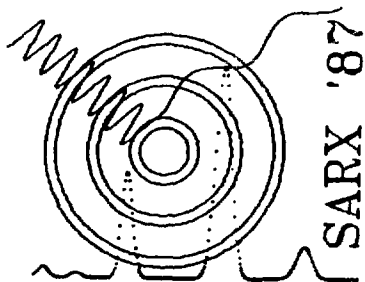


VI° SEMINARIO NACIONAL Y II° LATINOAMERICANO
DE ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X

Comité Nacional de Espectroscopia de Rayos X
Noviembre - 1987

Bahía Blanca - Buenos Aires - Argentina



ESTUDIO DE MINERALES DEPOSITADOS SOBRE FILMES DELGADOS. DETERMINACION DE HIERRO Y TITANIO

Cristina Vázquez, Dora V. de Leyt y Graciela Custo

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA. DEPARTAMENTO QUIMICA
Av. del Libertador 8250. (1429) Buenos Aires - Argentina

1. INTRODUCCION

El empleo de la técnica de fluorescencia de rayos x para la determinación cuantitativa de elementos en diferentes materiales es quizás una de las pocas que puede realizarse directamente sobre la muestra sin la necesidad de requerir un tratamiento muy elaborado de ésta.

Sin embargo esta ventaja, que hace que la técnica provea resultados en corto tiempo y sin pérdida de exactitud y precisión, se ve disminuida cuando se trata del análisis de materiales de matriz compleja y más aún cuando éstos se encuentran en forma de polvo.

Esto es debido a que la intensidad fluorescente medida para la línea del analito no varía proporcionalmente con su concentración pues la influencia de los demás componentes de la muestra (matriz) pueden exaltar o absorber la señal fluorescente. Aún en el caso de que este inconveniente pueda corregirse, todavía sigue presente el efecto de tamaño de partícula que es el responsable de que se obtengan distintos valores de intensidad fluorescente para un mismo elemento en muestras de igual composición y diferente granulometría.

Tanto el efecto interelemento como el de tamaño de grano pueden corregirse o minimizarse por procedimientos matemáticos y analíticos.

En los primeros se recurre al empleo de algoritmos que no son, en muchos casos, ampliamente satisfactorios para cualquier ámbito de concentración y tipo de muestra.

En este trabajo se emplea la técnica del filme delgado como un procedimiento analítico para el análisis de hierro y titanio en materiales geológicos.

2. CONSIDERACIONES TEORICAS

La espectrometría de fluorescencia por rayos x provee dos tipos de información cuando se trata de filmes delgados:

- 1) para películas muy delgadas de diferente composición química y espe-

sor constante, la intensidad de la línea analítica es proporcional a la concentración del analito, y

2) para filmes de composición constante, la intensidad es proporcional al espesor.

Por lo tanto, según 1), tratándose en este caso de depósitos de minerales en polvo, la información obtenida midiendo en un filme la intensidad fluorescente de una línea analítica del elemento de interés, es su concentración.

Es necesario realizar algunas consideraciones teóricas que conducen a demostrar qué ventajas tiene trabajar con la técnica del filme delgado.

En forma general la expresión deducida para la intensidad fluorescente de un elemento i en una muestra homogénea de espesor x cuando es irradiada por un haz de rayos x puede expresarse como:

$$I_i = K C_i e^{-\mu dx} \quad (1)$$

donde:

K = constante de calibración,

$\mu = \mu_1 \csc \phi_1 + \mu_2 \csc \phi_2$

μ_1 = coeficiente másico de absorción del analito para la radiación primaria,

μ_2 = coeficiente másico de absorción del analito para la radiación secundaria,

ϕ_1 = ángulo de incidencia del haz primario,

ϕ_2 = ángulo de salida de los rayos x fluorescentes,

d^2 = densidad del filme.

Cuando el espesor del filme es homogéneo y muy delgado el producto se hace muy pequeño; del desarrollo en serie de la exponencial puede tomarse solamente el primer término, por lo tanto la Ec(1) se transforma en:

$$I_i = K C_i d x \quad (2)$$

La Ec (2) expresa una relación lineal entre la intensidad de rayos x fluorescentes y el espesor (x) o la masa del elemento depositada por unidad de área llamada densidad superficial (dx).

Es importante destacar que esta Ec(2) es independiente del coeficiente másico de absorción de la muestra y por lo tanto el análisis no está sujeto a los problemas de matriz ya señalados. Esto significa que los efectos de absorción y de refuerzo se minimizan o desaparecen, pues ni el haz primario de excitación ni el fluorescente son absorbidos en una partícula tan delgada.

Lo ideal sería obtener un filme en el cual hubiera una sola capa de partículas distribuidas sobre el sustrato. En este caso cada fotón fluorescente correspondiente a la línea analítica emergerá sólo de la partícula que le dio origen.

Estas consideraciones teóricas son válidas si se asume que el filme es homogéneo. En la práctica esta condición a veces no es enteramente satisfecha, particularmente si se trata de depósitos de polvo.

Por esta razón es fundamental la técnica empleada en la preparación de la muestra ya que de ella dependerá el éxito del método propuesto.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Obtención del espécimen

La obtención de un filme delgado consiste en depositar unos pocos miligramos de polvo sobre una membrana convenientemente elegida ($1 \text{ mg polvo.cm}^{-2}$) [1].

En estos casos la dificultad surge en la metodología que debe emplearse para lograr filmes con características similares en espesor y uniformidad, lo que es condición fundamental para obtener resultados reproducibles.

La bibliografía no es abundante en los detalles precisos para confeccionar dichos filmes. Por esa razón se ensayaron numerosos procedimientos optando por el que se describe: una masa conocida de muestra se suspende y agita en un medio líquido conveniente y se trasvasa cuantitativamente a un embudo filtrante en el que se coloca la membrana; todo este dispositivo está conectado a un sistema de vacío. De esta manera y aplicando succión, queda retenido el polvo sobre el filtro.

En este procedimiento es necesario recalcar las siguientes condiciones para la ejecución de algunas etapas tales como:

3.1.1. Granulometría del polvo

Es necesario que el material se encuentre molido lo más finamente posible y que este grado de molienda sea el mismo para muestras y patrones.

Experimentalmente se ha comprobado que se obtienen buenos resultados cuando el tamaño de grano es menor que $37 \mu\text{m}$ (ASTM 400).

De esta manera dado que el polvo es muy fino puede mantenerse más tiempo suspendido en el medio líquido, permitiendo su agitación. Esto produce una distribución más homogénea del soluto en el solvente antes que aquél se deposite sobre la membrana. Así, se obtienen filmes de espesor uniforme.

3.1.2. Selección de la membrana soporte

Es condición necesaria que ésta retenga la totalidad de las partículas del espécimen. Para ello su tamaño debe ser menor que el del material depositado.

En este trabajo se usó una membrana de ésteres de celulosa (tipo Millipore) de 2 cm de diámetro y $1,2 \mu\text{m}$ de tamaño de poro.

Debe ser lo más delgada posible para minimizar la dispersión del haz primario manteniendo una resistencia mecánica razonable.

3.1.3. Elección del medio líquido de suspensión

Dado que el polvo se encuentra finamente dividido, en los primeros ensayos efectuados las suspensiones acuosas no resultaban satisfactorias, pues por tensión superficial, el polvo quedaba adherido a las paredes del recipiente dificultando un trasvase cuantitativo.

Se ensayó el uso de otros solventes de menor constante dieléctrica tales como alcohol etílico, acetona, etc., que eliminaban este inconveniente, pero elastizaban la membrana sobre la que se deposita el polvo, deformando y ondulándola. Esto produce una falta de uniformidad en el tamaño de poro, haciéndola más frágil, con el riesgo de una posible pérdida de material. Los depósitos así obtenidos no resultaban satisfactorios.

Finalmente se halló que suspendiendo el polvo en agua a la que se agre-

gaba como tensioactivo unos pocos mililitros de una solución de Tritón X100 [éter mono (1,1,3,3,)tetrametilbutilfenílico del polietilenglicol] se solucionaba el problema antes mencionado. Se usó agua bidestilada sobre cuarzo en todos los ensayos.

3.1.4. Etapa de filtración

La filtración puede acelerarse haciendo vacío en el sistema. Sin embargo, por efecto de la succión puede producirse además del depósito, una penetración de las partículas del material en el filtro soporte. Si esto sucede varía la composición de la matriz, pues ahora ésta contiene los átomos que constituyen el filtro entre los átomos de la muestra. Si el elemento es liviano, es decir poco energético (de número atómico bajo), puede provocarse una disminución en su intensidad fluorescente. Por esta razón es conveniente que en una primera etapa el material se vaya depositando por acción de la gravedad y luego conectar el vacío ligeramente, sólo para arrastrar el agua que pudiera quedar en la membrana, sacando así el depósito.

Para evitar que las partículas de polvo, una vez secas, se desprendan de la membrana se lo protege entre dos láminas de Mylar y se fija con un aro a un portamuestras tipo Spex. Los depósitos así obtenidos se conservan por largo tiempo sin que sufran deformaciones, aún cuando las mediciones se realicen en vacío.

3.2. Condiciones instrumentales

Para las mediciones se usó un equipo Philips dispersivo en longitudes de onda, PW 1540. Para la excitación se empleó un tubo de rayos X con anticátodo de molibdeno. Cristal de difracción $\text{LiF}(200):2d = 4,028 \text{ \AA}$ y contador de centelleo NaI(Tl) .

Para ambos elementos se realizaron las determinaciones con discriminación de altura de impulsos, en vacío y con tiempos de conteo fijos.

Se midió la intensidad de las líneas $K\alpha$ de cada elemento y se sustrajo la semisuma del fondo medido a ambos lados del pico.

3.3. Control del método de preparación de la muestra

Conocer la reproducibilidad del método para la obtención del espécimen debe ser el primer paso en toda determinación analítica. Si la reproducibilidad es aceptable se comienza la preparación de los estándares de calibración.

El criterio que se utilizó para evaluar el método de preparación de la muestra fue el test t de Student.

La media de 5 mediciones de intensidades realizadas con un espécimen se comparó con la media de las mediciones de intensidad correspondientes a 5 réplicas de la misma muestra. Los valores de t obtenidos para un 95% de probabilidad fueron 0.78 para el hierro y 0.71 para el titanio, siendo el de tablas 1.86.

De esto se concluye que no hay diferencias significativas entre las medias de los conteos de las réplicas y los de un sólo espécimen. Por lo tanto es aceptable el método de preparación ensayado.

3.4. Preparación de curvas analíticas

Las concentraciones de los elementos estudiados fueron extrapoladas de tres curvas analíticas. Cada una de ellas fue construida preparando filmes delgados a partir de:

a) patrones certificados: se emplearon los siguientes patrones Geostandard NIM-L, NIM-G, SY-2, SY-3 y MRG-1.

La composición de estos patrones no responde exactamente a la de las muestras a analizar, particularmente en el porcentaje de aluminio, calcio y titanio. Siendo los únicos materiales certificados que se disponía, se decidió emplearlos igualmente.

b) patrones sintéticos que contenían los elementos mayoritarios en las muestras. Estos son: aluminio, calcio, silicio y magnesio. En todos los casos se emplearon los óxidos de éstos y se controlaron sus granulometrías.

c) patrones sintéticos que contenían sólo el óxido del elemento a determinar.

Conviene aquí realizar algunas aclaraciones en la preparación de los patrones para esta última curva (c).

Dado que la masa a depositar era muy pequeña (del orden de 10 mg), para evitar un gran error en la pesada, aún cuando se usara una balanza microanalítica ($\pm 0.0001g$) se realizó una dilución del óxido en cloruro de sodio.

Luego que la mezcla fue íntimamente homogeneizada, se pesaron las alícuotas correspondientes. La elección de la sal cloruro de sodio para efectuar la mezcla se fundamentó en el hecho que debía ser soluble en el medio líquido en el que se suspendería la muestra. Así, al realizar el depósito del polvo, sólo éste quedaba adherido a la membrana.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Se ensayó el método propuesto sobre muestras de matriz silicea con contenidos de Fe_2O_3 y TiO_2 comprendidos entre 5% a 20% y 0,1% a 5%, respectivamente. Del conjunto de curvas analíticas se extrapolaron las concentraciones de los elementos estudiados (Tablas 1 y 2).

Muestras	Curvas con patrones certificados	Curvas con patrones sintéticos	Curvas con TiO_2	Análisis ICP
1	$0,62 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,03$	0,81
2	$0,65 \pm 0,03$	$0,64 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,02$	0,81
3	$0,36 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,02$	0,41

Tabla 1.- Porcentajes de $TiO_2(g\%g)$ extrapolados de curvas analíticas construidas con distintos patrones.

* ICP: emisión con fuente de plasma inductivo de radiofrecuencia.

El criterio utilizado para la confección de cada una de estas curvas consistió en asumir que dada las características de filme delgado, están au-

sentes los efectos interelementos. Si ésto se cumple, los resultados obtenidos para un elemento deberían ser semejantes, independientemente de la curva usada para conocer la concentración.

El test F fue usado como parámetro para comparar variancias. Para ambos elementos, el valor de F calculado (95% probabilidad) indica que las variancias asociadas con cada curva analítica son comparables.

Para titanio, la comparación entre los valores de concentración hallados por este método y análisis por emisión con fuente de plasma inductivo de radiofrecuencia difieren en un 15% aproximadamente (Tabla 1).

Teniendo en cuenta las bajas concentraciones medidas (límite de determinación 2,6 $\mu\text{g TiO}_2$ (P= 95%), el método del filme delgado podría ser una opción recomendable para efectuar los análisis de titanio en minerales.

Probablemente esta diferencia puede ser atribuida a que para este elemento el efecto de tamaño de partícula aún persiste.

Para el hierro, el límite de determinación encontrado fue de 3,3 $\mu\text{g de Fe}_2\text{O}_3$ (P= 95%) (Tabla 2).

Muestras	Curvas con patrones certificados	Curvas con patrones sintéticos	Curvas con Fe_2O_3	Vía química húmeda
1	14,2 \pm 0,1	14,4 \pm 0,3	14,0 \pm 2	14,3
2	5,0 \pm 0,1	5,1 \pm 0,3	5,1 \pm 0,4	5,3
3	12,4 \pm 0,1	12,4 \pm 0,3	12,2 \pm 0,3	12,4

Tabla 2.- Porcentajes de Fe_2O_3 (g/g) extrapolados de curvas analíticas construídas con distintos patrones.

Cabe señalar que los certificados de análisis de los patrones-Geostandard usados indican dudoso el dato correspondiente a este elemento.

Según la Tabla 2 las mayores diferencias con el dato químico se obtienen cuando se extrapola el porcentaje de Fe_2O_3 de la curva correspondiente al óxido puro. Esto podría deberse a que el que se usó para la construcción de ésta era hematita y probablemente ésa no sea la variedad en la que se encuentra el hierro en la muestra natural.

5. CONCLUSIONES

- El método provee una rápida y sencilla manera de conocer las concentraciones de hierro y titanio en muestras de matriz compleja. Se evitan engorrosos pasos en el tratamiento del mineral que insumen tiempo y gasto de reactivos analíticos.

- No es necesario contar con estándares certificados de composición similar a la de las muestras.

- Dado que pueden utilizarse los óxidos de los analitos para construir las curvas de calibración, este método ofrece una solución económica para análisis

sis de rutina.

- Debido a que el depósito lo constituyen unos pocos miligramos de muestra original, es crítica la condición de homogeneidad de la muestra.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. E. Aragón por haber facilitado la obtención de los materiales de referencia usados, y a los Laboratorios Químicos de SOMISA y del Departamento Química de la CNEA, por la realización de los análisis por ICP y vía húmeda, respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

1. Leyt, D.V., Caridi, A., Deibe, J. Informe 485 Comisión Nacional de Energía Atómica. República Argentina, 1985.
2. Criss, J.W. Anal. Chem. 1976, 48, p. 179.
3. Dzubay, T.G. "X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples". Ann. Arbor, 1977. Cap. 3 y 4.
4. Analysis of Environmental Pollutants by X-Ray and Optical Emission Analysis Techniques. Philips Scientific and Analytical Equipment, 1986.