

la preparación de las muestras para análisis por rayos X

II. Difracción

F. TRIVIÑO VAZQUEZ y J. L. SÁGRERA MORENO
Licenciados en Ciencias Químicas
y J. CALLEJA CARRETE
Doctor en Ciencias Químicas

1. OBSERVACIONES GENERALES.

El gran problema del análisis por difracción de rayos X, máxime en el aspecto cuantitativo, es el de la reproducibilidad de resultados, más difícil de lograr, si cabe, que en el caso del análisis por fluorescencia.

La reproducibilidad de resultados depende, en grandísima medida, de la preparación de la muestra, en los siguientes aspectos:

- a) Homogeneidad.
- b) Posición.
- c) Orientación de las partículas cristalinas.

1.1. Homogeneidad.

Como ya se ha indicado, la muestra analizada debe ser representativa primero, y apta para dar resultados reproducibles después. Tanto para lo uno como para lo otro, y en especial para lo segundo, la muestra debe ser homogénea y no susceptible de segregación por tamaños, lo que, como asimismo se ha indicado, depende del tamaño máximo de las partículas, de la granulometría de las mismas y de la presión ejercida en la aglomeración o compactación del polvo, tal como se glosa más detalladamente en otro lugar (1).

1.2. Posición.

La colocación de la probeta en la técnica de difracción constituye uno de los problemas más delicados (2). Dos son las condiciones que deben de cumplirse simultánea e imprescindiblemente, para obtener resultados reproducibles y acordes con la realidad: primera, que la prolongación del eje de giro del goniómetro quede contenida en el plano superficial de la muestra; segunda, que el plano medio del haz de rayos X contenga igualmente la prolongación del eje de giro del goniómetro.

Esto plantea un problema mecánico cuya solución, en el caso de los portamuestras rectangulares fijos de los equipos Philips, está lograda correctamente y con sencillez (3).

En el caso de los portamuestras rotatorios, el problema de la alineación de la muestra es más difícil y las soluciones son más complicadas.

Una de ellas, ensayada con éxito y aplicada normalmente en la Sección de Espectrografía (Departamento de Química) del I. E. T. C. C., consiste en lo siguiente:

En primer lugar, en una serie de modificaciones en relación con las piezas auxiliares que para el alineado y mantenimiento de la muestra en posición constante se suministran con los equipos de difracción, modificaciones que responden a los siguientes criterios:

a Sustituir la pieza de alineación maciza (figura 1) por la nueva pieza (figura 2), que difiere de la anterior en que es perforada, con un orificio *O* ligeramente superior al círculo ocupado por la muestra, y en que va provista de dos topes, *T, T*, que fijan en una posición

única dicha pieza. La ventaja de los topes es evidente y la de la perforación estriba en que al ajustar por roscado el portamuestras rotatorio, una vez colocada la pieza de alineación, tal ajuste se consigue cuando la superficie del portamuestras y la pieza de alineación entran en contacto, a tope. Este contacto, inevitable con la pieza normal (fig. 1), puede modificar, de forma imprevisible y fuera de todo control, la superficie de la muestra, originando falta de reproducibilidad y dispersión en los resultados, tal y como se ha podido observar en la práctica. La modificación puede ser producida por el simple contacto, al efectuar la separación de la pieza de alineación, bien por deslizamiento o por despegue, o por ambas cosas a la vez.

Con la pieza modificada se evitan simultáneamente los efectos del contacto y de la separación por cualquier procedimiento, ya que, al ser el orificio algo mayor que el círculo ocupado por la muestra, el contacto se hace con el propio portamuestras y no con ésta, y no hay problema en la separación.

b Proveer a la corona que hace girar el portamuestras de un tornillo prisionero que oprime la rosca de aquél, una vez que se ha logrado su ajuste a tope con la pieza de alineación modificada, según se detalla en *a*) (fig. 3).

En efecto, el giro de la corona con el portamuestras roscado a ella es tal, que cabe la posibilidad, como ha podido comprobarse, de que el portamuestras se desenrosque, con lo cual desciende de nivel y deja de estar alineado con el eje del goniómetro.

Esto se evita con el sistema de fijación descrito.

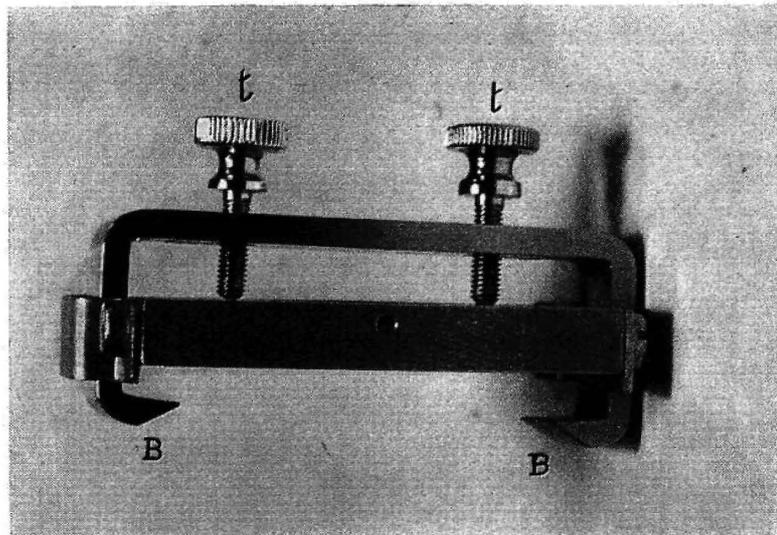


Fig. 1

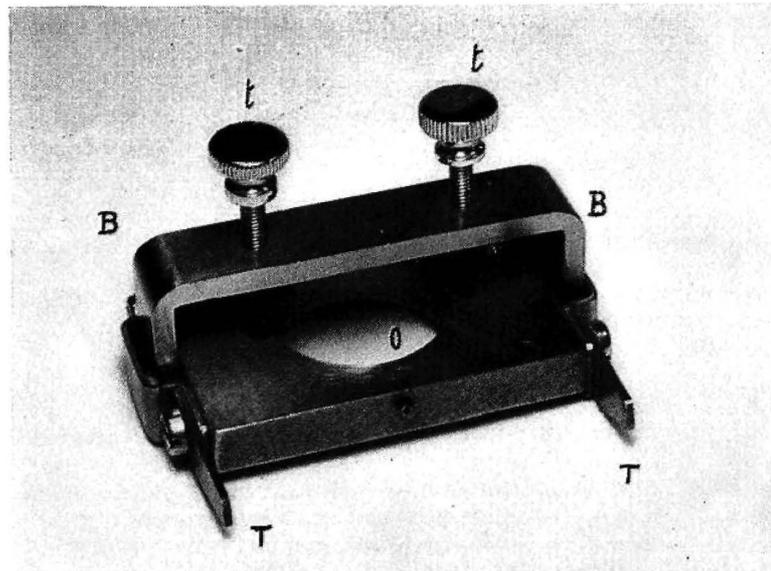


Fig. 2

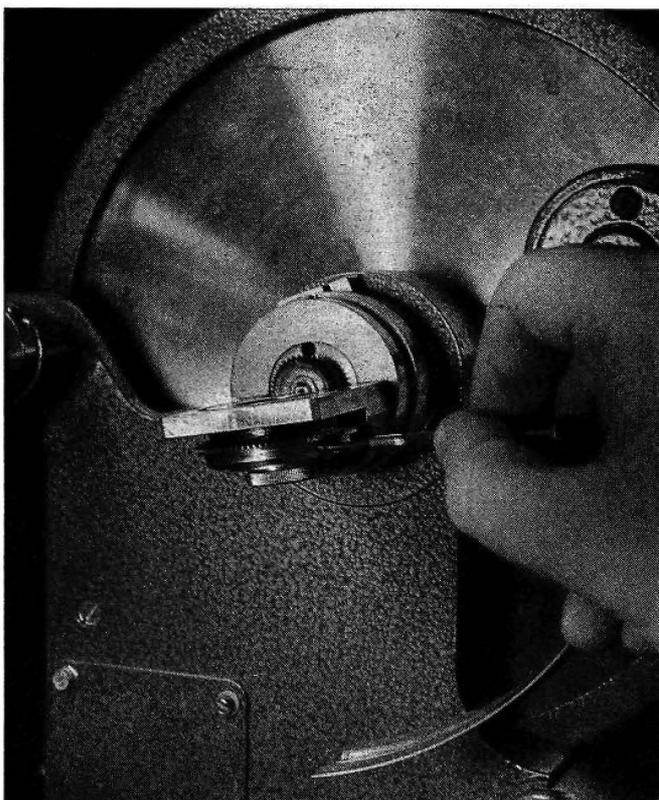


Fig. 3

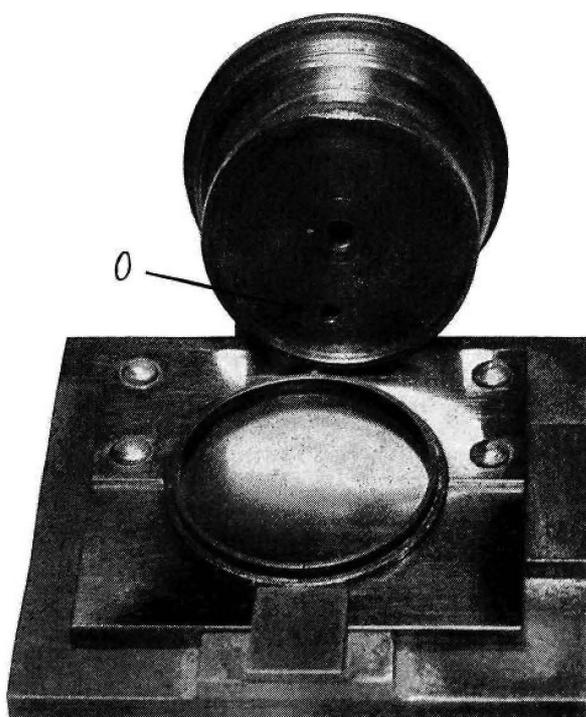


Fig. 4

© Dotar al portamuestras de un orificio *O* para la salida del aire cuando se ajusta el aro (véase 1.3) con la muestra (fig. 4).

En definitiva, el «modus operandi» consta de las siguientes fases:

1) Se coloca la pieza de alineación, modificada, sobre la platina del eje del goniómetro, haciendo que los topes, *T, T*, ejerzan su función y efectuando la fijación mediante la brida, *B*, y los tornillos de apriete, *t, t* (fig. 2).

2) Se rosca en la corona de arrastre el portamuestras rotatorio (con la muestra preparada según se indica en 1.3) hasta que el borde metálico del mismo haga contacto con la pieza de alineación, de manera que la superficie de la muestra cubra el orificio de dicha pieza modificada.

3) Se aprieta el tornillo de la corona para mantener el portamuestras fijo y en posición de alineación, y para evitar que con el giro de la corona el portamuestras se afloje.

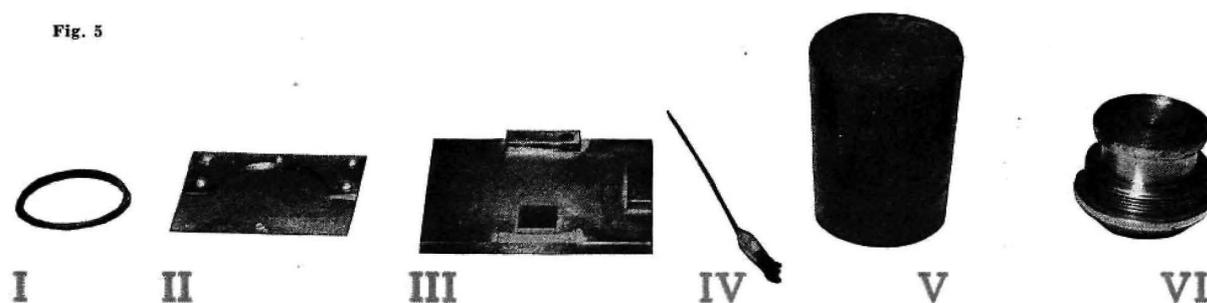
4) Se aflojan los tornillos, *t, t*, de la pieza de alineación, se levanta ésta y, con cuidado y sin rozar con sus bordes inferiores la superficie de la probeta alineada, se retira de la platina del eje del goniómetro. La muestra queda así montada en condiciones normales.

1.3. Orientación de las partículas cristalinas.

Se entiende por tal el hecho desfavorable de que los minúsculos agregados cristalinos de una muestra pulverulenta, lejos de distribuirse y situarse al azar, lo hagan con una ordenación preferente.

La tendencia a dar orientaciones preferentes depende, entre otras causas, principalmente de la forma cristalina (sistema) y del

Fig. 5



tamaño de los agregados cristalinos, así como de la acción de la gravedad y de las condiciones que rijan la preparación de la muestra, y muy particularmente de la presión ejercida en la aglomeración y compactación del polvo.

Al disminuir el tamaño de grano de los polvos, los agregados cristalinos tienden cada vez más a adoptar formas más próximas a la esférica. Esto quiere decir que, cuanto más fino sea un material, tanto más probable es obtener en la caída libre del mismo una distribución desordenada y al azar. En tal sentido, la pulverización y refinado de la muestra (1), favorece este desorden estadístico y contribuye con ello a paliar el efecto de la orientación. La sedimentación en medios líquidos de densidad muy próxima a la del material pulverulento que sedimenta, favorece aún más la distribución y situación al azar, al eliminar el efecto de la gravedad sobre las partículas.

La presión ejercida sobre una muestra pulverulenta para su aglomeración y compactación no debe influir en las partículas, en el sentido de inducir en ellas una orientación preferente, si es que inicialmente no están orientadas. Es decir, después de comprimido el polvo, debe conservarse el mismo «grado de desorientación» existente antes de la compresión. En la realidad no sucede así. Para evitar el efecto de la orientación inducida por la presión, es preciso que ésta se ejerza de manera prácticamente constante en todos los puntos del área comprimida, y esto exige, a su vez, que la presión se transmita, a través de un medio elástico que se adapte a los desniveles de la superficie de la muestra.

Con objeto de lograr la finalidad propuesta, se ha intentado utilizar como medio elástico un cilindro de caucho blando (fig. 5-V).

En el caso de utilizar portamuestras fijo en los análisis por difracción, el procedimiento de preparar la muestra está normalizado (4).

Si se emplea portamuestras rotatorio hay que preparar la muestra por presión del polvo sobre la cara que se va a irradiar, lo cual presenta una serie de inconvenientes, a saber: si no se utiliza presión, o ésta es insuficiente, el polvo queda suelto o poco compactado; la superficie del mismo no es plana, con lo que la alineación no se consigue; al girar el portamuestras se deforma dicha superficie y el polvo sufre los efectos de la fuerza centrífuga; en la posición extrema del goniómetro ($\text{ángulo} > 90^\circ$) resbala sobre sí mismo y cae.

Si se utiliza presión, con ella se pueden inducir compactaciones variables y difíciles de controlar, lo que, a su vez, se traduce en falta de reproducibilidad en los resultados, a no ser que, como acaba de indicarse, se efectúe una compresión perfectamente uniforme a través de un medio elástico (caucho blando, fig. 5-V).

Para ello es preciso dotar al portamuestras rotatorio (fig. 5-VI) de un anillo con rebaje, que a presión se adapta perfectamente al círculo interior de aquél (figs. 4 y 6).

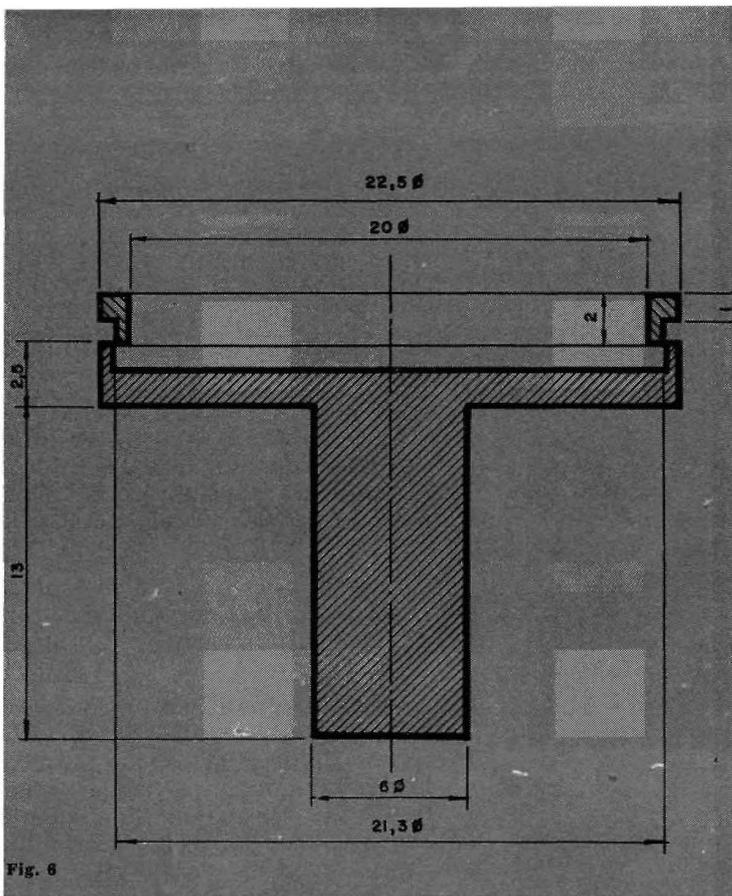


Fig. 6

Este anillo es el que hace en realidad de portamuestras, como puede verse en la siguiente descripción de la preparación de la probeta.

El portamuestras con el anillo, a efectos de alineación, debe quedar con las mismas dimensiones que tiene antes de dotarlo de él. Para esto hay que modificarlo convenientemente, haciendo un rebaje y un adelgazamiento del borde, equivalente a un aumento del diámetro interior útil; rebaje y adelgazamiento que fijan la forma y dimensiones del anillo, según el esquema de la figura 6.

El anillo, en posición invertida, se coloca sobre una pieza plana de acero (perfectamente rectificada y cromada, fig. 5-II), fijándose por medio de otra pieza de acero con topes (fig. 5-III) y

quedando el conjunto como en la figura 4. Sobre el borde libre del anillo se apoya un tubo de plástico de igual diámetro y mayor espesor de pared, con objeto de que, al verter el material pulverulento, éste caiga dentro del círculo del anillo. Se deja caer el polvo, lo más suelto posible, y haciendo que cubra, lo más uniformemente posible también, el recinto del aro.

Cuando el polvo ha llenado el aro, se reparte horizontalmente y se iguala la superficie mediante enrase con el mango de alambre de un pincel y se elimina con éste el sobrante de polvo.

Sobre el aro con el polvo se coloca un tapón de caucho blando y bases planas y paralelas (fig. 7).

El conjunto se lleva a la prensa y se somete a una compresión de 10 a 20 kg/cm² (siempre la misma para el mismo material o materiales muy similares) durante 30 segundos (fig. 8).

Se retira el conjunto de la prensa y se quita el tapón con cuidado. Se encaja el portamuestras rotatorio en el anillo con la muestra prensada, tal como se indica en la figura 4.

Se traslada lateralmente el conjunto de aro y portamuestras para liberar al primero de la sujeción, y se levanta para separar el aro de la placa de acero cromado.

El portamuestras rotatorio, con el aro y la muestra, se rosca finalmente en la corona de arrastre, observándose todas y cada una de las precauciones señaladas en 1.2.

2. RESULTADOS.

Las ventajas del método de preparación de muestras para el análisis por difracción de rayos X expuesto en detalle en 1.1 a 1.3 estriba en la normalización de la ejecución, con la consiguiente ventaja de la uniformidad y constancia de resultados mayores que en el caso de

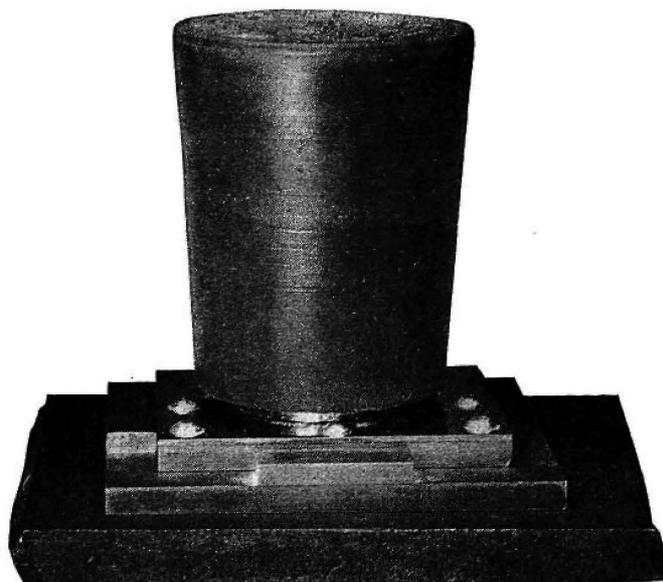


Fig. 7

el mayor grado de reproducibilidad conseguido cuando la muestra se hace por medio del anillo.

la preparación estrictamente manual. El método preconizado es de aplicación mucho más sencilla y puede efectuarlo personal sin una preparación especial, a diferencia de lo que sucede con el método «manual» por paradójico que parezca.

Prueba de ello son los resultados obtenidos por uno y otro procedimiento, referidos a la línea 3,04 del carbonato cálcico.

Las alturas de ésta en ambos casos fueron las que se indican en el cuadro 1.

En cada una de las cinco determinaciones se deshizo y volvió a rehacer la probeta con la muestra. Los valores de la desviación, σ , en uno y otro caso ponen de relieve

CUADRO 1.—Línea 3,04 del carbonato cálcico.

DETERMINACIONES	Alturas en cm	
	Preparación manual	Preparación con anillo
1	20,80	22,00
2	20,00	21,60
3	20,70	22,65
4	21,30	22,00
5	22,00	22,60
Medias	20,96	22,08
Desviaciones, σ	0,743	0,272

Al mismo tiempo se aprecia que, por efecto de la mayor compacidad del polvo, con la técnica del anillo se logra una mayor altura de pico y, en su caso, un mayor número de impulsos recontados, lo cual permite asegurar una mayor precisión en los resultados obtenidos.

Análogamente se hicieron determinaciones de la altura de pico correspondiente a la citada línea de carbonato cálcico, para cuatro posiciones distintas del portamuestras a 0,90, 180 y 270° respecto de una posición dada, tanto para la muestra preparada por procedimiento manual como por el del anillo. Los resultados obtenidos se expresan en el cuadro 2.

En este cuadro se indican las medias aritméticas, M , de los valores correspondientes a las cuatro posiciones, así como las medias reales, M_r , correspondientes a las alturas de picos obtenidas por rotación continua de la muestra (determinación número 5 del cuadro 1). Igualmente se indican las desviaciones calculadas sobre dichas medias.

Puede apreciarse que las desviaciones mayores corresponden en este caso al método del anillo, lo que denota una mayor tendencia de este procedimiento a dar valores más dispersos, sin duda por efecto de la presión, según lo ya expuesto en lo que precede.

Estos resultados, lógicamente previsibles, no están en modo alguno en pugna con los que muestra el cuadro 1, puesto que los de éste están obtenidos por rotación completa y continua de la muestra, y en tal sentido constituyen un promedio estadístico mucho más representativo y, por ello, son más dignos de tener en cuenta. No a otra finalidad obedece el empleo del sistema rotatorio en lugar del fijo.

El hecho de que cualquiera de los cuatro valores del cuadro 2, correspondientes a la preparación manual de la muestra sea igual o menor que cualquiera de los correspondientes a la preparación mediante el anillo, junto con los resultados del cuadro 1, parece indicar, no obstante, que la influencia ejercida por diferencias de compactación es favorable, a condición de que dichas diferencias sean a su vez reproducibles, esto es, en cierto modo controlables. La confirmación de este punto de vista será objeto de una publicación posterior más detallada en este aspecto.

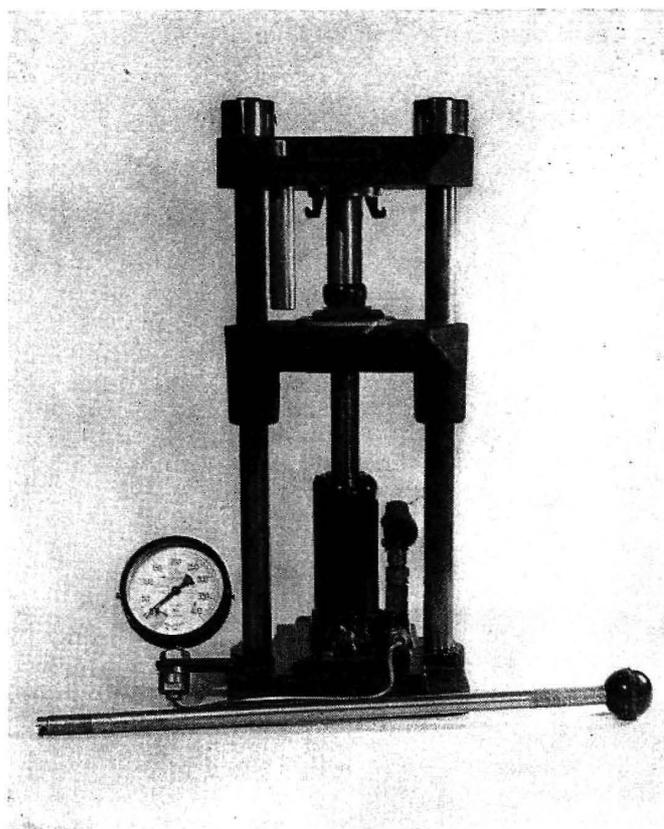


Fig. 8

CUADRO 2.—Línea 3,04 del carbonato cálcico.

DETERMINACIONES	Alturas en cm	
	Preparación manual	Preparación con anillo
a 0°	21,40	22,00
a 90°	19,50	23,70
a 180°	22,00	22,30
a 270°	21,50	27,00
Medias, M	21,10	23,75
Medias reales, M_r	22,00	22,60
Desviaciones, σ_{M_i}	1,078	1,983
Desviaciones, σ_{M_r}	1,511	2,647

3. CONSIDERACIONES FINALES.

La importancia decisiva de la preparación de la muestra en los resultados analíticos cuantitativos obtenidos por difracción de rayos X es evidente.

El hecho de la orientación preferente de los cristales de una muestra pulverulenta fina es innegable, así como su influencia en los resultados analíticos por difracción.

No es menos cierto que la orientación preferente puede constituir, y a veces constituye, una hipótesis cómoda para justificar anomalías analíticas, a falta de una explicación más ajustada a la realidad.

Cabe en lo posible, y hasta el momento se ha podido comprobar en parte, que bajo el título de orientación preferente se agrupan hechos más bien atribuibles a otros aspectos de la preparación de las muestras, tales como los tratados en lo que precede y muy en particular la desigual compactación.

Considerada la orientación preferente como un mal inevitable en gran parte de los casos, bien porque existe de antemano o bien porque se induzca como consecuencia de una desigual compactación, cabe pensar en resolver el problema que crea, no a base de pretender eliminarla, sino a base de controlarla y fijarla, y en tal sentido se dirigen los trabajos actuales de la Sección de Espectrografía (Departamento de Química) del I. E. T. C. C.

4. CONCLUSIONES.

1.^a En análisis cuantitativo por difracción de rayos X son factores fundamentales la finura y la homogeneidad de las muestras analíticas.

2.^a El logro y control de ambas hacen que los molinos de laboratorio, los tamices de luz de malla muy pequeña (hasta 5 ó 10 micras) y el microscopio, sean medios auxiliares muy valiosos en el análisis röntgenográfico.

3.^a La preparación de muestras para el análisis por difracción, por el procedimiento de compactación por presión del material pulverulento fino, mejora la reproducibilidad, sensibilidad y precisión del método.

4.^a La compactación por presión induce o puede inducir efectos similares a los de una orientación preferente de las partículas cristalinas, pero parece que ésta puede ser controlada y fijada, y en tal sentido pueden eliminarse en gran parte las perturbaciones que de otro modo suele ocasionar.

5.^a A la orientación cristalina preferente suele atribuirse las anomalías observadas en los resultados analíticos por difracción, siendo así que buena parte de ellos pueden y deben atribuirse al método de preparación de la muestra para el análisis.

6.^a En este sentido se continúa trabajando en la Sección de Espectrografía (Departamento de Química) del I. E. T. C. C.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) TRIVIÑO, F.; SAGRERA, J. L., y CALLEJA, J.: «La preparación de las muestras para análisis por rayos X. I. Fluorescencia». *Últimos Avances en Materiales de Construcción* (I. E. T. C. C.), núm. 113, enero-febrero-marzo (1964).
- (2) KLUG, H. P., y ALEXANDER, L. E.: *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley & Sons., New York, 1954, pág. 194.
- (3) WILSON, A. J. C.: *J. Sci. Instr.*, 27, 321-325.
- (4) MCCREERY, G. L.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 32, 141 (1949).
- (5) Loc. cit. en KLUG, H. P., y ALEXANDER, L. E.: seg. núm. 2, pág. 300.