Revista Cubana de Física Vol. 1 No. 2, 1981

NUEVO MÉTODO DE ANÁLISIS ROENTGENOFÁSICO CUANTITATIVO COMPLETO PARA CASOS DE EXISTENCIA DE MICROABSORCIÓN INTENSA

Lic. Carlos R. González
Centro de Investigaciones Geológicas MINBAS

ABSTRACT

In the complete X-ray diffraction methods existing at the present time, there is the implicit assumption that the dependence of concentration at anyone of the fases present in a mixture, with the intensity of an analytic pick, and with the mass absorption coefficient is lineal.

Several authors have demonstrated that this dependence is lineal only in a first approximation due to the microabsorption effects, and, in practice the function connecting these

three variables is more complex. The proportionality of the concentration with the mass absorption coefficient of the mixture elevated to a constant exponent makes agree with the experimental results and it is generally accepted, howsoever it has not yet a theoretically complete explanation.

This dependence is used in the diffaction-absorption methods, of great utility in minerals, where there are extensive changes in the matrix composition and an intense microabsorption.

Nevertheless, the diffaction-absorption method such as it is at the present time, has several disadvantages, among which there is the necessity of the experimental determination of the mass absorption coefficient of the analyzed mixtures. This operation, howsoever it has a perfectly feasible realization, is very time-consuming and it is not free of errors.

In this paper the non lineally diffraction-absorption equations have been generalized in the case of all-phases determination of a system, and formulae have been deduced in order to calculate all concentrations only on the basis of the intensities of the individual phases, without the necessity of measuring the mass absorption coefficient of the mixture, even in so extremely cases as the existence of an amorphous phase or an indeterminable one.

In the same paper the concurrence conditions of the system have also been analyzed.

RESUMEN

En los métodos de análisis roentgenofásico completo existentes hasta el momento, está la suposición implícita de que la dependencia de la concentración de una cualquiera de las fases presentes en una mezcla, con la intensidad de un pico analítico y con el coeficiente másico de absorción de la mezcla es lineal.

Muchos autores han demostrado que esta dependencia es lineal sólo en primera aproximación debido a los efectos de microabsorción, y que en la práctica la función que relaciona estas tres variables es más compleja. La proporcionalidad de la concentración con el coeficiente másico de absorción de la mezcla elevado a un exponente constante concuerda con los resultados experimentales y es aceptada generalmente, aunque no tiene aún una explicación teórica completa.

Esta dependencia es usada en el método de difracción-absorción, el cual es de gran utilidad en minerales, donde son comunes grandes cambios en la composición de la matriz y una microabsorción intensa.

Sin embargo, el método de difracción-absorción, tal y como está desarrollado hasta el momento, tiene algunas desventajas, entre las que se cuenta la necesidad de la determinación experimental del coeficiente másico de absorción de las mezclas analizadas. Esta operación, aunque es perfectamente factible de realizar, consume un tiempo apreciable y no está exenta de errores.

En el presente trabajo se generalizan las ecuaciones no lineales de difracción-absorción al caso de la determinación de todas las fases de un sistema y se encuentran fórmulas que permiten el cálculo de todas las concentraciones a partir sólo de las intensidades de las fases individuales, sin necesidad de medir el coeficiente másico de absorción de la mezcla, aún en casos tan extremos como el de la existencia de una fase amorfa e indeterminable.

En el propio trabajo se analizan las condiciones de convergencia del sistema.

INTRODUCCIÓN

Desde el primer método de análisis roentgenofásico cuantitativo establecido por Clark y Reynolds [1] en 1936, la técnica ha seguido un vertiginoso desarrollo condicionado por sus amplias posibilidades en el estudio de los materiales cristalinos.

En los ultimos tiempos han aparecido numerosas monografías y libros que con más o menos éxito resumen el estado actual de la técnica, pero de entre ellos se destacan los trabajos de Zavyalova y col. [2,3] por su extensión y su análisis crítico. En los mismos se dividen los métodos cuantitativos en:

- Análisis completo de un sistema de n fases.
- Análisis de sistemas con coeficiente másico de absorción conocido.
- Método del patrón interno.
- Métodos de adición y dilución
- Métodos sin patrón
- Determinación del contenido de fase amorfa.

En los métodos de análisis roentgenofásico completo existentes hasta el momento, está la suposicion implícita de que la dependencia de la concentración de una cualquiera de las fases presentes en una mezcla con la intensidad de un pico analítico y con el coeficiente másico de absorción de la mezcla es lineal [2]

$$J_i = \frac{1}{\mu^*} \frac{K_i}{\rho_i} C_i \qquad (1)$$

Esta suposición simplificadora ha permitido extender la posibilidad del análisis de fases cuantitativas a casos tan complejos como la superposición completa de los picos analíticos de una mezcla de un número cualquiera de fases [4]. En estas circunstancias es posible aún encontrar una solución por la resolución de un sistema de ecuaciones lineales. La computación electrónica hace realizables materialmente tales tareas.

Sin embargo, en varios trabajos [8-15] se ha demostrado que la fórmula (1) se cumple sólo en primera aproximación debido a los efectos de microabsorción. En la práctica la dependencia es más compleja, lo que conduce a la consideración de una corrección cuando la microabsorción no es despreciable:

$$J_i = \frac{1}{\mu^*} \frac{K_i}{\rho_i} C_i \xi_i \qquad (2)$$

Pero se ha comprobado que esta corrección puede concretarse en una dependencia del tipo:

$$J_i = \frac{1}{(\mu^*)^a} \frac{K_i}{\rho_i} C_i \qquad (3)$$

donde a es un exponente constante.

No hay aún una explicación teórica completa de esta ley, pero concuerda con los resultados experimentales y es aceptada generalmente.

De hecho, entonces, deben ocurrir grandes errores sistemáticos en el cálculo de las concentraciones por el método de Karlak y Burnett [4] cuando la microabsorción es intensa.

Los otros métodos de análisis completo que existen en la actualidad tienen la misma deficiencia. Son ejemplos de esto los métodos desarrollados por Zavyalova [5] y Drits y Salin [6].

El método de Jahanbagloo y Zoltai [7] introduce una variante interesante al partir de las intensidades absolutas calculadas en lugar de fases puras. Además, su proposición de un sistema de recurrencias para el refinamiento sucesivo de las intensidades calculadas y de las concentraciones brinda muchas posibilidades. En realidad, el método tiene la misma insuficiencia señalada en los otros métodos de análisis completo. Su ventaja principal reside en la no utilización de fases limpias, las cuales son muy difíciles de separar en numerosas situaciones prácticas. Sin embargo, esta ventaja tiene su lado negativo en que el isomorfismo, sobre todo en minerales, introduce una incertidumbre grande en la justeza de la estructura que se propone para el cálculo de las intensidades absolutas integrales.

De hecho, quedarían sólo para el análisis completo de un sistema con microabsorción intensa, las posibilidades del método del patrón interno, que no es práctico para estas situaciones, y del método de difracción-absorción.

En el presente trabajo se generalizarán las ecuaciones normalmente utilizadas en el método de difracción-absorción a la determinación de todas las fases presentes en una mezcla.

DESARROLLO DEL TEMA

a) Planteamiento teórico

Sea un sistema de k fases, una de las cuales es roentgenoamorfa o indeterminable. La concentración de cada una de

ellas vendrá dada por el conjunto de ecuaciones:

$$C_m = K_m \frac{I_m}{I_{m^o}} \left(\frac{\mu}{\mu_m}\right)^{-\alpha_m} \quad m = 2,3,\ldots K \qquad (4)$$

$$C_1 = 1 - \sum_{m=2}^{K} C_m \qquad (5)$$

donde I_m es la intensidad de un pico analítico sin superposición de la fase cristalina m-ésima.

I_{m^o} es la intensidad del mismo pico en la fase cristalina pura.

μ es el coeficiente másico de absorción de la mezcla.

μ_m es el coeficiente másico de absorción de la fase m-ésima.

α_m es un exponente semiempírico característico de cada fase.

K_m es una constante.

La solución de este conjunto de ecuaciones es inmediata cuando son conocidas todas las constantes $I_{m^o}, \mu_m \alpha_m, K_m$ y se miden experimentalmente I_m y μ. Pero la medición de μ, aunque plenamente factible, es un trabajo cuidadoso, que consume un tiempo apreciable y que no está exento de errores que pueden llegar a ser gruesos.

Sin embargo, en determinadas condiciones es aún posible resolver este problema sin necesidad de medir el coeficiente másico de absorción de la mezcla. Para ello se puede hacer uso de una fórmula recurrente deducida del siguiente modo:

$$\mu(n) = \sum_{m=1}^{K} C_{m,n} \mu_m \qquad (6)$$

donde $\mu(n)$ es la aproximación n-ésima del coeficiente másico de absorción de la mezcla.

$C_{m,n}$ es la aproximación n-ésima de las fracciones en peso de las fases presentes.

$$\mu(n) = C_{1,n} \mu_1 + \sum_{m=2}^{K} C_{m,n} \mu_m$$

donde μ_1, es el coeficiente de absorción de la fase o mezcla de fases indeterminables.

$$\mu(n) = \mu_1 + \sum_{m=2}^{K} C_{m,n} (\mu_m - \mu_1) \qquad (7)$$

y sustituyendo (4) en (7):

$$\mu(n) = \mu_1 + \sum_{m=2}^{K} (\mu_m - \mu_1) K_m \frac{I_m}{I_{m^o}} \left(\frac{\mu(n-1)}{\mu_m}\right)^{-\alpha_m}$$

o sea,

$$\mu(n) = \mu_1 + \sum_{m=2}^{K} a_m \mu_{(n-1)}^{-\alpha_m} \qquad (8)$$

donde $$a_m = a^o_m \frac{I_m}{I_{m^o}} \qquad (9)$$

y $$a^o_m = K_m \frac{\mu_m - \mu_1}{\mu_m^{-\alpha_m}}$$

El primer término de esta sucesión **recurrente** o "aproximación cero" es conveniente tomarlo como:

$$\mu_0 = \mu_1 + \sum_{m=2}^{K} K_m \frac{I_m}{I_{m^o}} (\mu_m - \mu_1) \qquad (10)$$

No es difícil hallar las condiciones en que converge la sucesión (8). Si la sucesión está acotada inferiormente, o sea si $\mu(n) > 1$ para todo n; y si $|\alpha_m| < 1$ para todo m, entonces se puede decir que:

$$\mu(n) > \begin{cases} \mu(n)^{\alpha_m} \\ \mu(n)^{-\alpha_m} \end{cases}$$

y probando la convergencia de la sucesión

$$\mu'(n) = \mu_1 + \sum_{m=2}^{K} a_m \mu'(n-1) \qquad (11)$$

que es **mayorante** de la (8) se podrá encontrar las condiciones de convergencia de dicha sucesión.

La sucesión (11) converge sí y sólo sí $\left| \sum_{m=2}^{K} a_m \right| < 1$ (12)

De este modo, se tienen como condiciones suficientes* de convergencia para la sucesión (8) las siguientes:

$$|\alpha_m| < 1 ; \left| \sum_{m=2}^{K} K_m \cdot \frac{\mu_m - \mu_1}{\mu_m^{-\alpha_m}} \frac{I_m}{I_{m^o}} \right| < 1 \qquad (13)$$

y como $\frac{I_m}{I_{m^o}} < 1$ siempre, las condiciones (13) se pueden expresar con más generalidad así:

$$|\alpha_m| < 1 ; \left| \sum_{m=2}^{K} K_m \frac{\mu_m - \mu_1}{\mu_m^{-\alpha_m}} \right| < 1 \qquad (14)$$

Este método no es sólo aplicable a la situación de presencia de fases roentgenoamorfas, sino también a los casos en

---

*Hablando rigurosamente, las condiciones **señaladas** no son suficientes para la convergencia, puesto que con ellas sólo se asegura que su límite no sea infinito. Existe la posibilidad teórica de que la sucesión sea oscilante (impropiamente divergente) y no exista límite. La complejidad de la función recurrente no permitió comprobar el criterio de Bolzano-Cauchy (J. R. Pastor, P. Pi Calleja, C. A. Trejo, "Análisis Matemático", T. 1, p. 279, ER, Habana, 1967) Sin embargo, en innumerables casos prácticos se comprobó que cuando la sucesión (8) está acotada, converge.

que hay presente una o varias fases cristalinas que sufren gran solapamiento con el resto de las fases del sistema y en otros casos, pero su gran utilidad reside en la evitación de la medición del coeficiente másico de absorción de la muestra, lo cual se sustituye por el cálculo de la sucesión (8). Este cálculo es extremadamente sencillo aún para las máquinas computadoras pequeñas, ya que en la inmensa mayoría de los casos prácticos se puede llegar a una solución dentro de los requerimientos de precisión con menos de cinco iteraciones.

b) Comprobación experimental

La comprobación de la justeza del método propuesto se realizó mediante el análisis de cuatro mezclas articiciales de concentraciones conocidas. Las tres componentes de la mezcla fueron : heulandita, mordenita y un tercer componente indeterminable. Los valores de las constantes de la heulandita y la mordenita se dan en la tabla I. Además, los coeficientes másicos de absorción de los componentes indeterminables fueron:

matriz 2: 48,0 cm^2/g (mezcla 1:1 de cuarzo y calcita)

matriz 4: 42,2 cm^2/g (mezcla de cuarzo, calcita, feldespato, montmorillonita y vidrio volcánico).

Todo el trabajo se desarrolló en un difractómetro soviético DRON 2,0 con parámetros optimizados para análisis cuantitativo.

En la tabla II se muestran los valores de las concentraciones de todas las componentes y de los coeficientes másicos

de absorción de las mezclas determinados por el método propuesto, en comparación con los valores reales. Todos los valores están dentro de los límites de los errores experimentales salvo el resultado de la mordenita en la muestra PB - 15. Sin embargo, la discrepancia se puede explicar en este caso por estar la concentración muy cerca del límite de detección, donde los errores están muy por encima del error medio considerado.

La concordancia de los valores de los coeficientes de absorción es extraordinaria.

DISCUSIÓN

El método planteado se basa en una dependencia que se acerca más al comportamiento real que las ecuaciones lineales propuestas en otros métodos tales como los de Karlak y Burnett, Jahanbagloo y Zoltai, Zavyalova y otros, por lo cual el uso de tales métodos cuando existe microabsorción intensa, es justificable sólo cuando se quieran datos semicuantitativos u orientativos sobre la composición.

Los inconvenientes del método propuesto son los siguientes:

1. La necesidad de usar fases puras como referencia de intensidades.
2. Un gran volumen de cálculos, lo cual hace imprescindible el uso de la computación electrónica.
3. La necesidad de utilizar picos libres de superposición.

CONCLUSIONES

1 El método propuesto es exacto, y su precisión estará en dependencia de la precisión de la determinación de las intensidades de los picos analíticos.

2 En los casos de microabsorción intensa, no deben utilizarse los métodos basados en ecuaciones lineales tales como los de Karlak y Burnett o los de Jahanbagloo y Zoltai, porque son inexactos.

BIBLIOGRAFÍA

1 G. L. Clark y D. H. Reynolds, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 36 (1936).

2 L. S. Zevin y L. L. Zavyalova, Kolichestvennyi Rentgenograficheskii Fazovii Analiz, Nedra, Moscu, 1974.

3 L. L. Zavyalova, A. S. Ivoilov, E. K. Vasiliev, App. Met. Rent. Anal., 6, 198 (1970).

4 R. F. Karlak, y D. S. Burnett, Anal. Chem., 38, 183 (1966).

5 L. L. Zavyalova, Issledovanie i razrabotka sposobov kolichestvennovo rentgenovskovo fazovovo analiza. Disertación de candidatura, Irkutsk, 1970 (citado en 2).

6 V. A. Drits y A. L. Salin Inter. Clay Confer. Preprints, Madrid, 577, (1972) (citado en 2).

7 I. C. Jahanbagloo y T. Zoltai, Anal. Chem., 40, 1739 (1968).

8 J. Leroux y M. Mahmud, Appl. Spectr., 14, No. 5 (1960). (citado en 3)

9 J. Leroux y M. Mahmud, Adv. X-ray Anal., N.Y., 3, 337 (1960) (citado en 3)

10 R. L. Gordon y G. W. Harris, Nature, 175, 1135 (1955) (citado en 3).

11 G. W. Brindley, Phil. Mag., 36, 347 (1945) (citado en 3)

12 P. M. de Wolff, Physica, 13, 62 (1947) (citado en 3).

13 A. Taylor, Phil. Mag., 35, 215 (1944) (citado en 3).

14 A. Taylor, Phil. Mag., 35, 404 (1944) (citado en 3)

15 L. L. Zavyalova y A. S. Ivoilov, Zav. Lab., 31, No. 8 (1965) (citado en 3).

TABLA I. CONSTANTES DETERMINADAS

	μm (cm^2/g)	Imo	αm	Km
HEULANDITA	35,9	1050	-0,86	0,944
MORDENITA	34,9	2158	-0,76	0,916

TABLA II. COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL

	% HEUL		% MORD		% 3er. C		μ (cm^2/g)	
	REAL	DET.	REAL	DET.	REAL	DET.	REAL	DET.
PA 60	61,0	60,0	14,0	13,2	25,0	26,8	38,7	39,0
PB-15	15,6	16,6	9,4	11,6	75,0	71,8	40,5	40,3
PA-45	47,2	44,2	27,8	27,7	25,0	28,1	38,7	38,8
PA-30	33,0	32,4	42,0	42,7	25,0	24,9	38,5	38,4