

Informe de laboratorio XRF 448

Análisis de Oro puro con contenido de trazas de otros metales

Es una tarea común en el análisis de metales preciosos distinguir diferentes niveles de pureza del Oro. En particular, la separación entre el 99,5% y el 99,9% es importante para diferentes aplicaciones: el esfuerzo para refinar el Oro a una pureza más alta es mayor, aunque el valor del material no es tan diferente. Por razones económicas, puede por tanto ser importante saber los quilates del metal.

Debido a que el Oro se utiliza muy a menudo en la fabricación de joyas y las piezas de joyería son pequeñas e intrincadas, puede ser necesario analizar sólo una pequeña área de la muestra. Si el análisis debe realizarse de forma no destructiva con XRF, se requiere un instrumento de micro-XRF que concentre la radiación de excitación en áreas de hasta 0,3 mm de diámetro.

En este informe de laboratorio, la influencia de diferentes parámetros de medición y diferentes modelos de evaluación de los datos analíticos son considerados para determina las concentraciones de Oro en el rango de altos quilates con gran precisión.

Instrumentación

Se utilizó un M1 MISTRAL para la medición. Este instrumento tiene un detector de Si, de alta resolución (SDD) y un cambiador de colimador. Para este informe se utilizó un colimador con 0,7 mm de diámetro. Las mediciones se realizaron con 40 kV y 800 μ A, los tiempos de medición fueron de 30 s y 100 s. Se utilizaron diferentes modelos fo cuantificación:

- Cuantificación basada en estándares
- Cuantificación sin estándares, basado en el modelo de Parámetro fundamental

Espectros con diferentes tiempos de adquisición

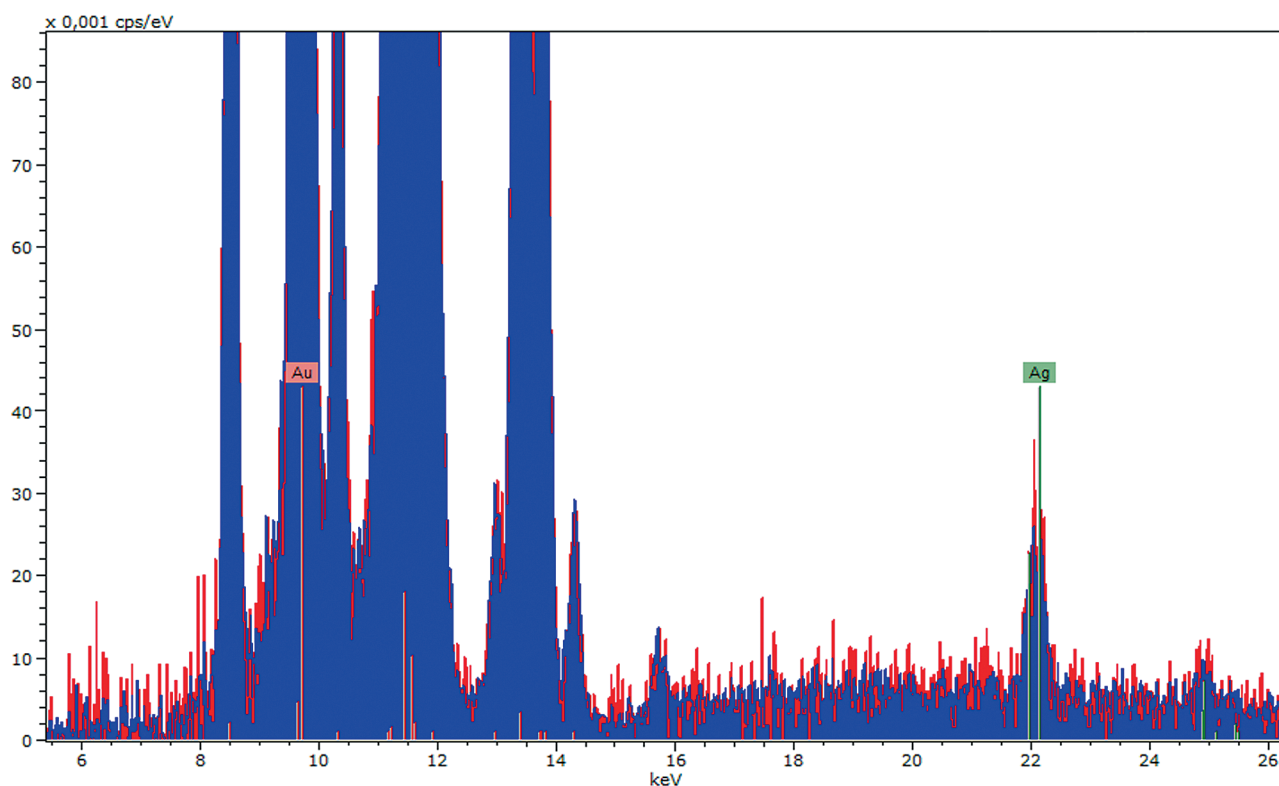


Fig. 1: Espectros de una aleación de Au con aprox. 0,5 wt.% de Ag adquirido por 30 s (rojo) y 100 s (azul).

- Determinación de la concentración de Oro por diferencia de la concentración de trazas al 100 %.

Resultados

Influencia del tiempo de medición

La influencia del tiempo de medición se muestra en la Fig. 1. Aquí los espectros de la misma muestra con aprox. 0,5 wt.% de Ag, medidos con 30 y 100 s, son superpuestos. La figura muestra la parte de alta energía de los espectros para demostrar los cambios relacionados con los diferentes tiempos de medición. Durante el tiempo de medición más largo, las fluctuaciones se reducen como se esperaba, porque el error estadístico es menor.

A partir de estos resultados se puede concluir que un tiempo de medición más largo dará lugar a una mejor sensibilidad para pequeñas concentraciones, así como mayor precisión.

Por otro lado se puede ver que el tiempo de medición relativamente corto de 30 s proporciona estadísticas aceptables para el análisis de la baja concentración de Ag.

Determinación de límites de detección en aleaciones de Au

Fig. 2 muestra los espectros con el mismo tiempo de medición de 30 s pero con diferencias en la concentración de Ag. Se puede ver que el espectro azul con 0,5 wt.% de Ag tiene un pico significativamente más alto que el

Tabla 1 Límites de detección para aleaciones de Au con tiempo de medición de 30 s.

Límites de detección								
Elemento	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Cd	Pt	Pd
LOD / wt.%	0,015	0,028	0,035	0,033	0,040	0,045	0,040	0,050

Espectros de aleaciones Au con diferentes contenidos Ag

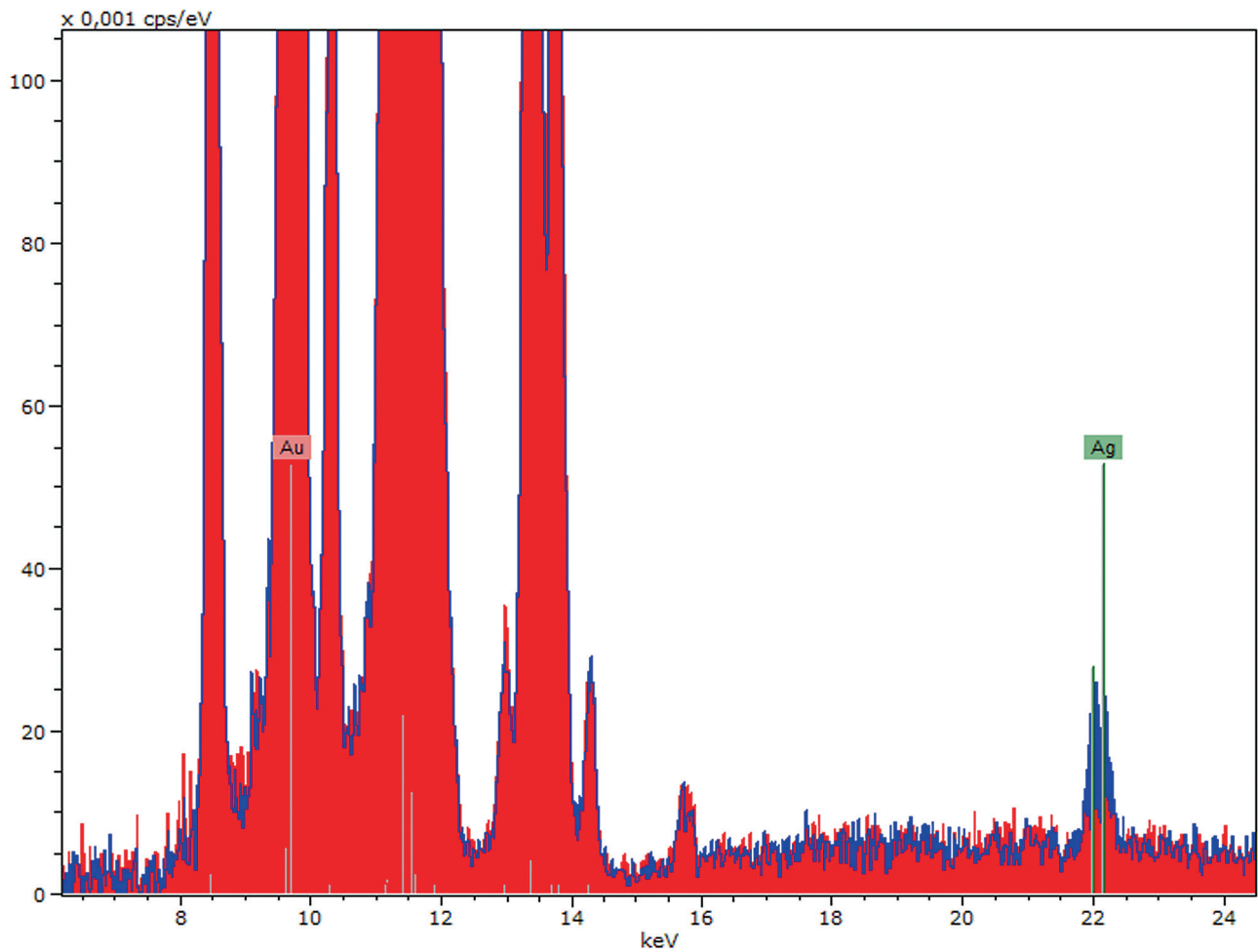


Fig. 2: Espectros de la aleación de Au con 0,5 wt.% de Ag (azul) y 0,1 wt.% de Ag (rojo).

espectro rojo que contiene sólo 0,1 wt.% de Ag. Todos los otros picos en el espectro forman parte de la línea espectral Au-L a excepción del pico de 15,6 keV de la línea K de Zr, generado por el colimador detector.

A partir de estos espectros el límite de detección (LOD) con 3 criterios Sigma puede ser calculado para Ag con las condiciones de medición descritas. En la Tabla 1 se enumera junto con los (LOD) de otros elementos típicamente presentes en la aleación de Oro. Las diferencias son el resultado de la probabilidad de excitación (diferencia entre Cu y Cd) y de l traslape de picos (Zn, Pt).

Para tiempos de medición más largos, se mejorará los LOD. La reducción en los LOD es dada por la raíz cuadrada del factor de prolongación del tiempo de adquisición, es decir, para un tiempo de medición de 100 s los LOD se mejoran en un factor aprox. de 2.

Resultados de cuantificación

Estos espectros se cuantificaron con tres modelos:

- El modelo basado en estándares utiliza estándares y compara intensidades medidas de la muestra desconocida con las de los estándares.
- El modelo "Standardless" calcula la concentración sin estándar con la ayuda de la descripción conocida de la interacción de radiación con la muestra. Este método de cuantificación es normalmente menos preciso.
- El modelo de cuantificación por diferencia determina las concentraciones de trazas y resta estas concentraciones del 100 %. El error analítico esperado de las trazas está en el rango del 10 % relativo, es decir, el error absoluto para el 0,5 % sería aproximadamente 0,05 wt.%.

Tabla 2 Resultados de cuantificación para aleaciones de Au con 30 s tiempo de adquisición

Comparación de métodos de cuantificación utilizando espectros con diferentes concentraciones de trazas					
Elemento	Método de cuantificación	Au /wt.%	Ag/wt.%	Cu/wt.%	Zn/wt.%
Muestra 1 (Fig. 2, espectro rojo)	Basado en estándares	99,45	0,55	0,00	0,00
	Sin estándares	99,45	0,54	0,01	0,00
	Por diferencia	99,45	0,54	0,01	0,00
Muestra 2 (Fig. 2, espectro azul)	Basado en estándares	99,93	0,09	0,00	0,00
	Sin estándares	99,91	0,07	0,01	0,00
	Por diferencia	99,89	0,11	0,00	0,00

Para las concentraciones altas, el error analítico está determinado mediante estadísticas. Para el ejemplo del Oro, discutido aquí estará en el rango de 0,4 %. Eso significa que este error es aprox. 8 veces más grande que el de las trazas. Por lo tanto, la precisión del elemento principal puede mejorarse mediante este método de diferencia.

Los resultados de estos tres métodos para dos diferentes muestras, medidos durante 30 s, se muestran en la Tabla 2. Como se puede ver, los resultados ya son comparables en para el caso de un tiempo de medición relativamente corto.

Conclusión

Las mediciones muestran que es posible distinguir entre 99,5 wt.% y 99,9 wt.% de Au. En caso de Au de 99,5 wt.% los picos de las trazas se pueden detectar fácilmente y utilizar para la cuantificación. Incluso en el caso del Au de 99,9 wt.%, los picos de las trazas pueden ser identificados y proporcionar estadísticas suficientes para la determinación de la concentración.

Las muestras medidas tienen concentraciones de aprox. 0,5 wt.% y 0,1 wt.% de Ag, respectivamente. Ambos picos se pueden detectar con suficiente precisión. Con la ayuda de un tiempo de medición más largo es posible reducir el error estadístico, pero los resultados finales no se ven afectados significativamente.

Otros elementos traza (por ejemplo Cu, Ni, Zn, Pd) tienen incluso un mejor límite de detección debido a su mayor eficiencia de excitación.

Se puede concluir que es posible identificar y cuantificar elementos con una concentración menor que 0,04 % al 0,01 %. La intensidad y la relación pico-radio de fondo en estos picos es lo suficientemente grandes como para la detección.

Autor

Dr. Michael Haschke, Gerente Global de Productos Micro-XRF, Bruker Nano GmbH, Berlín, Alemania

Bruker Nano GmbH
Berlín · Alemania
Phone +49 (30) 670990-0
Fax +49 (30) 670990-30
info.bna@bruker.com

Bruker Singapore Pte. Ltd.
The Helios · Singapore
Phone +65 (6500) 7288
Fax +65 (6500) 7289
info.bna.sg@bruker.com

www.bruker.com/m1mistral

