

DETERMINACION DE As, Fe, Sb, Ca Y Si EN FANGOS ARSENICALES POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

J. Jiménez Chacón, A. Boza Carbonell, M. Bustamante Sánchez y R. Fernández Reyes.

Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica, Universidad de la Habana, Cuba.

Recibido: 21 de noviembre de 1993.

RESUMEN. Se desarrolló un procedimiento de análisis por Fluorescencia de Rayos X para la determinación de As, Fe, Sb, Ca y Si en fangos arsenicales. Las muestras se prepararon como una mezcla con almidón soluble en proporción 4:1; se prensaron a 20 MPa por 30 s sobre un respaldo de H_3BO_3 , obteniéndose tabletas de unos 40 mm de diámetro resistente a la manipulación. En la fuente de excitación de Rayos X de emplearon tubos con ánodo de W y Rh, operados a 40 kV y 40 mA, realizándose las mediciones en vacío. Para llevar a cabo la calibración se utilizaron patrones sintéticos y la corrección de los efectos interelementales se realizó empleando el modelo de Lucas-Tooth y Pyne. Además, se empleó el criterio de selección de elementos interferentes propuesto por Plesch y se encontró que para el As, Fe, Sb y Si, no es necesario considerar todos los elementos de la muestra durante la calibración.

ABSTRACT. An X-Ray Fluorescence procedure for the determination of principal constituents in arsenical muds is presented. Samples and calibration standards were mixed with soluble starch in a 4:1 ratio, pressed at 20 MPa for 30 s over a H_3BO_3 backing and presented to the measuring instrument as pellets of 40 mm of diameter. W and Rh X-Ray tubes operated at 40 kV and 40 mA were used for excitation using vacuum path for the measurements of analytical line intensities. Lucas-Tooth and Pyne model was used for correction of interelement effects during calibration. The Plesch criterion was applied for the selection of interfering elements.

INTRODUCCION

En el proceso de fabricación del ácido sulfúrico se hace necesario disponer de una materia prima con alto contenido de azufre, que al ser sometida a un proceso de tostación, produzca suficiente dióxido de azufre. Si se emplea con este fin la arsenopirita, se obtiene como subproducto los denominados fangos arsenicales, que como lo indica su nombre, presentan un elevado contenido de As, así como cantidades apreciables de Sb, Fe, Ca y Si.

Los contenidos de As y Sb en los fangos arsenicales hacen de este subproducto una materia prima potencial para la posible obtención de compuestos de dichos elementos. Por esta razón, es necesario disponer de un procedimiento de análisis que permita evaluar la composición de este material.

La determinación por vía húmeda de los componentes mayoritarios en los fangos arsenicales es engorrosa y consume mucho tiempo, ya que al emplear los métodos clásicos de análisis, casi siempre es necesario llevar a cabo una separación previa de As del Sb, lo cual es difícil y delicado, unido a la necesaria disolución del material a analizar y a la dificultad que trae consigo la alta volatilidad de estos elementos.

La Fluorescencia de Rayos X (FRX) es una técnica instrumental de análisis mediante la cual se pueden obtener resultados con una elevada precisión, exactitud y rapidez con la ventaja adicional de que no es necesaria la disolución del material que se somete al análisis. Esta técnica fue seleccionada para llevar a cabo la determinación de As, Sb, Fe, Ca y Si en diferentes muestras de fangos arsenicales

Sin embargo, la FRX es muy sensible a los efectos interferentes de los elementos que forman la matriz sobre el elemento a determinar y aunque aquellos son físicamente conocidos y además predecibles, es necesario tenerlos en cuenta durante el proceso de calibración para evitar así, resultados

analíticos erróneos. Existen diferentes modelos matemáticos y empírico-matemáticos¹⁻⁶ que tienen correcciones implícitas para eliminar o minimizar lo más posible, estos efectos y en donde cabe distinguir dos aspectos bien diferenciados:

a) Cálculo de los coeficientes de interacción entre los elementos, que indican la magnitud y el sentido del efecto en sí.

b) Cálculo de las concentraciones de los elementos a determinar, una vez conocidos estos coeficientes.

En este caso, se ha escogido el modelo propuesto por Lucas-Tooth y Pine,⁷ cuya expresión matemática es la siguiente:

$$C_i = A_i + I_i (B_i + \sum K_{ij} I_j) \quad (1)$$

donde:

C_i concentración del elemento a determinar

I_i intensidad de su línea analítica

I_j intensidades de las líneas de los elementos que producen interferencia (se incluye al propio elemento a determinar)

A_i y B_i parámetros específicos de cada elemento i , que en ausencia de interferencias, corresponden a la ordenada en el origen y a la pendiente de la recta de calibración respectivamente

K_{ij} coeficiente de interacción de cada elemento j sobre el elemento a determinar i .

El cálculo de los coeficientes A, B y K requiere el planteamiento de un sistema de $n+2$ ecuaciones con $n+2$ incógnitas, siendo n la cantidad de elementos que están presentes en la muestra de la cual forma parte el elemento i . Así, es necesario disponer de al menos $n+2$ patrones de calibración. Sin embargo, se acostumbra a utilizar una cantidad mayor de éstos con el objetivo de obtener mayor exactitud en los valo-

res de dichos coeficientes. En este caso, se realiza un ajuste por mínimos cuadrados.

Una vez disponibles los coeficientes A, B y K y los valores de intensidades de cada elemento en la muestra a analizar, se aplica la ecuación 1 para obtener el valor de concentración del elemento i.

La determinación empírica de los coeficientes hace posible incluir en sus valores los cambios, que se producen durante la medición de las intensidades, los cuales afectarían su valor y por ende, la corrección al llevar a cabo la calibración, lo que sugiere que no sea necesario ni favorable, utilizar todos los elementos de la matriz en esta etapa del análisis.

Plesch⁸ ofreció un criterio que permite ordenar los elementos de la matriz acorde a su importancia en la corrección y que evita la utilización innecesaria de éstos.

Para el caso de la absorción de la radiación de la línea analítica por un elemento de la matriz, efecto que de no corregirse produce los resultados más erróneos, este criterio plantea que:

$$\gamma_{ij} = \mu_{ij} (C_{jmax} - C_{jmin}) = \mu_{ij} \cdot \Delta C_j \quad (2)$$

donde:

- i elemento a determinar
- j elemento de la matriz que absorbe la radiación analítica del elemento i
- μ_{ij} coeficiente de absorción másico del elemento j la longitud de onda de la línea analítica del elemento i
- C_{jmax} , C_{jmin} concentraciones máximas y mínimas del elemento j en los patrones de calibración, respectivamente

Los elementos se introducen en la calibración en orden decreciente teniendo en cuenta el valor de γ .

Platbrood y Simon^{9,10} hicieron uso de este criterio para comparar diferentes modelos matemáticos en el análisis de aleaciones de Co y en muestras de aceros mediante una representación gráfica de la desviación típica del ajuste como función de la cantidad de elementos interferentes introducidos durante la calibración, lo que facilita mucho apreciar aún más la eficiencia de la corrección.

MATERIALES Y METODOS

Implementación

Las mediciones de las intensidades se llevaron a cabo en un espectrómetro secuencial de rayos X de la firma Carl-Zeiss-Jena modelo VRA-30.

Se utilizó como fuente de excitación del As, Sb, Fe y Ca un tubo con ánodo de W y para el Si un tubo con ánodo de Rh, operados ambos a 40 kV y 40 mA.

La línea base se situó en 3 V y la ventana en 133 % (2 V) y se trabajó en régimen de vacío, empleándose un detector proporcional de flujo para las radiaciones del Sb, Ca y Si, y otro de centelleo para las de As y Fe.

Se emplearon condiciones particulares de medición para cada elemento (Tabla I).

Las intensidades se corrigieron por el efecto del tiempo muerto, determinándose éste por el procedimiento de las dos líneas.¹¹ No se llevó a cabo corrección de fondo.

Preparación de muestras y patrones

Los 14 patrones empleados en la calibración, abarcaron un intervalo de concentración para cada elemento (Tabla II).

Tabla I
Condiciones de medición de las líneas analíticas de los elementos a determinar

Línea	2 θ (°)	Colimador (°)	Absorbente	Cristal	t (s)
AsK β_1	30,41	0,15	Al(0,5mm)	Lif (200)	5
FeK α_1	57,47	0,15	Al(0,5mm)	Lif (200)	10
CaK α_1	11,07	0,15	Al(0,5mm)	Lif (200)	10
SbL α_1	117,31	0,15	Al(0,5mm)	Lif (200)	10
SiK α_1	109,17	0,70	---	PE	40

TABLA II
Intervalo de concentración de los elementos en los patrones

Elemento	Concentración (%)
As	15,15 - 69,68
Fe	1,40 - 14,00
Sb	1,67 - 16,70
Ca	1,43 - 14,29
Si	0,93 - 9,34

Dichos patrones se prepararon mezclando cuidadosamente con etanol, cantidades conocidas de CaO, SiO₂, Fe₂O₃, As₂O₃ y Sb₂O₃ en un mortero de agata por espacio de 15 min y secando posteriormente la mezcla obtenida en estufa a 100 °C. Los reactivos empleados fueron de pureza analítica.

Las muestras y patrones se presentaron al instrumento en forma de tabletas, las que se obtuvieron mezclando bien la muestra o patrón con almidón soluble BDH en proporción 4:1. Posteriormente, se pesaron 2 g de la mezcla obtenida y se presionaron a 20 MPa por 30 s sobre un respaldo de 1 g de H₃BO₃, obteniéndose así, tabletas de 40 mm de diámetro, que resultaban resistentes a la manipulación.

RESULTADOS Y DISCUSION

Utilizando la ecuación 1 y teniendo en cuenta los valores de γ (Tabla III), se determinaba el valor de la desviación típica del ajuste (DTA) a medida que se introducía un nuevo elemento en la calibración. El primer valor de la DTA se obtuvo suponiendo que no existía ningún tipo de efecto matriz, o sea calculando solamente los coeficientes A y B del modelo (ajuste lineal).

El cálculo de la DTA se llevó a cabo según

$$DTA = \left[\frac{\sum (C_{cal} - C_{con})^2}{n - p} \right]^{1/2} \quad (3)$$

donde:

- n cantidad de patrones de calibración,
- p cantidad de coeficientes determinados.

La sumatoria va desde 1 hasta n

C_{cal} concentración del patrón en cuestión calculada según la ecuación (1)

C_{con} concentración conocida de dicho patrón.

Las figuras 1-3 muestran una representación gráfica de lo anteriormente expuesto. Como puede observarse, para el caso del As se produce una disminución significativa en la DTA hasta que se introduce en la calibración el Fe. Sucesivas adiciones de elementos no producen cambios apreciables. En el Sb ocurre algo similar, es suficiente con solo tener en cuenta al As y al propio Sb. Para el Ca y el Si, se deben tener en cuenta todos los elementos mientras que en el Fe, solo basta considerar al As.

Tabla III
Resultados correspondientes al aplicar la ecuación 2 a los patrones de calibración

Elemento (j)	C _{max} (%)	C _{min} (%)	γ				
			As _j	Fe _j	Sb _j	Ca _j	Si _j
As	69,68	15,15	1 854	7 743	34 899	32 118	157 046
Fe	14,00	1,40	1 865	895	4 211	3 936	25 704
Sb	16,70	1,67	1 984	7 244	5 786	5 486	24 950
Ca	14,29	1,43	1 003	3 935	1 926	1 800	12 603
Si	9,34	0,93	219	975	4 970	4 634	2 649

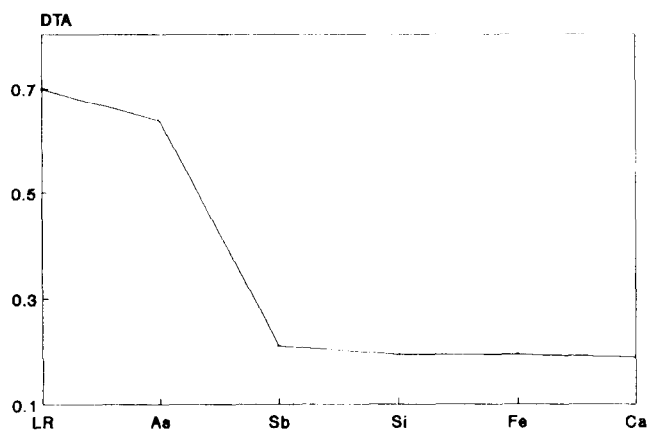


Fig. 1. Representación gráfica del criterio de Plesch para el As.

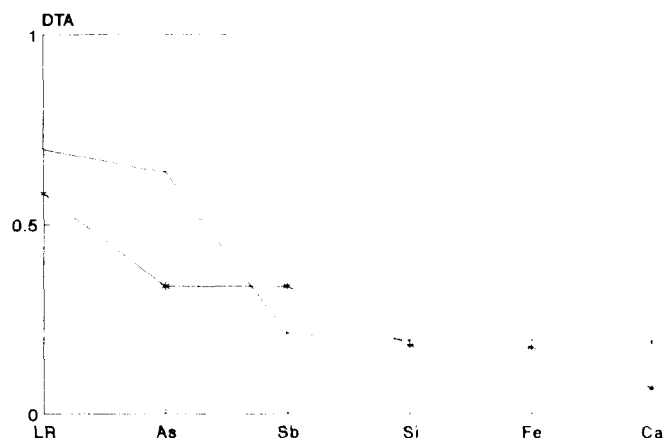


Fig. 3. Representación gráfica del criterio de Plesch para los elementos Sb (•) y Ca (*).

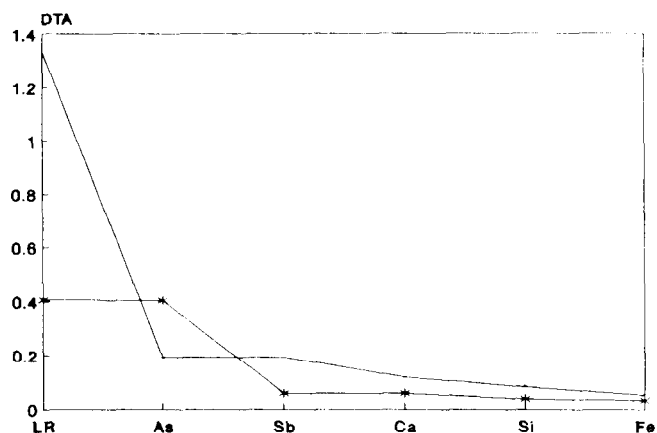


Fig. 2. Criterio de Plesch aplicado a los elementos Fe (•) y Si (*).

Se observa para el Sb, Ca y Si, que no se produce una disminución apreciable en la DTA cuando se introduce el As en la calibración, lo que no era de esperarse dado el valor del parámetro γ que tienen estos elementos para el As.

Sin embargo, este parámetro además de depender de C_{max} y C_{min}, depende de μ_{ij} , que en este caso, muestra un valor elevado, puesto que las líneas analíticas del Ca, Sb y Si tienen longitudes de ondas grandes por lo que resultan absorbidas con mayor facilidad por la matriz, siendo precisamente ésta última el As.

Una vez decididos cuántos elementos se tenían en cuenta para la calibración, se determinaron los coeficientes de corrección y disponiendo del valor de las intensidades medidas en las muestras problema, se utilizó la ecuación (1) para calcular las concentraciones de As, Fe, Sb, Ca y Si en cada una de ellas (Tabla IV).

Los resultados correspondientes a los análisis realizados por FRX y métodos clásicos no mostraron diferencias estadísticamente significativas para un nivel de confianza del 95 % (Tabla IV).

CONCLUSIONES

Se desarrolló un procedimiento de análisis empleando la Fluorescencia de Rayos X, que permite la determinación As, Sb, Fe, Ca y Si en muestras de fangos arsenicales.

Al aplicar el criterio de Plesch para la selección de elementos interferentes, se encontró que no es necesario tener en cuenta, para el caso del As, Fe y Sb, todos los elementos durante la calibración.

En cuanto a la exactitud, se aprecia buena concordancia entre los resultados que se obtienen mediante FRX y los métodos clásicos de análisis, lo que hace posible utilizar la primera para llevar a cabo la caracterización de los fangos arsenicales.

BIBLIOGRAFIA

1. Beattie H. y Brisseley R.M., **Analytical Chemistry**, 26, 980, 1952
2. Lachance G.R. y Traill R.J., **Canadian Spectroscopy**, 11, 43, 1966.
3. Claisse F. y Quintin M., **Canadian Spectroscopy**, 12, 129, 1967
4. Rasberry S.D. y Heinrich K.F.J., **Analytical Chemistry**, 46, 1, 1974.
5. de Jongh W.K., **X-Ray Spectrometry**, 2, 151, 1973.
6. Rousseau R.M., **X-Ray Spectrometry**, 15, 3, 1986.
7. Lucas-Tooth H.J. y Pine C., **Advances in X-Ray Analysis**, 7, 523, 1964.
8. Plesch R., **X-Ray Spectrometry**, 5, 142, 1976
9. Platbrood G. and Simon S., **X-Ray Spectrometry**, 11, 3, 1982
10. Platbrood G., **Analytical Chemistry**, 57, 1985.
11. Díaz-Guerra J.P. and Roca M., Report JEN 480, 1981.

TABLA IV
Resultados del análisis de muestras de fangos arsenicales, empleando FRX y métodos clásicos

Clave	As		Fe		Sb		Ca		Si	
	FRX	MC	FRX	MC	FRX	MC	FRX	MC	FRX	MC
171	53,27 (0,10)	53,20	2,44 (0,08)	2,40	5,79 (0,02)	5,82	3,38 (0,03)	3,42	1,18 (0,09)	1,11
11	51,39 (0,07)	51,37	6,48 (0,04)	6,44	7,00 (0,03)	6,92	1,23 (0,09)	1,19	1,18 (0,05)	1,12
21	48,29 (0,04)	48,22	6,58 (0,02)	6,50	6,85 (0,02)	6,80	4,98 (0,03)	5,05	1,96 (0,04)	1,81
191	45,57 (0,08)	45,51	2,37 (0,04)	2,33	7,07 (0,07)	7,12	4,54 (0,02)	4,61	1,16 (0,03)	1,23
221	46,24 (0,10)	46,20	3,22 (0,02)	3,28	7,21 (0,04)	7,27	4,22 (0,05)	4,13	1,39 (0,06)	1,21
61	50,17 (0,10)	50,10	5,22 (0,09)	5,29	6,66 (0,02)	6,72	4,07 (0,05)	4,15	1,67 (0,06)	1,76
R1	9,93 (0,07)	9,77	14,52 (0,02)	14,55	19,55 (0,05)	19,48	15,83 (0,06)	15,76	5,06 (0,05)	5,15
81	55,77 (0,09)	55,79	3,27 (0,04)	3,14	5,12 (0,07)	5,07	2,98 (0,04)	3,10	1,31 (0,06)	1,36
519	54,08 (0,12)	54,12	3,82 (0,09)	3,79	5,58 (0,05)	5,45	3,10 (0,05)	3,05	1,29 (0,03)	1,30
R2	11,01 (0,09)	10,90	15,55 (0,09)	15,49	19,55 (9,06)	19,61	16,02 (0,05)	16,10	10,04 (0,08)	10,10
R3	11,08 (0,06)	10,96	15,16 (0,04)	15,20	18,39 (0,04)	18,33	15,46 (0,02)	15,52	9,89 (0,02)	9,92
R4	12,30 (0,05)	12,45	14,64 (0,07)	14,60	18,39 (0,03)	18,43	15,36 (0,09)	15,29	9,73 (0,08)	9,68
R5	14,09 (0,05)	14,15	14,79 (0,04)	14,84	18,72 (0,05)	18,65	1,36 (0,09)	15,29	9,55 (0,05)	9,61
R6	14,14 (0,08)	14,08	14,39 (0,04)	14,40	17,39 (0,07)	17,44	14,65 (0,08)	14,71	9,44 (0,04)	9,40

Los resultados corresponden a la media de tres réplicas y el valor entre paréntesis, a la desviación típica.
 MC métodos clásicos.