

617 - 89

la preparación de las muestras para análisis por rayos X

I. Fluorescencia

F. TRIVIÑO VAZQUEZ y J. L. SAGRERA MORENO

Licenciados en Ciencias Químicas

y J. CALLEJA CARRETE

Doctor en Ciencias Químicas

1. OBSERVACIONES GENERALES.

Toda operación analítica comienza por la toma de muestra del producto o material que se analiza, y sigue con la preparación de dicha muestra, hasta ponerla en condiciones de aplicar el método elegido.

Toma de muestra y preparación de la misma son fases de la operación, tan importantes, que si no se efectúan en las debidas condiciones invalidan los resultados de cualquier método, por mucha precisión y reproducibilidad que éste tenga de por sí.

Es sabido que la muestra debe ser representativa y homogénea. Lo primero depende de la toma, que debe atenerse a las condiciones generales establecidas para efectuarla en cada caso. Lo segundo depende de la preparación, y este es el aspecto que se trata en este trabajo, en lo que se refiere al análisis cuantitativo por rayos X, empleando la técnica de fluorescencia.

La heterogeneidad de la muestra contribuye a la dispersión de resultados como consecuencia de la falta de reproducibilidad de los mismos, y cuando esto ocurre con métodos analíticos, que por otras causas pueden dar lugar a resultados ya dispersos y poco reproducibles, dichos métodos difícilmente pueden ser aplicables con fines cuantitativos. Tal puede suceder con el análisis röntgenográfico por difracción, en el que se suele dar el conocido y temido caso de la orientación cristalina, del que se tratará en otro artículo.

De aquí que, supuesta correcta la toma de muestra efectuada, uno de los factores más importantes del análisis por rayos X, sea la homogeneidad lo más perfecta posible de dicha muestra, en todos los aspectos.

5

2. TECNICA GENERAL DE LA PREPARACION DE MUESTRAS.

Tanto en fluorescencia como en difracción de rayos X, se trabaja en la mayor parte de los casos con materiales sólidos. Estos rara vez consisten en sustancias puras; más bien se trata, en general, de materias naturales o artificiales en mezclas complejas, que se presentan en agregados de mayor o menor tamaño. Cada uno de estos agregados no tiene por qué coincidir en composición, y de hecho casi nunca coincide, con los restantes.

Por ello, una primera operación tendente a la homogeneización es la trituration y pulverización del material. Tanto más fácil es alcanzar un alto grado de homogeneidad, cuanto mayor sea el grado de finura, y esto requiere medios de molturación y refinó (molinos) y control de la finura (tamices, microscopio, etc.), elementos imprescindibles en la preparación de muestras para el análisis röntgenográfico.

2.1. Molienda y homogeneización.

El caso ideal de un material uniformemente fino (monogranular) es imposible de lograr, puesto que en la trituration y molienda se dan estadísticamente todos los tamaños posibles entre cero (en el límite) y un cierto máximo.

Una aproximación a la muestra monogranular podría conseguirse por tamizado con dos tamices de luces de malla muy próximas, tomando en consideración la fracción que pasa por el de luz mayor y es retenida por el de luz menor. En la práctica esto no se cumple tan bien como teóricamente cabría esperar, dado que existen fenómenos de atracción y coherencia entre las partículas superfina y las gruesas, de modo que las primeras tienden a engrosar las segundas, falseando la verdadera granulometría, ya que no siempre se separan al tamizar. Este hecho se pone de manifiesto en las seis fotomicrografías de la figura 1.

Por otra parte, de acuerdo con lo expuesto anteriormente, casi nunca hay seguridad de que la fracción monogranular así separada sea idéntica en composición a las dos fracciones restantes: la retenida por el tamiz más ancho y la que pasa por el tamiz más estrecho.

Por consiguiente, si se quiere conseguir homogeneidad, ello ha de ser a base de un grado elevado de refinó en toda la muestra representativa tomada para el análisis, haciendo que ésta pase a través de un tamiz del orden de las 5 a las 10 micras de luz de malla (sin normalizar), con lo que se tendrá un polvo de granulometría continua comprendida entre 0 y 5 ó 10 micras.

La operación manual de molienda y refinado es laboriosa y lenta, y nunca puede resultar tan uniforme como efectuada por medios mecánicos automáticos.

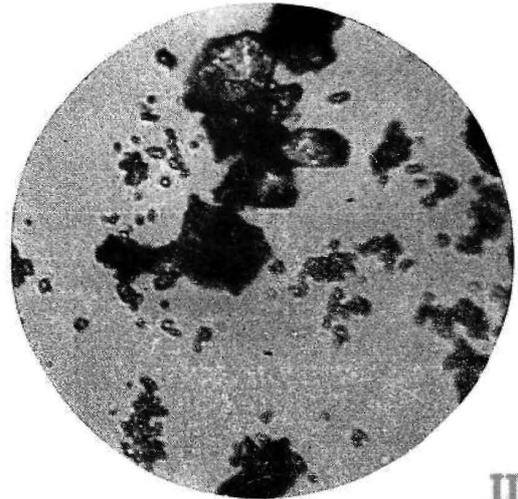
2.1.1. Molino.

Con la citada finalidad se ha ideado, proyectado y realizado un molino de laboratorio que funciona sustancialmente a percusión, y cuyas características se describen en lo que sigue.

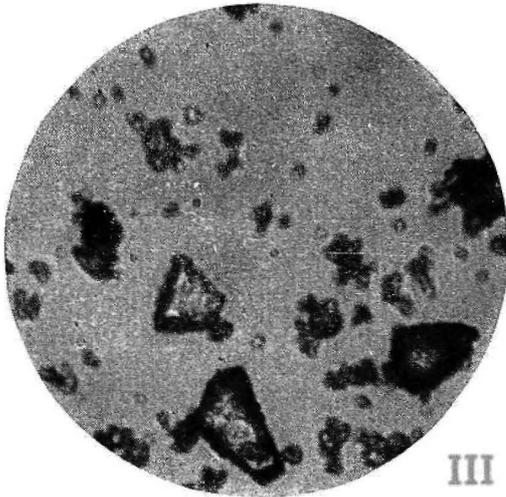
La cámara del molino es un tubo cilíndrico de acero, cromado interiormente, cerrado por un extremo y provisto de una tapa desmontable que ajusta en el otro extremo mediante una junta de polietileno. Las dimensiones interiores del tubo son: largo, 70 mm; diámetro, 36,5 milímetros (fig. 2).



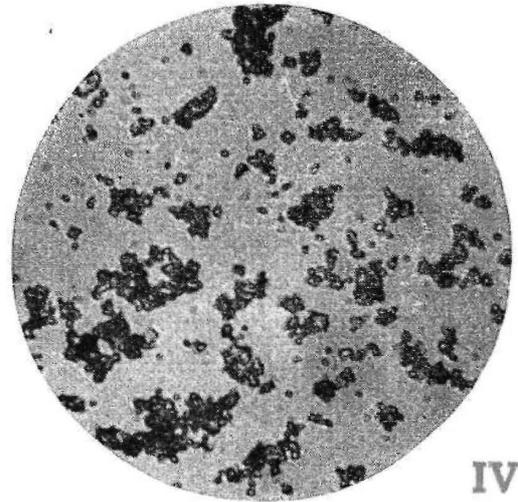
I



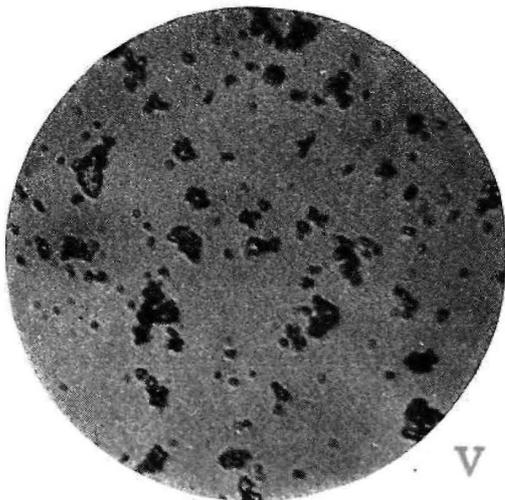
II



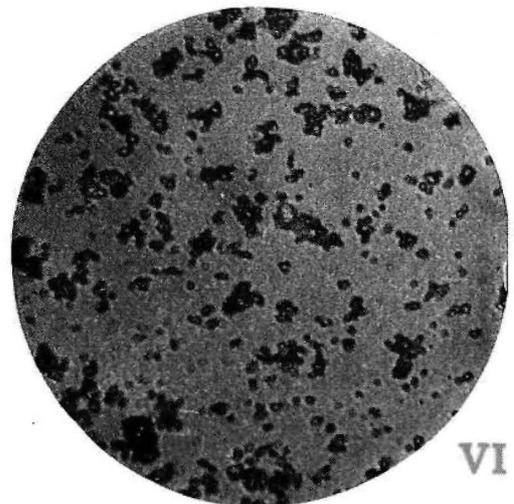
III



IV



V



VI

7

Fig. 1



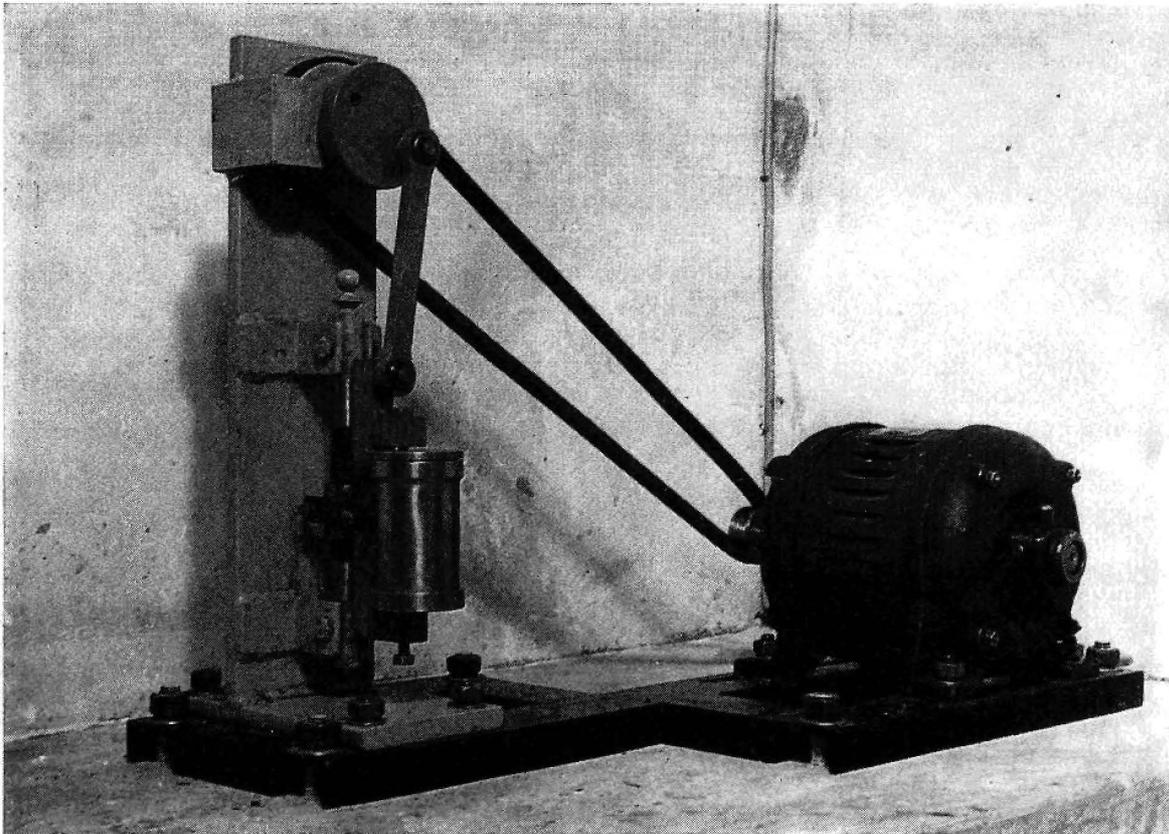
Los elementos molturadores son bolas de acero de rodamientos. En las restantes condiciones de trabajos que se especifican en lo que sigue, se pudo comprobar, mediante los correspondientes ensayos de tanteo, que una buena molturación, tanto por lo rápido como por la completa homogeneización del polvo logrado, se conseguía con bolas de 5,5 mm de diámetro, en un volumen aproximado al de la muestra.

El tubo se somete a un rápido movimiento de vaivén (vibración) vertical sobre una guía, mediante una biela y una excéntrica accionada por un motor de 0,33 C.V. y 1.600 r.p.m., a través de una transmisión por polea y correa trapezoidal, para reducir la velocidad de giro a 400 r.p.m. (fig. 3). La amplitud de la vibración es de 4 cm y la frecuencia de 400 golpes por minuto. La vibración horizontal o inclinada, ensayadas previamente, incluso con molinos de distinto tamaño (menores) dieron peores resultados por insuficiencia de percusión por parte de las bolas.

2.1.2. Operación.

Se pudo comprobar también, después de los consiguientes ensayos, que los mejores resultados se obtienen cuando el material introducido en el tubo es de un volumen aproximadamente igual al de los elementos molturadores.

Figs. 2 y 3



El tamaño de grano de la muestra introducida debe ser siempre inferior a 88 micras, para lo cual se tritura ésta previamente hasta hacerla pasar, en su totalidad, por un tamiz de 4.900 mallas/cm² (núm. 170 de la serie normal U.S. norteamericana).

La molturación se hace en húmedo, en el seno de un líquido inerte. Se empleó como tal el benceno en cantidad suficiente para cubrir el conjunto de la muestra y de los elementos molturadores.

En estas condiciones, el tiempo necesario para conseguir la molturación a 0-5 ó 0-10 micras depende de las características de dureza, fragilidad, exfoliación, etc., del material. Para materiales de dureza normal, dentro de los ensayados—cuarzo, calizas, margas, etcétera—, el tiempo medio necesario viene a ser de dos horas.

La homogeneización de una muestra, ya reducida al tamaño adecuado, se consigue en 10 a 15 minutos.



Fig. 4

2.1.3. Resultados.

Los resultados de la molturación en las condiciones expuestas pueden apreciarse en la figura 1, en la que las seis fotomicrografías corresponden, respectivamente, al material antes de someterlo al proceso (I), y al cabo de 0,5 (II), 1 (III), 1,5 (IV), 2 (V) y 2,5 (VI) horas de molienda. Se puede ver que, al cabo de este tiempo, se ha conseguido ya que todas las partículas tengan un tamaño inferior a 5 micras.

También se aprecia que, operando en tales condiciones, y con los materiales utilizados, no es preciso el control de finura por tamices o por observación microscópica, puesto que en todos los casos la reducción de tamaño es superior a las 5 micras.

3. PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA ANALISIS CUANTITATIVO POR FLUORESCENCIA.

Una vez que la muestra representativa del material se ha refinado y homogeneizado tal como queda expuesto en el punto 2, la técnica usual seguida en la preparación de muestras normalizadas consiste en la utilización de papel «Mylar» como obturador del portamuestras y soporte del polvo (fig. 4).

Este papel absorbe una buena parte de la radiación que lo atraviesa, lo cual es tanto más sensible cuanto más ligeros son los elementos que se determinan y cuanto menor es la proporción en que se encuentran en la muestra analizada.

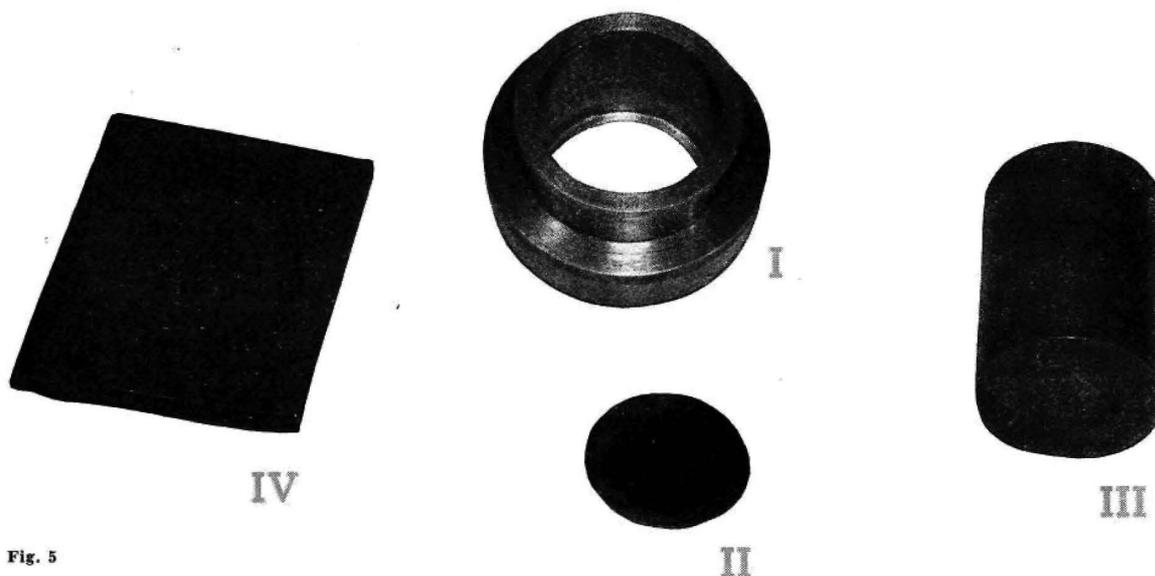


Fig. 5

Ambas circunstancias se dan precisamente en el análisis de las materias primas y productos calizos y silícicos que intervienen en la tecnología de los materiales de construcción.

Por tal motivo, toda solución que logre eliminar el papel «Mylar» en la preparación de las muestras contribuye a conseguir una mayor exactitud y reproducibilidad en los resultados obtenidos.

Una de estas soluciones es la practicada por la Sección de Espectrografía (Departamento de Química) del I. E. T. C. C., siguiendo los criterios ya dados a conocer (1), (2), (3) y (4). De los detalles particulares del caso se da cuenta en lo que sigue.

3.1. Portamuestras.

La supresión del papel «Mylar» presenta la dificultad de la falta de soporte de la muestra pulverulenta suelta, ya que el haz de rayos X incide, por debajo del portamuestras, sobre el polvo sustentado por el papel.

Este inconveniente se soslaya haciendo que la probeta, en lugar de ser polvo suelto, sea una pastilla de polvo aglomerado en seco y por compresión, obtenida dentro del propio portamuestras.

Esto constituye, a su vez, una variante del sistema de hacer una pastilla aparte.

Dado que la presión necesaria para aglomerar el polvo debe ser elevada, y en todo caso se aplica mejor y más uniformemente sobre una superficie circular que sobre una superficie rectangular, se idearon, proyectaron y realizaron, al igual que otros laboratorios, portamuestras de acero (que soportan la presión mejor que los de aluminio), sin variar las medidas de los portamuestras suministrados por la casa Philips. Para contener momentáneamente el polvo antes de la compresión y lograr después de ella una superficie de incidencia del haz de rayos X perfectamente plana, uniforme y pulida, y en las condiciones óptimas para conseguir en este aspecto la máxima reproducibilidad de resultados, se construyó una chapa circular de acero, de espesor uniforme, con una de sus caras, al menos, rectificadas, pulimentadas y posteriormente cromadas. El diámetro de esta chapa es el preciso para que se ajuste perfectamente al orificio del portamuestras (fig. 5, II).

3.2. Prensa.

La compactación del polvo para formar la pastilla dentro del portamuestras se lleva a cabo mediante un émbolo cilíndrico de acero, que se ajusta al diámetro interior del portamuestras (fig. 5, III) y una plancha de acero de $60 \times 50 \times 5$ mm (figura 5, IV).

Con el émbolo y la chapa circular se comunica al polvo la presión de trabajo, durante un tiempo estipulado, por medio de una prensa hidráulica de accionamiento manual (fig. 6). La prensa es capaz de dar presiones hasta 400 kg/cm^2 .

3.3. Operación.

Sobre la plancha de acero (fig. 5, IV) se coloca la chapa circular (fig. 5, II) con la cara pulida hacia arriba. Se hace coincidir con ella el orificio del portamuestras (fig. 5, I) colocado en posición normal.

En el interior del portamuestras se introducen 10 g de la muestra en polvo preparada según lo indicado en el punto 2. Dadas las densidades de los materiales que se manejan, 10 g es la cantidad adecuada; en otro caso, ésta depende de la densidad.

Con el émbolo de acero (fig. 5, III) se presiona con cuidado, evitando que el polvo rebufe y pueda perderse parte de la muestra.

El conjunto de plancha, chapa, portamuestras, polvo y émbolo se lleva a la prensa (fig. 6) y se somete a una presión de 250 kg/cm^2 que se mantiene durante 30 segundos.

Se retira el conjunto de la prensa y se extrae lentamente el émbolo. Se levanta el portamuestras de la plancha y sobre ella quedará la chapa circular. Si ésta permanece adherida a la pastilla de polvo comprimido, basta un ligero golpe lateral en el portamuestras para que se desprenda.

La pastilla queda firmemente sujeta al portamuestras y la cara que será irradiada queda plana y presenta una superficie casi especular.

El portamuestras se obtura con una tapa de plástico (provista de una pequeña perforación para expulsión del aire), a fin de evitar posibles salidas del polvo al hacer el vacío en la cámara de irradiación, ya que, de otro modo, este polvo, podría contaminar dicha cámara o la ventana del tubo de rayos X. Sobre esta tapa se puede indicar, con un lápiz grueso, la sig-natura de la muestra.

Si se opera del modo descrito, la normalización en la preparación de la muestra se consigue mucho más fácilmente que si se utiliza el procedimiento clásico del papel «Mylar», y, al ser mucho más fijas y reproducibles las condiciones de la preparación, también deben serlo los valores de los resultados analíticos obtenidos.

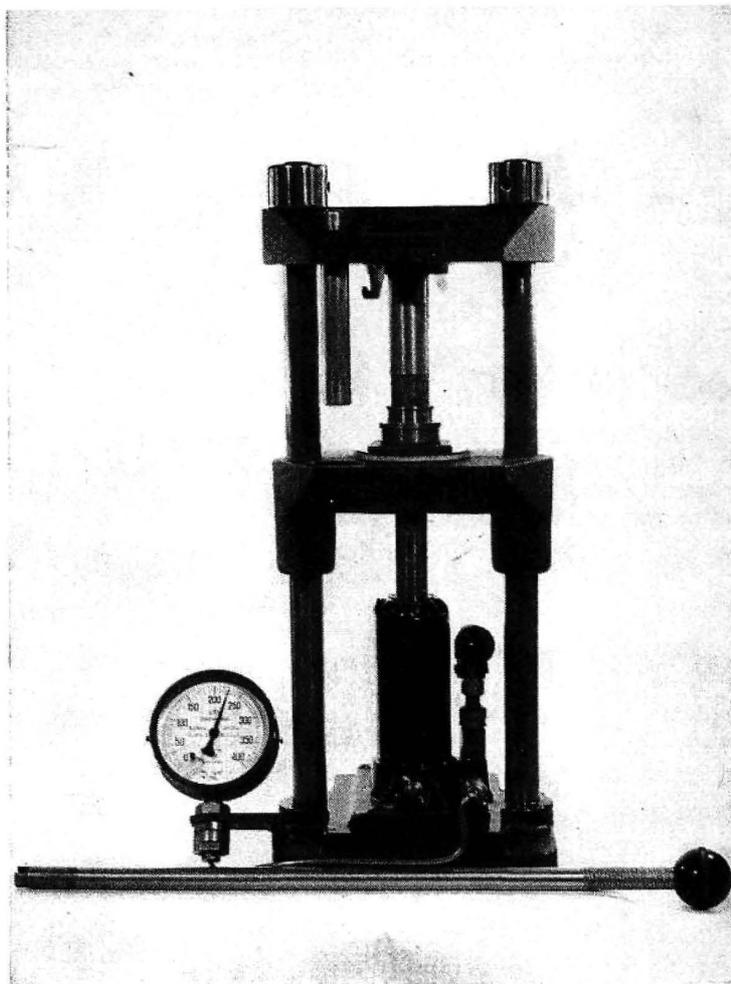


Fig. 6

En efecto, en el procedimiento clásico, el grado de compacidad del polvo puede variar de unas a otras preparaciones, así como la posible deformación del papel «Mylar» por efecto del peso de la muestra, sin considerar la ya citada absorción que éste ejerció.

4. RESULTADOS.

Por simple vía de ejemplo se exponen, en lo que sigue, los obtenidos en la determinación del hierro (elemento semipesado) y del aluminio (elemento ligero), preparando, en ambos casos, la muestra (un cemento portland) por el procedimiento usual del papel «Mylar» y por el método de compresión.

Los resultados, en el caso de la determinación del hierro, fueron los indicados en el cuadro 1.

CUADRO 1.—Condiciones de trabajo.

Tensión: 40 kV.; Intensidad: 20 mA.	Sin discriminación y <i>sin vacío</i> .
Cristal analizador: EDDT.	$2\theta = 25,39$ para el hierro.
Contador proporcional: 1.625 V.	$2\theta = 24,00$ para el fondo.
Cuentas/seg. en 16 segundos.	

IMPULSOS CONTADOS Ensayos	Con «Mylar»	Sin «Mylar»
1	1.122	1.181
2	1.135	1.187
3	1.128	1.186
4	1.156	1.186
Medias	1.135,25	1.185
Desviaciones, σ	9,060	2,707
Desviaciones, σ %	0,798	0,144

Los resultados en el caso de la determinación del aluminio fueron los indicados en el cuadro 2.

CUADRO 2.—Condiciones de trabajo.

Tensión: 40 kV.; Intensidad: 20 mA.	Sin discriminación y <i>con vacío</i> .
Cristal analizador: EDDT.	$2\theta = 142,40$ para el aluminio.
Contador proporcional: 1.625 V.	$2\theta = 146,00$ para el fondo.
Cuentas/seg. en 16 segundos.	

IMPULSOS CONTADOS Ensayos	Con «Mylar»	Sin «Mylar»
1	4	12
2	2	14
3	3	14
4	1	11
Medias	2,5	12,75
Desviaciones, σ	1,291	1,500
Desviaciones, σ %	51,64	11,76

En ambos casos las cuatro muestras preparadas lo fueron independientemente, a partir del mismo material. Al ser idénticas las condiciones de trabajo (salvo en lo que respecta al empleo del papel «Mylar»), los resultados obtenidos son perfectamente comparables y ponen de relieve los siguientes hechos:

a) Que el grado de reproducibilidad alcanzado es mayor con el método de compresión que con el del papel «Mylar».

b) Que, como consecuencia de ello, los valores encontrados por el método descrito se aproximan más a los reales (obtenidos por análisis químico ordinario, por ejemplo) que los obtenidos por el método del papel «Mylar». Este hecho queda más de manifiesto si se tiene en cuenta que el contenido de hierro de la muestra analizada, determinado por vía química y expresado como Fe_2O_3 , fue de 2,63 %. Asignando este valor a las medias de impulsos contados del cuadro 1, es fácil calcular que, a los recuentos más alejados de las medias (1.122 y 1.156 con papel «Mylar» y 1.181 y 1.187 sin papel «Mylar»), les corresponderían resultados de 2,599 y 2,678, y 2,621 y 2,634 % de Fe_2O_3 , respectivamente, viéndose que el segundo par de valores (correspondientes a las muestras preparadas sin papel «Mylar») se ajustarían mucho mejor al valor dado por análisis químico. De igual manera, el contenido de aluminio de la muestra analizada, determinado por vía química y expresado como Al_2O_3 , fue de 6,45 %. Asignando este valor a las medias de impulsos contados del cuadro 2, es fácil calcular que, a los recuentos más alejados de las medias (1 y 4 con «Mylar» y 11 y 14 sin «Mylar»), les corresponderían resultados de 2,580 y 10,320, y 5,564 y 7,082 % de Al_2O_3 , respectivamente; se observa en este caso, de una forma más acusada que en el del hierro, que el segundo par de valores (correspondientes a las muestras preparadas sin papel «Mylar») se ajustaría muchísimo mejor al valor dado por el análisis químico. Lo correcto de estos cálculos estriba en emplear una muestra como patrón de sí misma (comparación consigo misma: reproducibilidad), y la conclusión a que se llega es igualmente válida cuando se emplea un patrón diferente.

c) Que cuando se trata de analizar elementos ligeros como Na, Mg y Al, problema frecuente en la ciencia y tecnología de los materiales de construcción, si estos elementos se encuentran en pequeñas concentraciones, como de ordinario sucede, generalmente no se detectan, debido a la absorción del papel «Mylar», y sí por el sistema de compresión, con el que se puede efectuar un análisis correcto.

Que ello es así lo demuestra el hecho de que el número de impulsos contados en las muestras sin papel «Mylar» en el caso del aluminio (cuadro 2) es, en la media, cinco veces mayor que el de los contados en la muestra con «Mylar».

5. CONCLUSIONES.

A la vista de las consideraciones hechas y de los resultados expuestos en lo que precede, pueden destacarse las siguientes conclusiones:

1.^a Tan importante como la toma de muestra a efectos de validez de los resultados analíticos, es la preparación de la misma, desde el punto de vista de su homogeneidad, la cual influye en la reproducibilidad de dichos resultados.

2.^a Con miras a conseguir la homogeneidad necesaria para lograr una reproducibilidad aceptable, se pone de relieve la importancia de la finura de la muestra, así como de los medios mecánicos y físicos para lograrla, medirla y controlarla.

3.^a Se describe un método completo de preparación de muestras pulverulentas para análisis cuantitativos por fluorescencia, según el cual se consigue la finalidad perseguida: reproducibilidad y precisión de los resultados.

4.^a Ambos factores se mejoran, según el método descrito, con la supresión del empleo del papel «Mylar», mediante el arbitrio de compactar la muestra por compresión, dentro del propio portamuestras de que consta el equipo de fluorescencia.

5.^a La práctica del método no requiere una preparación especial por parte del eventual operador, pudiendo ser llevada a cabo por cualquiera.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) ADLER, I., y AXELROD, J. M.: *Anal. Chem.*, 26, 931-2 (1954).
- (2) CAMPBELL, W. J., y THATCHER, J. W.: *Advances in X-Ray Analysis*, V-2, 313-32 (1958).
- (3) RABOT, R., y ALEGRE, R.: *Silicates Industriels*, págs. 181-191, abril (1962).
- (4) BENS, J.: *Silicates Industriels*, pág. 529, Nov. (1961).