FLUORESCENCIA DE RAIOS X POR EXCITAÇÃO RADIOISÓTOPICA: UMA PROMISSORA TÉCNICA DE ANÁLISE

EDMUNDO GARCIA AGUDO e MARIA ELENA SANTOS

PUBLICAÇÃO IEA N.º 330
Abril — 1974

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR EXCITAÇÃO RADIOISÓTOPICA: UMA PROMISSORA TÉCNICA DE ANÁLISE*

Edmundo Garcia Agudo e Maria Elena Santos

Coordenadoria de Aplicação de Radioisótopos
na Engenharia e na Indústria
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 330
Abril - 1974

---

*Apresentado no II ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA. COPPE/METALURGIA - 23 e 24 de maio de 1974. ILHA DO FUNDÃO

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Engº Roberto N. Jafet – Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof.Dr.José Augusto Martins
Dr.Affonso Celso Pastore
Prof.Dr.Milton Campos
Engº Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR EXCITAÇÃO RADIOISÓTOPICA: UMA PROMISSORA TÉCNICA DE ANÁLISE.

Edmundo Garcia Agudo e Maria Elena Santos

RESUMO

No presente trabalho mostra-se a aplicabilidade de um aparelho portátil de fluorescência de raios X, por excitação radioisotópica. É discutida em particular a determinação do cobre em diversas matrizes minerais, com concentrações entre 0 e 50% de CuO.

Os resultados mostram uma resposta que pode ser considerada linear no intervalo 0–50% CuO para matrizes de carbonatos, com concentrações variáveis de Fe_2O_3, e não linear para matrizes de silicatos e hematita.

O limite de deteção obtido para o cobre foi de 0,05% CuO, porém, nesta ordem de concentrações, uma variação na composição da matriz pode levar a resultados totalmente errôneos. Este fato impede a utilização do aparelho para a prospeção do cobre no campo, onde as concentrações de cobre encontradas são muito baixas.

O aparelho de fluorescência de raios X por excitação radioisotópica é especialmente aplicável a trabalhos de galerias, onde proporciona resultados semiquantitativos em 20 segundos, e também para análise "on line" em plantas de beneficiamento de minérios, onde a composição da matriz em cada etapa do processo, varia pouco.

Já existem em diversos países do mundo, aparelhos deste tipo funcionando com êxito para a análise quantitativa contínua de certos elementos nas diferentes etapas dos processos de beneficiamento de minérios.

O baixo custo dos aparelhos, junto à possibilidade de colocar cabeças detetoras em diversos pontos da planta, conetadas e comandadas por uma unidade analisadora central, e a obtenção de registros contínuos da variação da concentração do elemento estudado em função do tempo, colocam esta técnica de análise em destaque frente às outras, atualmente em uso para controle de processos.

INTRODUÇÃO

A fluorescência de raios X por excitação radioisotópica não é uma técnica nova de análise. A possibilidade de excitar raios X característicos utilizando uma fonte radioativa foi descrita em 1946 [1], porém as dificuldades técnicas em obter fontes de excitação e aparelhos de deteção apropriados foi o motivo pelo qual a primeira aplicação pratica apareceu doze anos depois[2]. Até 1966, foram publicados 47 trabalhos neste campo[3]. A partir desse ano, a técnica tem se desenvolvido rapidamente, devido à disponibilidade comercial de fontes seladas de excitação e ao desenvolvimento tecnológico de detetores de estado sólido, tendo sido publicados no período 1966-1971 mais de 120 trabalhos, relativos a este tema.

Atualmente existem mais de dez modelos comerciais de analisadores baseados nesta técnica, alguns deles para laboratório e outros portáteis, para trabalhos de campo.

O analisador portátil por excitação radioisotópica, está esquematizado na figura 1. Comparando este aparelho com o convencional pode-se observar duas diferenças: o tubo gerador de raios X (no convencional) foi substituído por uma fonte selada de material radioativo, emissora de fotons de baixa energia, sendo os raios X emitidos pela amostra,

detetados por um processo não dispersivo.

Existem três tipos de detetores não dispersivos que podem ser utilizados em fluorescência de raios X: a) detetor de Si(Li), de excelente resolução, permite separar os picos de raios X de elementos vizinhos. Seu custo é muito elevado e precisa ser operado à temperatura de nitrogênio líquido, não sendo possível a sua utilização no campo; b) detetores proporcionais, com resolução média. Trabalham em atmosfera de gás especial. Detetor relativamente barato e muito utilizado em plantas industriais; c) detetor de NaI(Tℓ), com baixa resolução, porém de grande utilidade para trabalhos de campo. A seleção de energias é efetuada por meio de filtros balanceados os quais absorvem seletivamente a radiação não desejada.

A configuração fonte-amostra-detetor, é tal que permite eficiências de até 10% na deteção dos fotons emitidos pela amostra. Isso permite obter bons resultados usando fontes de excitação relativamente fracas (até 10^5 vêzes inferior à emissão de um tubo de raios X convencional), não existindo riscos para o operador do aparelho. Não entraremos em pormenores construtivos nem descreveremos a variedade de fontes de excitação que podem ser utilizadas para as análises. Informações relativas ao funcionamento dos aparelhos podem ser encontradas nos excelentes trabalhos de J. R. Rhodes[4], C. G. Clayton[5] ou em um relatório técnico sobre este tema, publicado pela Agência Internacional de Energia Atômica[6].

Neste trabalho estuda-se em particular, a aplicabilidade dos aparelhos portáteis na análise de minérios de cobre, mostrando também as grandes possibilidades de aplicação que eles oferecem em sistemas de beneficiamento de minérios.

PARTE EXPERIMENTAL

Foi utilizado um aparelho "Nuclear Chicago" mod. 9200, constando de uma cabeça detetora, onde existe a fonte, os filtros balanceados, o detetor e a fotomultiplicadora e de uma unidade analisadora digital, operada por baterias recarregáveis, com carga para 50 horas contínuas. O peso das duas unidades, incluindo as baterias, é de 5,5 kg.

Foi estudada a resposta do aparelho para a determinação de cobre em diversas matrizes. Foram preparadas amostras de CuO em matrizes de $CaCO_3$ com quantidades crescentes de ferro, elemento este, quase sempre associado ao cobre e que interfere na sua determinação.

Outras séries de amostras foram preparadas com hematita e CuO, areia e CuO e também pirita e CuO.

As amostras foram perfeitamente moídas, homogeneizadas e medidas com o analisador portátil, usando uma fonte de excitação de 3 mCi de ^{109}Cd, que emite fotons de 22 keV. A discriminação de energias foi realizada com filtros balanceados de Ni e Co sendo o tempo total de contagem de 20 segundos.

RESULTADOS

As contagens líquidas obtidas no analisador portátil foram representadas, em função da concentração de CuO, para as diversas matrizes.

Na figura 2, para matriz de silicatos, a resposta não é linear, pelo fato de ser o coeficiente

de absorção da silica inferior ao do CuO e, portanto, a absorção dos raios X pela própria amostra aumenta com a concentração de CuO.

No caso de matriz de hematita (fig. 3) o problema é inverso: o coeficiente de absorção de CuO é inferior ao do ferro, tornando-se assim mais transparente para os raios X do cobre quando aumenta a concentração deste elemento.

É mostrado nas figuras 4 e 5 curvas para matrizes de carbonato de cálcio com quantidades crescentes de ferro e para matriz de pirita. A dependência é linear em todos os casos.

Uma comparação das figuras mostra a grande influência da composição da matriz na resposta do aparelho. Por exemplo: uma contagem líquida de 10^3 corresponde a 9% de CuO em silicatos, 26% de CuO em hematita, 15% de CuO em calcita pura e 21% de CuO em calcita com 10% de Fe_2O_3. É, portanto, muito importante conhecer o tipo de matriz da amostra analisada para se obter um resultado certo. Existem vários métodos de cálculo que podem diminuir o efeito da matriz (3, 7, 8) porém nenhum deles pode anular completamente esta importante fonte de erros.

DISCUSSÃO

No caso particular da análise de cobre, o aparelho portátil de FRX não é apropriado para ser usado em prospeção no campo, porque as concentrações deste elemento, normalmente encontradas na superfície terrestre, são muito baixas, e a variação na composição da matriz pode mascarar totalmente os resultados.

As maiores possibilidades de aplicação no campo estão no trabalho de galeria, pois permite obter um resultado semi-quantitativo em 20 segundos de medição, "in situ", colocando-se a cabeça detetora em contato com a parede da galeria. Resultados quantitativos podem ser obtidos, medindo-se amostras moídas, ou com superfície plana[9,10].

Esta técnica vem sendo aplicada com grande êxito em diversos países do mundo, para a análise contínua na alimentação em sistemas de beneficiamento de minérios.

O aparelho pode ser especialmente projetado para cada fim específico, e como a matriz não apresenta variações sensíveis, os resultados podem ser considerados muito bons. O maior número de aplicações foram realizadas na Inglaterra e na Austrália.

Existe a possibilidade de se colocar em diversos pontos de interesse, no interior de um sistema, cabeças detetoras ligadas a uma unidade analisadora central. Este sistema permite obter um registro contínuo de variação de concentração do elemento analisado em função do tempo.

O método pode ser aplicado para análise de lamas, material pulverizado ou soluções[5]. No primeiro caso é necessário conhecer a concentração de sólidos em suspensão. Como o conteúdo de sólido está diretamente relacionado com a densidade da lama, pode-se obter o registro contínuo da concentração de sólidos medindo-se a atenuação da radiação γ emitida por uma fonte de ^{137}Cs, que atravessa a camada de lama.

Entre os trabalhos já publicados relativos ao tema podemos citar a determinação de

chumbo em lamas de alimentação, para o processo de flotação[11], análise do conteúdo de bário em lamas de barita em um sistema de flotação[12], conteúdo de estanho, em rejeitos de um sistema de concentração deste elemento[12], o conteúdo de cinzas em carvão[13,14] e concentração de $CaCO_3$ em lamas, na fabricação de cimento[15].

Existem também outras aplicações que estão sendo atualmente estudadas em diversos países. Uma descrição completa das aplicações já realizadas e em andamento encontra-se no trabalho de Rhodes[4].

CONCLUSÃO

O aparelho de fluorescência de raios X por excitação radioisotópica oferece grandes possibilidades de aplicação na indústria de beneficiamento de minérios, entre outras, pelo seu custo relativamente baixo, simplicidade de operação, possibilidade de ser projetado para os fins específicos em cada caso e viabilidade de semiautomatizar as operações de amostragem e medição.

O número crescente de aplicações desta técnica, desenvolvidas em outros países, nestes últimos anos, demonstra esta afirmação.

ABSTRACT

The actual possibilities of a portable X ray analyzer for copper determination in different mineral matrices are shown.

The response is linear for copper in the range 0 - 50% Cu 0 in carbonate matrix, and non linear for silicates and hematite.

The detection limit, with a 3 mCi ^{109}Cd excitation source was 0,05% Cu 0, but the results for low concentrations are strongly affected by the matrix composition, so the portable X ray analyser seems no appropiate for copper prospection, because of the very low concentrations found in the field.

The portable X ray analyser seems to be specially useful in mine work, were semiquantitative results can be obtained within 20 seconds, and also for "on stream" analysis in mineral processing plants.

The low cost of the analyzer and the possibilities of continuously recording the concentrations in different points of processing plants, make this technique a very promissing one for process control studies.

BIBLIOGRAFIA

1 - EDWARDS, J. E., POOL,M. L. - "Characteristic X-rays excited by beta-particles" - Phys. Rew, 69 (1946) pag 549-555.

2 - COOK, G. B., MELLISH; C. E., PAYNE, J. A. - "Applications of fluorescent X-ray production by electron capture isotopes". Int. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy, Geneva, 1958, Vol 19 pag. 127-134.

3 - RHODES, J. R. - "Radioisotope X-ray Spectrometry", The analyst 91 (1966) p.683-699.

4 - RHODES, J. R. - "Design and application of X-ray Emission Analyzers Using Radioisotope X-ray or Gamma Ray Sources", American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication 485, pag 243-285 (1971).

5 - CLAYTON, C. G. - "Quelques applications de l'analyse par fluorescence X radioisotopique dans la prospection, l'exploitation et le traitement des minéraux". Supplément au Bulletin D'Information A. T. E. N., nº 93, pag 4-13 (1972).

6 - IAEA, - "Radioisotope X-Ray Fluorescence Spectrometry", International Atomic Energy Agency, Technical Reports Series nº 115, Vienna, 1970.

7 - ELLIS, W. K., FOOKES, R. A., GRAVITIS, V. L., WATT, J. S. - "Radioisotope X-ray techniques for on stream analysis of slurries. Feasibility studies using solid samples of mineral products", Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 20 (1969) pag 691-701.

8 - LUBECKI, A. J. - "The sensitivity of complex radio analytical methods." J. Rad. Analyt. Chem. 1 (1968) pag 413-417.

9 - NIEWODNICZAŃSKI, J. - "Analysis of copper ores in mine conditions by X-ray fluorescence induced by isotope sources". Radioisotopes Instruments in Industry and Geophysics (proc. Symp. Warsaw, 1965) I, IAEA, Vienna (1966) p., 173-189.

10 - DARNLEY, A. G., LEAMY C. C. - "The analysis of tin and copper ores using a portable radioisotope X-ray fluorescence analyser" - Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics (Proc. Symp. Warsaw, 1965) I, IAEA (1966), p. 191-211.

11 - ELLIS, W. K., FOOKES, R. A., HARDY, E. L., STEWART, C. C. - "Determination in ore pulps by a technique using two gamma-ray absorption gauges". Int. J. Applied Radiat. Isotopes 18 (1967) pag 473-478.

12 - CARR-BRION, K. G. - "Performance of an on-stream radioisotope portable analyser" - Trans. Inst. Min. Metall. 76 (1967) pag C94.

13 - RHODES; J. R., DAGLISH, J. G., - "A coal-ash monitor with low dependence on ash Composition". Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics (Proc. Symp. Warsaw, 1965) I, IAEA, Vienna (1966) p. 447.

14 - NAGY, M and VARGA, K "Determination of ash content of coals by the gamma-ray transmission method" - Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics (Proc. Symp. Warsaw, 1965) I, IAEA, Vienna, (1966) p. 425-434.

15 - STARNES, P. E. and CLARK, J. W. G. - "The continuous automatic analysis of dry powders and aqueous suspensions using radioisotope techniques". Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics (Proc. Symp. Warsaw, 1965) I, IAEA Vienna (1966) p. 243-269.

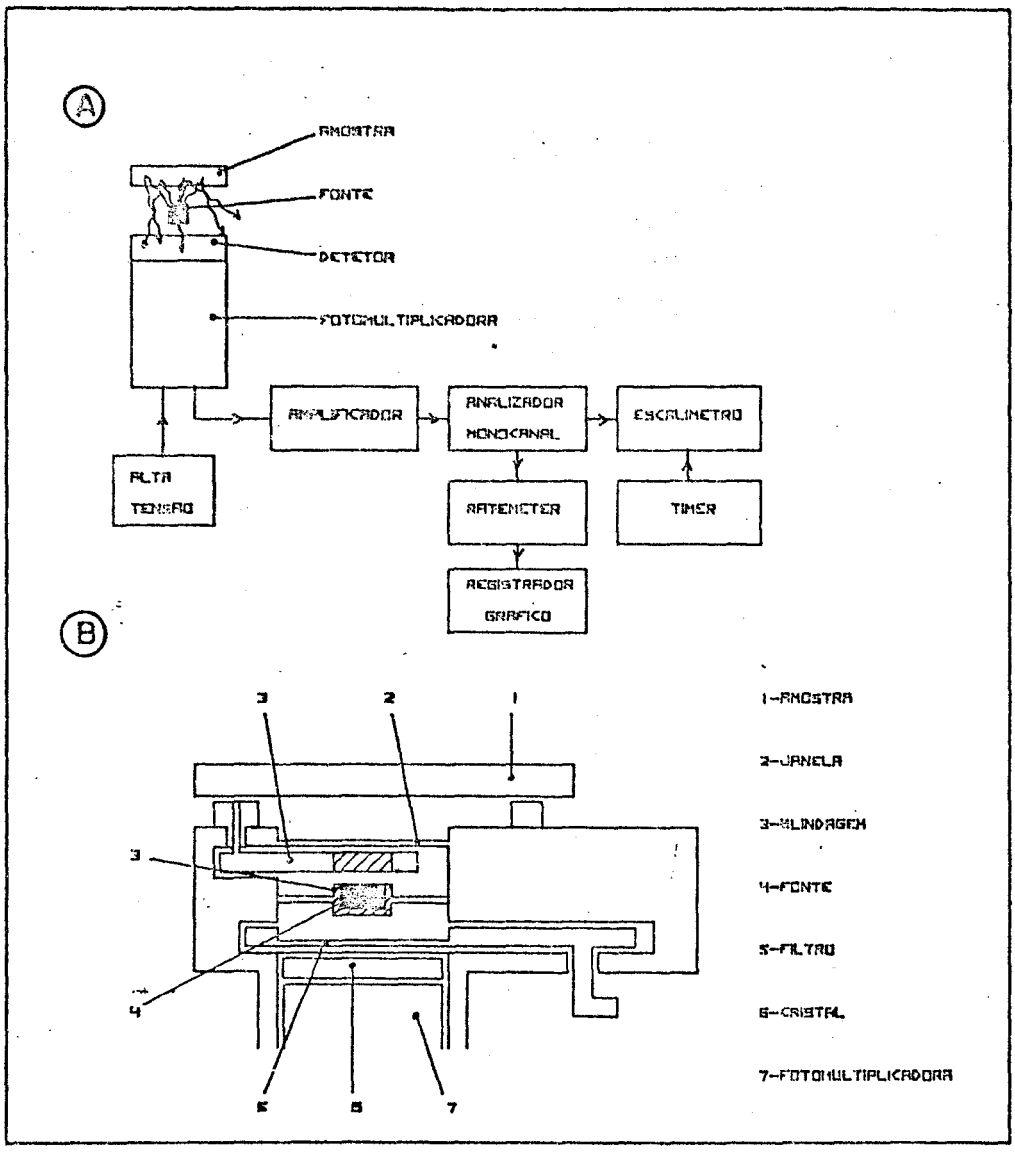

Fig. 1 (A): Diagrama em bloco do aparelho portatil de fluorescencia de raios x.

(B): Representação esquematica da geometria de excitação e medição de raios x.

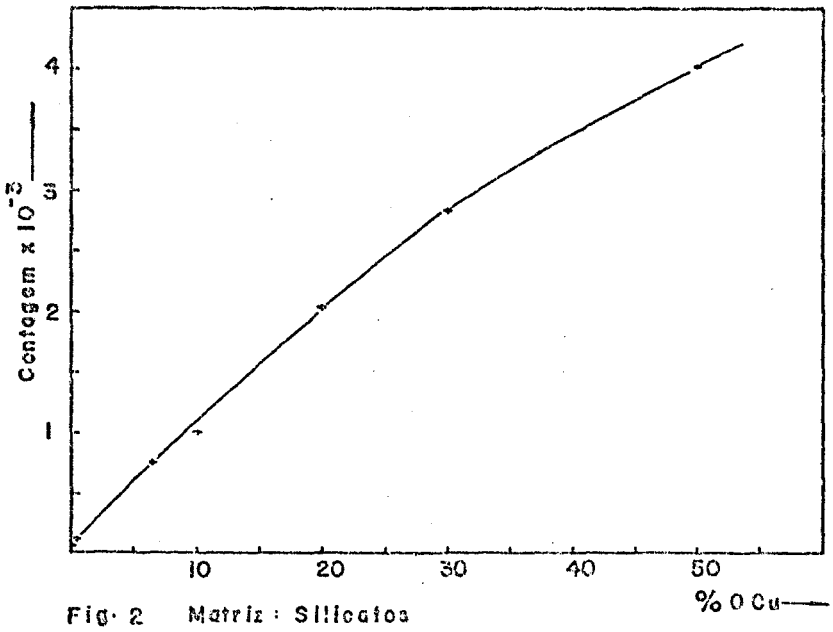

Fig. 2 Matriz : Silicatos

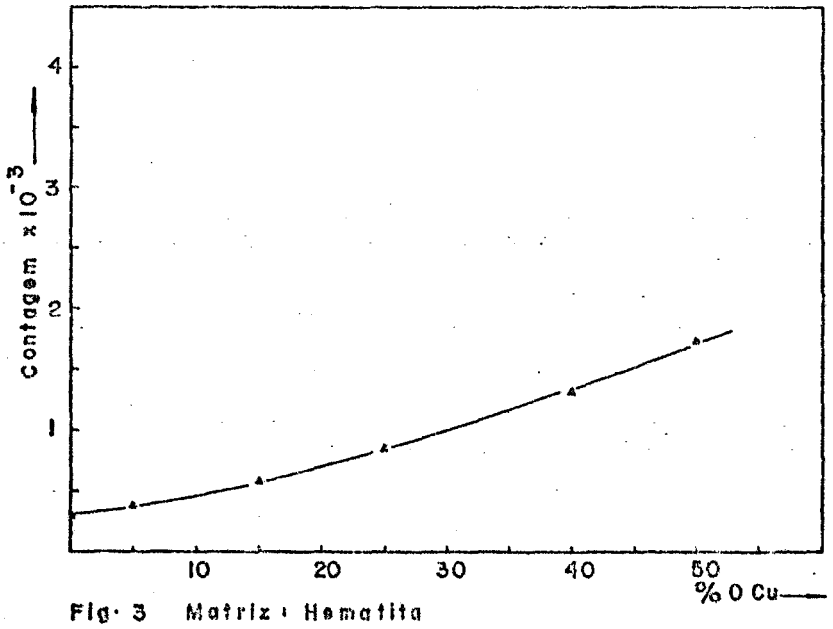

Fig. 3 Matriz : Hematita

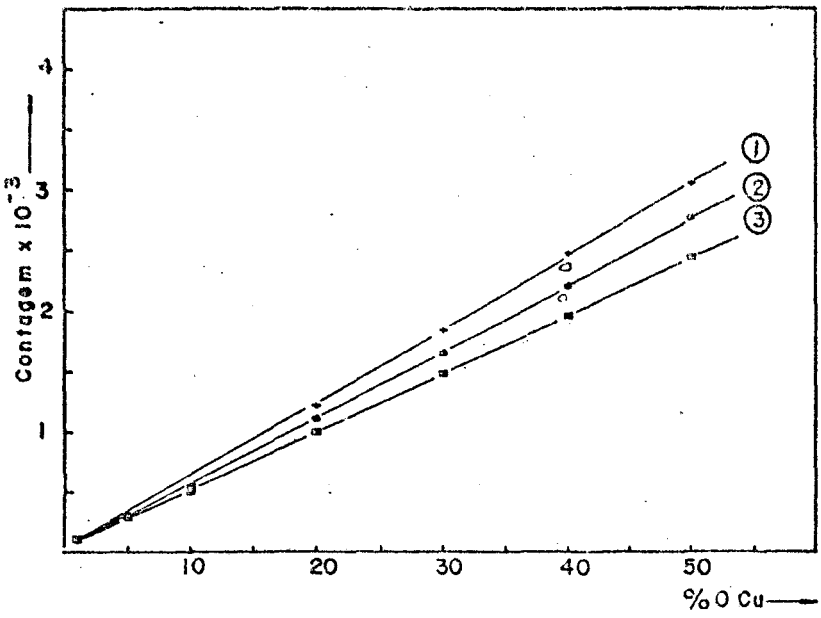

Fig. 4 Matriz $CaCO_3$, com quantidades variaveis de O_3Fe_2

① – 0% O_3Fe_2 ② – 5% O_3Fe_2 ③ – 10% O_3Fe_2

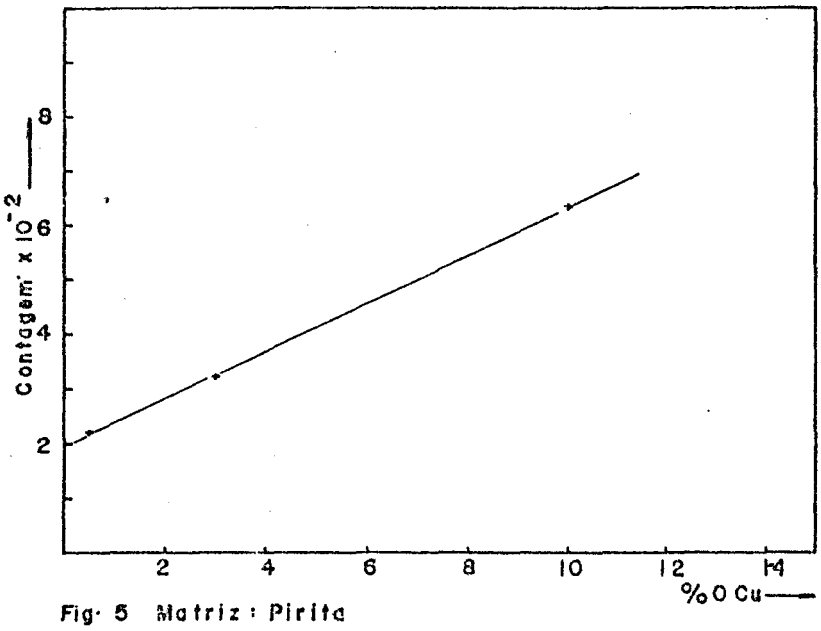

Fig. 5 Matriz : Pirita