

MÉTODO DE ANÁLISIS CUANTITATIVO DE FASES POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X CON EL EMPLEO DE LA REGRESIÓN MULTILINEAL

R. Roque, A. Dago, C. Díaz

Centro Nacional de Investigaciones Científicas.
Habana, Cuba.

RESUMEN

Empieando las ecuaciones fundamentales del análisis cuantitativo de fases, por difracción de Rayos X en polvos, e interpretando dichas ecuaciones, como dependencias multilineales entre las intensidades integrales de los picos de la mezcla y los coeficientes de regresión, relacionados linealmente con las concentraciones, se desarrolla un método de determinación de las concentraciones de las diferentes fases en la mezcla, los errores en dichas concentraciones, el coeficiente de correlación y el estadígrafo F. Además se desarrolla un programa escrito en FORTRAN IV para realizar dichos cálculos. Finalmente se emplea el método en dos mezclas obteniendo resultados satisfactorios.

ABSTRACT

By means of the fundamental equations for the quantitative analysis of phases by the powder X-Ray diffraction technique, and interpreting the equations as multilinear functions between the sample integral peak intensities and the regression coefficient linearly correlated to the concentrations, a method has been developed for the determination of different phase concentrations in the mixture. The errors in the concentrations, the correlation coefficient and the F-statistic were calculated, FORTRAN IV program was written for this purpose. Finally, satisfactory results were obtained when the method was evaluated for two different real samples.

INTRODUCCIÓN

Hasta el momento no se vislumbra una técnica más general que la difracción de Rayos X para el análisis de fases; de ahí, que a pesar de ser un tema bastante explotado [1 - 15] nos atrevamos a incursionar en él una vez más, siendo el objeto del presente trabajo, desarrollar un método de análisis de fases empleando el método de los mínimos cuadrados utilizados en la solución de problemas de regresión multilíneal del análisis de predicción, el cual permite calcular los errores de las concentraciones como intervalos de confianza con su por ciento de confiabilidad. Se eliminan así, al calcular los errores en las concentraciones, una de las

deficiencias más generalizadas de los métodos clásicos como fue señalado por Szabó y Fuentes [14, 15] los cuales utilizan el método de los mínimos cuadrados, pero sin incorporarle los criterios estadísticos a los errores calculados.

DESARROLLO DEL MÉTODO

La intensidad del pico "k" de una mezcla de polvos obtenida por un difractómetro puede ser representada por la expresión (13):

$$(1) \quad T(k) = \sum_{i=1}^N I^0(k)_i C_i \left(\mu_i^* / \mu_s^* \right)$$

donde

C_i : Fracción en peso de la fase "i" en la mezcla

μ_i^* : Coeficiente de absorción másico de la fase "i"

μ_s^* : Coeficiente de absorción másico de la mezcla

$I^0(k)_i$: Intensidad del pico "k" de la fase "i" pura.

N : Número total de fases a analizar ($i = 1, \dots, n$).

P : Número de picos medidos en el difractograma de la mezcla ($k = 1, \dots, p$).

Si se hace

$$(2) \quad \beta_i = C_i \left(\mu_i^* / \mu_s^* \right)$$

Entonces:

$$(3) \quad T(k) = \sum_{i=1}^N \beta_i I^0(k)_i$$

La cual puede ser interpretada [16] como una ecuación multilínea con variable dependiente $T(k)$, variables independientes $I^0(k)_i$, y coeficiente de regresión que se debe ajustar a un conjunto de "p" puntos experimentales (3), $I(k), I^0(k)$ ($i = 1, \dots, p$) donde $I(k)$ es la intensidad del pico "k" de la mezcla medida experimentalmente.

Siempre que $p \geq n$ es posible evaluar los "N" coeficientes de regresión β_i .

de acuerdo a [17]:

$$(4) \quad \beta_i = \sum_{j=1}^N A_{ij}^{-1} B_j$$

donde A_{ij}^{-1} es el término "i,j" de la matriz inversa correspondiente a la matriz:

$$(5) \quad A_{ij} = \sum_{k=1}^P I^0(k)_i I^0(k)_j W(k)$$

mientras que β_i viene dado por:

$$(6) \quad \beta_i = \sum_{k=1}^P I^0(k)_i I(k) W(k)$$

y $W(k)$ son los pesos estadísticos que se expresan [15] de acuerdo a:

$$W(k) = \frac{1}{\Delta I(k)}$$

siendo finalmente $\Delta I(k)$ el error en la medición del valor experimental de las integrales del pico "k" de la mezcla. Debe señalarse que los pesos $W(k)$ pueden normalmente igualarse todos a la unidad sin mayores consecuencias. Como puede verse, los coeficientes quedan de acuerdo a (4), (5) y (6) en función de $I^0(k)_i, I(k)$ y $W(k)$, cantidades todas determinables experimentalmente, y así puede calcularse las fracciones en peso C_i de acuerdo a:

$$(7) \quad C_i = \beta_i \left(\mu_s^* / \mu_i^* \right)$$

pero antes es necesario calcular μ_s^* el cual viene dado por [13]:

$$(8) \quad \mu_s^* = \sum_{i=1}^N C_i \mu_i^*$$

Expresión que es útil en el caso de que todas las fases estén identificadas (o sea cuando de antemano se conocen todas las fases presentes en la mezcla) pues entonces:

$$(9) \quad \sum_{i=1}^N C_i = 1$$

y sustituyendo (7) en (9):

$$(10) \quad \mu_s^* = \left[\sum_{i=1}^N \left(\beta_i / \mu_i^* \right) \right]^{-1}$$

En el caso que no se conozcan todas las fases presentes, se emplea el método del Standar Interno [13-15], que consiste en añadir una nueva fase (fase N) en una proporción conocida (CN) a la mezcla en la cual se tienen "j" fases pero se desean determinar sólo "N-1" fases. Así, con ayuda de las expresiones (4), (5) y (6) se calculan las de las N-1 fases de interés y del standar interno, calculándose con la expresión (7) las Ci, empleando para el valor dado (15,13) por:

$$(11) \quad \mu_s = c_n \mu_N^* / \beta_N$$

Por otra parte, los intervalos de confianza de β_i vienen dados por [17]:

$$(12) \quad \Delta \beta_i = \left(\frac{*S}{P-N} \right)^{1/2} \left(A_{ii}^{-1} \right)^{1/2} t_{\alpha} (P-N)$$

de donde:

$$S = \sum_{k=1}^P (T(k) - I(k))^2 W(k)$$

(asumiendo que los valores de las variables independientes $I_i(k)$ se conocen con precisión, con la cual los errores son despreciables) y:

$t_{\alpha} (P-N)$: Es el valor dado por la tabla derivada de la distribución t de "Student" con $\alpha\%$ de confiabilidad y (P-N) grados de libertad.

De aquí se calculan los errores de las concentraciones (Ci) como intervalos de confianza ΔC_i de acuerdo a:

$$\Delta C_i = \Delta \beta_i \left(\mu_s^* / \mu_i^* \right)$$

Ahora para tener un criterio de la bondad del ajuste o sea de la veracidad de nuestro experimento, se introduce el coeficiente de correlación R [16]:

$$(13) \quad R = \left(\frac{a - \tilde{a}}{a} \right)^{1/2}$$

donde:

$$a = \sum_{k=1}^P \left(I(k) \right)^2$$

$$\tilde{a} = \sum_{k=1}^P \left(T(k) - I(k) \right)^2$$

El cual debe tender a la unidad mientras mejor sea el ajuste. Finalmente se introduce el siguiente test, para rechazar o aceptar el experimento [16]: Se introduce el parámetro F:

$$(14) \quad F = \frac{a - \tilde{a}}{\tilde{a}} \left(\frac{P - N}{N} \right)$$

y si

$$F > F_{\alpha} [(N), (P - N)]$$

se rechaza la hipótesis de que no exista correlación con $(1-\alpha)$ 100% de confiabilidad, siendo $F_{\alpha} [(N), (P-N)]$ el valor de las tablas derivadas de la función F de Fisher (ó de Snedecor) con N: Grados de libertad del numerador y (P-N): Grados de libertad del denominador.

Por supuesto que el método sería de poca utilidad si los cálculos tuvieran que ser hechos a mano, por lo cual se desarrolló un programa escrito en FORTRAN IV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para probar el método, se prepararon dos muestras: una sintética de $0.6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0.2\text{SiO}_2 + 0.2\text{PbSO}_4$ que serviría para probar el método en el caso de tener todas las fases identificadas, y otra compuesta de un mineral zeolítico natural que contenía Clinoptilolita y Mordenita como componentes cuyas concentraciones se deseaban conocer y además contenía minoritariamente; montmorinolita, carbonato de calcio, vidrio volcánico, etc. añadiéndosele a esta muestra SiO_2 como standar interno una fracción en peso de 0.15, sirviendo esta muestra para probar el método en el caso en que no todas las fases estaban determinadas. Esta muestra se identificará en lo que sigue como M-5.

Estas mezclas, junto con los patrones de las fases puras se analizaron en un difractómetro HZG-1 de la TUR midiéndose las integrales de los picos del difractograma obtenido con un contador analógico de velocidad de conteo (ratemeter)

acoplado a un registrador (recorder). Reportándose en las tablas 1 y 2 las intensidades $I(k)$ y los errores estimados $(\Delta I(k))$ de las intensidades para la muestra de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{PbSO}_4$ y M-5 respectivamente mientras que en las tablas 3 y 4 se reportan los $I^0(k)_i$ de las fases puras correspondiente a la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{PbSO}_4$ y M-5 respectivamente.

Los resultados de la aplicación del método desarrollado a través del programa, se reportan en las tablas 5 y 6, donde se ve en el caso de la mezcla sintética, como el error determinado por el programa está entre 3 y 7 % siendo la desviación de los resultados experimentales con respecto al valor real de las concentraciones en la mezcla sintética de 4 a 6%, lo cual indica la potencia del método. Por otra parte los valores del coeficiente de correlación y el estadígrafo F para la muestra sintética indican que el experimento es aceptable.

En el caso de la M-5 no se tienen criterios de referencia teniendo que acudir al coeficiente de regresión y al estadígrafo F los cuales nos aseguran que el experimento, aunque no es muy preciso, es aceptable.

Se analizaron en un difractómetro HZG-1 de la TUR provisto de un contador proporcional, midiéndose las intensidades integrales de las reflexiones en los difractogramas de forma gráfica.

BIBLIOGRAFÍA

1. Brentano, J.C.M.:
1928. Phil. Mag. 6, 178
1935. Proc. Phys. Soc. 47, 932
2. Clark, G.L.; Reynolds, D.H.:
1936. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 36
3. Gross, S.T., Martin D.E.:
1944. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 95
4. Klug, H.P.; Alexander, L.E.; Kummer, E.:
1944. Anal. Chem. 20, 607
5. Alexander, L.E.; Klug, H.P.:
1948. Anal. Chem. 20, 886
6. Copeland, L.B.; Bragg, R.H.:
1958. Anal. Chem. 30, 196
7. Bezjak, A.:
1961. Croatica Chim. Acta 33, 197
8. Peter, E.; Kalman, A.:
1964. Acta Chim. Hung. 41, 413
9. Frevel, L.K.:
1965. Anal. chem. 37, 471
10. Karlak, R.F.; Burnett, D.S.:
1966. Anal. chem. 38, 1741
11. Naray-Szabó, I.; Peter, E.:
1967. Acta Geo. Acad. Sci. Hung. 11, 347
12. Azaroff, L.V.:
19 . The powder method in X-Ray Crystallography
Mc Graw-Hill, N.Y., pág. 200
13. Klug, H.P.; Alexander, L.E.:
1974. X-Ray Diffraction procedures. John Wiley
N. Y., pág. 431.
14. Szabó, P.; Fuentes, L.:
1978. Rev. C.N.I.C. Cienc. Fís. 9, 105
15. Szabó, P.:
1979. Diploma. Universidad de La Habana.
16. Jennrich, R.I.:
1977. Statistical Methods for Digital Computers Ed.
by Enslein, K. Ralston, A. and Wilf, H.S.
John Wiley, pág. 58.
17. Wolberg, J.R.:
1967. Prediction Analysis. D. Van Nostrand, pág. 53.

Recibido: 25/10/82

TABLA 1. Intensidades integrales y errores estimados de los picos del difractograma de la mezcla $0.6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.2\text{SiO}_2 + 0.2\text{PbSO}_4$.

num Pico (k)	I (k)	ΔI (k)
1	3,8	0,3
2	1,2	0,3
3	2,2	0,4
4	6,0	0,4
5	1,9	0,5
6	2,6	0,3
7	9,9	0,6
8	5,8	0,4
9	1,1	0,3
10	2,1	0,3
11	2,4	0,4

TABLA 2. Intensidades Integrales de los picos del difractograma de la mezcla M-5

Num del Pico(k)	I (k)	ΔI (k)
1	2.0	0.2
2	0.0	-
3	0.0	-
4	1.1	0.2
5	2.9	0.2
6	2.0	0.3
7	6.9	0.1
8	0.8	0.2
9	0.6	0.2

TABLA 3. Intensidades integrales de los picos de los difractogramas de las fases puras

K	I° (k)1	II° (k)2	I° (k)3
PICO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	PbSO ₄
1	0.0	12,3 ± 0,3	4,3 ± 0,5
2	0.0	0.0	2,4 ± 0,4
3	6,3 ± 0,6	0.0	0.0
4	0.0	15,2 ± 0,4	4,7 ± 0,4
5	0.0	0.0	3,4 ± 0,3
6	0.0	0.0	5,3 ± 0,4
7	22,4 ± 0,4	0.0	2,1 ± 0,4
8	14,8 ± 0,5	0.0	0.0
9	0.0	5,1 ± 0,5	1,0 ± 0,3
10	5,0 ± 0,4	0,0	0,0
11	7,6 ± 0,4	0.0	0,0

TABLA 4. Intensidades integrales de los picos de los difractogramas de las fases puras

K	I° (k)1	I° (k)2
Pico	Clinoptilolita	Mordenita
1	2.3	2.9
2	0.0	0.0
3	1.0	0.0
4	0.0	2.4
5	4.2	2.6
6	1.7	5.1
7	0.0	0.0
8	0.0	2.4
9	2.7	0.9

TABLA 5. Mezcla de $0.6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.2\text{SiO}_2 + 0.2\text{PbSO}_4$

Concentraciones

$$C_1 = 0.6$$

$$C_2 = 0.24$$

$$C_3 = 0.14$$

Desviaciones

$$S = 3.79$$

Intervalos de Confianza 90%

$$\Delta C_1 = 0.05$$

$$\Delta C_2 = 0.07$$

$$\Delta C_3 = 0.03$$

Coefficiente de Correlación

$$R = 0.993$$

Estadígrafo F

$$F = 351.58$$

TABLA 6. Muestra M-5

Concentraciones

$$C_1 = 0.2$$

$$C_2 = 0.4$$

$$C_3 = 0.25$$

Desviación Standar

$$S = 9.129$$

Intervalos de Confianza 90%

$$\Delta C_1 = 0.20$$

$$\Delta C_2 = 0.16$$

$$\Delta C_3 = 0.06$$

Coefficiente de Correlación

$$R = 0.973$$

Estadígrafo F

$$F = 73.39$$