Cu de los yacimientos estudiados, la eliminación de este efecto con la utilización de la mezcla buffer seleccionada adicionando a ésta C, Ga_2O_3 y Li_2CO_3 , las cuales se han aplicado en trabajos anteriores con estos fines.

Para ello se prepararon dos muestras con composiciones extremas de los elementos mayoritarios (Tabla II). Con ayuda del Índice de Holdt /12/ promedio se compararon los resultados que se muestran en la Tabla III.

Tabla II. Composición de las muestras extremas del mineral.

	$M_1(\%)$	$M_2(\%)$
Cu	1	4
S	5	9
SiO_2	60	30
Fe	4	11
CaO	2	10
MgO	2	6

Tabla III. Valores promedios del índice de Holdt para diferentes mezclas buffer.

$\text{SiO}_2:\text{S}:\text{C}$	$\text{SiO}_2:\text{S}:\text{Li}_2\text{CO}_3$
0,19	0,21
0,04	0,04

Promedio de 7 determinaciones.

Como se observa, la adición de nuevas sustancias a la mezcla $\text{SiO}_2 + \text{S}$ no resulta adecuada. Tampoco se logra eliminar el efecto matriz para todos los elementos con dicha mezcla, no obstante ser la que produce un menor valor para el Índice de Holdt promedio.

Se determinó la influencia de las condiciones experimentales en el log I de las líneas analíticas por medio de un diseño factorial 2^3 de Box y Wilson /13/. En la Tabla IV se muestran las variables y sus niveles de variación. (Tabla IV)

Tabla IV. Diseño factorial de Box y Wilson. Niveles de variación de las variables.

	+	-
x ₁ Composición de la mezcla buffer SiO ₂ : S SiO ₂ : S	9 : 1	1 : 4
x ₂ Ancho de rendija (µm)	30	18
x ₃ Intensidad de corriente (A)	10	7

La variable que resultó significativa en un mayor número de elementos fue la composición de la mezcla buffer.

Se tomaron como condiciones experimentales las siguientes:

Composición del buffer: 58 % de SiO₂
42 % de S

Ancho de rendija: 25 nm

Intensidad de corriente: 10 A

La composición del buffer utilizada fue la intermedia entre los límites estudiados.

La relación de dilución M:B se seleccionó a partir de los resultados obtenidos para el Índice de Holdt promedio de las diferentes relaciones M:B. (Tabla V)

Tabla V. Valores del índice de Holdt /δ/ para diferentes diluciones muestra-buffer.

B : M	B : M	B : M
1 : 1	2 : 1	3 : 1
0,18	0,19	0,16
0,04	0,05	0,04

Promedio de 8 determinaciones. Muestras de composición extrema. Concentración de los elementos 0,01 %.

De acuerdo con los resultados para eliminar este "efectos matriz" o disminuirlo sensiblemente es necesario que la dilución sea mayor, lo cual afectaría notablemente los límites de detección para los elementos analizados.

Como no se logra con la dilución eliminar las diferencias de composición entre las matrices estudiadas, es necesario conocer, previo al análisis de los elementos minoritarios y trazas las concentraciones de los elementos mayoritarios (Fe, Cu, S y SiO₂) presentes en la muestra, o al menos tener un estimado de los contenidos de éstos.

Para las curvas de calibración se prepararon dos series de patrones con las matrices sintéticas de composición extrema. Patrones y muestras fueron fotografiadas en las condiciones seleccionadas, con una relación de dilución M:B de 1:1.

La linealidad de las curvas de calibración fue verificada en todos los casos y se ajustaron éstas por el método de mínimos cuadrados, utilizando en ambos casos medios de cómputo /14, 15/.

Para comprobar la exactitud del procedimiento propuesto se realizó el análisis de los patrones internacionales de sulfuros. (Tabla VI)

Tabla VI. Resultado del análisis de los patrones certificados.

Elemento	Patrón PYC-3	Concentrac. Experimental	Patrón PYC-3	Concentrac. Experimental
In	4,0.10 ⁻⁴	- *	9,7.10 ⁻⁴	1,4. 10 ⁻³
Ga	9,0.10 ⁻⁴	7,0. 10 ⁻⁴	4,5.10 ⁻⁴	- *
Pb	3,3.10 ⁻²	6,5.10 ⁻²	2,8.10 ⁻²	3,8.10 ⁻²
Cd	1,2.10 ⁻³	- *	3,5.10 ⁻³	3,2.10 ⁻³

Las concentraciones no reportadas están por debajo del límite de detección. Las concentraciones se reportan en por ciento de masa.

Se compararon estadísticamente los resultados obtenidos y se observó que no hay diferencias significativas entre los mismos para un $t_{(0,05, 6)} = 2,4469$

Además se llevó a cabo el análisis de una muestra de mineral de las Minas de Matahambre utilizando dos vías diferentes, la técnica de adición de estándar procesando los datos experimentales según el método utilizado en IREA, Moscú /17/ y el procedimiento expuesto en este trabajo. Previamente se determinó la composición de la muestra en cuanto a los componentes

mayoritarios por métodos volumétricos y gravimétricos y se clasificó en el grupo correspondiente a la matriz I.

Los resultados comparativos se exponen en la Tabla VII.

Tabla VII. Resultados comparativos de la determinación de la concentración por adición de estándar y por el método propuesto para una muestra.

	Adición de estándar		Curva de calibración (M _i)	
	\bar{x}	Δx	\bar{x}	Δx
Ga	4,2.10 ⁻³	1,0. 10 ⁻⁴	3,0.10 ⁻³	3,5. 10 ⁻⁴
Cr	5,5. 10 ⁻³	5,3. 10 ⁻⁴	9,0. 10 ⁻²	2,3. 10 ⁻²
Mo	1,8. 10 ⁻³	3,9. 10 ⁻⁴	1,5. 10 ⁻³	3,7. 10 ⁻⁴
Sn	2,3.10 ⁻³	3,7.10 ⁻⁴	8,0. 10 ⁻³	1,9. 10 ⁻³
Pb	4,6. 10 ⁻³	9,7. 10 ⁻⁴	3,0. 10 ⁻³	6,2. 10 ⁻⁴
Ni	6,5. 10 ⁻³	3,8. 10 ⁻³	3,0. 10 ⁻³	8,1. 10 ⁻⁴
V	5,0. 10 ⁻³	1,3. 10 ⁻³	4,0. 10 ⁻³	8,3. 10 ⁻⁴

En cada caso el valor medio es producto de 4 determinaciones paralelas. Las concentraciones se reportan en por ciento de masa.

Hay diferencias significativas entre los resultados alcanzados para los casos del Cr y Sn. ($\alpha=0,05$).

Los límites de detección, determinados según el criterio de Kaiser /16/, se reportan en la Tabla VIII.

Tabla VIII.

Elemento	Límites de detección	
	Matriz I	Matriz II
Ge	7,0.10 ⁻⁴	3,0. 10 ⁻³
Mn	2,0. 10 ⁻⁴	1,8. 10 ⁻³
Pb	2,2. 10 ⁻²	5,3. 10 ⁻⁴
Sn	2,3. 10 ⁻³	2,0. 10 ⁻³
Ga	6,0. 10 ⁻⁴	2,2.10 ⁻⁴
Cr	4,0. 10 ⁻³	3,4. 10 ⁻³
Co	2,5. 10 ⁻³	3,6.10 ⁻³
Nb	3,5. 10 ⁻³	1,0. 10 ⁻³
Mo	8,0. 10 ⁻⁴	2,0. 10 ⁻⁴
In	3,5. 10 ⁻³	1,0.10 ⁻³
Cd	3,0. 10 ⁻³	1,0. 10 ⁻²
Zn	9,0. 10 ⁻³	4,2. 10 ⁻²
Ti	4,0. 10 ⁻⁴	3,0. 10 ⁻³
V	3,0. 10 ⁻⁴	2,8. 10 ⁻³
Ni	1,0. 10 ⁻³	5,0. 10 ⁻⁴

La concentración se expresa en por ciento de masa.

Se calculó la desviación estándar relativa con un método estadístico de análisis de varianza de simple entrada, reportando la misma con valores de 10-30 % para todos los elementos. Como causa del posible error sistemático en el método está presente la composición de los patrones preparados con las matrices sintéticas.

CONCLUSIONES

Del estudio experimental sobre la acción de las mezclas buffers se concluye que la correspondiente al SiO₂ + S en relación 1:1 proporciona las menores diferencias para la determinación de los elementos en las dos matrices de concentración muy diferente. No obstante, por no llegar a eliminar totalmente el "efecto matriz" se recomienda determinar previamente la concentración de los elementos mayoritarios en la muestra y de esta forma seleccionar los patrones adecuados para la calibración.

Se proponen los parámetros experimentales que conforman el procedimiento analítico para la determinación simultánea de 15 elementos en minerales de cobre cubanos.

La aplicación del método en muestras naturales demostró que el procedimiento alcanza niveles de reproducibilidad aceptables para el análisis cuantitativo, así como límites de detección adecuados a la determinación directa y simultánea de estos elementos.

REFERENCIAS

1. BRECKENRIDGE, R.L.; G.M. RUSELL; A.E. WATSON (1976): *Natl. Inst. Metall*, 1783-1800.
2. SHUQUING, J. (1982): *Fenxihuaxue*, 10(2) 102-4.
3. DABROWSKA, J. (1975): *J. Chem. Anal.* 50(4), 855-62.
4. SERBODOVA, R.I.; Z.V. BAIKOVA (1984): *Zavod Lab.*, 50(6), 31-4.
5. TAGLE, A.; I. BERDAN (1980): Tesis de Candidato a Doctor. Merseburg.
6. MORA, G. Informe final de tarea. Curso 79-80. Dpto. de Química General. U.H.
7. SCHROLL, E.; M. WENINGER (1965): *Mikrochim, Acta*, 2, 379-385.

8. TOROK, T.; MIKA JOZSEF, GEGUES ERNO (1978): **Emission Spectrochemical Analysis**, Adam Hilger, Hungria.
9. RUSANOV, A.K.; R.I. SERBODOVA (1970): **Zh. Prikl. Spektrosk.** 12(4), 596-601.
10. HOLCLAJTNER-ANTUNOVIC, I.; M. TRIPKOVIC; S. RADORANOV; M. TODOROVIC (1985): **Spectrochimica Acta**, 40B, (7), 919-926.
11. MATHERNY, M. (1966): **Chemia Analityczna**, 11, 1053-1063.
12. HOLDT, G. (1962): **Applied Spectroscopy**, 16(3), 96-100.
13. BOX, G.E.P. (1952): **Analyst** 77, 879.
14. Programa "Contraste de linealidad" Lic. Manuel Alvarez Prieto. IMRE, UH.
15. Programa "Ajuste de línea recta" Lic. Rigoberto Quintana, Fac. de Química, UH.
16. KAISER, H. (1947): **Spectrochim. Acta**, 3, 40.
17. ZAJAROVA, T.I.; I.A. KUSOBEV; V.E. DIKINA; V.N. STATUEVA (1978): "Reaktivii osobo chistiie v-vo" Referativnii sbornik, vip 2, Moskva.