617-102

análisis cuantitativo de cuarzo -alfa por difracción de rayos X

J. L. SAGRERA

**Lcdo. en Ciencias Químicas. Sección
de Espectrometría del Instituto
«Eduardo Torroja», Madrid**

RESUMEN

Dada la ventaja de rapidez en las determinaciones por difracción de rayos X se ha pensado en el interés del presente trabajo, que abarca dos técnicas en la determinación del producto en muestras sintéticas, así como la deducción del coeficiente másico de absorción para el cálculo en muestras naturales. En las muestras sintéticas se ha empleado como diluyente fluoruro sódico y como muestra natural se ha tomado una arcilla.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

La muestra natural de arcilla se muele en mortero de ágata hasta tamaño de grano menor de 38 micras. Las muestras sintéticas preparadas mediante la dilución de arena norteamericana de Ottawa (con contenido superior al 99 por 100 de cuarzo-alfa) en fluoruro sódico, fueron convenientemente homogeneizadas sobre mortero de ágata y llevadas cada muestra a una finura de grano mayor de las 38 micras. Las concentraciones de cuarzo-alfa en las muestras sintéticas van desde el cero por ciento hasta el cien por cien.

TECNICA ANALITICA

La preparación, tanto de las muestras sintéticas como de la muestra natural de arcilla, se llevó a cabo tal y como se explica en una publicación anterior (1). Con objeto de comprobar, tanto la estabilidad del aparato de rayos X como la variación de resultado de los recuentos a causa del fenómeno conocido como «orientación preferente» de las partículas constitutivas de las muestras, cada una de éstas fue preparada repetidas veces, obteniéndose cada vez su recuento de impulsos correspondiente.

El aparato de rayos X utilizado para las determinaciones es un equipo Philips tipo manual de 1 kW (PW-1.540).

Las condiciones del equipo para todos los análisis fueron las siguientes:

Anodo de cobre trabajando a 40 kV y 24 mA.

Contador proporcional de flujo gaseoso a 1.650 V.

Velocidad de registro 2.º por minuto.

Rendijas de colimación 1.º - 0,2 - 1.º

Factor de escala, 16.

Tiempo de recuentos, 120 segundos.

Valor angular goniométrico del fondo 1º = 25º.

Valor angular goniométrico del fondo 2º = 29º.

Barrido para recuento del pico máximo desde 25º hasta 29º.

Condiciones de discriminación

Anchura de canal, 16 V.

Amplitud, 22 V.

Atenuación, 4.

Con objeto de dar explicación a dos técnicas diferentes en análisis cuantitativo por difracción de rayos X, el presente trabajo consta de dos partes: La primera consistió en la construcción de una curva de calibrado donde se pone de manifiesto la proporcionalidad directa de los contenidos de cuarzo-alfa con las intensidades de rayos X; para este trabajo se emplearán las muestras sintéticas, ya que sus contenidos de cuarzo-alfa son conocidos de antemano. La segunda parte se refirió a la aplicación de los coeficientes másicos de absorción para la determinación de cantidades desconocidas de cuarzo-alfa. Dentro de esta segunda parte se explica la deducción y cálculo del coeficiente másico de absorción.

Parte 1.ª

Con las muestras sintéticas y las condiciones de trabajo anteriormente expuestas se llevaron a cabo recuentos de impulsos de los fondos 1º y 2º, así como los correspondientes barridos del pico desde 25º hasta 29º.

Los resultados obtenidos se expresan en la siguiente tabla:

Concentración de cuarzo -alfa %	Fondo 1.º	Barrido de 25.º a 29.º	Fondo 2.º	Netos
100	249	2.972	297	2.699
100	240	2.970	294	2.703
100	245	2.946	293	2.677
100	245	2.943	291	2.675
100	261	2.975	305	2.692
100	263	2.961	305	2.677
100	263	2.916	306	2.632
70	253	2.308	289	2.037
50	232	1.775	248	1.535
50	229	1.711	247	1.473
50	230	1.716	249	1.476
50	232	1.824	253	1.581
40	225	1.532	250	1.295
30	227	1.252	231	1.023
30	221	1.253	233	1.026
20	201	913	201	712
20	196	900	198	703
20	196	900	198	703
10	197	544	186	353
10	198	544	189	351
10	200	579	195	382
10	196	585	192	392
10	199	564	192	368
5	198	401	186	209
5	201	387	183	195
5	201	399	187	205
5	199	391	189	197
0	176	167	159	0

Durante todas las determinaciones anteriores, y con intervalos de 1 hora, se comprobó que las condiciones de discriminación no variaban; para ello se verificaba la constancia del valor de la Amplitud tal y como se indica en otra publicación (2). Con objeto de controlar posibles variaciones en los recuentos de impulsos debidos a variaciones de tensión de alimentación del contador proporcional de flujo gaseoso se buscó la zona «plateau» o parte horizontal (fig. 1, línea con círculos), donde para posibles variaciones de tensión no se registran variaciones de intensidades. La construcción de la curva de «plateau» de un contador debe hacerse siempre variando en forma creciente las tensiones del contador, ya que si las variaciones de tensión del contador se hacen de una forma decreciente se obtiene una línea quebrada sin parte horizontal (fig. 1, línea de cruces), en la que no habrá constancia de intensidades cuando haya pequeñas variaciones de tensión para el contador.

A partir de los recuentos netos obtenidos con las diferentes muestras y en función de sus concentraciones de cuarzo-alfa podemos construir una gráfica o curva de calibrado (fig. 2), en la cual puede verse la proporcionalidad directa entre los impulsos o intensidades en cuentas por segundo y las concentraciones de cuarzo-alfa.

Parte 2ª

En esta parte del presente trabajo, y como se dijo antes, se deduce la cantidad de cuarzo-alfa mediante la aplicación de los coeficientes másicos de absorción. El conocimiento del va-

Fig. 1

Fig. 2

lor de dichos coeficientes es necesario para las determinaciones cuantitativas de cualquier fase presente en una muestra-problema. Según Klug y Alexander en su libro «X-ray diffraction procedures», página 410 y siguientes, podemos leer: «la intensidad de cada componente es proporcional al contenido del mismo, excepto una corrección de la absorción»; y «mediante una simple, pero importante relación matemática entre la intensidad de la fase analizada y las propiedades de absorción de la muestra, puede reconocerse el verdadero valor del análisis cuantitativo que se desee realizar». De todo lo anteriormente expuesto se deduce la importancia que tienen los coeficientes másicos de absorción, así como su deducción y aplicación a la fórmula que nos dará el contenido real de la fase que analicemos en la muestra-problema.

Todo elemento químico tiene, en función de la radiación empleada de rayos X, una absorción de la misma; por tanto, todo compuesto de varios elementos, también tendrá una absorción y ésta será la suma de la de cada elemento, y proporcionada a la cantidad que de él haya en el compuesto. Dado que en el presente trabajo los elementos que intervienen son los constitutivos de una arcilla, haremos la deducción del cálculo para los mismos. En la revista *Analytical Chemistry*, volumen 33, nº 6, de mayo 1961, encontramos coeficientes másicos de absorción elementales y de compuestos. Tomemos para su deducción uno cualquiera, por ejemplo SiO_2 para una radiación de Fe. Para ello veremos primero la proporción, en tanto por ciento, de cada elemento que hay en la fórmula del compuesto:

Compuesto	SiO_2	Elementos	Si y O_2
Peso atómico del Si	28		
Peso atómico del O	16		
Peso molecular del SiO_2	$28 + 16 + 16 = 60$		
$60 : 28 :: 100 : X$	$X = \% \text{ de Si en } \text{SiO}_2 = 46,6$		
$60 : 32 :: 100 : Y$	$Y = \% \text{ de } \text{O}_2 \text{ en } \text{SiO}_2 = 53,4$		

Una vez conocidas las proporciones de cada elemento en la molécula de SiO_2 , bastará multiplicar dichas proporciones por los coeficientes másicos elementales y sumar dichos productos, obteniéndose así el coeficiente másico de la molécula de SiO_2 :

$$\text{Si} = 46,6 \times 120 \text{ (coef. más. del Si para radiación de Fe)} = 55,92,$$

$$\text{O}_2 = 53,4 \times 21,7 \text{ (coef. más. del O para radiación de Fe)} = 11,56;$$

luego, el coeficiente másico del $\text{SiO}_2 = 55,92 + 11,56 = 67,48$.

En la página 695 del *Analytical Chemistry* vemos que el coeficiente másico del SiO_2 es igual a 67,6, siendo la diferencia entre nuestro número y éste debida a las cifras significativas tomadas para los pesos atómicos en uno y otro caso. Téngase en cuenta que éste es el coeficiente másico de absorción del SiO_2 para la radiación del Fe, pero dicho coeficiente varía si la radiación empleada, como en nuestro caso, es la del cobre. Para su conocimiento y práctica del cálculo sacaremos el valor con esta radiación. Los coeficientes elementales del Si y O para la nueva radiación de cobre serán distintos y pueden tomarse de la página 677 del libro «X-ray diffraction procedures», de Klug y Alexander, donde vemos que son, respectivamente, 60,3 y 12,7. Haciendo operaciones tendremos:

$$\text{Si} = 46,6 \times 60,3 = 28,09,$$

$$\text{O}_2 = 53,4 \times 12,7 = 6,76;$$

luego el coeficiente másico del SiO_2 para radiación de cobre = 34,86.

Como nuestro análisis cuantitativo de cuarzo-alfa en una arcilla natural por difracción de rayos X se lleva a cabo mediante ánodo de cobre, aplicando los coeficientes elementales de la tabla de la página 677 de la obra citada y las proporciones de los mismos en las moléculas constitutivas de la arcilla que nos ocupa, obtendremos los siguientes resultados:

Coeficiente másico de absorción para radiación de cobre de compuestos en arcillas

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O + CO ₂ = P. F.
230,60	31,76	34,33	125,67	29,08	26,24	120,85	127,48	11,34

La fórmula matemática que relaciona el coeficiente másico con las intensidades de rayos X es la siguiente:

$$X = \frac{\text{Coef. más. abs. muestra -problema} \times \text{Intensidad A}}{\text{Coef. más. abs. alfa-SiO}_2 \times \text{Intensidad B}},$$

donde Intensidad A representa el número de cuentas por segundo obtenido del valor neto correspondiente al pico de alfa-SiO₂ en la muestra problema, y la Intensidad B es el número de cuentas por segundo obtenido del valor neto correspondiente al pico de alfa-SiO₂ en una muestra del 100 % de alfa-SiO₂. Como es lógico para conocer el coeficiente másico de absorción de la muestra-problema ha de conocerse su composición química, ya que los coeficientes másicos de cada compuesto habrá que multiplicarlos por su concentración en la muestra analizada.

Dicho análisis químico da como resultado el siguiente:

P.F.	1,11
SiO ₂	78,42
Al ₂ O ₃	12,65
Fe ₂ O ₃	1,23
CaO	0,12
MgO	1,62
Na ₂ O	1,52
K ₂ O	3,52
TiO ₂	0,00
	<u>100,19</u>

Luego, el coeficiente másico de la muestra-problema se calcula como sigue:

Componentes	Análisis químico	Coef. más. abs.	Producto
P. F.	1,11	11,34	12,58
SiO ₂	78,42	34,33	2.692,15
Al ₂ O ₃	12,65	31,76	401,76
Fe ₂ O ₃	1,23	230,60	283,63
CaO	0,12	125,67	15,08
MgO	1,62	29,08	47,11
Na ₂ O	1,52	26,24	39,88
K ₂ O	3,52	120,85	425,39
Coef. más. abs. muestra -problema			<u>3.917,58</u>

El coeficiente másico de absorción del alfa-SiO₂ es 34,33, que difiere del calculado anteriormente (34,86) debido a las causas ya señaladas. Para calcular las intensidades A y B hacemos recuentos de impulsos con las condiciones expuestas en la parte 1ª del presente artículo. El valor de Intensidad B lo tenemos calculado en la muestra sintética con concentración del 100 % de cuarzo-alfa y, por lo tanto, su intensidad en cuentas por segundo es 2.680. El valor de la Intensidad A se buscó mediante un barrido desde 25° hasta 29° del pico correspondiente al cuarzo-alfa en la muestra-problema, y a este resultado se le resta el valor medio obtenido en los fondos 1°. o 2°; efectuando estas operaciones se llega a un valor de 716 cuentas por segundo. Conocidos todos los términos de la fórmula matemática podemos sustituir en ella y hacer operaciones, que dan como resultado final una concentración de cuarzo-alfa en la muestra-problema de arcilla natural del 30,47 por ciento.

Este resultado del análisis cuantitativo por difracción de rayos X fue comparado con una determinación de recuento microscópico, obteniéndose un resultado con esta técnica de 30,50; es de notar la coincidencia de ambos resultados aplicando técnicas tan diferentes como la microscopía por recuento ocular y la difracción de rayos X. Esta exactitud ha sido posible gracias a que los valores de los términos aplicados en la fórmula matemática, en cuanto a intensidades de rayos X se refiere, son una media estadística de muchos valores obtenidos al ser rehechas tanto las muestras -problema de arcilla como la sintética de concentración 100 por ciento de cuarzo -alfa, así como a emplear las condiciones de trabajo más reproducibles y controlar las posibles variaciones de la discriminación; factor este último de capital importancia para la reproducibilidad de resultados en la técnica de rayos X.

bibliografía

1. F. TRIVIÑO, J. L. SAGRERA, J. CALLEJA: *The preparation of samples for X ray analysis*. Philips in science and industry 13/2, 1966.
2. F. TRIVIÑO, J. L. SAGRERA: *Discriminación por altura de impulsos*. Monografía 242 del Instituto «Eduardo Torroja». Madrid, 1964.