

ANALISIS DE ROCAS CALIZAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS -X

AUTORES: Georgina Izquierdo M.
Rubén Ponce R.
Julieta Vázquez J.
INSTITUCION: IIE

El análisis multielemental por fluorescencia de rayos-X (FRX) ha sido utilizado principalmente para silicatos, rocas, cementos, aceros y otros materiales; siendo menos frecuente el análisis de rocas calizas. Una causa, podría ser la poca disponibilidad comercial de patrones de composición certificada. Otra, por supuesto, la demanda.

A solicitud de una empresa privada, empleando básicamente FRX, se estableció un método rápido y preciso para el análisis de elementos mayores en rocas calizas. Adicionalmente, para complementar el análisis se determinó por cromatografía de iones la presencia de cloruros y por absorción atómica la de sodio. Por gravimetría, se determinó la pérdida por ignición y el cuarzo alfa.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras representativas de cada sondeo se recibieron trituradas y pulverizadas, procediéndose de la siguiente manera:

Una fracción se separó para la determinación de la densidad. Otra fracción se molió en un mortero de ágata para posteriormente determinar los elementos mayores, menores, pérdida por ignición y cuarzo alfa.

Los elementos mayores se determinaron por fluorescencia de rayos-X, empleando un espectrómetro secuencial Siemens SRS 200 equipado con 6 cristales analizadores y ánodo de cromo.

Preparación de muestras.

Las muestras finamente pulverizadas se mezclaron con una resina orgánica, se homogeneizaron en mortero de ágata y se compactaron en una prensa aplicando 30 toneladas de presión. Las pastillas así preparadas se midieron directamente en el espectrómetro previamente calibrado.

Determinación de sodio. La muestra se atacó empleando una mezcla de ácido acético y ácido nítrico. El análisis cuantitativo de sodio se llevó a cabo por absorción atómica.

Determinación de cloruros. De la muestra atacada por digestión ácida se tomó una alícuota para la determinación de cloruros. El análisis se realizó mediante cromatografía iónica de alta resolución, utilizando detección por conductividad eléctrica y un sistema acoplado de supresión.

Determinación de pérdida por ignición. Se determinó por gravimetría calentando las muestras en crisoles de platino a 1000 °C. La muestra se colocó en una mufla precalentada a 500 °C. Después de 15 min. se elevó la temperatura a 1000 °C.

Determinación de cuarzo alfa. Se llevó a cabo gravimétricamente, partiendo del residuo obtenido de la pérdida por ignición, previa disolución de los silicatos en ácido pirofosfórico.

Determinación de densidad. La densidad de grano se determinó mediante una técnica picnométrica-gravimétrica, empleando matraces calibrados como picnómetros y petróleo diáfano como fluido de aforo.

CALIBRACION DEL ESPECTROMETRO PARA EL ANALISIS DE ELEMENTOS MAYORES EN ROCAS CALIZAS.

Para el análisis de elementos mayores se empleó un espectrómetro secuencial Siemens SRS 200 con seis cristales analizadores (LiF₁₀₀, LiF₁₁₀, Ge, PET, TLAP y OVO 55).

Al tubo con ánodo de cromo se le aplicó una potencia de 1.75 kW (35 kV y 50 mA). Los portamuestras empleados tienen máscaras de grafito con diámetro de exposición de mm. Para cada elemento se seleccionaron las mejores condiciones de excitación, detección y medición. Para todos los elementos se obtuvo mejor respuesta usando el detector de flujo (Ar/CH₄). Los ángulos de medición 2θ se determinaron con muestras de baja y de alta concentración para cada elemento. La tabla 1, resume las condiciones de medición empleadas en el análisis de rocas calizas.

Tabla 1. Condiciones de medición

Elemento	Línea	Cristal	Colimador	2θ Pico	2θ Fondo alto	2θ Fondo bajo	Tiempo de med.
Ca	Kβ	LiF ₁₀₀	Fino	100.22	102.0	98.0	20 seg
Si	Kα	PET	Grueso	109.64	111.4	107.3	40 seg
Al	Kα	PET	Grueso	145.59	-----	143.0	40 seg
Fe	Kα	LiF ₁₀₀	Grueso	57.49	60.0	55.0	40 seg
K	Kα	LiF ₁₀₀	Grueso	136.71	134.2	138.5	20 seg
Mg	Kα	OVO55	Grueso	21.75	23.5	-----	40 seg
S	Kα	Ge	Grueso	110.56	113.5	108.0	40 seg
P	Kα	Ge	Grueso	136.71	-----	140.87	40 seg

Ya que no se disponía de patrones de referencia comerciales, se analizaron muestras de roca caliza en tres laboratorios. La concentración de cada elemento se obtuvo del promedio de los resultados analíticos. Las curvas de calibración se construyeron empleando estos valores como referencia.

Las curvas de calibración se elaboraron por medio del programa QUAN del paquete SPECTRA-AT, el cual fue desarrollado para los espectrómetros de rayos-X Siemens. Para la mayoría de los elementos se aplicó corrección por efecto de matriz, ya que en rocas calizas el óxido de Calcio constituye más del 50 % en peso.

Una vez calibrado el equipo, se analizó una serie de muestras en el IIE y en un laboratorio en el extranjero. Al encontrar buena concordancia entre los resultados de las dos instituciones, la compañía solicitante otorgó un contrato para realizar el análisis rutinario de los sondeos realizados en una formación de calizas.

PRECISIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

Una determinación analítica esta sujeta a errores instrumentales y humanos, esto trae como consecuencia la obtención de un cierto grado de incertidumbre en los resultados. En este trabajo, la precisión de las determinaciones se estimó empleando el coeficiente de variación (CV).

Con el objeto de estimar la precisión del método se eligió una muestra como monitor (C3-M15). Esta se midió, empleando siempre las mismas condiciones experimentales, al inicio de cada ciclo de medición (monitor + 8 muestras desconocidas). De esta manera, se reunieron 63 mediciones del monitor.

La Tabla 2 muestra el valor promedio de las 63 mediciones de la intensidad de cada elemento en el monitor, la desviación estándar y, como una estimación de la dispersión de los datos, el coeficiente de variación (%).

Tabla 2. Media, desviación estándar y coeficiente de variación de 63 mediciones de intensidad para la muestra C3-M15.

	Media I ctas/sg x 10 ³	σ	Coef. de variación (%)
CaO	114.4012	0.4806	0.42
SiO ₂	2.7461	0.0896	3.26
Al ₂ O ₃	0.1894	0.0143	7.56
Fe ₂ O ₃	2.2903	0.0413	1.80
K ₂ O	27.4765	0.8112	2.95
MgO	0.4174	0.0476	11.39
SO ₃	0.6616	0.1515	22.90
P ₂ O ₃	0.1986	0.0096	4.80

Los datos en la Tabla 2 indican que existe baja dispersión de las intensidades, a excepción del Mg y del S. Estos elementos se encuentran en muy baja concentración en las calizas y sus conteos son bajos; por lo que cualquier diferencia por pequeña que sea, se refleja en una dispersión mayor.

Por otro lado, para estimar el error en la preparación de las muestras, dos de los especímenes analizados en el otro laboratorio se prepararon por duplicado y triplicado. Considerando el %CV, el error en la concentración de los duplicados y triplicados es mínimo.

CONCLUSIONES

El método de análisis de elementos mayores en rocas calizas fue aceptado por el cliente, ya que nuestros resultados siempre fueron comparables con los que proporcionó su laboratorio de apoyo en el extranjero. Ya que durante el transcurso del servicio analítico enviaban muestras al azar para ser analizadas en su laboratorio.

La reproducibilidad de las mediciones queda de manifiesto, como se mencionó anteriormente, con el bajo porcentaje del coeficiente de variación.

La exactitud del método no se determinó, por la falta de patrones de referencia certificados. Aunque se podría haber determinado una "exactitud relativa" con una de las muestras que se analizaron en los tres laboratorios, esto no sería válido.