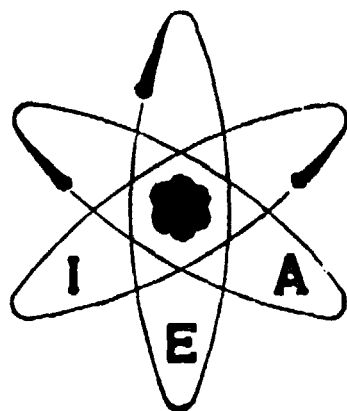


APLICACAO



**APLICAÇÃO DE UM APARELHO PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X NA DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS E FERRO EM MINÉRIOS**

MARIA HELENA SANTOS TAQUEDA e EDMUNDO GARCIA AGUDO

INFORMAÇÃO IEA N.º 45

Abril — 1975

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

**APLICAÇÃO DE UM APARELHO PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X NA DETERMINAÇÃO DE MANGANÉS E FERRO EM MINÉRIOS.**

Maria Helena Santos Taqueda e Edmundo Garcia Agudo

**Coordenadoria de Aplicações de Radioisótopos
e Radiações na Engenharia e na Indústria
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Informação IEA Nº 45
Abril - 1975**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet – Presidente
Prof. Dr. Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof. Dr. José Augusto Martins
Prof. Dr. Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

APLICAÇÃO DE UM APARELHO PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X NA DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS E FERRO EM MINÉRIOS.

María Helena Santos Taqueda e Edrardo Garcia Agudo

RESUMO

Estudou-se a aplicação de um analisador portátil de fluorescência de raios X por excitação radioisotópica, para a determinação de Mn e Fe em minerais.

As concentrações analisadas estiveram compreendidas entre 30% e 60% para o Mn e 2% a 20% para o Fe.

Utilizou-se uma fonte de excitação de ^{109}Cd com 3 mCi e filtros balanceados para a análise dos raios X.

Os resultados mostraram uma precisão superior a 0,5% na determinação de Mn, e da ordem de 4% para a determinação de Fe, nas condições ensaiadas.

A precisão pode ainda ser melhorada aumentando-se o tempo de contagem ou utilizando-se uma fonte de excitação de ^{238}Pu .

Objetivo

O objetivo do presente trabalho foi determinar a precisão e a exatidão que podem ser obtidas utilizando-se um aparelho portátil de fluorescência de raios X (FRX), para a análise de manganês e ferro nos minérios explorados pela ICOMI - Indústria e Comércio de Minérios S.A., com concentrações compreendidas entre 30% e 60% para o manganês e 2% e 20% para o ferro.

Para efetuar-se uma análise estatística dos resultados, a ICOMI forneceu uma série de oito amostras padrão, analisadas por quadruplicado, pelo método químico convencional, e outras duas séries de amostras, uma das quais cobre o intervalo das concentrações encontradas normalmente nos minérios e a outra, de amostras com alto teor de manganês, do processo de pelotização.

Todas as amostras foram previamente analisadas nos laboratórios da ICOMI.

Metodologia

Efetuaram-se as análises com um aparelho portátil de fluorescência de raios X por excitação radioisotópica, marca Nuclear Chicago, modelo N° 9200, com fonte de excitação de 3 mCi de ^{109}Cd .

Na seleção de energias utilizaram-se filtros de cromo e vanádio para os raios X do manganês e filtros de manganês e cromo para os raios X do ferro.

As amostras fornecidas pela ICOMI já se encontravam moídas sendo homogeneizadas por meio de um misturador "Mixer-Mill" antes da análise.

Mediram-se os padrões e amostras em recipientes cilíndricos padronizados, com fundo de "mylar" intercambiável já fornecidos com o aparelho de FRX.

A quantidade medida sempre foi superior a 10 gramas, valor suficiente para obter-se espessura infinita com esse tipo de amostras, evitando-se a necessidade de pesagem antes da análise.

O aparelho de fluorescência de raios X utilizado permitiu selecionar tempos de contagem de 10, 20, 30 e 40 segundos. Escolheu-se arbitrariamente o tempo de 20 segundos para efetuar as análises.

Estudaram-se os diversos parâmetros que poderiam afetar a precisão dos resultados, a saber a granulometria das amostras moídas, a reprodutibilidade da contagem de uma mesma amostra analisada em diferentes copos de medição e o uso repetido do mesmo "mylar" para várias amostras.

Para estudo do efeito de granulometria, escolheu-se uma amostra, da série de pelotização, por ser a que apresentava maior tamanho de partícula. Essa amostra foi quarteada em duas frações idênticas sendo uma delas medida com a granulometria original e a outra, moída durante 20 minutos no "mixer-mill", utilizando um cadinho de aço endurecido. Os resultados não mostraram diferenças significativas entre si.

A reprodutibilidade das medições em diferentes copos também foi muito boa.

Dois fatores influenciaram, acentuadamente, os resultados:

- 1) a existência de rugas no "mylar" em decorrência da falta de cuidado em sua colocação;
- 2) o uso repetido da mesma lâmina de "mylar".

Segundo o caso, verificaram-se erros sistemáticos de até 10% nos resultados. Essas duas fontes de erros podem ser eliminadas facilmente

Resultados

Escolhida a melhor metodologia para as análises, mediram-se as amostras e os padrões, cinco vezes cada uma, para estudar a precisão e a exatidão dos resultados.

Análise de Manganês: As contagens obtidas para os padrões constam na Tabela I, junto com os valores de concentração fornecidos pela ICOMI.

Com esses dados desenhou-se uma curva de calibração para manganês (figura 1) e partindo-se do método dos mínimos quadrados determinou-se a equação, resultando:

$$[Mn] = 0,0320 C_1 + 4,28 \quad (1)$$

onde:

[Mn] = Porcentagem de manganês na amostra

C_1 = Contagem líquida acumulada em 20 segundos, com filtros Cr-V.

Utilizando-se a equação 1, calculou-se a concentração de manganês nas amostras de pelotização (tabela II) e nas amostras 01 a 17 (tabela III). Nas tabelas constam os cinco valores obtidos para cada amostra (colunas 1 a 5), a média desses valores, o desvio padrão (σ), o coeficiente de variação ($\sigma\% = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100$), o valor da concentração fornecido pela ICOMI e a diferença entre este valor e o que foi obtido por FRX (Δ).

Observando-se os valores de $\sigma\%$ na tabela II, pode-se concluir que a precisão das medições é muito boa, não acontecendo o mesmo, porém, com a exatidão (valores de Δ na última coluna).

Existe um erro sistemático, por falta, quase em todos os resultados, chegando em alguns casos até 10% (amostra 12-JPA).

Por outro lado, observando-se a última coluna da tabela III, nota-se que, em geral, a exatidão dos resultados é muito melhor para as amostras com concentração de manganês inferior a 53%. As amostras de números 2 e 6 são uma exceção pois também apresentaram uma diferença apreciável, com os valores de concentração fornecidos pela ICOMI.

No caso de amostras com concentração superior a 53% aparece um erro sistemático por falta, semelhante ao das amostras de pelotização.

Esses fatos podem ser melhor visualizados na figura 2, onde se representam as contagens obtidas no aparelho portátil de fluorescência de raios X em função da concentração de manganês para as duas séries de amostras.

Representou-se na figura 2, a reta de calibração da figura 1. Observa-se que a maioria dos pontos estão distribuídos nos dois lados da reta, porém, com maior dispersão do que na figura 1. Isto poderia ser explicado considerando-se que os valores de concentração de manganês fornecidos pela ICOMI, para as duas séries de amostras teriam precisão inferior à dos padrões.

Os pontos correspondentes às amostras com alta concentração de manganês (superior a 53%) estão afastados da reta de calibração, sendo porém, coerentes entre si.

Representaram-se esses pontos, de forma pomenorizada, na figura 3. Nota-se que as amostras de números 13 a 16 configuram uma reta de calibração válida para as amostras de pelotização. Isto parece indicar que esse grupo de amostras não pode ser analisado por meio da reta de calibração da figura 1. Em outras palavras, parece ser necessário construir uma curva de calibração especial para amostras com altos teores de manganês, utilizando-se como padrões as mesmas amostras de pelotização. Em nosso caso, foram utilizadas as amostras 13 e 16 como padrões obtendo-se uma reta de calibração cuja equação é:

$$[Mn] = 0,0345 C_1 + 3,78 \quad (2)$$

Tabela I

Análise de manganês nos padrões da ICOMI Contagem líquida obtida em 20 segundos, no aparelho de FRX, com filtros de Cr a V

PADRÃO Nº	Contagem em 20 segundos						σ	%Mn (ICOMI)
	1	2	3	4	5	Media		
4059	882	887	878	876	888	882	5,3	32,56
4471	986	990	983	983	979	984	4,1	35,60
4377	1047	1066	1054	1045	1047	1052	8,6	37,80
4229	1220	1218	1222	1222	1234	1223	6,3	43,93
4473	1308	1318	1326	1324	1308	1317	8,6	45,80
4061	1376	1367	1384	1380	1379	1377	8,4	47,89
4063	1511	1521	1506	1505	1509	1510	6,4	52,18
4362	1526	1523	1516	1519	1520	1521	3,8	53,53

Tabela II

Análise de manganês nas amostras de pelotização, usando os padrões da ICOMI como referência

AMOSTRA Nº	Concentração de Mn (%) (FRX)						σ	0%	% Mn (ICOMI)	Δ
	1	2	3	4	5	Media				
01-JPA	57,59	57,88	57,40	57,56	57,40	57,57	0,20	0,35	59,63	7,06
02-JPA	54,81	54,49	54,78	54,71	54,90	54,74	0,16	0,29	58,63	-3,89
03-JPA	54,74	55,22	55,18	54,97	54,74	54,97	0,23	0,42	57,65	-2,88
04-JPA	54,90	55,00	54,87	55,32	54,84	54,99	0,20	0,36	58,76	-3,77
07-JPA	55,23	55,19	55,32	55,29	55,13	55,23	0,08	0,15	58,92	-3,69
08-JPA	57,05	56,89	57,72	56,50	56,28	56,89	0,56	0,98	56,79	0,10
09-JPA	54,97	55,00	55,29	54,97	55,00	55,04	0,14	0,26	58,76	-3,72
10-JPA	53,98	54,52	54,10	54,33	54,07	54,20	0,22	0,41	58,12	-3,92
12-JPA	54,04	53,88	54,20	53,98	53,78	53,98	0,16	0,30	59,80	5,82
13-JPA	54,23	54,62	53,91	54,33	54,23	54,28	0,25	0,46	58,28	-4,02
14-JPA	54,94	55,22	54,90	54,97	55,00	55,01	0,13	0,24	58,60	-3,59
17-JPA	47,10	47,67	48,15	48,06	48,31	47,98	0,28	0,58	48,91	-0,93
18-JPA	47,32	46,90	47,61	47,38	47,10	47,26	0,27	0,57	48,99	-1,73

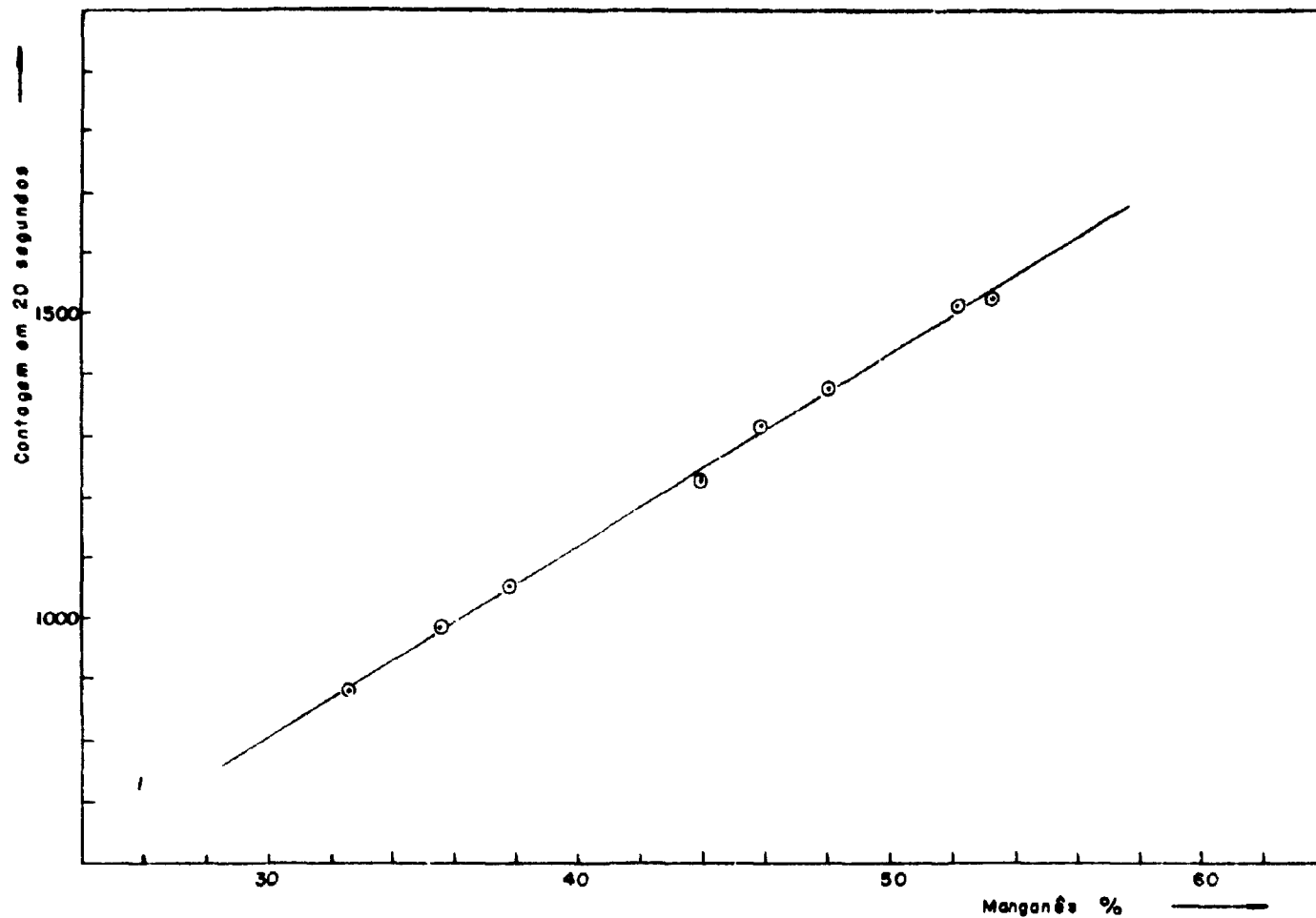


Figura 1
Reta de Calibração para a Análise de Manganês.

Tabela III

Análise de manganês nas amostras 01 a 17

AMOSTRA Nº	Concentração de Mn (%) (FRX)						σ	0%	% Mn (ICOMI)	Δ
	1	2	3	4	5	Média				
01	31,34	30,66	30,92	30,89	31,11	30,98	0,26	0,82	29,97	+ 1,01
02	35,79	35,43	35,47	35,76	35,47	35,58	0,17	0,49	30,60	- 4,98
03	32,27	32,34	31,92	32,18	32,47	32,23	0,21	0,64	32,56	- 0,33
04	33,79	33,47	33,76	33,82	33,40	33,65	0,20	0,59	33,81	- 0,16
05	38,08	37,63	37,63	37,50	37,92	37,75	0,24	0,63	37,80	- 0,05
06	38,01	37,85	38,14	37,82	37,85	37,94	0,14	0,36	40,25	- 2,31
07	40,89	40,95	40,72	40,95	41,08	40,92	0,13	0,31	42,00	- 1,08
08	43,31	43,72	43,47	43,50	43,27	43,45	0,18	0,42	43,93	- 0,48
09	46,92	46,24	46,37	46,05	46,11	46,14	0,17	0,38	45,80	+ 0,34
10	48,82	48,27	48,43	48,27	48,50	48,46	0,23	0,46	47,89	+ 0,57
11	50,37	51,06	50,44	50,73	50,47	50,61	0,28	0,55	50,40	+ 0,21
12	52,83	52,76	52,44	52,44	52,73	52,60	0,15	0,29	52,18	+ 0,42
13	52,56	52,79	52,56	52,92	52,66	52,70	0,15	0,29	55,53	2,83
14	54,50	54,31	54,56	54,63	54,44	54,49	0,12	0,23	57,34	- 2,85
15	56,83	56,76	57,24	56,31	56,85	56,76	0,34	0,60	59,75	- 2,99
16	53,18	53,06	53,14	53,50	52,95	53,17	0,20	0,38	56,06	- 2,89
17	50,80	50,85	50,86	50,82	50,86	50,72	0,11	0,22	51,10	- 0,38

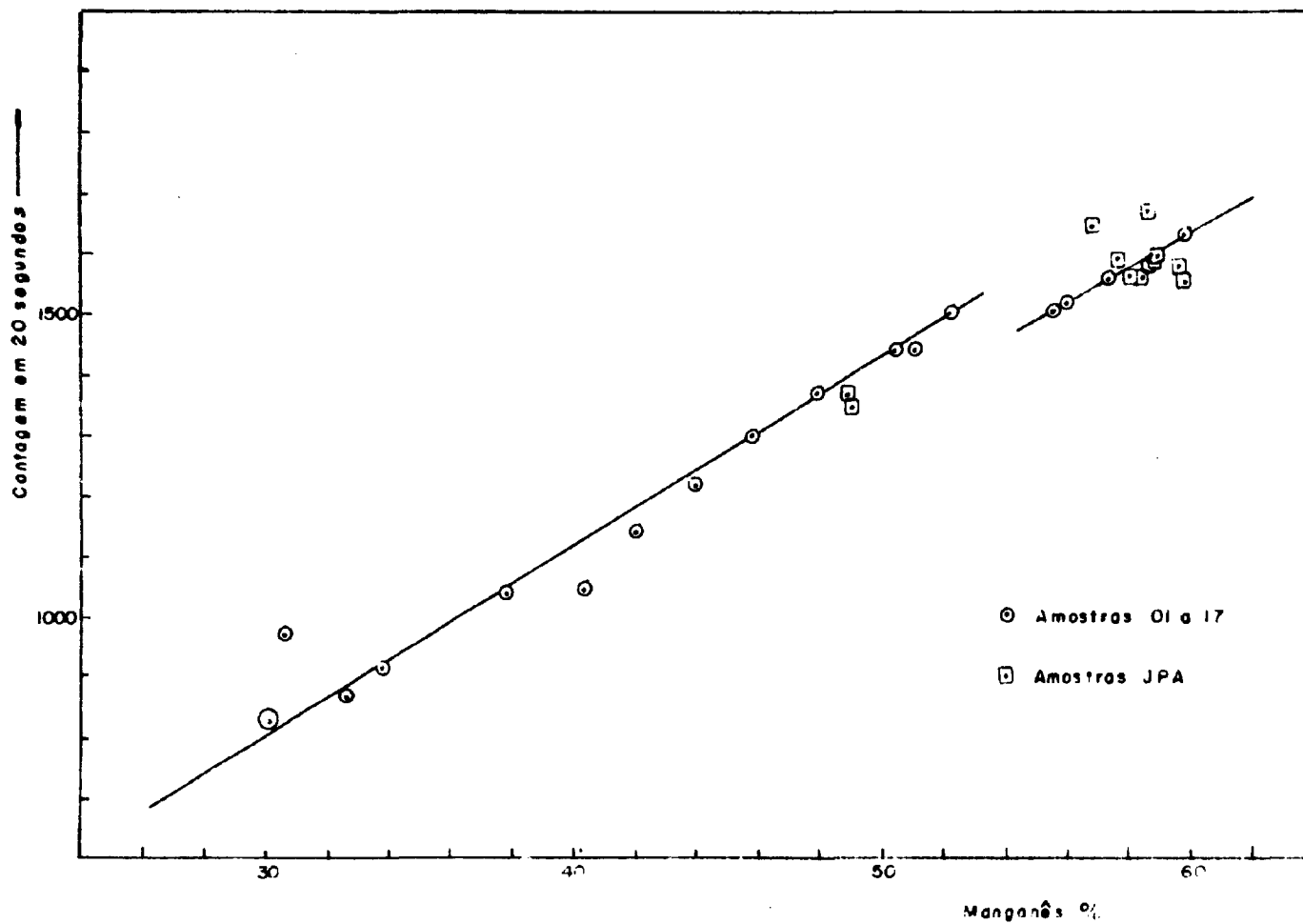


Figura 2

Correlação entre a contagem obtida para o manganês no aparelho de FRX e a concentração fornecida pela ICOMI.

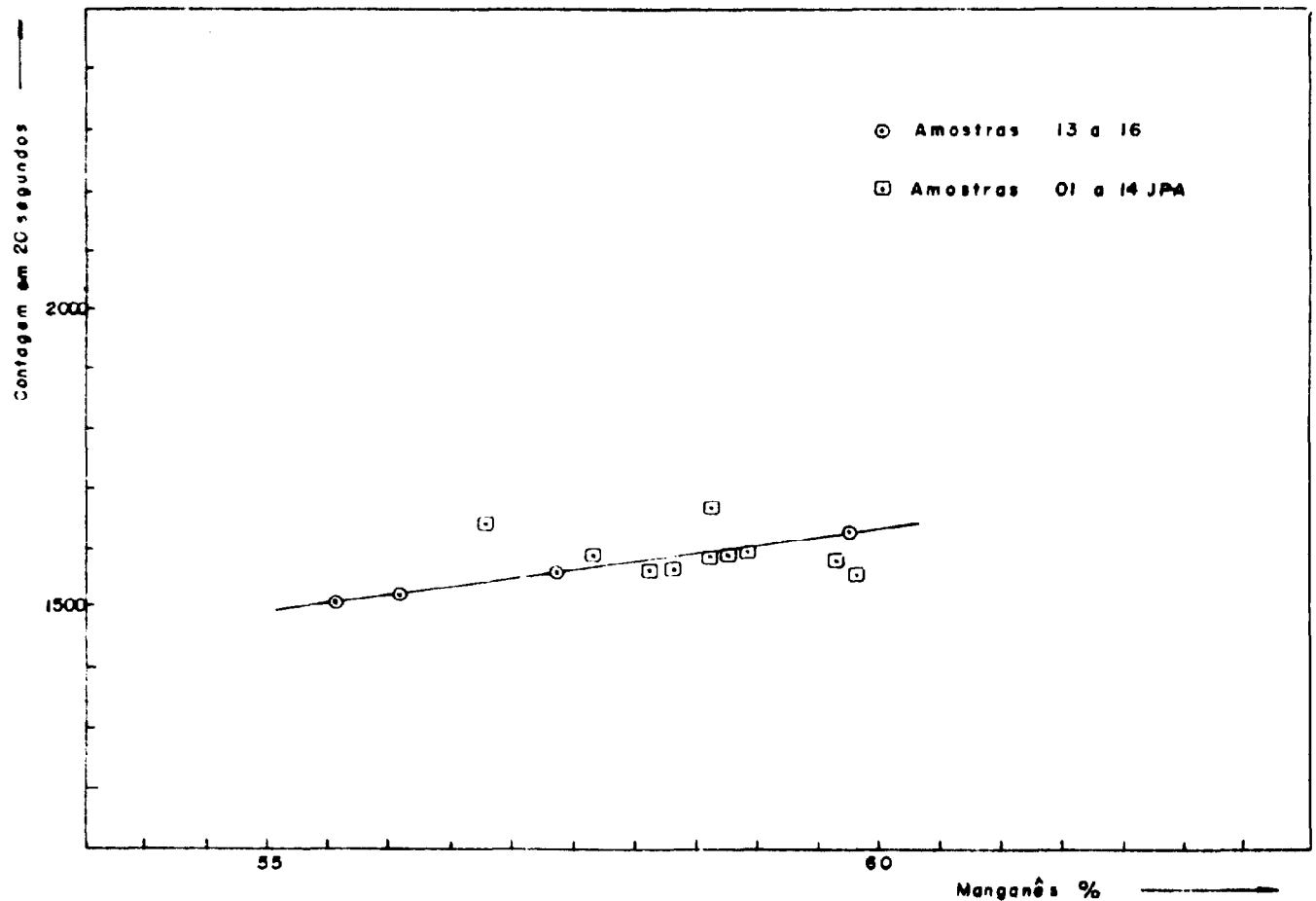


Figura 3

Correlação entre a contagem obtida para o manganês no aparelho de FRX e a concentração fornecida pela ICOMI, nas amostras com alto teor de manganês.

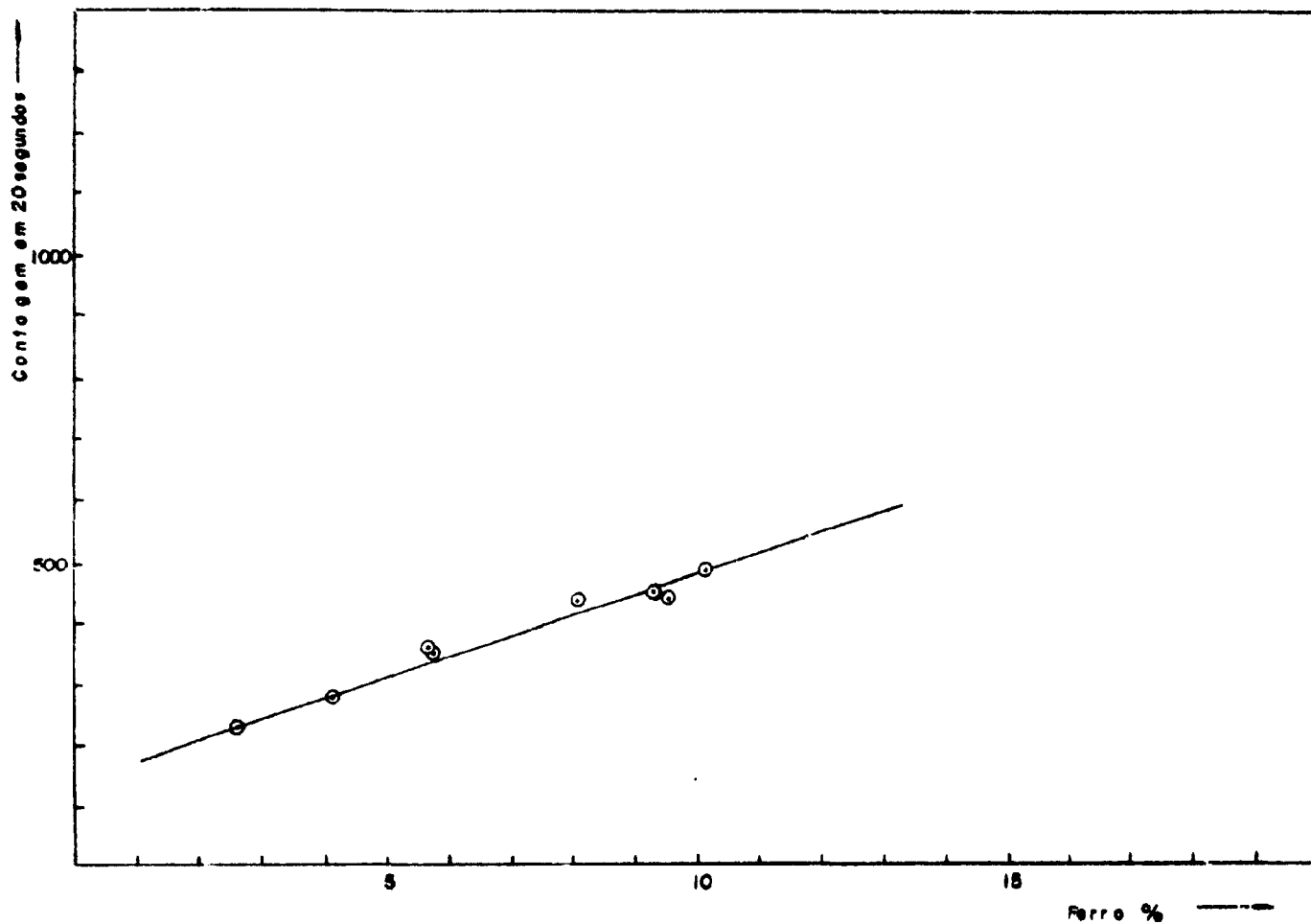


Figura 4

Reta de calibração para análise de ferro.

onde

$[Mn]$ e C_1 tem o mesmo significado que na equação 1.

Usando esses novos parâmetros, calculou-se novamente a concentração de manganês nas amostras de pelotização. Os resultados obtidos constam na tabela IV.

Pode-se observar que a exatidão dos novos valores melhorou em relação aos que são apresentados na tabela II, com exceção das amostras 17-JPA e 18-JPA que agora indicam valores muito altos. Essas duas amostras apresentam concentrações de manganês inferiores a 53% e de acordo com a figura 2, deveriam ser calculadas por meio da equação 1.

Tabela IV

Análise de manganês nas amostras de pelotização, usando as amostras 13 a 16 como padrões

AMOSTRA Nº	Concentração de Mn (%) (FRX)						σ	$\sigma\%$	% Mn (ICOMI)	Δ
	1	2	3	4	5	Media				
01-JPA	61,26	61,57	61,05	61,22	61,05	61,23	0,21	0,35	59,63	1,60
02-JPA	58,26	57,91	58,22	58,15	58,36	58,18	0,17	0,29	58,63	0,45
03-JPA	58,19	58,70	58,64	58,43	58,19	58,43	0,24	0,42	57,65	0,78
04-JPA	58,36	58,46	58,32	58,81	58,29	58,45	0,21	0,36	58,76	0,31
07-JPA	58,70	58,67	58,81	58,77	58,60	58,71	0,08	0,14	58,92	0,21
08-JPA	60,67	60,50	60,36	60,08	59,84	60,29	0,33	0,55	56,79	3,50
09-JPA	58,43	58,46	58,77	58,43	58,46	58,51	0,15	0,25	58,76	0,25
10-JPA	57,36	57,95	57,50	57,74	57,46	57,60	0,24	0,41	58,12	0,52
12-JPA	57,43	57,26	57,60	57,36	57,15	57,36	0,17	0,30	59,80	2,44
13-JPA	57,63	58,05	57,29	57,74	57,63	57,67	0,27	0,47	58,28	0,61
14-JPA	58,39	58,70	58,36	58,43	58,46	58,47	0,14	0,23	58,60	0,13
17-JPA	50,60	50,56	51,08	50,98	51,25	50,89	0,30	0,60	48,91	1,98
18-JPA	50,18	49,73	50,49	50,25	49,94	50,12	0,29	0,60	48,99	1,13

O coeficiente de variação médio para a análise de manganês, nas amostras de pelotização, é de 0,38%, e para as outras amostras de 0,45% ambas inferiores a 0,5%, valor requerido pela ICOMI

Análise de Ferro: As amostras foram tratadas com a mesma metodologia utilizada na análise do manganês, usando-se o par de filtros balanceados Mn-Cr.

As contagens obtidas na medição dos padrões encontram-se na tabela V. A curva de calibração para o ferro está na figura 4, e pelo método dos mínimos quadrados, obteve-se a equação:

$$[Fe] = 0,0294 C_2 - 4,12 \quad (3)$$

Tabela V

Análise de ferro nos padrões da ICOMI. Contagem líquida obtida em 20 segundos, no aparelho de FRX, com filtros de Mn e Cr.

PADRÃO Nº	Contagem em 20 segundos					Média	σ	% Fe (ICOMI)
	1	2	3	4	5			
4059	483	488	477	490	484	484	5,0	11,13
4471	433	439	446	442	439	440	4,8	9,58
4377	450	438	453	447	450	446	6,0	9,32
4229	441	421	440	441	427	434	9,4	8,09
4473	367	363	349	343	339	352	12,3	5,77
4061	355	360	348	365	363	358	6,8	5,70
4063	273	281	283	277	283	279	4,3	4,13
4362	234	220	239	231	232	231	7,0	2,59

onde

[Fe] = Porcentagem de ferro na amostra

C_2 = Contagem líquida acumulada em 20 segundos, com filtros de Mn-Cr.

Os resultados para as amostras 01 a 17, e para as amostras de pelotização, constam nas tabelas VI e VII, respectivamente. A precisão dos resultados não é tão boa quanto a do manganês, sendo o coeficiente de variação médio obtido na análise do ferro, de 3,36% e 4,03% para as séries de amostras 01 a 17 e de pelotização, respectivamente.

Novamente, os resultados das amostras de pelotização (as de menor concentração de ferro), apresentam uma diferença maior quando comparados com os dados fornecidos pela ICOMI.

Mostra-se, na figura 5 a correlação entre a contagem obtida no aparelho de fluorescência de raios X e a concentração de ferro fornecida pela ICOMI, para todas as amostras.

A reta entre os pontos corresponde à reta de calibração da figura 4. Pode-se observar, novamente que as amostras de pelotização encontram-se em geral abaixo da reta de calibração.

Levando-se em conta esse fato, desenhou-se uma outra curva de calibração, para amostras com baixo teor de ferro, usando como padrões as amostras de números 09 a 17 (concentração de ferro entre 2,59 e 6,58%).

Tabela VI

Análise de ferro nas amostras 01 a 17 da ICOMI.

AMOSTRA Nº	Concentração de Fe (%) (FRX)						σ	$\sigma\%$	% Fe (ICOMI)	Δ
	1	2	3	4	5	Média				
01	17,37	17,67	17,05	17,14	17,43	17,33	0,25	1,4	17,60	-0,27
02	8,52	8,67	8,73	8,46	8,55	8,59	0,11	1,3	9,58	-0,99
03	9,64	9,64	9,99	9,87	9,61	9,75	0,17	1,8	8,13	1,62
04	9,06	9,46	9,29	9,14	9,26	9,24	0,16	1,7	10,27	-1,00
05	8,64	8,73	8,85	8,79	9,20	8,84	0,21	2,4	9,32	-0,48
06	9,93	10,32	10,52	10,23	10,20	10,24	0,21	2,1	10,60	-0,36
07	8,76	8,76	8,70	8,55	8,35	8,62	0,18	2,0	8,55	+0,07
08	8,20	7,76	8,02	8,11	7,73	7,96	0,22	2,7	8,09	-0,13
09	6,11	5,70	5,96	5,70	5,91	5,88	0,18	3,0	5,77	+0,11
10	5,88	5,88	5,58	5,76	5,67	5,75	0,13	2,2	5,70	+0,05
11	3,85	3,76	3,85	3,64	3,70	3,76	0,09	2,4	3,79	-0,03
12	3,99	3,79	3,35	3,58	3,73	3,69	0,24	6,5	4,13	-0,44
13	1,82	2,08	2,23	2,38	2,29	2,16	0,22	10,1	2,59	-0,43
14	5,32	5,08	5,23	5,23	5,29	5,23	0,09	1,7	6,35	-1,12
15	3,73	4,23	4,20	3,88	4,17	4,04	0,22	5,6	4,71	-0,67
16	5,85	6,05	5,96	5,79	5,76	5,88	0,12	2,1	6,58	-0,70
17	3,99	3,23	3,73	3,94	3,76	3,73	0,30	8,1	3,75	-0,02

Tabela VII

Análise de ferro nas amostras de pelotização usando os padrões da ICOMI como referência.

AMOSTRA Nº	Concentração de Fe (%) (FRX)						σ	$\sigma\%$	% Fe (ICOMI)	Δ
	1	2	3	4	5	Média				
01-JPA	4,45	3,97	4,23	4,52	4,11	4,26	0,24	5,6	4,58	-0,32
02-JPA	3,58	4,08	3,97	3,49	3,88	3,80	0,25	6,6	4,12	-0,32
03-JPA	(6,43)	5,61	5,67	5,82	5,70	5,71	0,11	1,9	4,50	1,21
04-JPA	4,94	4,64	4,99	4,70	4,98	4,85	0,16	3,4	5,25	-0,40
07-JPA	4,82	4,94	4,96	5,11	4,85	4,94	0,12	2,4	5,48	-0,54
08-JPA	4,94	4,70	4,49	4,96	4,79	4,78	0,19	4,0	4,88	-0,10
09-JPA	4,67	4,76	4,70	4,55	4,64	4,66	0,08	1,6	5,02	-0,36
10-JPA	4,88	4,38	4,35	4,82	4,70	4,62	0,25	5,4	5,48	-0,86
12-JPA	4,49	4,44	4,44	4,44	5,28	4,61	0,37	8,0	5,45	-0,84
13-JPA	4,73	4,79	4,55	4,61	4,79	4,69	0,11	2,3	5,45	-0,76
14-JPA	4,85	4,46	4,26	4,79	4,61	4,59	0,24	5,2	5,28	-0,69
17-JPA	6,05	6,26	5,93	6,05	(6,61)	6,07	0,13	2,2	5,95	0,12
18-JPA	5,85	5,52	5,35	5,52	5,29	5,51	0,22	3,9	5,88	-0,37

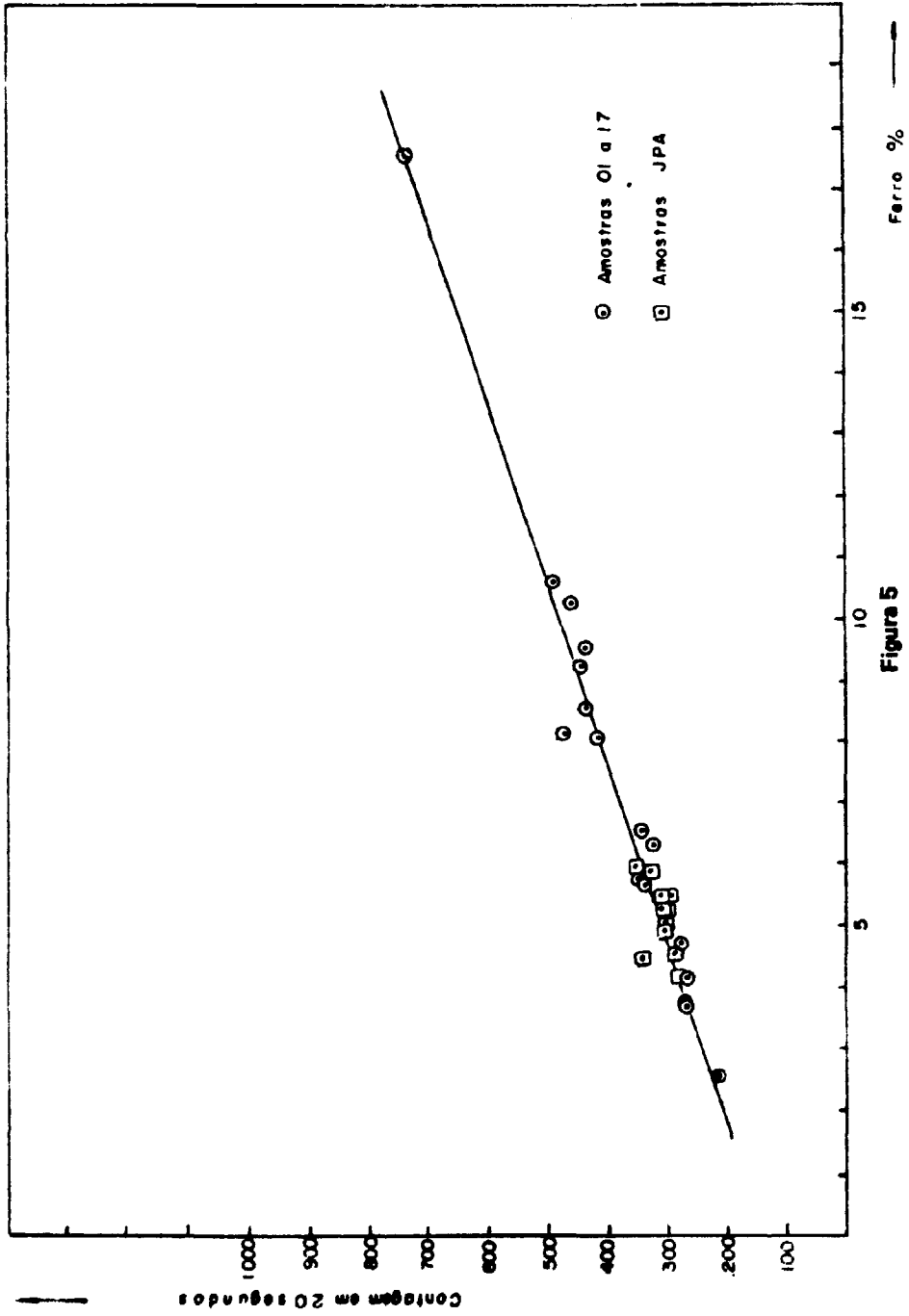


Figura 5

Correlação entre a contagem obtida para o ferro no aparelho de FRX e a concentração fornecida pela ICOMI.

A equação que corresponde a esta nova reta de calibração, calculada pelo método dos mínimos quadrados, é:

$$[\text{Fe}] = 0,0294 C_2 - 3,76 \quad (4)$$

onde

$[\text{Fe}]$ e C_2 tem o mesmo significado que na equação 3

Por meio dessa nova equação, recalcularam-se as concentrações de ferro nas amostras de pelotização (tabela VIII), obtendo-se resultados mais exatos. Isso confirma a idéia de que para a análise das amostras de pelotização, com alto teor de manganês e baixo teor de ferro, necessita-se utilizar curvas de calibração obtidas a partir de padrões das mesmas amostras.

Tabela VIII

Análise de ferro nas amostras de pelotização usando como padrões as amostras 08 a 17

AMOSTRA N ^o	Concentração de Fe (%) (FRX)						σ	$\sigma\%$	% Fe (ICOMI)	Δ
	1	2	3	4	5	Média				
01 JPA	4,82	4,33	4,59	4,88	4,47	4,52	0,24	5,1	4,58	0,04
02 JPA	3,94	4,44	4,33	3,85	4,24	4,16	0,25	6,1	4,12	0,04
03 JPA	(6,79)	5,97	6,03	6,21	6,06	6,07	0,11	1,8	4,50	1,57
04 JPA	5,30	5,00	5,35	5,06	5,32	5,21	1,16	3,1	5,25	-0,04
07 JPA	5,18	5,30	5,32	5,47	5,21	5,30	0,12	2,2	5,48	-0,18
08 JPA	5,30	5,06	4,85	5,32	5,15	5,14	0,19	3,7	4,88	+0,26
09 JPA	5,03	5,12	5,06	4,91	5,00	5,02	0,08	1,5	5,02	0
10 JPA	5,24	4,74	4,71	5,18	5,06	4,98	0,25	5,0	5,48	-0,50
12 JPA	4,85	4,80	4,77	4,80	(5,62)	4,80	0,04	0,8	5,45	-0,65
13 JPA	5,09	5,15	4,91	4,97	5,15	5,06	0,11	2,1	5,45	-0,40
14 JPA	5,21	4,82	4,62	5,15	4,97	4,95	0,24	4,9	5,28	-0,33
17 JPA	6,41	6,62	6,29	6,41	(6,97)	6,43	0,13	2,1	5,95	$\pm 0,48$
18 JPA	6,21	5,88	5,71	5,88	5,65	5,87	0,22	3,7	5,88	0,01

Conclusões

A precisão obtida na análise de manganês pode ser considerada muito boa, melhor do que 0,5%, não acontecendo o mesmo com os resultados da análise de ferro, onde a precisão foi da ordem de 4%. Esta diferença pode ser explicada da maneira seguinte: a concentração de ferro nas amostras é menor do que a concentração de manganês, sendo, portanto, também menor a contagem obtida no aparelho de fluorescência de raios X. Por outro lado, a eficiência de excitação da fonte de ^{109}Cd , é menor para o ferro do que para o manganês, contribuindo também as baixas contagens obtidas para esse primeiro elemento. Quanto menor é a contagem líquida acumulada, maior é o erro cometido.

O erro estatístico associado à contagem é:

$$\sigma(A) = \frac{\sqrt{A}}{t} \quad (5)$$

onde

$\sigma(A)$ é o desvio padrão associado à medida de atividade A (em contagens por unidade de tempo), para a contagem acumulada durante o tempo t.

Uma maneira de melhorar a precisão, de acordo com a equação 5, seria aumentar o tempo de contagem. Para obter-se uma precisão de 0,5% na análise de ferro, seria necessário medir a amostra cerca de 160 segundos. Embora o aparelho de FRX apresente tempos máximos de contagem de 40 segundos, pode-se acumular quatro períodos sucessivos de contagem, completando assim os 160 segundos.

A precisão também melhoraria bastante se fosse usada uma fonte de excitação de ^{238}Pu . A eficiência de excitação do plutônio é superior à do cádmio, obtendo-se portanto maiores contagens para a mesma concentração de ferro e manganês.

Outra vantagem da fonte de plutônio é sua meia vida, de 89 anos, contra os 453 dias do cádmio. Com o plutônio não existe diminuição sensível na intensidade da fonte ao longo do tempo de utilização do aparelho, enquanto que a intensidade da fonte de ^{109}Cd diminui em aproximadamente 1% cada 10 dias, sendo necessário a correção contínua das curvas de calibração, ou a medição diária de um padrão de referência, contra o qual seriam referidas sempre todas as medições.

Com referência à exatidão do método, seria conveniente analisar mais cuidadosamente as amostras fornecidas pela ICOMI para determinar se a dispersão dos pontos obtidos nas figuras 2, 3 e 5 são decorrentes de erros nos valores de concentração fornecidos ou a pequenas diferenças na composição da matriz, nas diferentes amostras.

É necessário utilizar, ainda, tanto para a análise de manganês como para a do ferro, duas curvas de calibração: uma para as amostras de alto teor e outra para as amostras com baixo teor do elemento.

Para obter os melhores resultados nas medições, é imprescindível que as amostras e os padrões apresentem a mesma granulometria. Se isto não acontecer, em certos casos pode aparecer um erro sistemático indesejável.

ABSTRACT

The use of a portable X-ray fluorescence analyser for manganese and iron assay in minerals is described.

The concentration range in the measured samples was 30% to 60% for Mn and 2% to 20% for Fe.

The excitation source used was a 3 mCi ^{109}Cd sealed source. Balanced filters were used for the X-ray analysis.

The statistical study of results showed a precision better than 0,5 for Mn, but only 4% for iron.

They can be improved either increasing the counting time or using a ^{238}Pu source.

BIBLIOGRAFIA

1. CLAYTON, G. G. Quelques applications de l'analyse par fluorescence X radioisotopique dans la prospection, l'exploitation et le traitement des minéraux *Bull. inf. A.T.E.N.* (93, suppl.): 4-13, 1972.
2. GARCIA AGUDO, E. & SANTOS, M. E. Fluorescência de raios X por excitação radioisotópica: uma promissora técnica de análise. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Abr. 1974. (IEA-330).
3. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Radioisotope X-ray fluorescence spectrometry*, Vienna, 1970. (Technical reports series, 115).
4. RHODES, J. R. *Design and application of X-ray emission analyzers using radioisotope X-ray or gamma ray sources*. Philadelphia, Penn., American Society for Testing and Materials, 1971. p.243-85. (Special Technical Publication, 485).
5. ----- . Radioisotope X-ray spectrometry. *Analyst, Lond.*, 91:683-99, 1966.

