

## DETERMINACION DE SR Y BA EN CELESTINAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X EMPLEANDO PATRONES SINTETICOS

V. López Fenoy\*, R. Arana Castillo\*, C. Pérez Sirvent\* y R. J. Ortiz González\*\*

### RESUMEN

Se ha estudiado un método rápido para análisis cuantitativo de estroncio y bario en celestinas por fluorescencia de rayos X. Las características químicas de las celestinas de la zona estudiada de las cordilleras Béticas se han simulado con patrones sintéticos. Los resultados obtenidos han sido contrastados con análisis de muestras naturales efectuadas por espectrometría de absorción atómica.

**Palabra clave:** fluorescencia de rayos X, celestina, Sr, Ba.

### ABSTRACT

A rapid and accurate X-ray method for the routine quantitative determination of strontium and barium in celestites is studied. The chemical characteristics of celestites from S.E. of Spain allows the use of synthetic standards with a simple pelleting method. The results obtained by this procedure agree with those found using AAS.

**Key words:** XRF, celestite, Sr, Ba.

### Introducción

Como consecuencia del estudio global de mineralizaciones de celestinas realizadas por el departamento de Geología de la Universidad de Murcia (Alfías *et al.*, 1979; Arana *et al.*, 1982, 1983, 1985), pertenecientes a diversas unidades Béticas, se hizo patente la necesidad de obtener un método analítico rápido y preciso, capaz de determinar estroncio y bario en gran número de muestras, para clasificarlas dentro de la serie isomorfa celestina-barita. La determinación de estos elementos en minerales con alto contenido en uno de ellos, presenta diversos inconvenientes por los procedimientos clásicos de análisis, pues por una parte, la puesta en disolución consume mucho tiempo, y por otra, se encuentran problemas de interferencia entre ambos, aún con el empleo de la espectrofotometría de absorción atómica (Galiner *et al.*, 1986).

La aplicación de la fluorescencia de rayos X (FRX) para el análisis de este tipo de materiales geológicos es una interesante alternativa por su rapidez y menor manipulación de la muestra (Vergara

Pardeiro *et al.*, 1986). Además, en nuestro caso, las muestras son celestinas que encajan en calizas dolomíticas o en dolomías, con cantidades variables, pero en todo caso comparativamente pequeñas, de cuarzo y diseminaciones de óxidos de hierro. Así pues, la composición cualitativa permanece constante y dado que la suma de SrSO<sub>4</sub> y BaSO<sub>4</sub> alcanza un elevado porcentaje cabe la posibilidad de emplear métodos directos con el uso de patrones sintéticos, con las grandes ventajas que esto supone.

El objetivo de este trabajo es poner a punto un método rápido y sencillo para la determinación de estroncio y bario basado en medidas directas ya que, previsiblemente, el efecto matriz ha de ser poco notable y puede además ser minimizado con una dilución media. Tras investigar la precisión y reproducibilidad del análisis cuantitativo de estos elementos por FRX en las muestras citadas empleando patrones sintéticos, el procedimiento se aplica a diversas muestras reales cuyos contenidos en los elementos citados ha sido previamente determinado por EAA e ICP.

\* Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Ciencias Químicas y Matemáticas. Universidad de Murcia.

\*\* Servicio Universitario de Instrumentación Científica. Universidad de Murcia. Complejo Universitario de Espinardo (Murcia).

### Condiciones experimentales y preparación de muestras

Para este estudio ha sido utilizado un espectrómetro de fluorescencia de rayos X secuencial Philips PW 1400. Todo el sistema es controlado mediante un ordenador Digital E.C. PDP 11/23 con una terminal VT-220 B. Después de ajustar los parámetros de control en el microprocesador, se analizaron todos los patrones de calibración; y con los valores almacenados se efectuó la regresión para cada elemento según:

$$C_i = D_i + E_i \cdot R_i$$

donde  $R_i$  es la relación entre la intensidad del pico (cuentas), corregida previamente de la influencia de la línea base, para el elemento  $i$  y el tiempo de conteo. Las constantes  $D_i$  y  $E_i$  deben de ser periódicamente recalculadas empleando nuevas medidas de intensidad. Todas las condiciones instrumentales de medida se indican en la tabla 1.

Tabla 1.—Condiciones instrumentales.

	Sr	Ba
Línea ..	$K\alpha$	$L\beta$
Colimador*	F	F
Detector**	FS	F
Cristal***	$FLi_{200}$	$FLi_{200}$
Tubo (kV)	60	50
Tubo (mA)	40	50
Angulo pico $2\theta$	$25.135^\circ$	$79.295^\circ$
+offset $2\theta$	2,20	1,00
—offset $2\theta$	1,00	1,00
L1(+)	0,3125	0,500
L2(—)	0,6875	0,500
UPL	72	70
LWL	24	34

\* F=fino (150  $\mu$ m).

\*\* F=detector de flujo utilizando gas PR (90% Ar-10%  $CH_4$ ).

S=detector de centelleo. FS=detector flujo+centelleo.

\*\*\* Fluoruro de Litio<sub>200</sub>.

Tubo de rayos X con anticátodo de Sc.

Vacío.

Máscara de 28 mm.

Los tiempos de conteo (en segundos) por elemento fueron los siguientes:

Sr—	10	Ba—	20
Sr	20	Ba	40
Sr+	10	Ba+	20

Dado que la composición cualitativa del residuo que acompaña a los sulfatos de estroncio y bario es constante y que no sobrepasa el 20% se seleccionaron los tres tipos de residuo de diferentes composiciones indicados en la tabla 2.

Tabla 2.—Composición de los residuos empleados.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
1-M	34,00	32,50	32,50	1,00	100
2-M	19,43	40,00	40,00	0,57	100
3-M	13,60	43,00	43,00	0,40	100

A partir de las mezclas 1-M, 2-M y 3-M, se han confeccionado tres grupos de seis muestras patrones denominadas A, B y C,

empleando SrSO<sub>4</sub> y BaSO<sub>4</sub> en distintas proporciones y añadiendo el 20% de cada uno de los residuos (ver tabla 3).

Tabla 3.—Composición de las muestras patrón.

Muestra	SrSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	Matriz	Total
n-M-1	60	20	20	100
n-M-2	64	16	20	100
n-M-3	68	12	20	100
n-M-4	72	8	20	100
n-M-5	76	4	20	100
n-M-6	78	2	20	100

Para la preparación de las pastillas se procedió de la siguiente forma: las muestras patrón conteniendo cantidades exactamente pesadas de ambos sulfatos y del residuo en las proporciones indicadas en la tabla 3 se sometieron a molienda con posterior tamizado a 30  $\mu$ m. Se tomaron 2,5 g. de cada muestra que se mezclaron con 7,5 g. de ácido bórico. Tras una nueva molienda para mejorar su homogenización, las mezclas se colocaron en cápsulas de aluminio donde fueron compactadas (en prensa hidráulica Herzog TP-40) empleándose una carga máxima de 300 KN, durante 10 minutos.

El procedimiento seguido cuando se trabajó con las muestras problema fue idéntico empleándose 2,5 g. de muestra y 7,5 g. de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

### Resultados y conclusiones

Se estudió la regresión para cada una de las tres series de patrones denominados A, B y C en la parte experimental, así como la resultante de considerar los 18 patrones como una serie única, que denominaremos D. Los valores de las constantes D y E de la regresión, así como la desviación típica se indican en la tabla 4. Todos los datos analíticos fueron válidos, pues se encontraban en un entorno de  $\pm 2$  veces la desviación típica alrededor del verdadero valor (Brändle et al., 1972).

Tabla 4.—Valores de las constantes de regresión y desviaciones estadísticas para los distintos patrones.

	D	E	$\sigma$	K
<b>Sr</b>				
A	2,04986	0,02316	0,01960	0,00650
B	1,96930	0,02391	0,01825	0,00648
C	1,97980	0,02389	0,01809	0,00612
D	1,96770	0,02384	0,06425	0,02222
<b>Ba</b>				
A	—0,07189	0,63000	0,02217	0,01365
B	—0,09203	0,62577	0,04396	0,03117
C	—0,09394	0,64341	0,00421	0,00350
D	—0,06527	0,63114	0,01668	0,01157

A continuación se contrastó cada muestra patrón frente a las distintas regresiones. Los resultados

obtenidos resumidos en las tablas 5a y 5b permiten afirmar que se encuentra una buena respuesta tanto para Sr como para Ba en todas las regresiones.

Tabla 5a.—Valores teóricos y calculados para Sr.

Muestra	Valores teóricos	Valores calculados con			
		A	B	C	D
1-M-1	28.320	28.298	28.615	28.595	28.530
1-M-2	30.212	30.058	30.434	30.408	30.333
1-M-3	32.100	31.816	32.200	32.268	32.136
1-M-4	33.980	33.626	34.085	34.149	33.989
1-M-5	35.880	35.488	36.112	36.132	35.884
1-M-6	36.820	36.820	37.281	37.180	37.203
2-M-1	28.320	28.036	28.331	28.330	28.244
2-M-2	30.212	29.695	30.001	30.029	29.916
2-M-3	32.100	31.774	32.175	32.194	32.107
2-M-4	33.980	33.386	33.860	33.894	33.767
2-M-5	35.880	35.289	35.774	35.804	35.704
2-M-6	36.820	36.149	36.577	36.709	36.571
3-M-1	28.320	27.960	28.244	28.268	28.193
3-M-2	30.212	29.685	30.055	30.071	29.955
3-M-3	32.100	31.485	31.816	31.884	31.762
3-M-4	33.980	33.333	33.763	33.782	33.671
3-M-5	35.880	35.178	35.691	35.703	35.616
3-M-6	36.820	36.168	36.747	36.779	36.652

Tabla 5b.—Valores teóricos y calculados para Ba.

Muestra	Valores teóricos	Valores calculados con			
		A	B	C	D
1-M-1	11.672	11.510	11.403	11.687	11.590
1-M-2	9.337	9.487	9.320	9.601	9.520
1-M-3	7.003	7.051	6.947	7.114	7.069
1-M-4	4.669	4.709	4.594	4.702	4.727
1-M-5	2.334	2.348	2.320	2.360	2.360
1-M-6	1.167	1.122	1.040	1.069	1.151
2-M-1	11.672	11.645	11.470	11.841	11.712
2-M-2	9.337	9.343	9.198	9.480	9.419
2-M-3	7.003	7.162	7.050	7.229	7.205
2-M-4	4.669	4.765	4.655	4.845	4.825
2-M-5	2.334	2.384	2.295	2.357	2.427
2-M-6	1.167	1.227	1.164	1.181	1.269
3-M-1	11.672	11.483	11.326	11.633	11.573
3-M-2	9.337	9.221	9.028	9.339	9.288
3-M-3	7.003	6.896	6.799	7.024	6.961
3-M-4	4.669	4.869	4.766	4.842	4.890
3-M-5	2.334	2.386	2.316	2.394	2.455
3-M-6	1.167	1.220	1.140	1.155	1.243

Las figuras 1, 2 y 3 recogen los errores relativos encontrados para cada una de las regresiones, que oscilan dentro de los límites tolerables en este tipo de determinaciones.

Se investigó asimismo la reproducibilidad de los

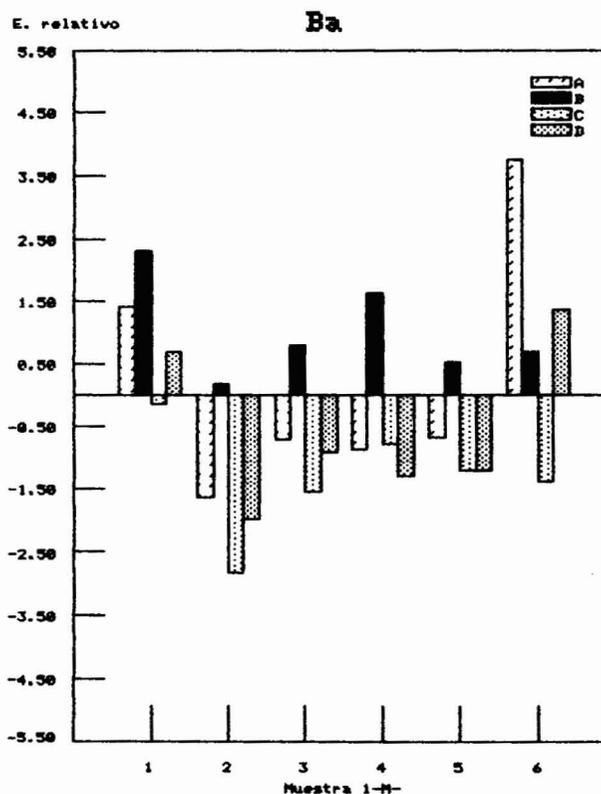
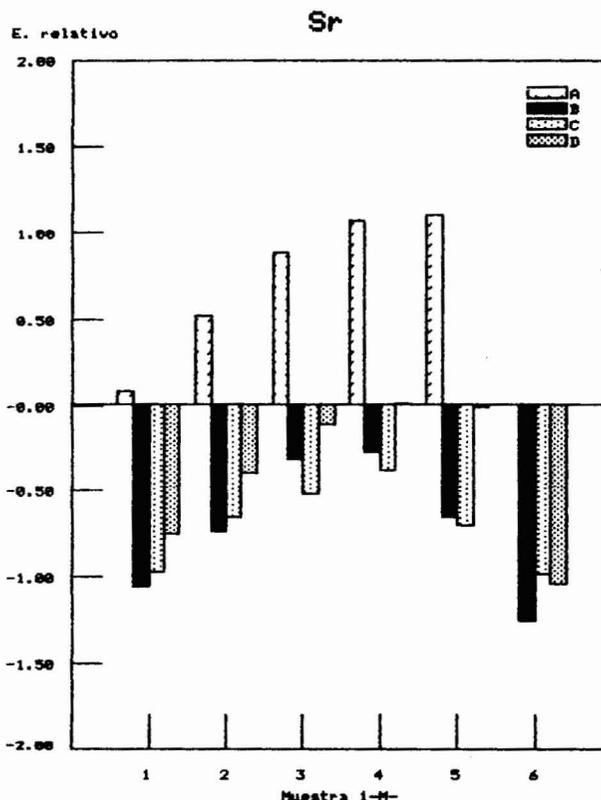


Fig. 1.—Errores relativos de la serie 1-M para cada una de las regresiones empleadas.

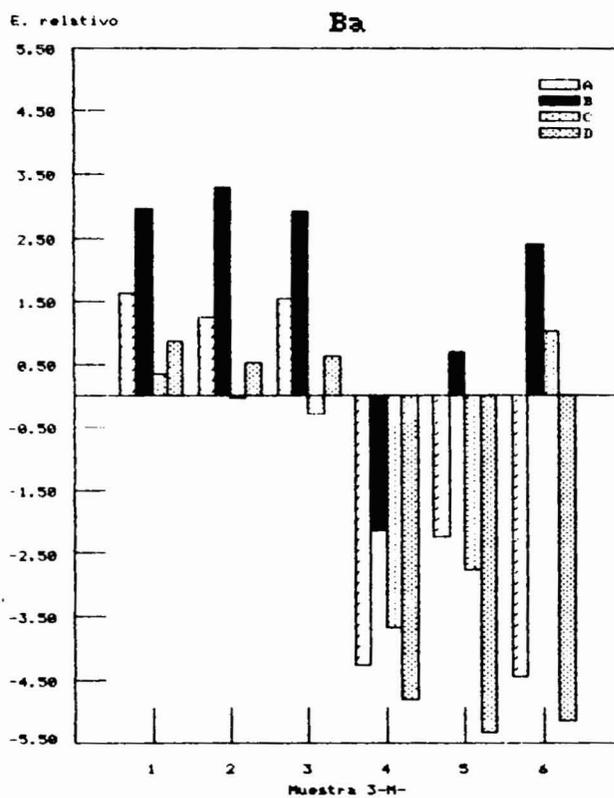
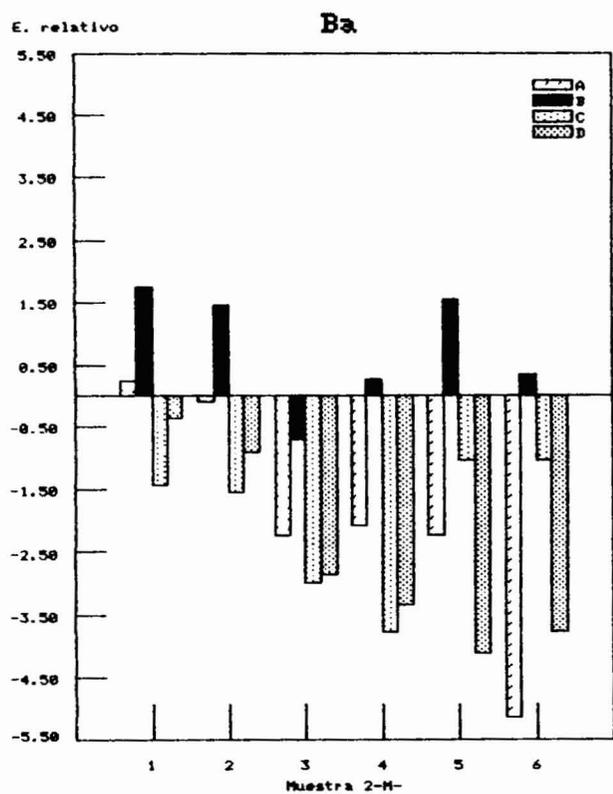
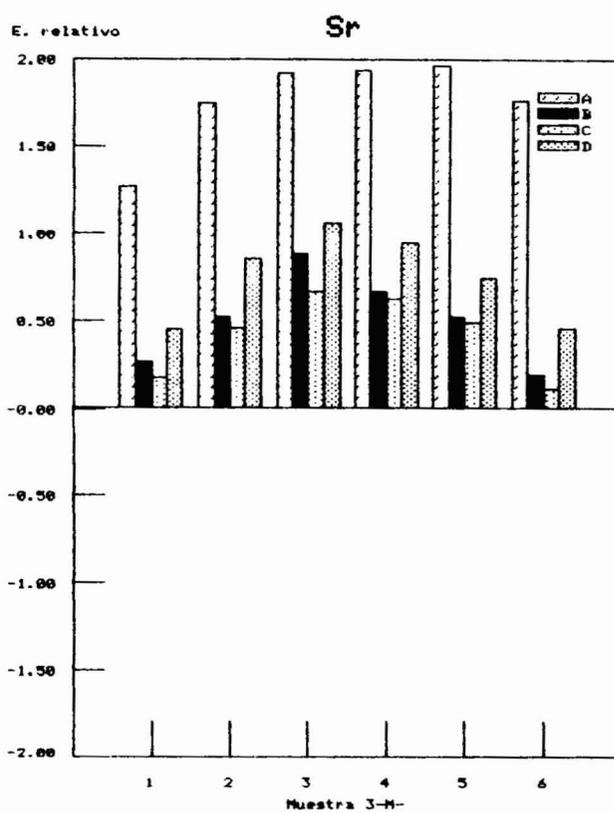
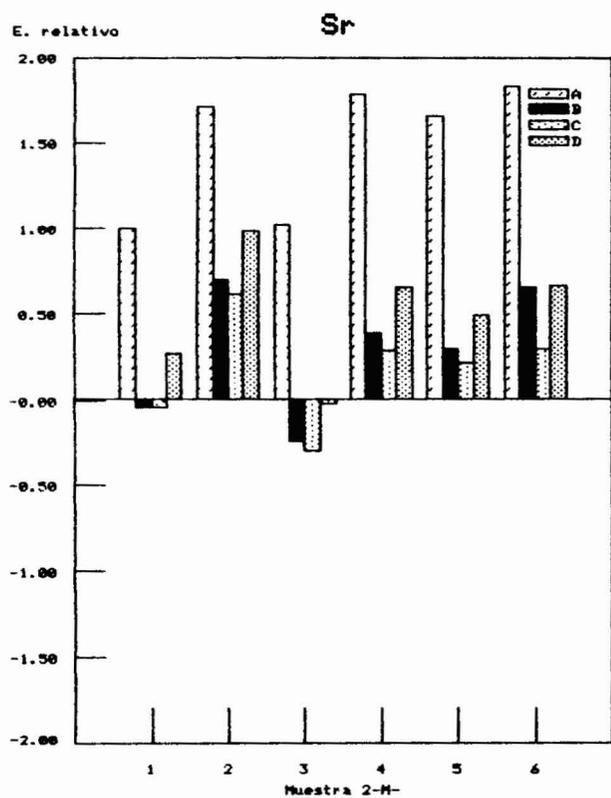


Fig. 2.—Errores relativos de la serie 2-M para cada una de las regresiones empleadas.

Fig. 3.—Errores relativos de la serie 3-M para cada una de las regresiones empleadas.

Tabla 6.—Reproducibilidad de las medidas.

	Sr			Ba				
	1-M-6	3-M-5	2-M-5	1-M-4	1-M-6	3-M-5	2-M-5	1-M-4
Muestras .....	A	B	C	D	A	B	C	D
Regresión .....	36,668	35,634	35,568	33,784	1,152	2,367	2,389	4,807
Medida 1 .....	36,615	35,651	35,598	33,776	1,136	2,358	2,394	4,779
Medida 2 .....	36,633	35,614	35,594	33,769	1,142	2,349	2,353	4,794
Medida 3 .....	36,563	35,633	35,597	33,737	1,145	2,364	2,385	3,795
Medida 4 .....	36,489	35,523	35,591	33,744	1,143	2,332	2,361	4,773
Medida 5 .....	36,488	35,526	35,570	33,758	1,142	2,352	2,412	4,822
Medida 6 .....	36,481	35,535	35,601	33,731	1,167	2,379	2,413	4,807
Medida 7 .....	36,533	35,512	35,589	33,755	1,172	2,387	2,418	4,855
Medida 8 .....	36,527	35,508	35,576	33,755	1,148	2,356	2,400	4,849
Medida 9 .....	36,555	35,571	35,587	33,757	1,150	2,360	2,392	4,811
V. medio .....	0,0690	0,0602	0,0126	0,0176	0,0122	0,0163	0,0266	0,0266
Sigma .....	0,189%	0,169%	0,035%	0,052%	1,059%	0,691%	0,946%	0,552%
COV (cof. varianza) .....								

datos analíticos obtenidos. Para ello, cuatro muestras elegidas al azar fueron preparadas nueve veces y medidas frente a las distintas regresiones. La tabla 6 muestra las desviaciones obtenidas que indican en todos los casos una excelente reproducibilidad, pues el valor de la T de Student encontrado es siempre inferior a 2.306 (Chapfield, 1983) valor tabulado para  $n-1=8$  y el 95% de confianza.

Tras comprobar la óptima reproducibilidad y precisión de los resultados obtenidos, se seleccionaron cuatro muestras naturales previamente analizadas por otros métodos. En la tabla 7 se comparan los resultados de FRX obtenidos en las cuatro regresiones frente a los valores obtenidos por vía húmeda, encontrándose una gran concordancia entre ellos.

Tabla 7.—Resultados obtenidos en muestras naturales.

Muestra	% Sr		% Ba	
	A.A.	FRX	A.A.	FRX
CE-1 .....	40,99	40,42	6,05	6,80
CE-2 .....	47,51	46,02	0,83	0,58
CE-3 .....	47,37	47,41	0,07	<0,01
CE-4* .....	42,50	40,96	0,70	0,68

\* La muestra CE-4 ha sido analizada por ICP.

En resumen, puede concluirse que en el caso que nos ocupa, el efecto matriz está suficientemente compensado y minimizado y que el empleo de la

FRX como método analítico para estroncio y bario es muy adecuado, pues permite una excelente exactitud con notable ahorro de manipulación y tiempo de operador.

## Referencias

- Alías, L. J.; Fernández Tapia, M. T. y Ortiz Silla, R. (1979). Estudio de la celestina del yacimiento de «La Hortichuela» (Murcia). *Estudios Geol.*, 35, 433-436.
- Arana, R. y López Fenoy, V. (1982). Estudio mineralógico del yacimiento de celestina de Las Gacias (Huércal-Overa, Almería). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 5, 123-133.
- (1983). Estudio mineralógico del yacimiento de celestina del Saltador (Lorca, Murcia). Libro homenaje a Carlos Felgueroso, 21-33.
- Arana, R. y Pérez Sirvent, C. (1985). Relación entre los parámetros cristalinos de la celestina y su contenido en bario. *Estudios Geol.*, 41, 3-9.
- Brändle, J. L. y Cerqueira, M. I. (1972). Determinación de elementos menores en rocas silicatadas por fluorescencia de rayos X. *Estudios Geol.*, 28, 445-451.
- Chapfield, C. (1983). *Statistics for technology*, 3 ed. Chapman, Londres.
- Galiner, C.; Bouhlef, S. y Reynier, B. (1986). Determination of barium and strontium by atomic absorption in aqueous solutions with strontium-to-barium ratios ranging from 0.004 to 15,000. *Analysis*, 14, 466-470.
- Vergara Pardeiro, A. y Martín Rubi, J. A. (1986). Estudio del efecto de matriz en la determinación de elementos pesados por fluorescencia de Rayos X. *Bol. Geol. y Min.*, 97, 217-221.

Recibido el 1 de diciembre de 1987  
Aceptado el 12 de febrero de 1988