

DETERMINACION DE BARIO EN BARITA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE DISPERSION DE ENERGIA

J. Jiménez Chacón, A. Boza Carbonell y R. Fernández.

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

Recibido: 20 de noviembre de 1993.

RESUMEN. Se describe un procedimiento analítico utilizando Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva para la determinación de Ba en barita ($BaSO_4$). Se utilizó una variante de un método donde se combina la técnica de película delgada con la del estándar interno. Se comparan estos resultados con los obtenidos por análisis químico convencional.

ABSTRACT. An Energy Dispersive X Ray Fluorescence analytical method for the determination of barium in barite is described. A combination of thin film and internal standard techniques were used. Classical chemical analysis and X Ray Fluorescence results are compared.

INTRODUCCION

La barita, baritina o espato pesado, forma en que se encuentra en la naturaleza el sulfato de bario ($BaSO_4$), presenta diferentes coloraciones en dependencia del tipo de impurezas que lo acompaña.¹ Cuando está puro, este mineral es de color blanco y se utiliza como relleno en la fabricación de papel, pintura, gomas y plásticos. En vista de su alto peso específico y su inercia química, se emplea también como agente lubricante en la perforación de pozos de petróleo para contrarrestar las elevadas presiones que ejercen el gas y el agua presentes en los depósitos de este hidrocarburo.² A lo anterior, se une la posibilidad de ser usado como materia prima para la obtención de carbonato de bario, material que se emplea en la fabricación de ferritas y cerámicas piezoeléctricas que son de amplia aplicación en la industria electrónica.

La determinación de Ba en barita consume mucho tiempo si se utilizan métodos clásicos de análisis o métodos instrumentales que requieren una disolución previa de la muestra. En este sentido, la Fluorescencia de Rayos X (FRX) presenta la ventaja de que en muchos casos, no es necesario un tratamiento preliminar laborioso del material a analizar y por ende, se puede realizar un gran número de determinaciones con relativa rapidez y precisión.

El método más simple de preparación y presentación de muestra en FRX es el de polvo.³ Gulbransen describió un procedimiento para la determinación de Ba en $BaSO_4$ en el que se emplea este método, pero se requiere para ello, de un gran cantidad de patrones analizados por vía química. Joslin y Salt² propusieron fundir la barita; después de ensayar diferentes fundentes y aditivos formadores de vidrios llegaron a la conclusión que el Spectroflux S105 como fundente y el GeO_2 como aditivo producen discos consistentes y claros que no se fragmentan durante el enfriamiento. En este caso, se emplean reactivos costosos en la preparación del material como el GeO_2 y el La_2O_3 (contenido en el fundente), siendo necesario disponer de crisoles de Pt-Au para realizar la fusión.

LaBrecque y col.⁴ utilizaron una combinación de los métodos de película delgada y estándar interno para el análisis de Ba en lateritas. Este procedimiento ha sido aplicado con éxito en la determinación de Ni, Co, Mo, Pt y Pd en catalizadores de hidrodesulfuración⁵⁻⁷ y en la determinación de Si,

Ti, Al, Sr, Y, Th, Nb, Pb, Zn y Fe en lateritas.⁸⁻¹¹ En este caso, se utilizan patrones sintéticos y la preparación de la muestra es sencilla y rápida, por lo que se decidió utilizar ese procedimiento para la determinación del contenido de Ba (como $BaSO_4$) en una muestra de barita.

MATERIALES Y METODOS

Implementación

Se empleó un sistema de FRX dispersivo de energía Camberra compuesto por:

1. Detector de Ge puro.
2. Analizador multicanal Camberra serie 35.
3. Amplificador espectroscópico Camberra modelo 2012
4. Interfase IEE-488/RS-232.

Como fuente de excitación se utilizó una puntual de Am^{241} (3 mCi) y un tiempo de medición para patrones y muestras de 100 s.

Preparación de los patrones

Se preparó una serie de tres patrones con un contenido variable de $BaSO_4$ en matriz de alúmina, utilizando polvo de Sn como estándar interno. Los reactivos empleados fueron de pureza analítica y con un tamaño de partícula $<70 \mu m$. Estos, se secaron a $110^\circ C$ antes de ser pesados y mezclados en un mortero de ágata durante 15 min (Tabla I).

TABLA I
Cantidad de $BaSO_4$, alúmina y Sn empleados en la preparación de los patrones

Patrones	$BaSO_4$	Al_2O_3	Sn
		(mg)	
A	500	500	200
B	600	400	200
C	700	300	200

Después de concluida la homogeneización, se tomaron tres porciones de cada patrón y se transfirieron a tres portamuestras por separado. En cada uno de ellos, se realizaron cuatro mediciones de los conteos acumulados en las líneas $K_{\alpha 1}$ de Ba y $K_{\alpha 1}$ de Sn.

Los portamuestras se prepararon cortando circunferencias de 7 cm de diámetro de tarjetas de perforación para computadoras, en cuyos centros se perforaba un orificio de 0,5 cm de radio donde se insertaba la muestra o el patrón, fijándolos entre dos láminas de cinta adhesiva transparente.

De los resultados de las mediciones relativas a los patrones se derivan factores de calibración F según:

$$F = \frac{\text{conteos } K_{\alpha 1} \text{ Sn}}{\text{conteos } K_{\alpha 1} \text{ Ba}} \cdot \frac{\text{mg BaSO}_4}{\text{mg Sn}}$$

Preparación de la muestra

Se utilizó para el análisis una muestra de barita mineral. El material se recibió molido a menos de 70 μm por lo que se tomó una muestra representativa de 5 g y se secó a 110 °C durante 4 h. Posteriormente, se pesaron dos porciones de 800 mg y cada una de ellas, se mezcló con 200 mg de polvo de Sn de manera similar a como se hizo con los patrones. Se prepararon dos portamuestras de cada porción y en cada uno de ellos, se realizaron cuatro mediciones de los conteos acumulados en las líneas $K_{\alpha 1}$ de Ba y $K_{\alpha 1}$ de Sn.

El contenido de BaSO_4 en la muestra se obtuvo según:

$$\text{BaSO}_4 (\%) = \frac{\text{conteos } K_{\alpha 1} \text{ Ba}}{\text{conteos } K_{\alpha 1} \text{ Sn}} \cdot \frac{\text{mg de Sn}}{\text{mg muestra}} \cdot F \cdot 100$$

RESULTADOS Y DISCUSION

La Tabla II muestra los resultados correspondientes a las mediciones en los patrones.

TABLA II
Valores de los factores de calibración F

Porción	Patrón A	Patrón B	Patrón C
1	2,08	2,16	2,16
2	2,07	2,10	2,16
3	2,13	2,14	2,15

Cuando se utiliza el método del estándar interno se debe garantizar que los patrones sean homogéneos, sobre todo, si se trabaja con polvos. Para chequear la homogeneidad de los patrones, se sometieron esos resultados (Tabla II) a un análisis de varianza¹² con el objetivo de encontrar si existían diferencias significativas entre ellos (Tabla III).

Como no existieron diferencias significativas entre los factores de calibración, entonces los patrones fueron considerados homogéneos. Así, promediando los factores F obtenidos se llegó a que $F = 2,07$ ($S = 0,06$).

Con el valor de F establecido y los valores de las mediciones de las muestras, se determinó el contenido de Ba (como BaSO_4) en la barita sometida al análisis por FRX.

TABLA II
Resultados del análisis de varianza para un nivel de confianza del 95 %

Variabilidad	$\sum x^2$	Grados de libertad	χ^2_n
\bar{x}	38,31	1	38,31
Entre patrones	$6,88 \cdot 10^{-3}$	2	$3,44 \cdot 10^{-3}$
Error	2,024	6	$4,09 \cdot 10^{-3}$

Valor calculado del estadígrafo de Fisher = 0,84
Valor tabulado para (2,6) grados de libertad = 5,14

Se realizaron cuatro réplicas y se obtuvo un resultado del 69,83 % con una desviación estándar del 0,26 %.

Para probar la exactitud del método se realizó un análisis gravimétrico de Ba (como BaSO_4) en la muestra de barita sometida al análisis por FRX. El resultado correspondiente para una cantidad similar de réplicas resultó del 70,05 % ($S = 0,35$).

CONCLUSIONES

Se comprobó la posibilidad de utilizar el procedimiento propuesto por LaBrecque y col. para llevar a cabo la determinación de Ba en baritas. El tiempo consumido en el análisis, incluyendo el de la preparación de la muestra, resulta mucho menor que el requerido por otras técnicas tales como la Espectrometría de Absorción Atómica y la Gravimetría que se emplean con más frecuencia para este fin, las que además para su aplicación requieren, la disolución previa del material a analizar.

BIBLIOGRAFIA

- Betylin A. *Curso de Minerología*. 3ra. Ed. Moscú 1979.
- Joslin D., Salt P. *X-ray spectrometry*, **14**, 2 1985.
- Gulbransen L.B. *Analytical Chemistry*, **27**, 80 1955.
- LaBrecque J.J., Parker W.C. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **59**, 1, 1980.
- LaBrecque J.J. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **53**, 1, 1979.
- LaBrecque J.J., Pena C.A and Marcano E. *Journal of radioanalytical Chemistry*, **60**, 1, 1980.
- LaBrecque J.J. *X-ray Spectrometry*, **9**, 1, 1980.
- LaBrecque J.J. *Radiochemical & Radioanalytical Letters*, **31**, 1, 1977.
- LaBrecque J.J. *Chemical Geology*, **35**, 1982.
- LaBrecque J.J. and Schorin H. *Applied Spectroscopy*, **34**, 1, 1980.
- LaBrecque J.J., Adames D. and Parker W. *Applied Spectroscopy*, **35**, 5, 1981.
- Ostle B. *Estadística Aplicada*, Ed. Científico Técnica, La Habana, 1979.