

Empleo de la Fluorescencia de rayos X para la caracterización geoquímica de rocas



Ministerio de
Economía

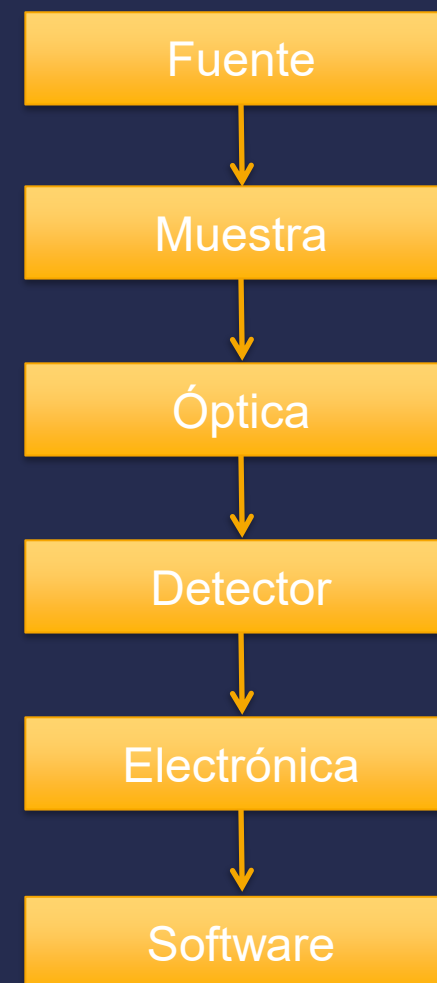
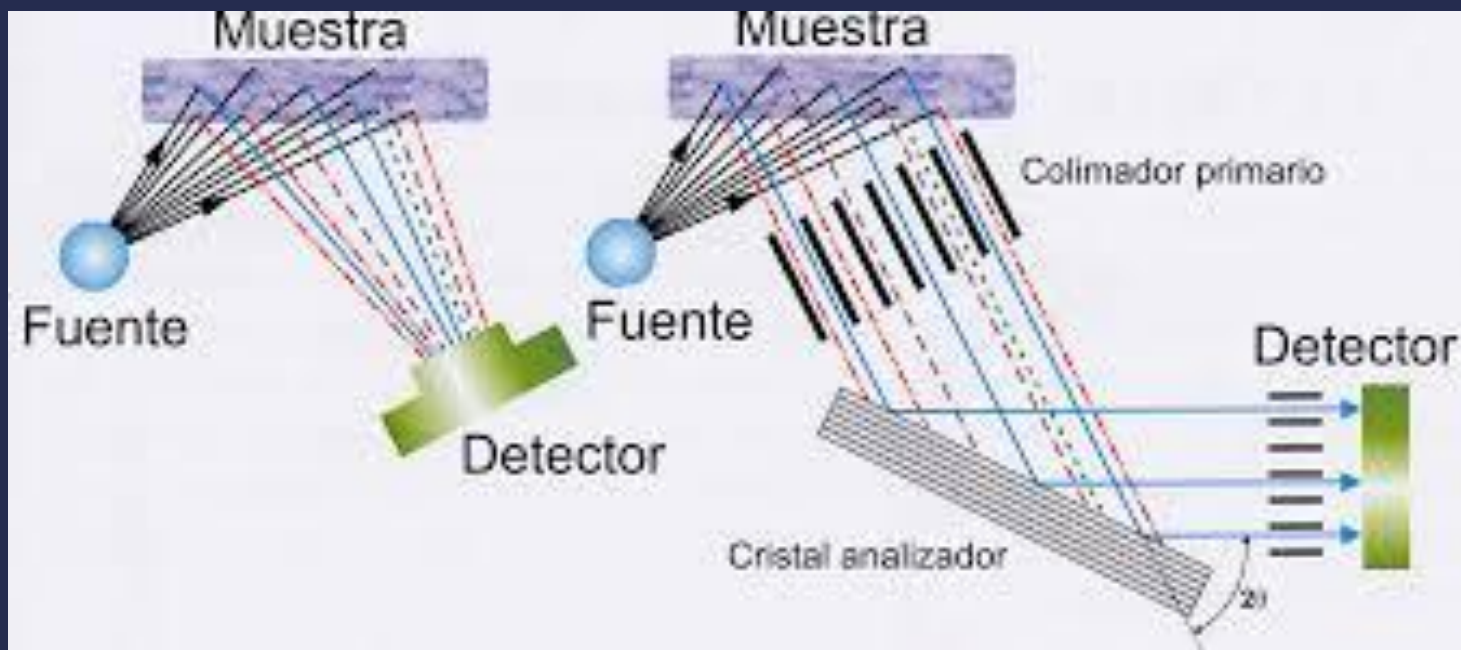
Secretaría de
Minería

¿Que es FRX?

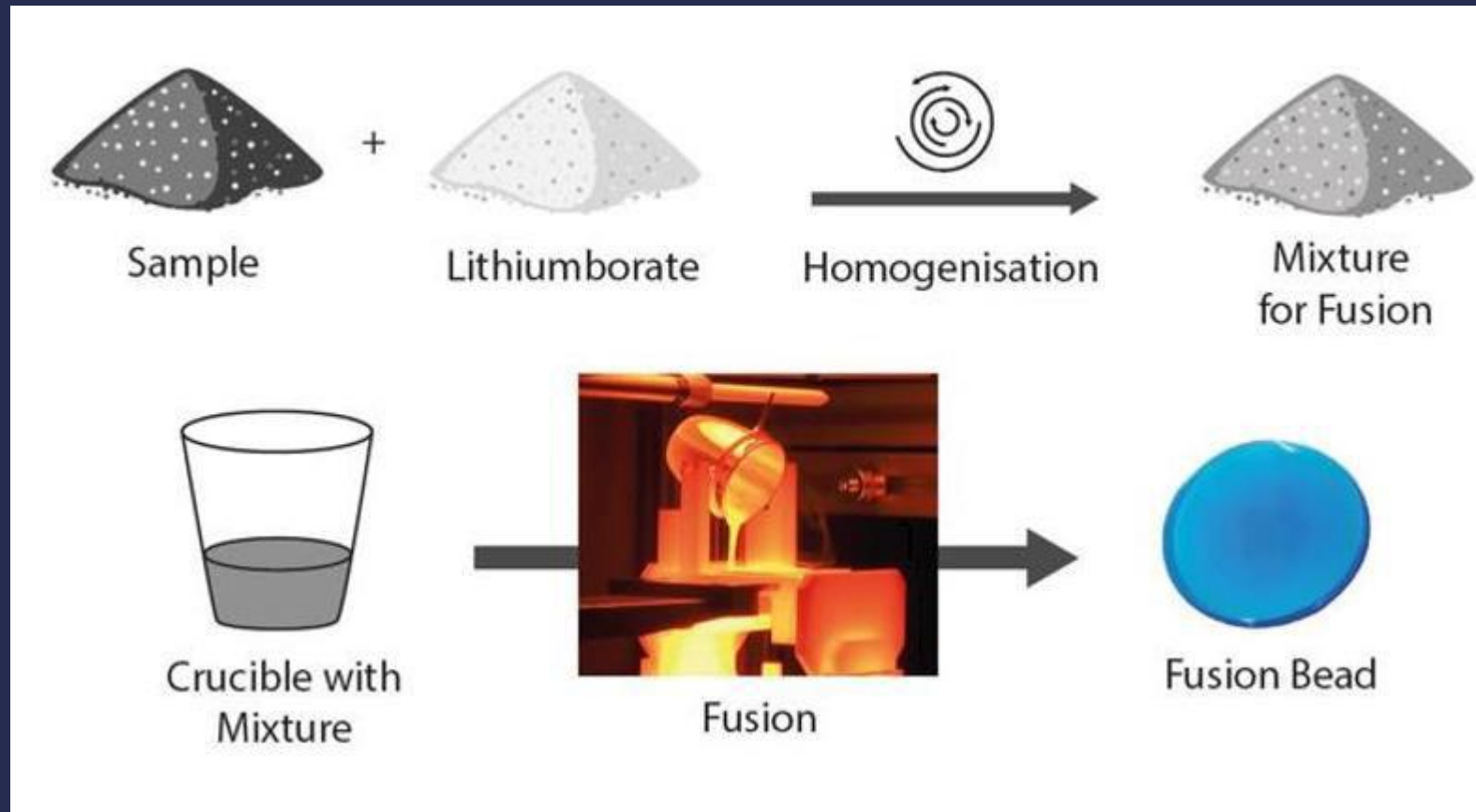
- ▶ La espectrometría de FRX es una técnica rápida, exacta, no destructiva y usualmente requiere un método de preparación de muestra mínimo.
- ▶ El campo de aplicación es muy amplio. En particular es muy importante su uso en geología, minería, ambiental y desechos.
- ▶ Los sistemas de espectrometría son clasificados en dos grupos:
 - ▶ Dispersión por longitud de onda (WD-XRF por sus siglas en ingles)
 - ▶ Energía Dispersiva (ED-XRF por sus siglas en ingles)
 - ▶ Existen otros tipos de configuraciones que pueden ser clasificados en los grupos anteriores (RT-XRF, equipos portátiles, otros)

Espectrómetro de fluorescencia de rayos X

- Diseño esquemático del sistema – ED-XRF vs WD-XRF



Preparación de perla



- Aditivos empleados en la fusión:

- Desmoldantes: LiBr
- Oxidantes: LiNO₃, NH₄NO₃

- Material del crisol y el molde

- Aleaciones de Pt/Au
- Pt/Au de grano estabilizado (ZrO₂, Y₂O₃) ; incrementa la vida útil y reduce la deformación (del molde)
- La superficie de la muestra es una imagen del molde; una superficie plana de la perla mejora la exactitud



Principales Interferencias o inconvenientes en la medición

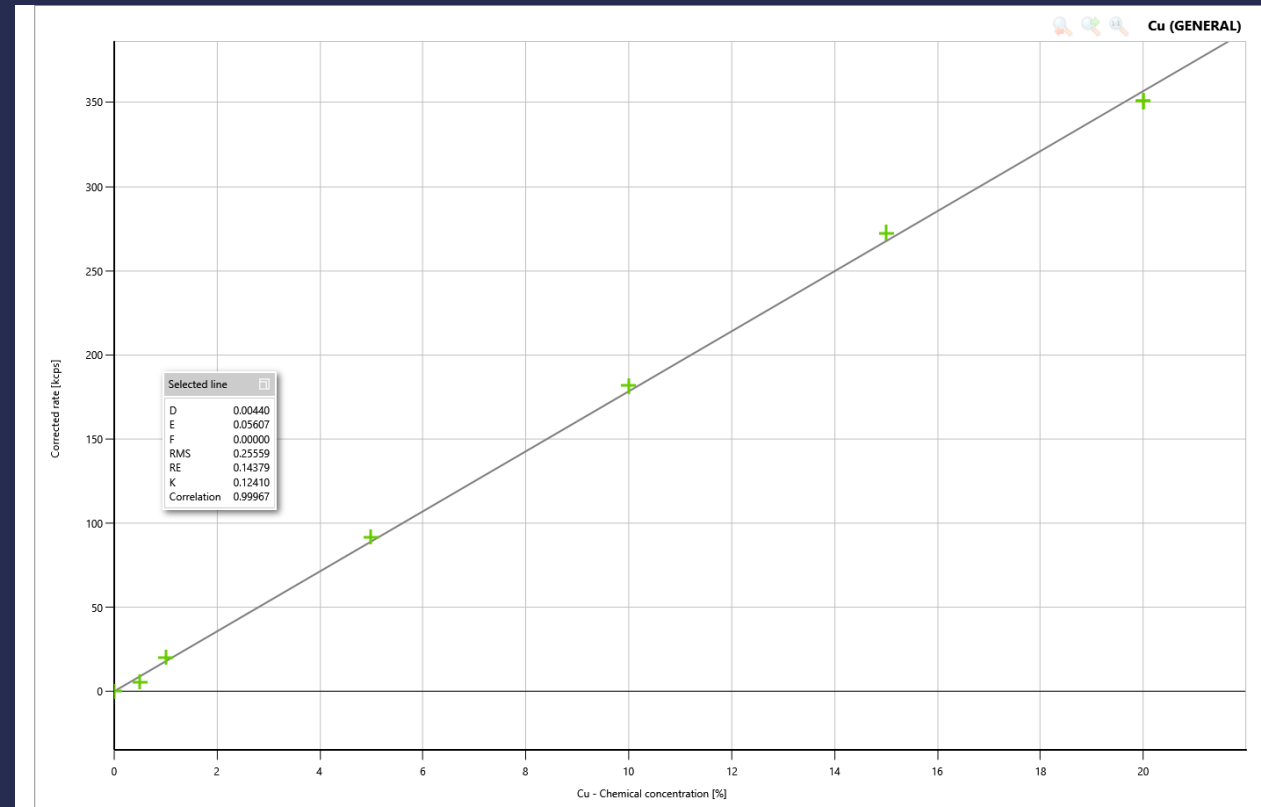
- Heterogeneidad de la muestra
- Solución: spinner
- Perlas concavas o convexas
- Solución: rehacer moldes
- Interferencias espectrales (superposición de picos)
- Solución: software
- Interferencias por efecto matriz (excitación secundaria)
- Solución: Optar por perlas frente a otras preparaciones , aumentar la dilución

Cuantificación

Para compensar el efecto matriz las curvas de calibración deben ser realizadas empleando materiales de referencia certificados con mineralogía y composiciones similares a la muestra



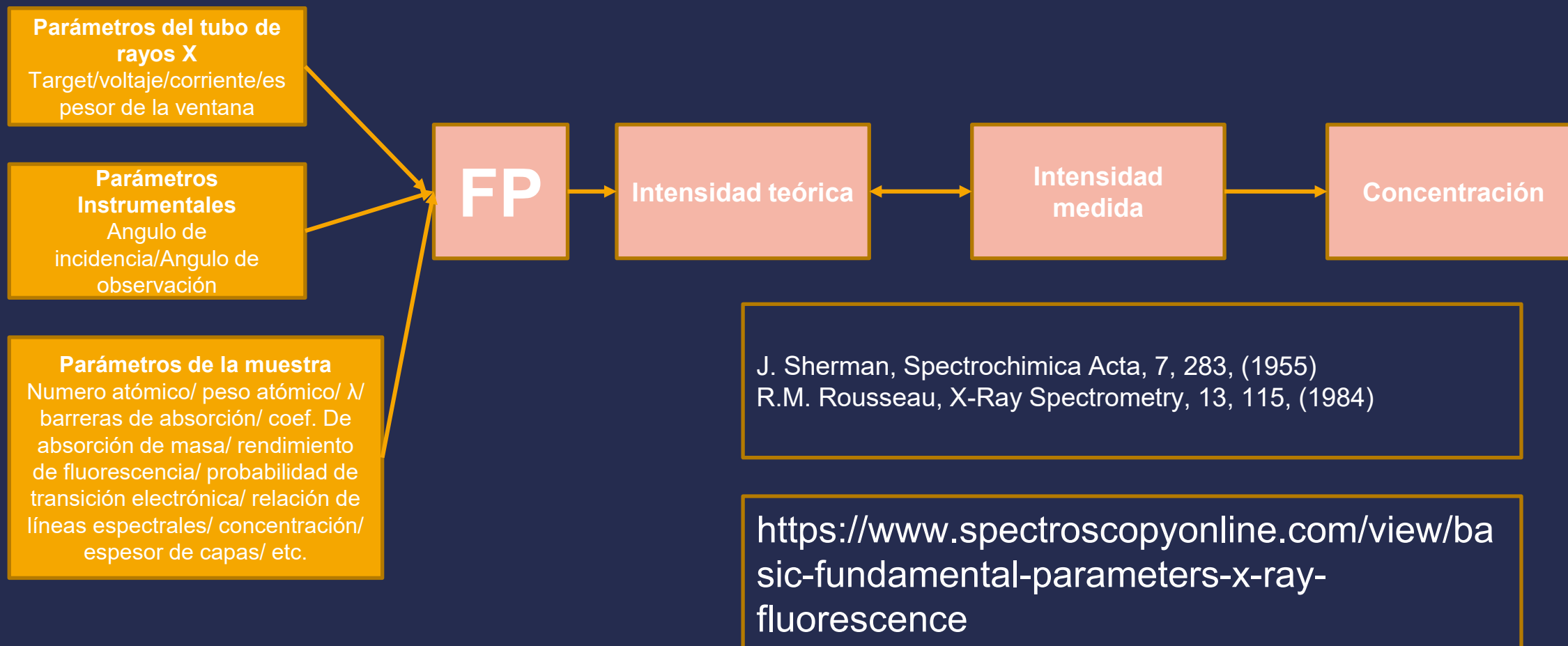
- Cuantificación de Cu en rocas de alta ley (Direct Shipping Ore)



Cuantificación: Parámetros Fundamentales

- El método de Parámetros Fundamentales (FP) es un método de cálculo a partir de los espectros XRF medidos utilizando parámetros, como los coeficientes de absorción de rayos X, los rendimientos de fluorescencia, y el espectro incidente del tubo de rayos X. Basándose únicamente en estos parámetros físicos, las concentraciones en la muestra se pueden obtener con precisión a pesar de que los espectros XRF se ven muy afectados por los efectos de la matriz, como los efectos de absorción e intensificación (enhancement).
- El método de FP puede dar valores muy cercanos a las concentraciones reales en la muestra si el algoritmo es alimentado con la información necesaria, como por ejemplo % de humedad, % elementos no medibles por FRX, etc.
- El método de FP prescinde de estándares, es una ventaja, pues muchas veces no contamos con ellos pero al mismo tiempo hace que el método no sea “metrológicamente trazable”

Cuantificación: Parámetros Fundamentales



Cuantificación: ¿Cuando usar cada método?

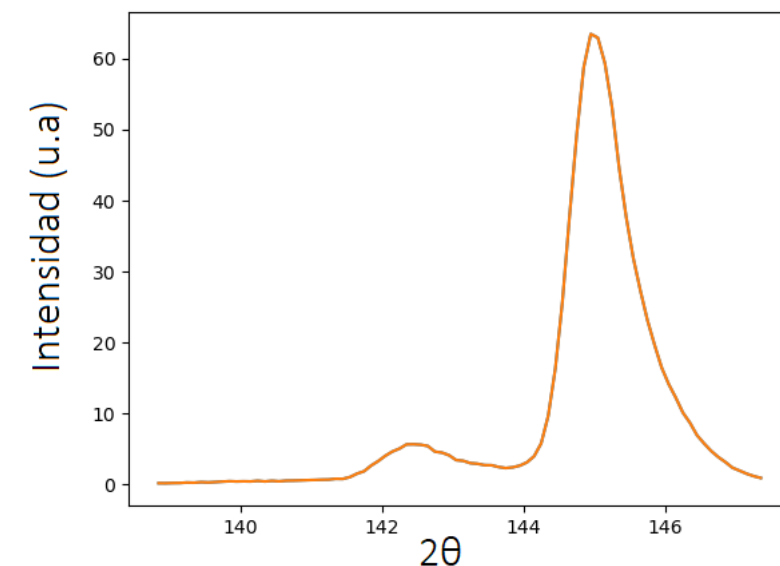
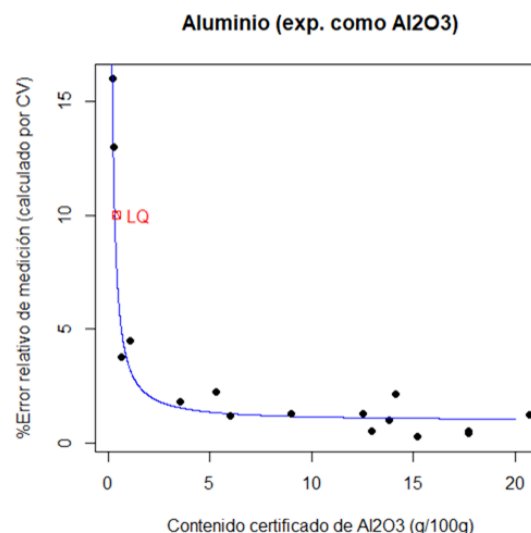
Curvas de calibración son mejores cuando...	Parámetros fundamentales es mejor cuando...
Hay disponibilidad de estándares	No hay disponibilidad de estándares
Las muestras son conocidas y predecibles	Las muestras no son conocidas ni predecibles
Elementos no medibles por XRF aprox 1%	Elementos no medibles por XRF (o no son parte de la calibración) <1%
La mayoría de los elementos de interés están incluidos en la calibración	Menor cantidad de elementos son requeridos
La trazabilidad de los resultados es crítica	

Determinación de componentes mayoritarios en rocas ígneas por FRX: Estimación de la incertidumbre por cross-validation



XIII CONGRESO ARGENTINO
QUÍMICA ANALÍTICA 2025
Tucumán - Argentina

Parámetro instrumental (aluminio)	Detalle
Línea de emisión de fluorescencia	K α 1,2
Energía (keV)	1,49
Voltaje kV	25
Corriente (mA)	160
Filtro	Sin filtro
Cristal analizador	PE
Colimador (μ m)	550
Detector	Proporcional de flujo
Ángulo (2 θ)	144.9884



Elemento	LQ	LD	Min	Max	Mínima incertidumbre	Máxima incertidumbre
Aluminio (expresado como Al ₂ O ₃) (g/100g)	0.32	0.10	0.21	20.69	0.032	0.27

Elemento	LQ	LD	Min	Max	Mínima incertidumbre	Máxima incertidumbre
Aluminio (expresado como Al ₂ O ₃) (g/100g)	0.32	0.10	0.21	20.69	0.032	0.27
Magnesio (expresado como MgO) (g/100g)	0.07	0.02	0.082	42.09	0.007	0.97
Hierro (expresado como Fe ₂ O ₃) (g/100g)	0.25	0.06	0.06	24.75	0.03	0.59
Sodio (expresado como Na ₂ O) (g/100g)	1.50	0.49	0.008	7.16	0.15	0.39
Calcio (expresado como CaO) (g/100g)	0.19	0.64	0.0045	9.86	0.02	0.18
Fósforo (expresado como P) (g/100g)	0.08	0.02	0.003	0.9464	0.008	0.02
Silicio (expresado como SiO ₂) (g/100g)	N/A	N/A	15.6	90.36	N/A	2.36
Azufre (expresado como S) (g/100g)	0.29	0.14	0.009	0.37	0.03	0.22
Cloro (expresado como Cl) (g/100g)	0.03	0.01	0.002	0.059	0.003	0.01
Potasio (expresado como K ₂ O) (g/100g)	0.38	0.05	0.009	7.48	0.038	0.15
Titanio (expresado como TiO ₂) (g/100g)	0.09	0.04	0.004	7.69	0.009	0.04
Cromo (expresado como Cr) (ppm)	73	22	3.6	22647	7.3	1823
Manganeso (expresado como Mn) (g/100g)	0.05	0.01	0.04	0.193	0.005	0.02
Cobre (expresado como Cu) (ppm)	24	8	4	47	2.4	6
Cinc (expresado como Zn) (ppm)	50	15	20	150	5.05	11
Circonio (expresado como Zr) (ppm)	153	49	29	517	15.3	56
Estroncio (expresado como Sr) (ppm)	30	10	2.3	1191	3.0	39



Muchas gracias!!