

ANÁLISIS COMPARATIVO POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE PLATA NACIONAL Y CANADIENSE COMO MATERIA PRIMA PARA SER USADA EN JOYERÍA

Rafael A. Fonseca
Químico Investigador Sistema Universitario de Investigaciones
Universidad Autónoma de Colombia
rafael.fonseca@fuac.edu.co

Recibido: 16-03-2009, aceptado 15-06-2009, versión final: 15-06-2009*

RESUMEN

Se evalúa por espectroscopia de fluorescencia de rayos x en un equipo Shimadzu EDX-720 dos muestras de plata metálica en dos calidades utilizada por los joyeros de la localidad de la Candelaria de Bogotá, plata nacional y plata canadiense, como materiales utilizados en la elaboración de sus artículos de joyería. Se utiliza el método de parámetros fundamentales y se realiza análisis cuantitativo en atmosfera de vacio con un colimador de 1 mm. Se encontró que la plata canadiense tiene un 0.33 % más de pureza que la plata nacional.

Palabras claves: *Espectrometría XRF, Plata, Aleaciones, Joyería, Análisis de metales preciosos.*

ABSTRACT

Two samples of metallic silver in two qualities, national silver and Canadian silver, used by the jewelers from La Candelaria in Bogotá as materials for elaboration of their jeweler's articles are evaluated by spectroscopy of fluorescence of rays x in a Shimadzu EDX-720 equipment,. The method of fundamental parameters is used and it's carried out quantitative analysis in hole atmosphere with a colimator of 1 mm. It was found that the Canadian silver is 0.33% more purity that the national silver.

Keywords: *Spectrometry of XRF, Silver, Alloys, Jeweler's, Analysis of beautiful metals.*

* Artículo de investigación aplicada. Proyecto de investigación: Diseño Montaje y Puesta en Operación de la Infraestructura Física del Organismo Certificador de Producto (OCP-UAC). Línea de investigación en gestión en tecnología. Sistema Universitario de Investigación. Universidad Autónoma de Colombia.

1. INTRODUCCIÓN

El Sistema Universitario de Investigaciones (SUI), de la Universidad Autónoma de Colombia (UAC) dentro de la línea de investigación en Gestión de Tecnología, ha venido desarrollando por más de cinco años la ejecución de proyectos de investigación que involucran el apoyo a los empresarios del sector productivo de la cadena central de joyería, más específicamente en la localidad de la Candelaria en la ciudad de Bogotá. Este apoyo abarca varios frentes como son el desarrollo tecnológico, el mejoramiento productivo, la comercialización, el desarrollo en material publicitario, apropiación y expansión del conocimiento respecto a normas sectoriales entre otros. Todo esto busca fortalecer y aumentar la calidad, la productividad, la competitividad del sector y la posibilidad de acceder a otros mercados.

En este marco, el SUI ha adquirido el compromiso de crear un Organismo Certificador de Producto (OCP) a fin de brindar o proporcionar más herramientas al sector productivo de joyería para lograr estos objetivos, apoyado en la ejecución del proyecto denominado Diseño Montaje y Puesta en Operación de la Infraestructura Física del Organismo Certificador de Producto (OCP-UAC), junto con los aportes de los estudiantes pertenecientes al semillero de investigación.

Se ha adquirido un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X Shimadzu EDX-720, instalado en el Centro de Innovación Tecnológica (Antigua Biblioteca), equipo adquirido por la UAC con el apoyo de COLCIENCIAS. Se están adquiriendo otros equipos y creando las herramientas para poder brindar la posibilidad a los joyeros de realizar análisis de una forma más rápida, económica y fiable de la composición específica de los insumos y materiales que dicho gremio utiliza en su proceso de transformación y también de los productos finales obtenidos, buscando dar más valor agregado a sus procesos y productos.

Cuando se irradia un material con rayos X, las interacciones que ocurren dan lugar a la emisión de un espectro que contiene información sobre el material irradiado. En la técnica conocida como fluorescencia de rayos X (XRF, por *x-ray fluorescence*), la irradiación se realiza mediante un tubo de rayos X sobre un blanco en este caso de Rodio, Rh. Inciden electrones de unas decenas de keV que producen fotones característicos generando un espectro de rayos X que se utiliza a su vez para irradiar el material que se desea caracterizar. Estos espectros se registran mediante sistemas de detección dispersivos en energías (EDS) que se construyen con materiales semiconductores, de modo que la radiación detectada excita electrones de valencia hacia la capa de conducción, y un voltaje aplicado colecta las cargas en electrodos, dichas cargas son proporcionales a las energías depositadas por la radiación registrada. En estos sistemas se adquiere el espectro completo simultáneamente y mediante una cadena electrónica se amplifica la señal eléctrica registrada para luego procesarla mediante un analizador multicanal.

El primer intento que puede procurarse en la caracterización mediante XRF es la identificación de las líneas características detectables, obteniendo así información sobre los elementos de la tabla periódica presentes en el material irradiado.

En primera aproximación se dice que la señal I_i correspondiente a un determinado analito i , será mayor cuanto mayor sea su concentración másica C_i en el material irradiado, se propone entonces como válida la proporcionalidad $I_i \propto C_i$. La predicción de intensidades características que llegan al detector en un experimento de XRF ha sido desarrollada por Sherman en 1955, y es también conocida como *Parámetros Fundamentales* (Castellano 2006 1-3).

En la figura 1 se observa cómo se genera la fluorescencia de rayos x en un átomo característico. Se ilustran las diferentes líneas de transición más comunes, Ka, Kb, La, Lb.

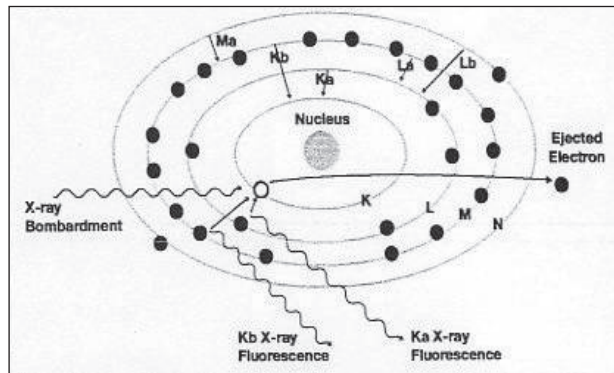


Figura 1. Efecto fotoeléctrico fluorescencia de rayos x. Kloos D. 2000

Este método presenta ventajas como el ser una técnica no destructiva del material, es rápida, realiza análisis de 1-2 minutos para evaluar todos los elementos, requiere muy poca cantidad de muestra y no requiere preparación especial de la muestra, presenta selectividad del área de ensayo de 1 mm a 10 mm entre otros. (Jalas, P 2002).

La plata en aleaciones de plata para joyería se analiza por varios métodos como: Valoración Potenciométrica, por peso y por ICP (Inductively coupled plasma). El método que está establecido como referencia por la Norma Colombiana NTSJ 006 y NTSJ 007, corresponde a la Valoración Potenciométrica que consiste en una titulación con un electrodo de plata recubierto con Bromuro de potasio, hasta encontrar el punto de equivalencia. Este método es dispendioso y requiere del uso de ácidos y un titulador automático que proporcione suministro de reactivo de 0.05 mL y un referente en plata con pureza mínima de 999.9 partes por mil (‰) en masa, al igual con muestras que contienen paladio es preciso retirarlo para poder aplicar el método (Icontec 2006).

Se propone utilizar como análisis exploratorio el uso del EDX-720 para analizar plata metálica utilizada como materia prima por los joyeros de la localidad de la Candelaria de dos referencias. Una plata denominada nacional y otra denominada canadiense con un valor del 5% más alto en costo, lo que presupone una mayor pureza en el material, que se consigue comercialmente

en los locales tradicionales de proveedores de materias primas en dicha localidad.

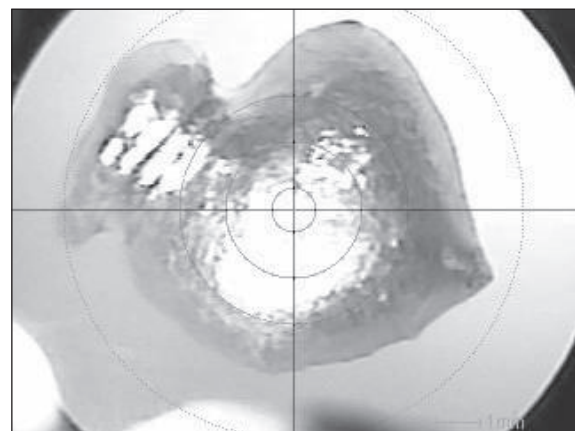
2. METODOLOGÍA

Se utiliza un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva Shimadzu EDX-720 con un tubo generador de rayos x a base de Rodio que proporciona 50 kV. El detector es un semiconductor de Si(Li) enfriado por nitrógeno líquido y el sistema de vacío es proporcionado por una bomba rotatoria de vacío Boc Edwards con medidor pirani. Se utiliza para el análisis el método cuantitativo de Parámetros Fundamentales para sólidos en vacío. En la tabla 1 se observan las condiciones analíticas del experimento.

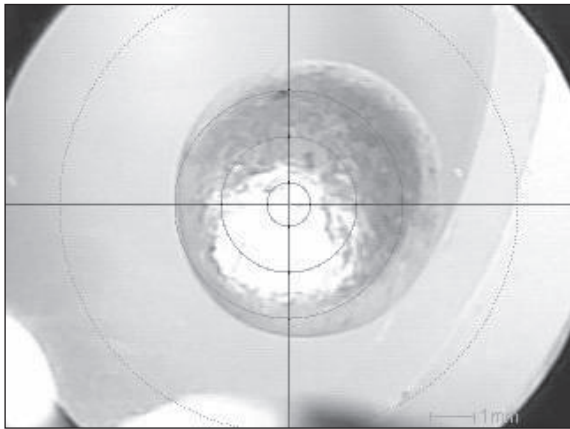
Tabla 1
Condiciones analíticas de ensayo

Línea del Elemento	Ángulo 2θ Grados	Voltaje del tubo kV.	Corriente μA	Colimador mm.	Tiempo de Análisis Seg.
Ag (Ka)	22.105	40	100	1	100

En la figura 2 se observa la imagen detallada del área de análisis y las características de las muestras, se utiliza el metal sin preparación alguna y tal como se consigue en el mercado. El material tiene un tamaño que oscila entre 5 y 7 mm de diámetro de forma irregular, de apariencia metálica brillante.



a) Plata Canadiense



b) Plata Nacional

Figura 2. Plata canadiense y plata nacional

Resultados y discusión

Los resultados analíticos de las medidas con el EDX-720 generan un espectro característico como se muestra en la Figura 3, en donde se evidencia la presencia de plata alrededor de los 22 keV que corresponde a la línea de mayor predominancia que es Ka y la línea Kb que siempre aparece alrededor de los 24.9 keV. Siempre se debe evaluar la aparición de las dos líneas compañeras para corroborar la presencia del elemento. Para la plata Canadiense el espectro es similar, solo varía las intensidades de las bandas.

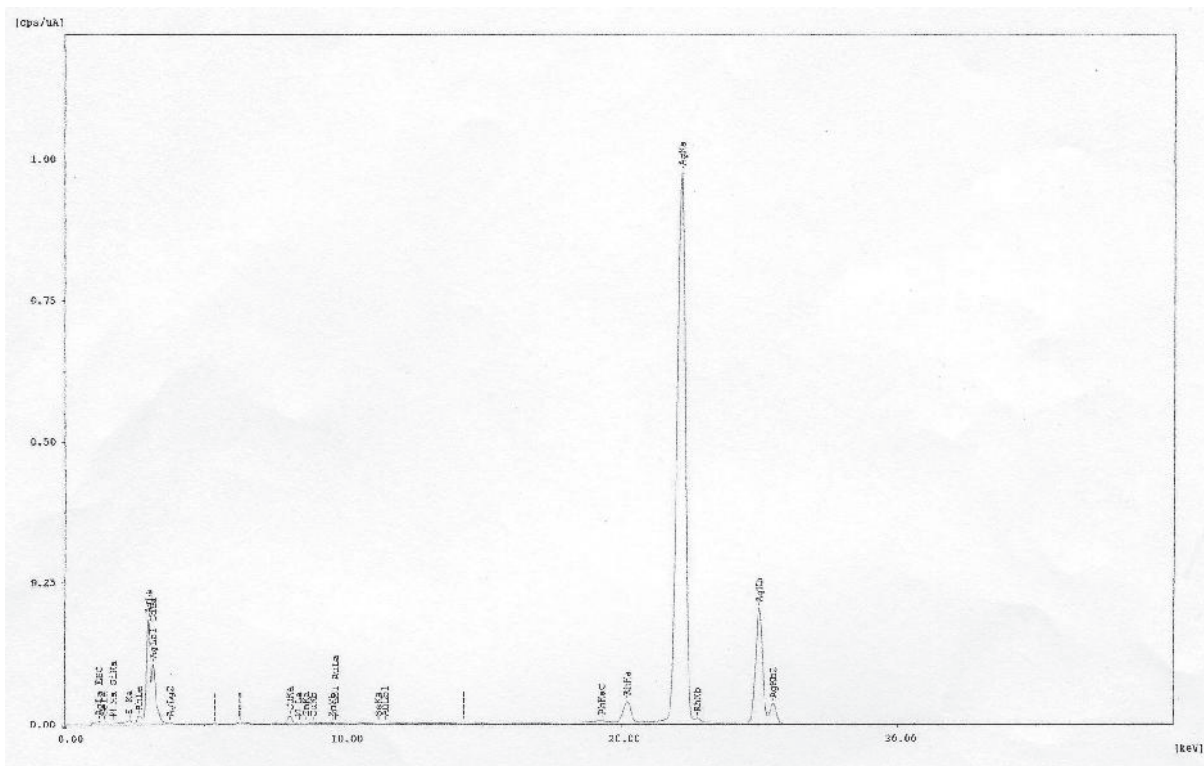


Figura 3. Espectro característico para análisis de plata nacional metálica

En la tabla 2 y 3 se observan los resultados cuantitativos de los elemento encontrados y su composición en porcentaje al igual que la desviación

estándar para cada medida, la línea principal y la intensidad de la señal en conteo por segundo por unidad de absorbancia (cps/uA).

Tabla 2
Resultados cuantitativos plata nacional. (Reporte original SHIMADZU EDX-720)

Quantitative Result					
Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
Ag	98.726 %	(0.099)	Quan-FP	AgKa	15.8951
Cu	0.424 %	(0.005)	Quan-FP	CuKa	0.1286
Si	0.297 %	(0.036)	Quan-FP	SiKa	0.0078
S	0.274 %	(0.010)	Quan-FP	S Ka	0.0298
W	0.141 %	(0.006)	Quan-FP	W La	0.0227
Zn	0.081 %	(0.003)	Quan-FP	ZnKa	0.0291
Se	0.043 %	(0.002)	Quan-FP	SeKa	0.0254
Au	0.015 %	(0.003)	Quan-FP	AuLa	0.0043

Tabla 3
Resultado cuantitativos plata canadiense. (Reporte original SHIMADZU EDX-720)

Quantitative Result					
Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
Ag	99.059 %	(0.099)	Quan-FP	AgKa	15.1692
Si	0.381 %	(0.037)	Quan-FP	SiKa	0.0096
S	0.246 %	(0.010)	Quan-FP	S Ka	0.0255
Ta	0.171 %	(0.009)	Quan-FP	TaLa	0.0188
Cr	0.124 %	(0.007)	Quan-FP	CrKa	0.0105
Zn	0.017 %	(0.003)	Quan-FP	ZnKa	0.0057
Ga	0.002 %	(0.002)	Quan-FP	GaKa	0.0008

Los resultados obtenidos aplicando el método de Parámetros Fundamentales presentan una buena concordancia y una desviación estándar adecuada que muestran la confiabilidad del análisis. La diferencia corresponde a un 0.33% de pureza entre la plata nacional y la canadiense lo que confirma que la pureza de la plata canadiense es mayor. Existen elementos afines en los análisis como el silicio, azufre y el cinc, los otros elemento en que difieren pueden presentarse debido al efecto de matriz de las muestras que habría que evaluar desarrollando o aplicando un método de análisis más elaborado.

3. CONCLUSIONES

Se aplicó la técnica de fluorescencia de rayos X para evaluar dos materias primas en plata metálica, utilizadas por los joyeros de La Candelaria para elaborar las aleaciones en la fabricación de artículos de joyería en plata. Se evaluó plata nacional y plata canadiense encontrándose que la pureza de la plata canadiense es 0.33 % más pura que la plata nacional, lo que confirma que sea un poco más costosa la plata canadiense.

REFERENCIAS

- Castaño, C. E., Fonseca, C. A., Díaz, H., 2006. *Paquete tecnológico para la cadena productiva de joyería y esmeralda en la candelaria*. Bogotá: Universidad Autónoma de Colombia.
- Castaño, C. E., Fonseca, C. A., Díaz, H., 2004. *Gestión tecnológica en la cadena productiva de las esmeraldas y la joyería Localidad la Candelaria*. Cuaderno de investigación N° 15 del Sistema Universitario de Investigaciones. Bogotá: Universidad Autónoma de Colombia.
- Castellanos, J. G., Vega, C., 2006. *Redes sociales en la construcción de la asociatividad de la cadena de la joyería localidad de La Candelaria*. Bogotá: Universidad Autónoma de Colombia.
- Castellanos, G., 2006. *Caracterización de materiales mediante fotones y electrones*. Apuntes de clase.
- Corti, W. C., *Assaying of gold jewellery choice of technique*. Gold Technology 32, Summer 2001 20-30.
- Jalas, P., Ruottinen, J. P., Hemminki, S., *XRF Analysis of jewelry using fully standardless fundamental parameter approach*. Gold Technology 35, Summer 2002 28-34.
- Kloos, D., "EDXRF Analysis of Gold Karat Alloys using Proportional Counter based Micro-EDXRF", Proc. 24th International Precious Metals Conference, June 2000, publ. IPMI, USA.
- López, G., Lombana, R., 2005. *Construcción de un modelo de competencias laborales y seguridad industrial dentro de una asociación empresarial en el sector de la joyería Localidad de la Candelaria*. Bogotá Universidad autónoma de Colombia.
- Instituto Colombiano de Normas técnicas. Norma Técnica Sectorial de Joyería. 2006, *Determinación de plata en aleaciones de plata para joyería. Método volumétrico (potenciométrico) utilizando Bromuro de Potasio*. Bogotá: Icontec, NTSJ 006.
- Instituto Colombiano de Normas Técnicas. Norma Técnica Sectorial de Joyería, 2006. *Determinación de plata en aleaciones de plata para joyería. Método volumétrico (potenciométrico) utilizando Cloruro de sodio o de potasio*. Bogotá: Icontec, NTSJ 007.
- Stankiewicz, W., Bolibrzuch, B., 1998. *Gold and alloy reference materials for XRF analysis*. Gold Bulletin. 31(4).