

**APLICACION DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X
AL ANALISIS DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES**

I. Determinación conjunta de cobre y arsénico

Dr. Claudio L. Miniussi

Tco. Qco. Raúl H. Pérez.

SERIE II, N° 148

INTRODUCCION

Entre los métodos de la analítica instrumental moderna tenemos la fluorescencia de Rayos X, que se diferencia de la mayoría de las otras técnicas instrumentales (espectrografía, espectrofotometría de llama, etc.) en que es esencialmente aplicable a componentes que se encuentran en cantidades relativamente grandes en la muestra problema. Vale decir que los componentes mayores se determinan con menos error y no es necesario recurrir a diluciones extremas.

En el caso especial de las pinturas antiincrustantes, los elementos a determinar por esta técnica son el cobre, el arsénico y el mercurio. La fluorescencia de Rayos X se funda en excitar los elementos a determinar mediante una adecuada radiación de rayos X, policromática y muy energética, emitida por un tubo generador de los mismos. La muestra excitada emite entonces una radiación secundaria, llamada fluorescencia, constituida por los espectros característicos de los elementos que constituyen la muestra, en la zona de las radiaciones X. Esta radiación es analizada mediante un cristal que actúa como monocromador, siguiendo la ley de difracción de Bragg, y mediante un goniómetro y un registrador se puede establecer cuali y cuantitativamente el elemento responsable de cada una de las radiaciones de fluorescencia.

El problema puede dividirse en dos partes: ...

- a) la investigación cualitativa de los componentes de la muestra (limitada lógicamente a los elementos detectables por Rayos X y por la potencia del equipo), y
- b) la determinación cuantitativa de los mismos.

La primera, como técnica auxiliar en un laborato-

rio donde se analizan pinturas de la más variada composición, resulta un elemento valiosísimo, ya que el análisis se realiza directamente sobre la pintura sin ningún tratamiento previo y en contados minutos. Un barrido entre 20 y 45 grados, usando un cristal de fluoruro de litio, cubre en 15 minutos una zona del espectro donde se encuentran los principales elementos que interesan (As, Cu, Pb, Zn, Hg, etc.). Este conocimiento permite establecer el camino a seguir en el análisis de la pintura, ya sea por la vía clásica o por la vía instrumental (rayos X en este caso), lo cual significa no sólo un ahorro de tiempo sino también seguridad, ya que de los diagramas obtenidos puede lograrse una idea semicuantitativa.

En el caso de la determinación de cobre y arsénico en pinturas antiincrustantes, se pensó inicialmente efectuar la determinación directamente sobre la pintura, sin ningún tratamiento previo. Sin embargo, lo complicado de la muestra y la relativamente alta concentración de los elementos que la constituyen, provocan un efecto de matriz muy acentuado, que no puede corregirse por medio de patrones de igual composición que la muestra problema, ya que no se dispone de los mismos ni son fáciles de preparar. La solución a este problema se encontró operando en solución acuosa, donde la dilución disminuye en gran parte el efecto de matriz, y porque así la preparación de patrones es más simple, pues se parte de soluciones tipo.

La muestra se ataca por vía húmeda a fin de mineralizarla, evitando pérdidas por volatilización de los elementos que interesan, y obteniéndose una solución ácida con la cual se trabaja. La ventaja de este procedimiento es que permite la determinación conjunta de cobre y arsénico.

PARTE EXPERIMENTAL

a) Ensayos preliminares

En la parte experimental, para la determinación

conjunta de cobre y arsénico, se ensayó la influencia del cobre sobre la intensidad de radiación de fluorescencia del arsénico. Trabajando con soluciones puras, se comprobó, como era de suponer, que la intensidad de la línea del arsénico, $K\alpha$, disminuye a medida que la concentración de cobre aumenta, tal como puede verse en la fig. 1. Como este tipo de interferencia puede acentuarse para el caso de una solución más compleja, se buscó la solución mediante la aplicación de una técnica general.

El método del standard interno es el más generalizado para resolver los efectos de matriz, cuando los mismos no son muy exagerados.

Se utilizó como standard interno el bromuro, del cual se eligió la línea $K\beta$ para el arsénico se utilizó la línea $K\alpha$. En la figura se muestran los resultados de ensayos realizados con soluciones donde se mantiene constante la concentración de arsénico y bromuro, variando la concentración de cobre. Se grafica IAs/IBr , contra por ciento de cobre.

Los resultados obtenidos justifican la adopción del método del standard interno para eliminar la influencia del cobre. No se estudió la influencia de otros elementos de la pintura, ya que los resultados indicaron claramente que con esta técnica no se producían influencias de esas interferencias.

b) Técnica propuesta

La técnica propuesta es la siguiente. Atacar 0,5 g de muestra, en un vaso de precipitados, con 10 ml de ácido nítrico; calentar, llevar a pequeño volumen, agregar 10 ml de ácido sulfúrico 1:1 y calentar hasta humos blancos de SO_3 . Repetir el agregado de ácido nítrico y la evaporación, hasta total destrucción de la materia orgánica. Diluir, filtrar si es necesario (caso de la presencia de SO_4Pb) y llevar a un matraz de 50 ml. Agregar 10 ml de solución de BrK al 10 %, enrasar y llevar al espectrómetro de rayos X.

La curva de trabajo se obtuvo a partir de patrones, que se prepararon, para el caso del arsénico, a partir de

soluciones tipo de arsénico y de bromuro, variando las concentraciones de arsénico y dejando constante la de bromuro, e igual a la de las muestras problema. También se agregó a esos patrones cobre y ácido sulfúrico, para que su composición fuera similar a la de la muestra problema.

Con el objeto de comprobar esta técnica, para el caso del arsénico, se trabajó primeramente con muestras de pintura de composición conocida y variable, y exentas de arsénico. A 0,5 g de muestra, se agregaron cantidades medidas de arsénico, antes de iniciar el ataque nítrico sulfúrico.

Las condiciones de trabajo en el espectrómetro de rayos X fueron las siguientes:

Anodo de Cr, 40 Kv y 20 mA
Colimador grueso
Cristal de FLi
Contador de centelleo, 1000 v
Sobre Mylar y en aire
Tiempo fijo más reloj, 64 seg - FS 64
Sin discriminar
As: pico $K\alpha$ 33,9° fondo 35,5°
Br: pico $K\beta$ 26,8° fondo 27,7°

En las tablas I y II se presentan los resultados obtenidos. Los valores de la tabla I corresponden a ensayos de recuperación, mientras que en la tabla II figuran los valores de As_2O_3 correspondientes a muestras analizadas químicamente y por rayos X. De la simple comparación de estos valores surge la validez de la técnica propuesta.

TABLA I

Nº	Peso de muestra g	As ₂ O ₃ agregado mg	As ₂ O ₃ recuperado mg	D	D ²
1	0,5	25,00	25,00	0,00	0,00
2	0,5	25,00	24,30	0,70	0,49
3	0,5	25,00	25,00	0,00	0,00
4	0,5	25,00	24,25	0,75	0,56
5	0,5	25,00	25,20	0,20	0,04
6	0,5	20,00	19,75	0,25	0,06
7	0,5	20,00	20,80	0,80	0,64
8	0,5	30,00	29,80	0,20	0,04
9	0,5	30,00	30,20	0,20	0,04
10	0,5	35,00	33,80	1,20	1,44
11	0,5	35,00	34,50	0,50	0,25

Desviación standard = 0,595

Error relativo % = 2,20

TABLA II

DETERMINACION DE ARSENICO SOBRE MUESTRAS DE PINTURAS

Nº	As ₂ O ₃ % vía química	As ₂ O ₃ % Rayos X	diferencia
1	3,00	2,85	0,15
2	4,70	4,65	0,05
3	7,50	7,45	0,05
4	5,60	5,50	0,10

En el caso de la determinación de cobre, si bien la fluorescencia de rayos X no presenta muchas ventajas sobre el método químico cuando se trata de determinar solamente este elemento, sí las tiene cuando se encuentra en presencia de arsénico, ya que se realiza en la misma solución y una a continuación de otra en el espectrómetro de rayos X. Se utiliza el mismo standard interno que para arsénico, lo cual equivale a prolongar la operación de 4 a 6 minutos, que es el tiempo requerido para efectuar las lecturas correspondientes a la línea K_{α} del cobre, pico y fondo.

La curva patrón se prepara a partir de soluciones tipo, variando la concentración de cobre y manteniendo constante la de bromuro. Se grafica, como en el caso anterior, la relación de intensidades de la línea del cobre K_{α} sobre la intensidad de la línea de bromuro K_{β} , contra la concentración de cobre.

En el caso del cobre no se ha estudiado la influencia que tienen los otros elementos que lo acompañan en la solución, y que indudablemente es grande para un método de lectura directa, puesto que se ha adoptado el método del standard interno.

El control del método propuesto se realizó determinando cobre por vía electrolítica, pesando 1 g de muestra, realizando luego el ataque y llevando a 50 ml. Sobre una alícuota de 25 ml se realizó la determinación por rayos X y sobre otra la determinación electrolítica.

En la tabla III se dan los resultados comparativos de ambas técnicas.

TABLA III

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DETERMINACION DE COBRE POR
VIA ELECTROLITICA Y POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Nº	Cobre % via electrolítica	Cobre % Rayos X	D	D ²
1	18,6	18,4	0,2	0,04
2	17,4	17,4	0,0	0,00
3	17,4	18,1	0,7	0,49
4	19,4	19,6	0,2	0,04
5	26,2	26,4	0,2	0,04
6	26,4	26,5	0,1	0,01
7	36,1	35,6	0,5	0,25

Desviación standard = 0,38

Error relativo % = 1,6

CONCLUSIONES

1º) Se dispone de una técnica para el análisis de pinturas que, desde el punto de vista cualitativo ofrece cien por ciento de garantía y extraordinaria rapidez, y que permite encarar posteriormente el análisis cuantitativo.

2º) La determinación cuantitativa de cobre y arsénico, sobre la pintura, sin separaciones previas, puede realizarse en forma conjunta, con un error relativo de 2,1 por ciento para el arsénico y de 1,6 por ciento para el cobre, muy aceptables para este tipo de muestras.

3º) El hecho de que se realice la determinación conjunta de ambos elementos implica un ahorro de tiempo, siendo la etapa más larga la de mineralización de la muestra.

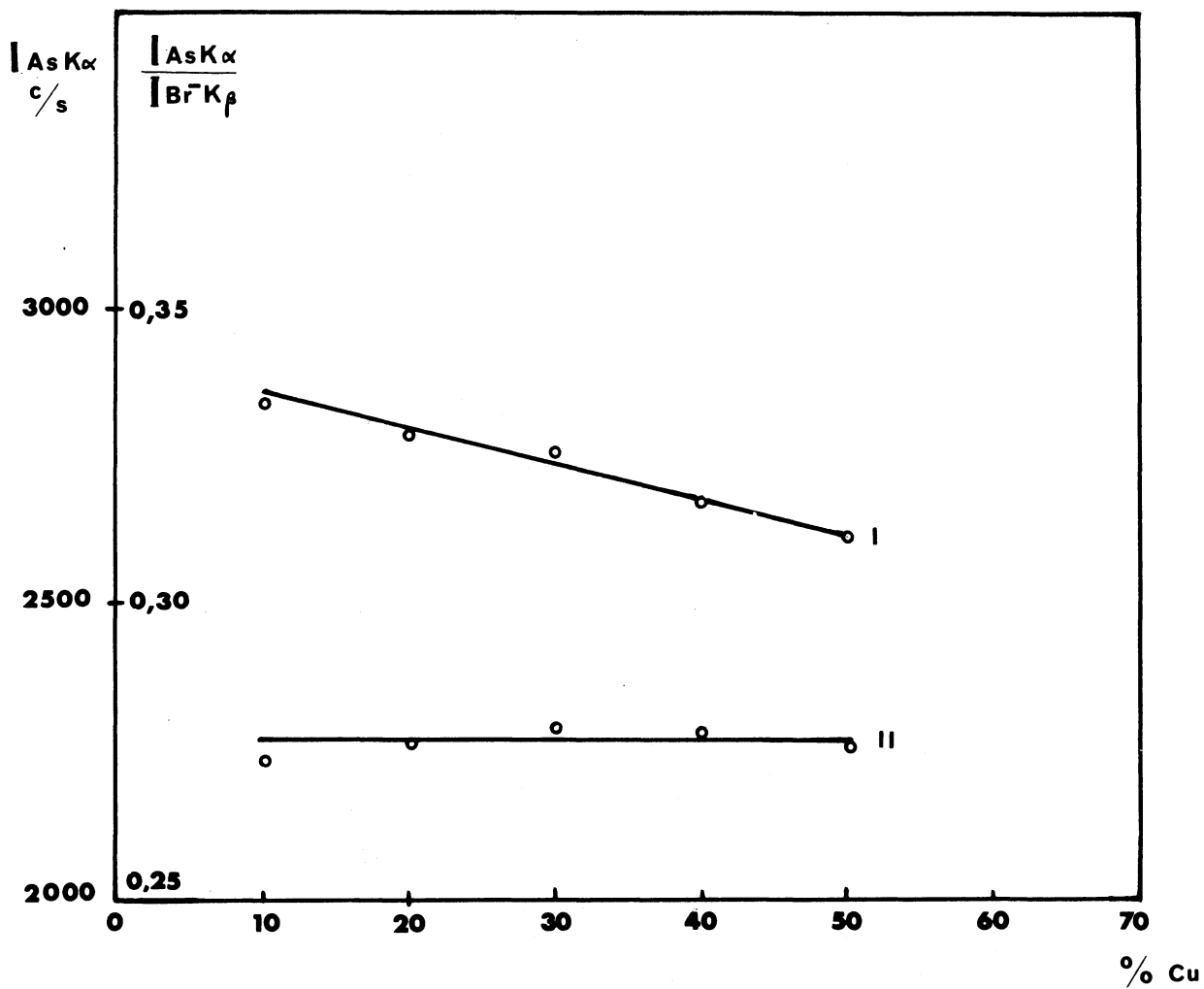


Fig. 1

- I Muestra correspondiente a 5 % de As_2O_3 , método directo.
- II Muestra correspondiente a 5 % de As_2O_3 , método standard interno.

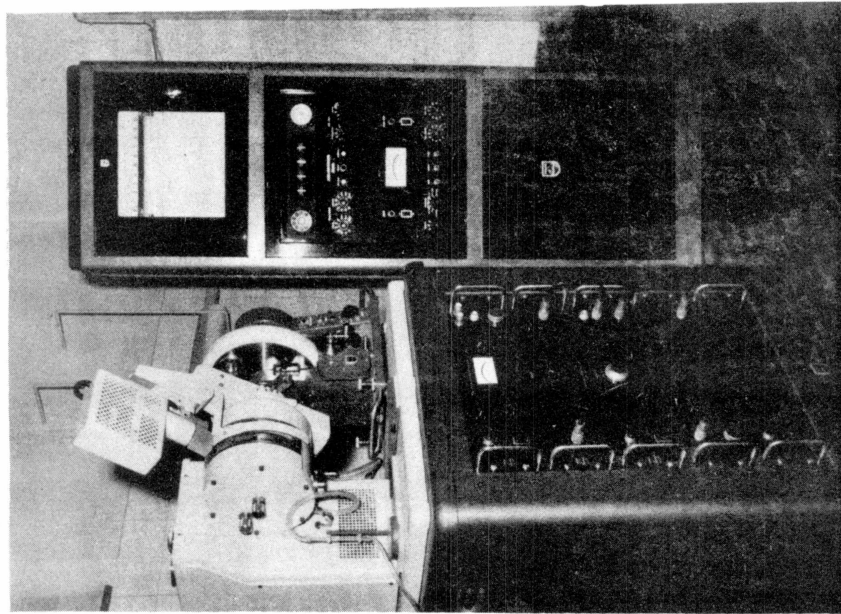


Fig. 2

Espectrómetro de Rayos X y
registrador

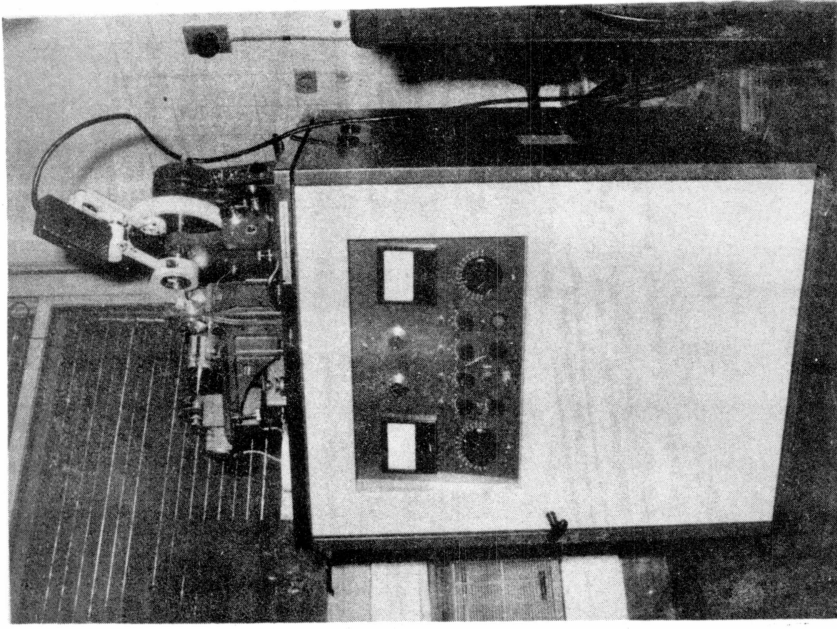


Fig. 3

Fuente de poder y di-
fractómetro

La lectura, para cada muestra, no insume más de diez minutos.

4º) Queda abierta la posibilidad de aplicar esta técnica a otros componentes metálicos de los pigmentos.