

16 201
obingo

617 - 104

2011
201, 201

determinación cualitativa de los elementos constitutivos de los conglomerantes hidráulicos por fluorescencia de rayos X

J. L. SAGRERA
Lcdo. en Ciencias Químicas

0 GENERALIDADES

Dentro del presente trabajo se da a conocer una técnica para las determinaciones cualitativas de los elementos químicos que están presentes en todo conglomerante hidráulico. Dicha técnica tiene las siguientes particularidades: ensayo no destructivo, necesidad de poca cantidad de muestra, registro gráfico de los resultados, rapidez en las determinaciones, posibilidad de identificación de cualquier elemento químico, sin hacer separación previa de otros elementos que enmascaren al que se quiere determinar, y finalmente, una vez fijadas las condiciones standard de trabajo, no necesitar de persona especializada.

1 TECNICA OPERATORIA

La técnica de análisis por fluorescencia de rayos X se basa en la excitación de la muestra-problema, mediante un haz de rayos X; la radiación reflejada por la muestra, llamada también secundaria o de fluorescencia, vuelve a ser reflejada en un cristal analizador que dispersa, según unos ángulos fijos, las radiaciones correspondientes a los elementos constitutivos al material que se analiza. Finalmente, estas radiaciones se detectan con un contador electrónico y son llevadas a un registro gráfico, de donde, por comparación con gráficas de muestras con elementos conocidos, se identifican fácilmente.

Las muestras deben estar en estado sólido y pulverulento, a fin de poder ser llevadas a un portamuestras de forma standard (1).

Se toman como elementos constitutivos de los conglomerantes hidráulicos, los siguientes: calcio, silicio, aluminio, hierro, magnesio, titanio, potasio, manganeso, azufre y cloro.

Para llevar a cabo el presente trabajo se ha utilizado un equipo espectrográfico de fluorescencia de rayos X marca Philips, tipo manual de 1 kilovatio.

Dentro de las posibles combinaciones analíticas para la determinación de los elementos antes citados, se han tomado las que, a juicio del autor, cumplen el fin perseguido dentro de la máxima sencillez.

2 CONDICIONES OPERATORIAS

Dado que los elementos a determinar tienen sus pesos atómicos comprendidos entre 13 y 29, siendo por ello considerados dentro de esta técnica como elementos ligeros, las condiciones posibles a aplicar son las siguientes:

Anodo de cromo trabajando a 40 kV y 24 mA.

Cristal analizador de A.D.P. colocado en posición 1-1

Contador proporcional de flujo gaseoso a 1.700 V.

Vacío dentro de la cámara de analizadores.

Factor de escala, 32.

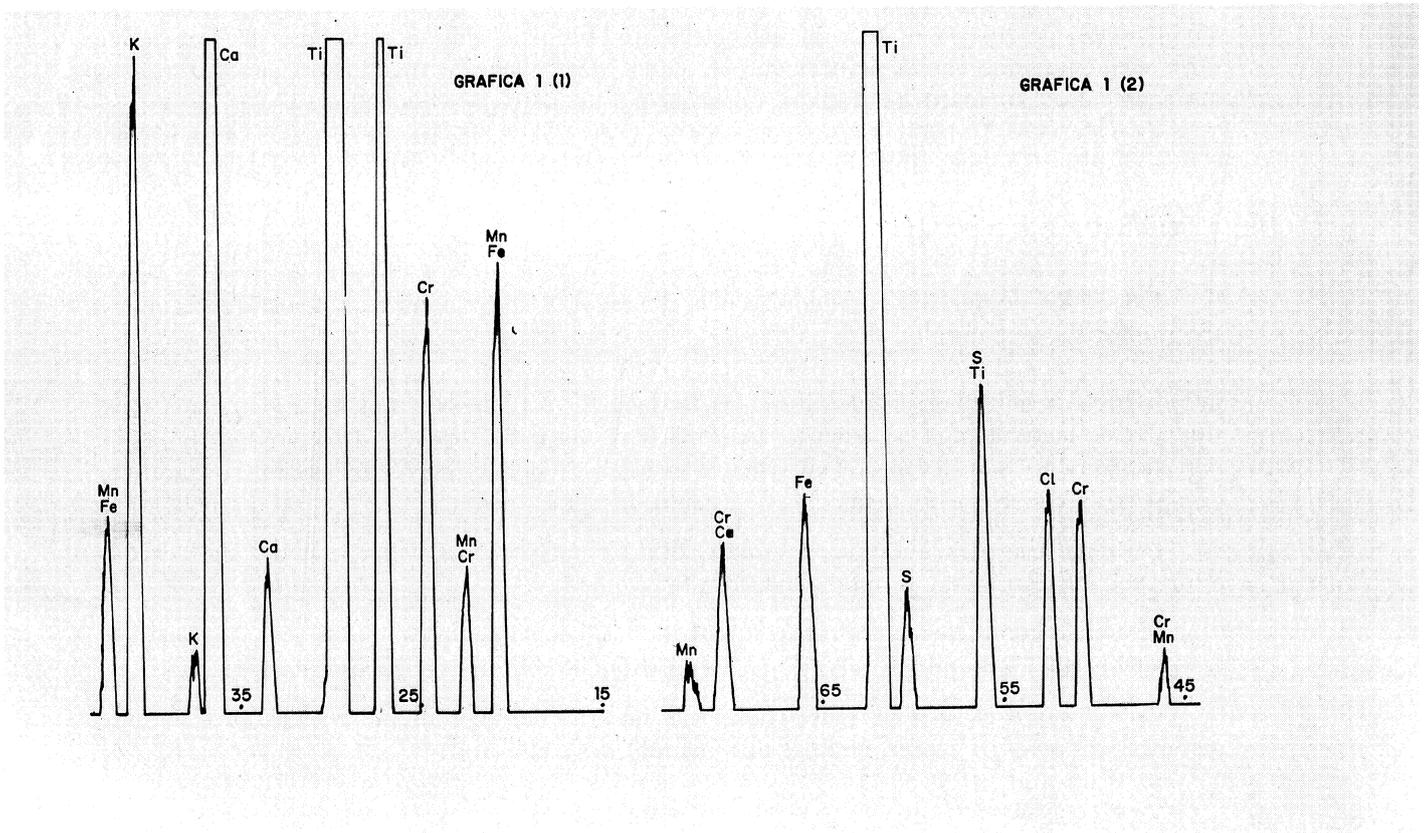
Constante de tiempo, 1.

Velocidad de la carta, 20.

Velocidad de registro, 2° por minuto.

Angulo goniométrico de arranque, 15°.

Angulo goniométrico de parada, 140°.



La preparación de la muestra se lleva a cabo mediante presión del polvo a 250 kg/cm², sobre el interior del portamuestras y mediante un pistón adecuado.

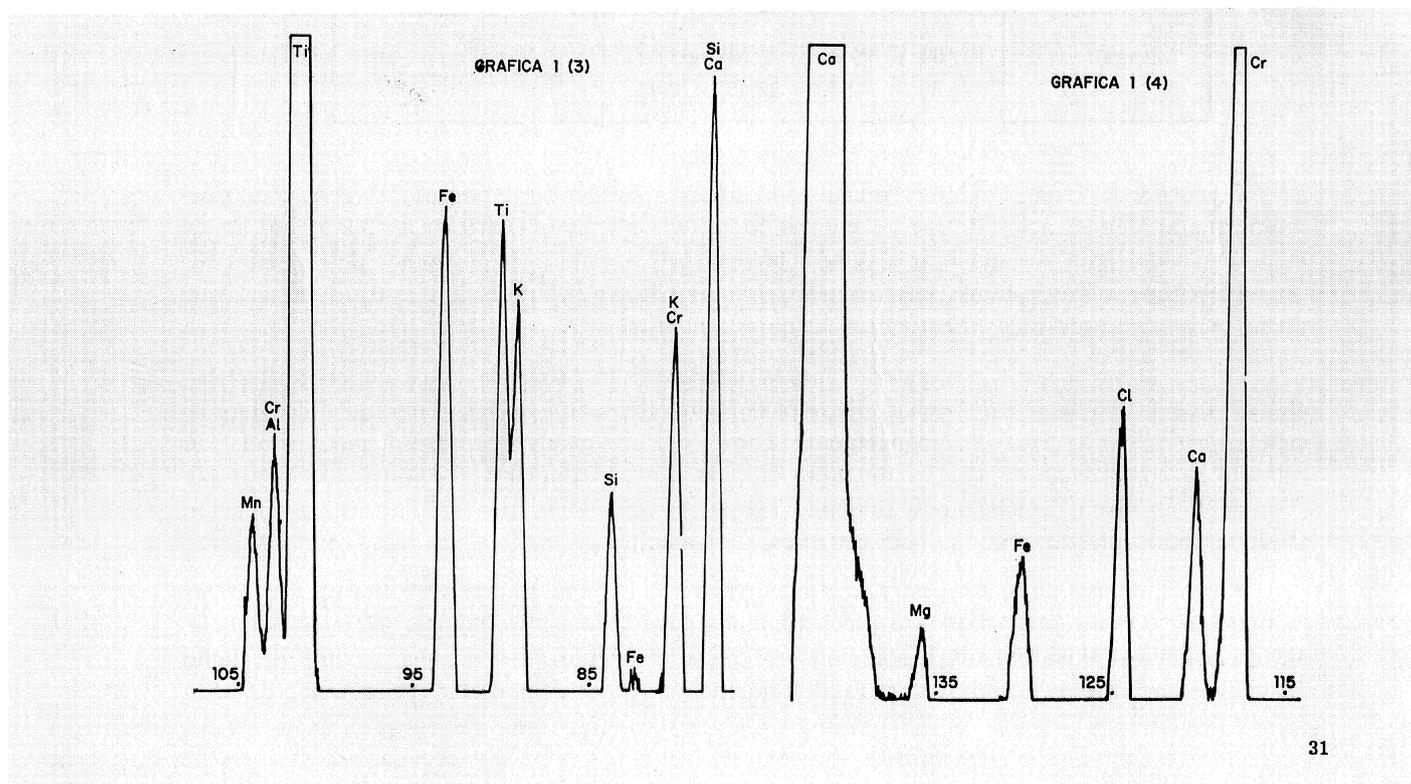
El tiempo necesario para obtener la gráfica 1, representativa del análisis cualitativo, es de 65 minutos, y el tiempo invertido en la identificación de los elementos puede cifrarse en 15 minutos. Un total de 80 minutos duró el análisis completo; tiempo que resulta francamente corto, si se compara con la técnica clásica de vía química corriente.

3 PRACTICA DEL ANALISIS

Con las condiciones anteriormente expuestas se comienza el análisis, barriendo con el detector desde 15° hasta 140°. Durante el recorrido del detector puede comprobarse, a la vista de la gráfica, la existencia de un pico en el ángulo correspondiente a 19°, que pertenece al hierro existente en la muestra. A continuación, y en un ángulo de 20,80°, aparece un pico perteneciente a manganeso y a hierro.

En 22,60°, encontramos un pico correspondiente a cromo y manganeso; el cromo procede, como puede suponerse, del ánodo empleado, cuya radiación volverá a aparecer en forma de picos situados en ángulos cuyos valores son los siguientes: 24,75; 46,30; 50,80; y 103,12°. Como es lógico, y pensando que la radiación correspondiente al ánodo empleado siempre saldrá en la gráfica, la primera operación que se hará, a la vista de la gráfica, es eliminar los picos correspondientes a dicho elemento.

Habrán algunos elementos presentes en la muestra que coincidirán con los picos representativos del cromo del ánodo. Un ejemplo de ello lo encontramos en el caso del aluminio y del titanio para el pico correspondiente al ángulo 103°; en el ángulo 80,20° vemos coin-



cidencia entre el cromo y el potasio; así como entre el cromo y el calcio, para un ángulo de 70,50°.

Por todo esto, para la identificación de cualquier elemento presente en la muestra, nunca deberá tomarse en consideración ningún pico que presente interferencia del elemento de que esté constituido el ánodo que se emplea para el análisis (cromo en nuestro caso).

Los picos característicos de los elementos que interesan en el presente trabajo pueden identificarse de la siguiente forma:

Elementos	Ángulos característicos principales G R A D O S	Interfieren
Aluminio	103,10 - 97,10	Cr, Mn y Ti.
Silicio	83,60 - 78,00	Ca.
Calcio	120,40 - 78,00 - 70,50 - 36,60 33,60.	Si, Cr.
Potasio	89,50 - 80,30 - 40,90 - 37,70	Cr.
Azufre	60,40 - 56,10	Ti.
Cloro	124,70 - 52,50 - 48,60	
Titano	62,00 - 56,10 - 29,90 - 27,20	S.
Hierro	130,40 - 110,70 - 93,20 - 82,40 66,00 - 59,30 - 42,50 - 38,40 20,75 - 19,00	Mn y K.
Magnesio	136,10	
Manganeso	103,00 - 91,80 - 72,40 - 65,00 46,30 - 42,50 - 22,65 - 20,85	Fe, Cr, Al y Ti.

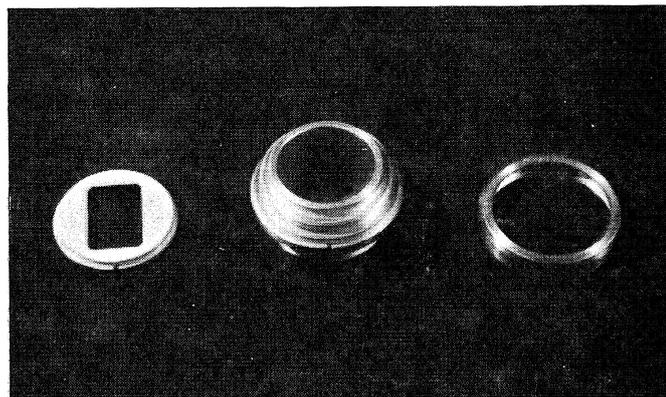
Como puede verse, las interferencias son muchas y variadas y, por ello, se debe tomar como norma la identificación de cada elemento constitutivo de la muestra, en aquel ángulo donde la potencia del pico sea máximo y, luego, buscar la confirmación por otro pico, y aún por un tercero que, aunque tenga interferencia, ésta pueda ser eliminada, y asegurarse así que dicho pico pertenece al elemento que se quiere identificar.

Tal es la norma-criterio seguido con la gráfica 1, en la que puede comprobarse el hecho de que la existencia de varios picos para cada elemento en los diagramas de fluorescencia de rayos X, con el inconveniente anejo de las muchas interferencias, brinda en cambio la posibilidad de confirmar la existencia de un elemento mediante la comprobación de la mayoría de sus picos, teniendo así la seguridad de que, con una comprobación triple o cuádruple, la probabilidad de certeza es máxima.

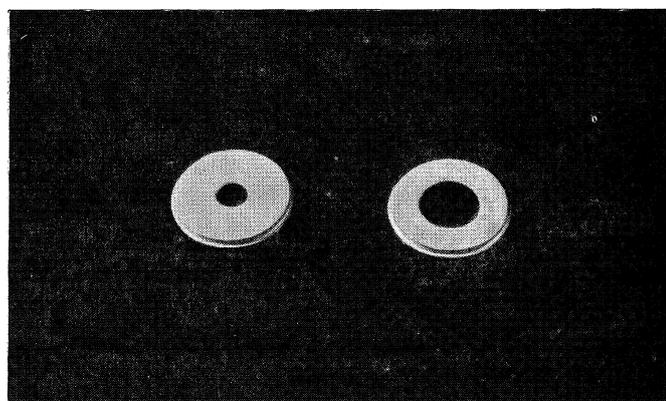
A veces, dentro de una muestra la concentración del elemento que nos interesa identificar es pequeña y, por tanto, su pico o picos tomados para la identificación tienen poca potencia, siendo aquélla dudosa. La única solución es buscar el ángulo de reflexión máxima de dicho elemento mediante una muestra pura del mismo y, ayudados por el discriminador de altu-

ra de impulsos (2), encontrar los valores del canal y de la amplitud. Mediante estos valores las interferencias debidas a los elementos con frecuencias cercanas a la del que nos interesa se pueden eliminar, y, de esta suerte, podemos tener la seguridad de que el pico aparecido en la gráfica pertenece al elemento buscado, y solamente a él.

No es necesario explicar que la eliminación de la influencia de los elementos interferentes habrá que hacerla separadamente para cada elemento buscado, y después de haber comprobado la imposibilidad de identificación del mismo dentro de la gráfica general del análisis



Portamuestras Philips desmontado

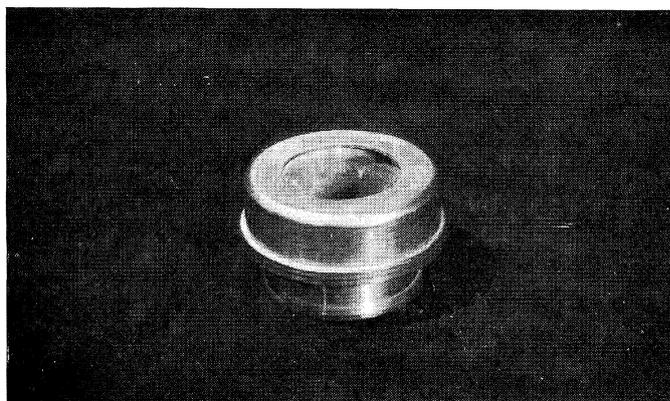


Masking Philips

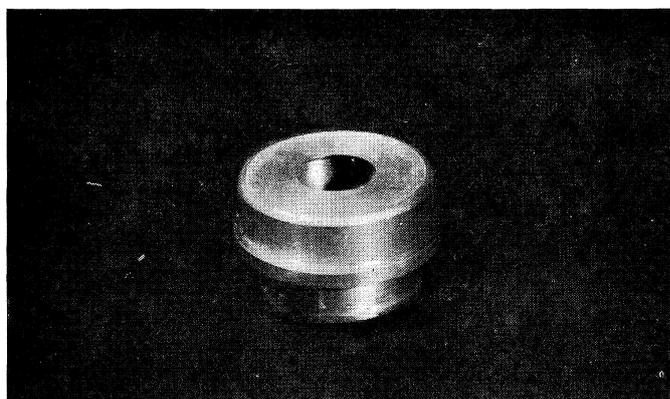
cuantitativo. Los elementos buscados que presentan la desventaja de ser interferidos por otros, son, como se dijo antes, aquéllos con concentración pequeña y cuyo número atómico es bajo, ya que la detectabilidad por fluorescencia de rayos X va disminuyendo, a la par que disminuye el número atómico. En nuestro caso práctico, los elementos difíciles de detectar serán el magnesio, el aluminio y el silicio, ya que son aquellos que tienen su número atómico menor, dentro del sistema periódico. A pesar de ello, y usando la técnica de discriminación por altura de impulsos, pueden detectarse elementos como el cloro, con concentraciones de 0,03 % (3).

4 ANALISIS DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE MUESTRA

A veces se presentan casos en los que la cantidad de muestra es francamente pequeña y, por tanto, no puede usarse el portamuestras normal; estos casos tienen una solución que consiste en preparar la muestra como si fuera a utilizarse para la técnica de análisis por difracción de rayos X (1), e introducir el portamuestras de esta técnica dentro del portamuestras utilizado en fluorescencia. Este debe ser precisamente modificado en el sentido de reducir la ventana que queda expuesta a la radiación de rayos X. Para llevar a cabo esta



Portamuestras normal



Portamuestras con ventana reducida

reducción, la casa Philips facilita unos «masking» fácilmente adaptables a la ventana de los portamuestras originales de la casa. En el caso de utilizar portamuestras no desmontables, como ocurre en nuestro laboratorio, no hay posibilidad de adaptación de dichos «masking», teniendo, por tanto, que construir un nuevo portamuestras con ventana reducida. El material de éste puede ser latón, dada su fácil mecanización y corrosión nula. El uso de material plástico para la fabricación de dichos portamuestras ha demostrado que dicho material

es fácilmente destruido por los rayos X; y el uso de aluminio o de hierro tiene el inconveniente de dar interferencias con los elementos constituyentes de los conglomerantes hidráulicos utilizados en el presente trabajo.

Cuando se use portamuestras de latón tendremos que eliminar los picos característicos de sus elementos constituyentes, esto es, cobre y cinc.

Los picos característicos de estos dos elementos son los siguientes:

G R A D O S

Cinc: 47,50 - 31,00 - 65,00

Cobre: 33,50 - 30,30 - 16,60 - 15,03 - 51,50 - 70,60

Los picos del cobre en 33,50 y 30,30° interfieren con el calcio y con el titanio respectivamente, aunque no son éstos los picos básicos para la identificación de estos dos elementos.

No es necesario decir que para la interpretación de cualquier gráfica de análisis cualitativo por fluorescencia de rayos X es conveniente tener cierta práctica, o bien identificar los elementos mediante sus picos, por superposición, sobre la gráfica problema, de otra que represente uno, dos, o a lo sumo tres elementos conocidos de antemano.

Las fotografías de este artículo, así como la bibliografía citada, facilitarán la tarea del principiante en esta técnica, cuya utilización hoy día está cada vez más extendida.

bibliografía

- (1) F. TRIVIÑO, J. L. SAGRERA y J. CALLEJA: "*The preparation of samples for X-ray analysis*". Philips in science and industry 13-1-1966 y 13-2-1966.
- (2) F. TRIVIÑO y J. L. SAGRERA: "*Discriminación por altura de impulsos*". Monografía n.º 242 del Instituto "Eduardo Torroja". Madrid, 1964.
- (3) J. L. SAGRERA: "*Determinación de cloro en hormigones por fluorescencia de rayos X*". Información de química analítica. Julio-agosto 1966.