

Aplicación de la fluorescencia de rayos X en el Laboratorio Central de Ensayo de Materiales de Construcción

MANUEL DEL CAMPO GALARZA

**Jefe de la Sección de Química del Laboratorio Central de Ensayo
de Materiales de Construcción**

Señor Presidente, Señores: Quiero, en primer lugar, poner de manifiesto que esta comunicación que presento en estos V^{os} Coloquios de Directores y Técnicos de Fábricas de Cemento, tiene como única finalidad el exponer ante ustedes nuestra experiencia en la automatización del análisis químico, que también se ha visto forzado a seguir, en esta era de la velocidad, por los mismos derroteros que la técnica ha emprendido.

Es indudable que la aplicación de la automatización a los procesos industriales ha determinado, entre otras importantes consecuencias, el aumento sensible del ritmo de producción. Por ello, en todos aquellos procesos en los que se hace preciso controlar de forma sistemática las características de la materia prima, del proceso en evolución, o del producto terminado, para lo que se recurre, con mucha frecuencia, a un análisis químico, las técnicas clásicas de la vía húmeda, hasta ahora utilizadas, no son capaces de seguir el ritmo impuesto por el proceso. De ahí, el que la técnica haya exigido a la ciencia la puesta a punto de métodos analíticos de control, más rápidos, que siendo exactos, y a ser posible no destructivos, sean además automáticos.

Sin duda, una de las respuestas a tales exigencias la ha dado, hace relativamente pocos años, el análisis espectroquímico por fluorescencia de rayos X. No pretendo, en estos momentos, exponer a Vds. la compleja teoría fisicoquímica cuyo conocimiento y desarrollo ha permitido poner a punto la técnica analítica que comento. Pero no me resigno a no decir unas brevísimas palabras sobre el fundamento de este "elegante" procedimiento de análisis químico, con el que se han obtenido tan provechosos y brillantes resultados.

El origen y naturaleza de la radiación X se puede interpretar fácilmente, utilizando el modelo atómico de los elementos descrito por Bohr. De acuerdo con él, se supone al átomo provisto de un núcleo central, cargado positivamente, y de un número de electrones que giran, en unas órbitas de energía definida, alrededor de aquel núcleo. El principio de exclusión de Pauli establece que el número de electrones que puede ocupar cada una de las órbitas es perfectamente definido, y así en la órbita más interna, la más próxima al núcleo, que se designa como capa K, solamente puede estar ocupada por dos electrones. La órbita siguiente, designada como L, puede alojar hasta un máximo de 8

electrones; 18, admite la capa siguiente, y así sucesivamente. Pero lo realmente importante en relación con lo que a nosotros nos interesa en este momento, es el recordar que el átomo de un elemento químico, en virtud de ese específico contenido de electrones, tiene sus propios niveles de energía característica, asociada en definitiva a cada una de las capas electrónicas, y que es diferente de unos átomos a otros, por diferir también la carga positiva del núcleo.

Sabido es que cuando a un átomo de un elemento químico se le somete a un bombardeo con partículas elementales, capaces de producir perturbaciones en su estructura electrónica, se puede llegar a arrancar un electrón de un nivel energético determinado. El "hueco" que en esa capa se produce se ve ocupado de forma inmediata por otro electrón de una capa exterior, y la caída de un electrón de un nivel energético superior a otro inferior determina la emisión de una radiación electromagnética designada como radiación X, cuya diferencia con la luz visible radica exclusivamente en la frecuencia de la radiación.

Si la partícula incidente tiene energía suficiente para poder penetrar hasta los niveles electrónicos más internos del átomo, y por su acción consigue arrancar electrones de los que están sólidamente ligados en dichos niveles (K, L, ó M), ocurren fenómenos enteramente análogos a los que se producen cuando los electrones acelerados, en un tubo de rayos X, ocasionan la emisión de las líneas características del anticátodo.

Comprobado experimentalmente que los fotones de la radiación pueden llegar a tener la energía suficiente para arrancar electrones de las capas K, L, ó M, de los elementos químicos, quiere ello decir que su comportamiento, a esos efectos, es idéntico al de los electrones acelerados del tubo de rayos X. Pues bien, a la radiación X emitida por un átomo, cuando en vez de electrones acelerados se utilizan rayos X para su excitación, se la designa como radiación secundaria o radiación X de fluorescencia. He aquí, en síntesis, el origen de la espectrometría de fluorescencia de rayos X que en estos últimos años, y merced al desarrollo y perfeccionamiento de diversos componentes instrumentales, se ha convertido en una técnica de posibilidades insospechadas, puesta de manifiesto, principalmente, en sus aplicaciones al vasto campo de la química analítica. Los más recientes avances que ha experimentado la fluorescencia de rayos X han sido, por una parte, la posibilidad de ampliar el intervalo de su aplicación analítica, ya que en estos momentos se extiende desde el boro al último elemento del sistema periódico, y por otra, al gran desarrollo de espectrómetros automáticos, sumamente perfeccionados, capaces de realizar miles de determinaciones en el transcurso de una jornada de trabajo. Porque la misión del cuantómetro, una vez producida la emisión fluorescente X del elemento excitado, consiste en "traducir" en tensión eléctrica la energía radiante debidamente seleccionada. El valor de aquella tensión es función de la cantidad de energía radiada, y a su vez proporcional a la concentración del elemento que está presente en la muestra que ha sido irradiada por el haz primario de rayos X.

Convencidos de la eficacia que representaría para el Laboratorio Central de Ensayo de Materiales de Construcción disponer de un cuantómetro de fluorescencia X, propusimos, hace algunos años, la adquisición de un equipo, cuya característica específica es la de estar especialmente programado para el análisis químico del cemento. Y hago hincapié en esa característica específica porque, por la misma, el dispositivo adquirido se convierte en un instrumento de análisis de rutina, fácilmente manejado por un ensayista preparado; y si ciertamente no tiene la versatilidad de un cuantómetro, sin aquella limitación, cumple sobradamente a la finalidad propuesta de mecanizar por completo ese tipo de análisis químico que, por nuestra misión, llevamos a efecto con tanta frecuencia.

El programa de que dispone actualmente nuestro aparato comprende la determinación de los siguientes elementos químicos: silicio, aluminio, hierro, calcio, magnesio, azufre, titanio y manganeso.

Existe, ciertamente, la posibilidad de poder ampliar tal programa en cinco elementos más, mediante la colocación en la unidad "espectrómetro" de un nuevo explorador o "scanner", de que para ello está provista.

Nuestro espectrómetro V X Q ("Vacuum X-ray Quantometer"), construido por la Applied Research Laboratories (ARL), está equipado con un tubo de rayos X de anticátodo de wolframio, que, junto con el de cromo, parecen ser los más idóneos para el análisis de los elementos que constituyen el cemento.

Establecidas las condiciones óptimas para la obtención de rayos X (en nuestro caso 45 kV y 35 mA) se ha de evitar, en lo posible, que se produzcan variaciones en las condiciones establecidas, ya que cualquier caída del potencial o de la intensidad de los rayos X repercute sensiblemente en la intensidad de la respuesta de la radiación secundaria, con la consiguiente alteración en las lecturas.

Nuestro dispositivo dispone de dos cámaras para alojar las muestras que se van a analizar; de esta forma, mientras una de ellas está sometida a la acción de los rayos X, y subsiguiente emisión de fluorescencia X, la segunda cámara está disponible para realizar la colocación de otra muestra. Finalizado el tiempo de exposición a la radiación X de una de ellas, que como veremos más adelante no es superior a los 2 minutos, y una vez restablecida la presión en la cámara, se cambia rápidamente la muestra mediante un sistema revólver.

Como es lógico, toda la cámara primaria donde se lleva a cabo la exposición de la muestra a los rayos X está debidamente protegida, y el bombardeo se realiza con un vacío inferior a 100 micras de mercurio, ya que, como está demostrado, al aumentar el vacío se disminuye sensiblemente la absorción de la radiación fluorescente característica emitida por los elementos que constituyen el problema, y sobre todo, la correspondiente a los elementos químicos de bajo número atómico, como en nuestro caso lo son el magnesio, el aluminio, el silicio, y el azufre. Tal condición también se puede obtener trabajando en atmósfera de helio o de hidrógeno.

A la salida del tubo de rayos X, y antes de incidir éstos en la probeta, existe un tubo cilíndrico reductor del haz incidente, que garantiza que el área bombardeada de la probeta sea siempre la misma, anulando así errores procedentes de pequeñas diferencias en superficies expuestas a la acción de los rayos X.

Simétricos respecto del tubo de rayos X, y por tanto de la muestra a analizar, existen tantos canales como elementos se van a detectar. Cada canal va acompañado de su correspondiente (y adecuado) cristal analizador, previamente ajustado para cumplir la ley de Bragg, que orienta la radiación característica de cada elemento para que sea recogida por su detector correspondiente. Los detectores del VXQ son del tipo Geiger ("Multitrones" y "Minitrones"), que parecen más adecuados (en este modelo, al menos) que los "proporcionales" o los "de centelleo".

Complementa el equipo una consola estabilizada, dotada con todo el conjunto de amplificadores, fotomultiplicadores, condensadores de las cargas y registrador automático. En la consola se obtiene la respuesta que los detectores comunican a los condensadores correspondientes, cuando se prefijan las condiciones de tiempo de excitación de la muestra (tiempo de integración). El registro se verifica sobre papel.

Uno de los problemas más arduos para conseguir buenos resultados en una sola operación, es el de ajustar un tiempo de integración que sea apto para todos los elementos a analizar.

En este sentido es fundamental la experimentación. La solución, al menos en nuestro caso, ha sido la de operar con un tiempo de integración de 100 segundos. Por supuesto, para la mayoría de los elementos constituyentes del cemento bastarían integraciones de 40 a 50 segundos, pero elementos como Mg y S (elementos “blandos”) exigen más duración para conseguir lecturas reproducibles, con límites de error satisfactorios, al traducirse a concentraciones. Este mayor tiempo obliga a ajustes y combinaciones en los mandos de “sensibilidad” y “cero” de cada elemento, así como en la posición de los “atenuadores” (resistencias eléctricas variables) que exaltan o disminuyen los valores de las lecturas a registrar.

En términos generales, la intensidad de las radiaciones características es proporcional a la concentración del elemento que la produce. De esta forma se consiguen unas “rectas de trabajo”, que han de garantizarse mediante reproductibilidad y estadística. Sobre estas rectas podremos intercalar nuestros resultados del registrador y conocer la concentración del elemento analizado.

La preparación de la muestra que se va a analizar por fluorescencia X es de una técnica sencilla y también rápida. A tal fin utilizamos un aro de plomo de unos 30 mm de diámetro interior que se puede preparar, o bien vertiendo plomo fundido en un molde adecuado o, sencillamente cortando tubo de plomo de ese diámetro.

Colocado el aro sobre un bloque metálico, liso y pulido, se rellena su interior con el polvo de cemento a analizar, procurando utilizar siempre la misma cantidad de cemento. Tal práctica la adquiere rápidamente el operador. Se allana con una espátula la superficie del cemento, se centra sobre ella otro bloque metálico liso y pulido y se lleva el conjunto a una prensa hidráulica con objeto de comprimir el polvo así preparado. Hemos ensayado distintos valores de presión a aplicar. Pese a lo preconizado por distintos autores acerca de las ventajas derivadas de la utilización de presiones superiores a 1,5 t éstas, no han suministrado diferencias notables, ni en el valor absoluto de la intensidad de la radiación registrada, ni en la reproducibilidad de las lecturas. Habitualmente trabajamos con probetas prensadas a unos 350 a 400 kp/cm².

El cemento a analizar deberá tener una superficie específica Blaine superior a los 3.000 cm²/g. En el estudio que hemos llevado a cabo para conocer la influencia que la finura de la muestra puede tener en el valor absoluto del elemento analizado, lo que nos ha llevado a preparar muestras de hasta 700 cm²/g, hemos podido comprobar que por encima de los 300 Blaine los resultados obtenidos son totalmente similares, cualquiera que sea la finura.

El tarado del aparato se efectúa con el empleo de muestras patrones de composición perfectamente conocida. Nosotros hemos utilizado a tal fin cinco muestras de cemento del National Bureau of Standards, de diferente composición, lo que nos ha permitido, en general, intercalar nuestros valores en las rectas de trabajo establecidas con aquéllos.

Quiero, por último, indicarles que la realización de cuantas operaciones les he descrito pueden llevarse a cabo en un tiempo de 15 minutos, lo que quiere decir que en un plazo inferior a los 30 minutos se puede disponer del análisis químico del cemento.

Si se comparan los resultados del análisis químico que se han obtenido para un mismo

cemento al realizar aquél por vía química y por fluorescencia de rayos X, se observan los siguientes hechos:

El valor obtenido por el Al_2O_3 por vía espectroquímica es, en general, ligeramente inferior al obtenido por vía química. Ello se debe a que en la determinación química se acumula en aquel resultado el contenido en P_2O_5 y TiO_2 , que en el caso del P_2O_5 puede variar desde 0,05 a 0,50 % y en el caso del TiO_2 también puede alcanzar el valor de 0,50 por ciento.

En general, en el análisis químico de un cemento portland no se procede a separar el óxido de manganeso antes de precipitar la cal y el magnesio. Por ello, los resultados de esas determinaciones se pueden ver afectados del correspondiente error. Por el contrario, en el análisis por fluorescencia de rayos X la presencia de manganeso no afecta al resultado, ni del óxido cálcico ni del óxido magnésico.

Hemos querido señalar los errores que en el análisis químico por vía húmeda se pueden introducir, a menos que aquél se realice aislando y determinando por separado una serie de compuestos que en los análisis de rutina, en general, ni se mencionan. Pero, aparte de los indicados, pueden existir, y de hecho están presentes, otros elementos en cantidad ciertamente pequeña, que también se acumulan a los valores encontrados para el grupo de los hidróxidos, óxido cálcico, óxido magnésico, etc. En general, la presencia de aquellos elementos no interfiere en los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X. Frente a estas indudables ventajas del método espectroquímico queremos también indicar que el mismo presenta una serie de problemas, que hace que los resultados obtenidos deban ser cuidadosamente estudiados para tener la certeza de que responden a una realidad.

Además de la influencia que la presencia de determinados elementos químicos puede determinar sobre la emisión de la radiación fluorescente, deprimiéndola en unos casos y exaltándola en otros, lo cual es objeto por parte de los espectroscopistas de estudios profundos, el problema también se complica cuando la matriz de la muestra que se analiza difiere sensiblemente de la que tiene la muestra patrón. Si bien es cierto que este problema prácticamente no se presenta cuando la técnica se aplica a productos de la misma naturaleza, como es el caso en una fábrica de cemento, surge por el contrario en el caso del Laboratorio Central, adonde llegan cementos de todas las fábricas de España, que no sólo difieren en cuanto a la materia prima se refiere, sino también en el tratamiento térmico, enfriamiento, etc., a que han sido sometidos.

Con objeto de "borrar" la influencia de este efecto matriz, se recomienda preparar la muestra disgregándola, por fusión, con un fundente adecuado, siendo el producto fundido el que después se analiza. En esas condiciones el efecto de absorción de la matriz o interelementos queda muy disminuido por la dilución a que se somete la muestra.

Como fundentes pueden emplearse bórax, carbonato sódico, tetraborato de litio, etc. La proporción fundente/mezcla puede ser variable.

En estos momentos se está llevando a cabo en el Laboratorio Central un estudio sobre el uso de perlas de tetraborato de litio a los fines indicados.

COLOQUIO

Sr. TOBIO: *Deseo hacer una pregunta al Sr. DEL CAMPO: Si para obtener en tantos por ciento los resultados analíticos de un problema, a partir de los datos que suministran los rayos X, se ha de efectuar un tarado con cementos patrones del N.B.S., y por otra parte, el análisis de esos patrones por vía química da para el aluminio, por ejemplo, resultados más altos que los que da la fluorescencia X, ¿cómo se explica este tarado? Es decir, si se ha de tarar con una muestra, ¿quién tara la muestra?*

Sr. DEL CAMPO: *Sobre ese punto nos tenemos que fiar de los datos químicos del National Bureau of Standards, o bien, cada laboratorio puede preparar sus muestras-patrón y analizarlas, utilizando métodos que tengan la misma precisión que el método químico de vía húmeda.*

Sr. TOBIO: *Hay que tener en cuenta que en el análisis por fluorescencia del cemento-patrón se dan todas las interferencias de que usted nos ha hablado.*

Sr. DEL CAMPO: *Sí. Supongo que la determinación del óxido de aluminio en los patrones analizados por el National Bureau of Standards se lleva a cabo separando previamente todas las sustancias que usualmente van incluidas como óxido de aluminio en los resultados del análisis de éste por vía química, y que pueden también producir interferencias en el análisis de dicho componente por fluorescencia X.*

Sr. TOBIO: *Dicho de otra manera, el N.B.S. sabe analizar químicamente un cemento mejor que nosotros.*

Sr. DEL CAMPO: *No creo que deba ser esa la conclusión. Lo que sucede es que el N.B.S. hace los análisis con el detalle y la precisión necesarios para que las muestras que analiza sirvan precisamente de patrón. Nosotros no solemos hacer lo mismo en los análisis de rutina, en los que, por supuesto, importa poco saber el contenido de, pongamos por caso, óxido de estroncio de un cemento.*

En este otro tipo de análisis no suelen hacerse generalmente separaciones, ni determinaciones de estroncio, ni de fósforo, por ejemplo, por ser datos que en el análisis de rutina no tienen interés y en cambio su determinación supone considerable trabajo y tiempo.

El aparato de fluorescencia X que he descrito está dedicado exclusivamente a efectuar análisis de rutina mecanizados; no tiene otro objetivo.

Sr. CALLEJA: *Desearía precisar un poco más sobre las preguntas del Sr. TOBIO, y las respuestas del Sr. DEL CAMPO. Los análisis de muestras-patrón de cemento que lleva a cabo el N.B.S., no solamente incluyen los contenidos de los que llamamos componentes mayores, sino también los de los componentes minoritarios. Y entre ellos, no sólo los de los usuales: óxido magnésico, óxido sódico, óxido potásico, sino también los de pentóxido de fósforo, bióxido de titanio, óxido de manganeso, óxido de*

estroncio, óxido de bario. Así, pues, los resultados de dichos análisis son completos y gozan de la mayor precisión, porque así se lo proponen al efectuarlos. Esto quiere decir que el óxido aluminico que figura en ellos responde a Al_2O_3 , sin mezcla de TiO_2 ni de P_2O_5 ; de igual manera, el óxido cálcico y el óxido magnésico responden respectivamente a CaO y MgO , sin mezcla de MnO , BaO ni SrO . Por lo tanto, los resultados analíticos de vía química dados por el N.B.S. para sus muestras-patrón son indiscutiblemente más comparables a los de fluorescencia de rayos X que a los ordinarios de rutina obtenidos también por vía química, en los que no se adoptan, en general, las precauciones señaladas. En consecuencia, las muestras-patrón del N.B.S. pueden servir también para tarar los equipos de fluorescencia de rayos X.

Aparte de esto yo quería hacer aún otra pregunta al Sr. DEL CAMPO, y es: ¿qué potencia consume su anticátodo de cromo? Los de algunos equipos PHILIPS, si no me equivoco, llegan a consumir 3 kW.

Sr. DEL CAMPO: Las condiciones de trabajo son, en nuestro caso, 45 kV y 35 mA, es decir, la potencia es del orden de 1,5 kW.

Sr. SAGRERA: El anticátodo que nosotros empleamos normalmente trabaja a 40 kV y 24 mA, es decir, con una potencia del orden de 1 kW, pudiendo trabajar también a 50 kV y 20 mA.

Por ciertas publicaciones sabemos que los ánodos tipo MACHLET de la General Electric llegan hasta potencias máximas de 3,5 kW. No obstante, la Casa PHILIPS creo que, en efecto, dispone de ánodos con potencia de hasta 3 kW.

Sr. HORTA: Efectivamente nuestros ánodos pueden trabajar hoy día a una potencia máxima de 3 kW.