

## Estudio y corrección de las anomalías en el análisis por fluorescencia de rayos X

**J. L. SAGRERA**

**Departamento de Química del I.E.T.c.c.**

*Sr. Presidente, Señores: Lo que a continuación voy a exponer es la experiencia personal de un largo tiempo; unos dos años de trabajo en la Sección de Espectrometría del Instituto. Pero primero quiero hablar de otra cosa. Aquí se ha tratado de automatización constantemente y dentro de la automatización el control de la calidad es esencial. El control de calidad hasta ahora se lleva por vía química; hoy día se emplean aparatos con técnicas especiales. Una de ellas es la fluorescencia de rayos X, que es la que a continuación voy a detallar.*

En los análisis por fluorescencia de rayos X con muestras en estado pulverulento se ha observado que, en caso de diferir la composición elemental o cuantitativa de las muestras problema respecto de la composición de la muestra utilizada como patrón, no se puede establecer una proporcionalidad directa que permita obtener los valores analíticos de las muestras problema.

En nuestro caso, y dados los materiales que normalmente se analizan en el laboratorio, se ha estudiado la determinación cuantitativa de calcio, silicio, aluminio y hierro, por ser los elementos más característicos de los conglomerantes hidráulicos. Los ensayos se efectuaron con 35 muestras sintéticas, en cuya preparación se emplearon los productos siguientes:

- arena norteamericana de Ottawa, para la determinación del silicio;
- óxido férrico de la firma Merck, para la determinación del hierro;
- hidróxido de aluminio seco de la "British Drug Houses", para la determinación del aluminio, y
- carbonato cálcico precipitado, Probus, para la determinación del calcio.

El peso de cada muestra problema empleada en el ensayo fue de 12 g y su homogeneización se efectuó en un mortero de porcelana, durante un tiempo suficiente para asegurar un mezclado perfecto de los reactivos citados.

Con el fin de comprobar la influencia de la compactación de las muestras pulverulentas, se tomaron 5 g de carbonato cálcico y se sometieron a una presión de 250 kp/cm<sup>2</sup>, en un portamuestras, midiendo con un calibre la altura interna libre de muestra en el mismo.

Se realizaron recuentos de impulsos en el pico correspondiente al calcio, y se determinó la media aritmética de los mismos.

Sobre esa misma muestra se agregaron 5 g más de carbonato cálcico y se sometió de nuevo la probeta a una presión de 250 kp/cm<sup>2</sup>, midiendo la altura libre y haciendo recuentos de impulsos correspondientes al pico.

Los resultados obtenidos fueron los que se exponen a continuación:

<u>Peso</u>	<u>Altura libre</u>	<u>Media de recuentos</u>
5 g	25 mm	1.647
10 g	20 mm	1.646

El resultado parece indicar que la cantidad de muestra, o el grado de llenado del portamuestras, no influye en el resultado. A pesar de ello, todas las experiencias se realizaron con 12 g de las muestras preparadas.

El aparato usado en el presente trabajo es marca Philips tipo manual con potencia de un kW.

Para el estudio de las influencias que sobre cada uno de los elementos estudiados tienen los tres restantes, y utilizando los reactivos anteriormente citados, se buscaron las condiciones analíticas de fluorescencia de rayos X más idóneas para cada uno de ellos. También se estudiaron las posibles interferencias que unos elementos podían tener sobre otros, teniendo además en cuenta las que el cromo del ánodo podría tener sobre cada uno de los elementos que estudiaremos a continuación por separado:

## 1. INFLUENCIAS SOBRE EL CALCIO

Se tomaron de las 35 muestras sintéticas preparadas aquellas que tienen igual concentración de carbonato cálcico y distintas concentraciones de los tres restantes reactivos para, de esta manera y por comparación, comprobar las influencias que los tres restantes elementos tenían sobre el calcio. Para asegurar estos resultados se efectuaron repetidas comprobaciones, después de las cuales podemos hacer el siguiente resumen:

— A la vista de los análisis por fluorescencia de rayos X con ánodo de cromo, a 40 kV y 24 mA, sin vacío, sin discriminación, con analizador en posición 2-2, contador proporcional en flujo gaseoso, a 1.630 V y rotámetro de gas a media escala, se han hecho suficientes determinaciones para establecer:

- Que la discriminación no es necesaria en la determinación del calcio.
- Que el hierro y el silicio, no siendo en concentraciones superiores al 50 % de F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o de SiO<sub>2</sub>, respectivamente, no influyen en el resultado obtenido por el calcio.
- Que el aluminio influye de una forma directamente proporcional sobre el resultado del calcio, dando unos errores por exceso según la gráfica de la figura 1.

## 2. INFLUENCIA SOBRE EL SILICIO

Al igual que hicimos en el párrafo anterior para el estudio de las influencias sobre el calcio, en éste se tomaron 4 muestras con contenidos iguales de SiO<sub>2</sub> y, por tanto, diferentes de los tres reactivos restantes. Después de hacer repetidas comprobaciones con diferentes muestras sintéticas hemos podido llegar a las siguientes conclusiones:

- Que los resultados obtenidos para el análisis del silicio por fluorescencia de rayos X, se hayan influidos por el aluminio presente en la muestra y de forma directamente proporcional al contenido de este último.

b) Que ni el calcio ni el hierro influyen sobre el silicio.

La conclusión a) puede apreciarse gráficamente mediante la figura 2.

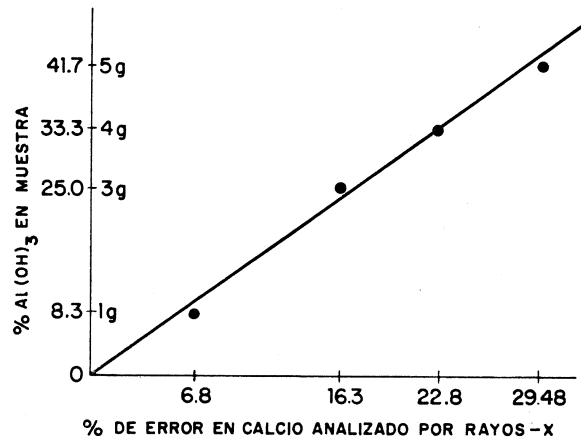


Fig. 1

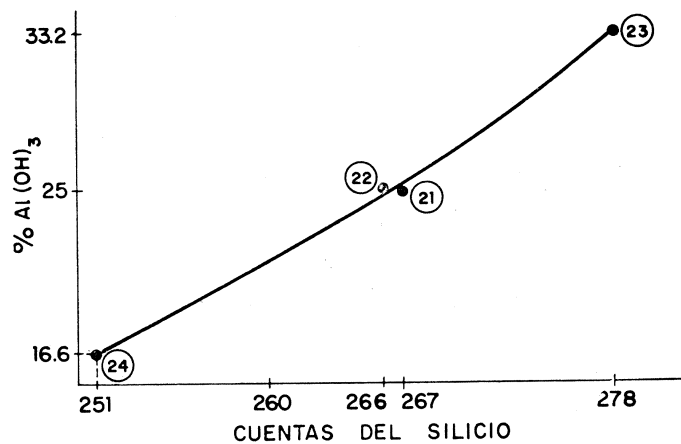


Fig. 2

### 3. INFLUENCIAS SOBRE EL HIERRO

Al igual que en los casos anteriores, y para comprobar las influencias posibles del silicio, aluminio y calcio sobre el hierro analizado por rayos X, se tomaron 3 muestras con el mismo contenido de óxido férrico. También, y al igual que en los casos anteriores, se efectuaron diversas comprobaciones usando otras muestras sintéticas de las 35 preparadas, pudiendo llegar a las siguientes conclusiones:

a) Sobre los resultados analíticos del hierro influye la concentración de carbonato cálcico-

co, de forma que disminuyen dichos resultados de aquél, por rayos X, cuando la concentración de carbonato cálcico aumenta en la muestra.

- b) Dado que sobre el hierro influyen poco el  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al(OH)}_3$ , no es necesario tener en cuenta esta influencia, máxime dado los bajos contenidos de hierro en las materias empleadas generalmente en la industria del cemento.

#### 4. INFLUENCIAS SOBRE EL ALUMINIO

Al igual que en los estudios de los tres elementos anteriores, en el caso del aluminio, se tomaron muestras con igual contenido de  $\text{Al(OH)}_3$  para, por comparación de una sobre otras, poder hacer un estudio de las influencias que los otros elementos tienen sobre éste. A la vista de los resultados y las gráficas, en primera aproximación puede decirse que las influencias pueden ser muchas y variadas.

Dentro de las comprobaciones que se realizaron en caso del aluminio se cambió el ánodo de cromo por el molibdeno, y se emplearon las condiciones de discriminación más idóneas para cada uno de estos ánodos. Después de varias comprobaciones, utilizando, como siempre, las muestras sintéticas, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

a) **Cromo sin discriminación:**

- 1) no hay relación entre las medidas de los recuentos de impulsos y los contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  en cada caso;
- 2) tampoco hay relación entre los fondos y los contenidos anteriores;
- 3) no hay relación entre los netos y los contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ .

b) **Cromo con discriminación:**

- 1) no hay relación entre las medidas de los recuentos de impulsos y los contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  en cada caso;
- 2) los fondos guardan una relación directa con el contenido de  $\text{CaCO}_3$ ;
- 3) no hay relación entre los netos y los contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ .

c) **Molibdeno sin discriminación:**

- 1) hay una relación directa entre la media de recuentos de impulsos y el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- 2) los fondos guardan una relación directa con el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- 3) no hay relación entre los netos y los contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ .

d) **Molibdeno con discriminación:**

- 1) no hay relación entre las medias de los recuentos de impulsos correspondientes al aluminio y los contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  en cada caso;
- 2) los fondos guardan una relación directa con el contenido del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- 3) no hay relación entre los netos y los contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ .

#### 5. CONCLUSIONES FINALES

Las experiencias realizadas se han llevado a cabo para determinar las interferencias mu-

tuas y la magnitud de las mismas, en los análisis cuantitativos de los elementos calcio, aluminio, silicio y hierro, efectuados por fluorescencia de rayos X con muestras en polvo.

En la determinación cuantitativa de calcio, por fluorescencia de rayos X en muestras constituidas por mezclas artificiales de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ , no se precisa discriminación. La presencia de los elementos silicio y hierro para contenido de  $\text{SiO}_2$  y de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no superior al 50 %, no influye en los resultados obtenidos para el calcio. La presencia del elemento aluminio influye de forma directamente proporcional en los resultados obtenidos para el calcio.

La presencia del elemento aluminio influye de forma directa en los resultados obtenidos para el silicio, no influye, en cambio, la presencia de los elementos hierro y calcio.

La presencia del elemento calcio influye de forma inversa en los resultados obtenidos para el hierro; las influencias de los elementos silicio y aluminio son muy escasas.

El único caso que a primera vista parece no ofrecer una relación entre el contenido del elemento analizado y los contenidos de los restantes elementos que le acompañan en las muestras, es el del aluminio. En general, parece que los fondos guardan una relación directa con los contenidos de hierro y de calcio (salvo en el caso de emplear ánodo de cromo sin discriminación). Existe también una relación entre la media de recuentos de impulsos y el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cuando se emplea ánodo de molibdeno sin discriminación.

Una vez conocidas estas influencias en calidad y orden de magnitud, y con objeto de eliminarlas al máximo, se han llevado a cabo estudios para su corrección por dos procedimientos, uno químico y otro matemático. El químico tiene por objeto la fusión de la muestra mediante bórax anhidro, y el matemático, la resolución de un sistema de ecuaciones para llegar al conocimiento de unos coeficientes de corrección que aplicados a los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X nos permitan conocer el verdadero contenido de cada uno de los elementos que se analizan.

A continuación explicaré los pasos experimentales por los cuales hemos ido pasando hasta llegar al procedimiento que, a nuestro juicio, parece más exacto para la obtención de las "perlas" que se obtienen en el método de fusión con bórax.

La teoría en la cual está basada esta técnica de fusión con bórax es la siguiente:

Las diferentes estructuras mineralógicas que presentan los componentes que integran cada muestra, hacen que las determinaciones cuantitativas no sean exactas al ser comparadas las muestras problema con la muestra patrón. Para eliminar estas diferencias estructurales es por lo que se lleva a cabo la fusión con bórax, ya que, de esta manera, se llega a obtener una sola estructura en cada una de las muestras.

La técnica experimental para la realización de esta fusión con bórax en nuestro laboratorio, nos ha obligado a probar distintos porcentajes de muestra y bórax; distintos elementos calefactores para llevar a cabo la fusión y distintos recipientes donde efectuar dicha fusión.

Por orden cronológico en las experiencias realizadas, las primeras se llevaron a cabo mediante crisol de platino y chapa de aluminio donde se llevaba a efecto la colada. Las pegaduras que se formaban en el crisol de platino hacían muy difícil la limpieza del mismo; por ello se cambió dicho crisol de platino por un crisol de grafito, así como la placa de aluminio sobre la que se efectuaba la colada por otra de grafito. Las pegaduras

del material fundido eran menores en este caso, pero la destrucción del crisol nos obligó a cambiarlo por uno de oro electrolítico. Las pegaduras sobre este crisol eran menores aunque seguían existiendo, y, dada la poca dureza de este material, su limpieza había que llevarla a cabo con un cuidado que hacía muy largo el tiempo de dicha limpieza.

Por una publicación extranjera llegamos al conocimiento de que el material más idóneo para realizar las fusiones con bórax anhidro era la aleación de platino-oro al 95 % de platino. Realizadas pruebas en nuestro laboratorio con este crisol, se comprobó que no existían pegaduras del material fundido y, por tanto, la limpieza se llevó a cabo fácilmente. Pensando que, por igual razón este material sería bueno para usarlo como placa sobre la cual se haría la colada, se preparó una chapa que tenía en su centro una oquedad de igual diámetro que el de los portamuestras de rayos X empleados para el análisis por fluorescencia.

Una vez resuelto el problema del material con el cual estaba hecho el crisol y la placa para la colada de la muestra, se pasó a estudiar el elemento calefactor más conveniente. En un principio se usó como elemento precalefactor, la llama de un mechero de laboratorio alimentada con gas butano para pasar, seguidamente, a la fusión de cal en un horno de mufla con temperatura de 1.000°C. Al efectuar la colada del material fundido, el enfriamiento hacía que parte de la muestra quedara en el crisol solidificada. Con objeto de que la calefacción persistiera en el tiempo de llevarse a cabo la colada se usó un horno, en el que la resistencia calefactora era un crisol de grafito dentro del cual iba alojado el propio crisol donde se llevaba a efecto la fusión. Los tiempos necesarios para llegar con este horno a la temperatura de fusión de la muestra eran largos y, por tanto, los rendimientos bajos.

La solución final, en cuanto al elemento calefactor se refiere, se obtuvo mediante un mechero Mecker, alimentado con corriente de propano oxígeno.

Prácticamente la fusión y colada con este último sistema de calefacción se llevó a cabo de la siguiente manera:

La muestra pesada y mezclada con un peso constante de bórax anhidro se introduce en el crisol de platino-oro, durante un corto tiempo y con precaución para evitar las proyecciones se funde durante un tiempo que viene a ser como máximo de 5 minutos; antes de retirar el crisol con la mezcla fundida, habrá de caldearse, sobre la misma llama, la chapa de platino-oro, sobre la cual se hará la colada de la muestra fundida. Una vez fundida la muestra y caldeada la chapa, se vierte aquélla sobre ésta, dejándola enfriar lentamente. Las pinzas de agarre, tanto del crisol como de la plancha, deben tener puntas de platino, y dada la potencia calorífica de la llama deben utilizarse guantes de amianto.

La "perla" circular formada se despegará por sí sola de la plancha, y pasados 3 minutos de enfriamiento puede tomarse sin temor a roturas. Con objeto de identificar cada muestra, puede marcarse la notación pertinente en la cara que no vaya a ser expuesta a los rayos X.

Las cantidades de muestra y bórax anhidro necesario para conseguir la dilución máxima, con intensidades de rayos X, que pudieran ser medibles, en caso de concentraciones pequeñas de elementos con bajo número atómico, fueron 4,5 g de bórax anhidro y 0,5 g de muestra calcinada a 1.000°C.

Como datos experimentales obtenidos con la técnica de fusión con bórax y utilizando las muestras sintéticas usadas para el estudio de calcio, silicio, aluminio y hierro, se dan a continuación los siguientes resultados:

a) *Estudio sobre el silicio:*

DIFERENCIA DE C/S

<u>% SiO<sub>2</sub></u>	<u>Muestras en polvo</u>	<u>Muestras fundidas</u>
0,0	15	CERO
16,5	40	CERO
25,0	70	CERO
33,3	40	10
50,0	430	10

b) *Estudio sobre el aluminio:*

DIFERENCIA DE C/S

<u>% Al(OH)<sub>3</sub></u>	<u>Muestras en polvo</u>	<u>Muestras fundidas</u>
16,5	20	4
25,0	65	2
50,0	80	10

c) *Estudio sobre el hierro:*

DIFERENCIA DE C/S

<u>% Fe O</u>	<u>Muestras en polvo</u>	<u>Muestras fundidas</u>
0,0	360	4
16,5	310	4
25,0	75	CERO
50,0	250	2

d) *Estudio sobre el calcio:*

DIFERENCIA DE C/S

<u>% CaCO<sub>3</sub></u>	<u>Muestras en polvo</u>	<u>Muestras fundidas</u>
16,5	20	10
25,0	80	2
50,0	85	20

## 6. PROCEDIMIENTO MATEMATICO DE CORRECCION DE INFLUENCIAS

Partiendo como siempre de una serie de muestras sintéticas cuyos contenidos son perfectamente conocidos, y después de obtener las concentraciones de dichos elementos median-

te el análisis por fluorescencia de rayos X, comprobamos que existen una falta de correspondencia entre ambos resultados; por ello, se pensó que existían unos coeficientes de corrección que englobaban todas las variables que hacen que no exista correspondencia entre dichas muestras.

Para el conocimiento de estos coeficientes de corrección se plantean cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas que, una vez resueltas, nos proporcionarán dichos coeficientes de corrección. El planteamiento y la teoría matemática para llevar a cabo la resolución de dichas ecuaciones fue realizada por la División de Cálculo de este Instituto; por ello, y dado que, el Sr GARCIA BELENGUER hizo una exposición detallada de esta cuestión, no creo necesario entrar en más detalles sobre este particular.

El orden de magnitud de los coeficientes correctores para los elementos calcio, silicio, aluminio y hierro son del orden de: 0,33932 para el calcio, 0,01604 para el silicio, 0,51836 para el aluminio y 0,04605 para el hierro.

Como es lógico estos coeficientes serán privativos de cada equipo de rayos X y valederos durante un tiempo no indefinido, ya que cada aparato, bien por envejecimiento o por cambio de alguno de sus elementos constitutivos, hace que dichos coeficientes varíen; por ello, y como recomendación, deberán comprobarse sus valores cada cierto tiempo.

Partiendo de los datos suministrados por el equipo de rayos X y de los coeficientes obtenidos con las muestras sintéticas, existe un programa "algol" aplicable a cualquier computador electrónico matemático, que hace que el tiempo invertido en realizar el cómputo de cien muestras sea menor a 10 minutos, lo cual viene a corroborar la eficacia de dicho método, ya que, de ser realizado por un procedimiento "manual", este tiempo pasaría a ser de varios días.