

Aplicació del coeficient d'absorció determinat experimentalment a la quantitativa per difracció de raigs X.

per A. TRAVERIA i M. FONT

Institut Jaume Almera, CSIC, Barcelona.

RÉSUMÉ

On examine les diverses méthodes de poudre quantitatives par diffraction de rayons X; le problème est résolu au moyen de la détermination expérimentale du coefficient d'absorption de n'importe quel type d'échantillon, en mesurant l'intensité Compton par FRX, avec une erreur relative 0,33 %.

Introducció

La determinació quantitativa de fases cristallines mitjançant difracció de Raigs X per mètodes de pols poden ésser resumits en dos: standard intern i Chung (1974, a, b).

El primer (Klug i Alexander, 1954) si be és veritat que està prou comprovat, cal admetre que és laboriós, ja que a l'haver d'afegir al problema una quantitat constant de patró intern i la consegüent homogenització comporta una pèrdua de temps notable i duplica el temps propiament de mesura d'intensitats.

Per altra banda i además que a vegades no és fàcil trobar un standard idoni per la complexitat de la mostra, no sempre tenim la garantia d'una homogenització perfecta.

Cal considerar que qualsevol homogenització significa una trituració més o menys intensa del propi patró. L'efecte no és el mateix per una matriu d'alt poder abrasiu com ara el quars, que per una de tova com pot ser la calcita.

L'adició d'una quantitat relativament gran de patró comporta una dilució de les fases o components a quantificar, cosa tolerable quan el percentatge és alt, quan no succeeix així, és a dir, la concentració és baixa, pot arribar a fer prohibitiu el mètode.

El mètode de Chung evita la majoria d'inconvenients que presenta l'anterior. Aquí, evidentment, es poden fer les consideracions anteriors respecte l'homogenització de sòlids al fer la barreja 50:50 entre una fase i l'agent «flux».

Ben sovint hom preten determinar tan sols una fase, amb el present mètode és impossible (ja que es considera un sistema tancat) doncs cal determinar-les totes i d'aquí ve el problema més greu que probablement l'afecta.

Això vol dir que previament cal coneixer quins components hi ha presents a la mostra, d'altre manera es corre el risc de donar resultats erronis ja que Chung introdueix la condició $\sum W_i = 1$ éssent W_i la concentració de cada una de les fases.

Relació entre μ i concentració

Klug i Alexander (1954) establiren la relació:

$$I_j = K_j \frac{W_j}{\rho_j \sum W_i \mu_i} \quad (1)$$

amb els significats prou coneguts:

I_j : intensitat de la línia considerada
 W_j : concentració en pes de la fase j
 ρ_j : densitat de la fase
 μ_i : coeficient d'absorció màsic de cada fase
 W_i : concentració de cada fase
 K_j : constant integrada de la següent manera

$$K_j = C I_o V_T (L_p j F^2 hkl)_j$$

a on

I_o : intensitat del feix incident
 V_T : volum total irradiat
 C : constant instrumental
 $F(hkl)$: factor d'estructura
 L : factor de Lorentz
 p : factor de polarització
 j : factor de multiplicitat.

Per el component pur la concentració és 1

$$\text{per tant } I_p = K_p \frac{1}{\rho_p \mu_p} \quad (2)$$

fent el quocient entre (1) i (2) queda

$$\frac{I_j}{I_{jp}} = \frac{W_j \mu_{jp}}{\sum W_i \mu_i} \quad (3)$$

En general el problema rau en la determinació de les concentracions, les quals necessitem per a conèixer el denominador $\sum W_i \mu_i$ es a dir el coeficient d'absorció màsic de la mostra.

Determinació experimental de $W_i \mu_i$

Leroux *et al.* (1953) i Black (1953) considerant que qui modificava els coeficients d'absorció dels seus materials era la radiació de llur contingut de ferro i que aquest element és el responsable del nivell de fons, estimen el coeficient per la variació d'aquest.

No cal dir que per la majoria de materials aquest plantejament no es vàlid.

Hower (1959) divideix l'espectre comprés entre 0,5 Å i 3,07 Å en tres regions. La primera acaba a la vora d'absorció K del Fe, la segona des d'aquest punt fins a la vora d'absorció del Ti i la darrera compren la vora anterior fins a la del Ca.

Dins de cada una d'aquestes regions l'absorció relativa respecte un monitor (en aquest cas Al_2O_3) és virtualment constant.

Reynolds (1963, 1967), Walker (1973), Delong i McCullough (1973) i Harvey i Atkim (1982) formen una línia mestra que desenvolupa un procediment per a determinar el coeficient d'absorció d'una mostra mitjançant l'efecte Compton d'una línia d'emissió de l'anticàtode d'un tub de fluorescència de raig X.

Una vegada coneguda la composició elemental d'una roca per via química, calculen el seu coeficient d'absorció que contraposen a l'intensitat Compton d'una línia obtenint una expressió que permet calcular el CAM de qualsevol roca de composició desconeguda si hom medeix l'intensitat de l'efecte Compton.

Els valors de CAM obtinguts els hi permet corregir l'efecte de l'absorció en l'anàlisi d'elements pesats per FRX.

Admeten, además, que el CAM és constant dins d'un rang determinat de longituds d'ona, per una composició determinada.

Nosaltres apliquem el mètode, a la difracció de raigs X en el qual gairebé sempre hom treballa amb la radiació $K\alpha$ del Cu, cas idoni per antonomasia ja que es determina per una longitud d'ona concreta, relativament curta i situada per sota de la vora d'absorció del Fe.

Aquí, per comprovar la precisió del mètode hem fet diverses barreges de guix i zincita, per les quals hom ha calculat els diferents CAM pel coure segons queda llistat a la Taula 1. La mostra n.º 14 ha estat emprada com a test.

Si hom contraposa el quocient de les intensitats de la línia K del rodi i el Compton corresponent mesurades amb un equip Rigaku SMAX, a KV45 mA30 i cristall LIF(200), al quocient entre el CAM d'un monitor (en aquest cas l'òxid de zinc pur) i de la mostra l'equació linial que queda establerta ve donada per

$$y = 0,33 + 0,15x \quad (\text{fig. 1})$$

El valor experimental obtingut amb la mostra n.º 14 dona $\mu_{ex} = 55,98$ contra $\mu_T = 58$ del teòric, l'error relatiu és 3,5 %, perfectament acceptable, especialment si considerem que el valor obtingut serà aplicat a determinacions quantitatives per DRX de pols.

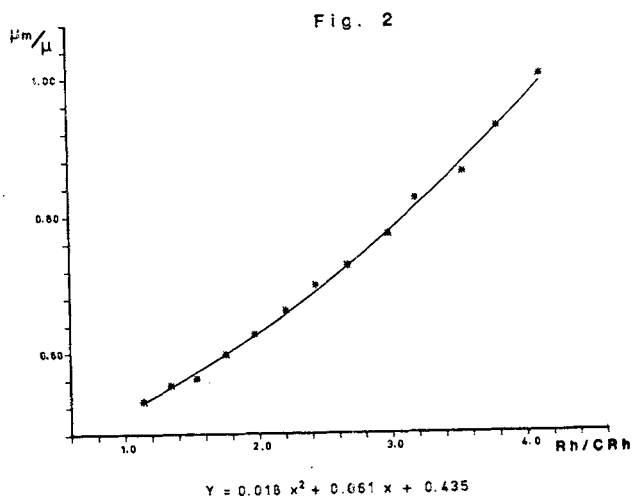
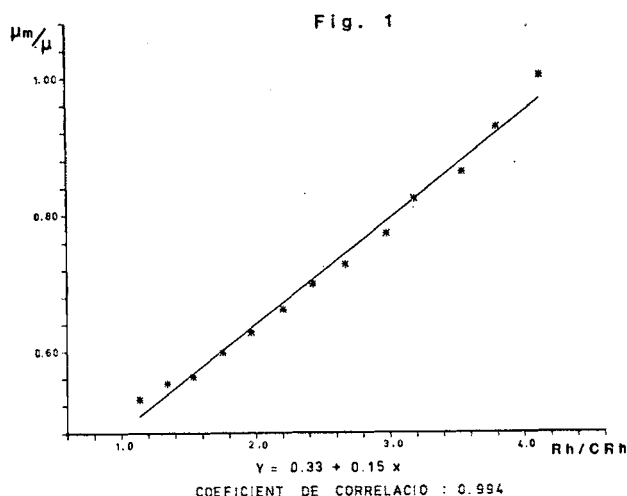
Però si en comptes d'establir una correlació linial fem l'ajust per una de segon grau obtenim

$$y = 0,0018x^2 + 0,061x + 0,435 \quad (\text{fig. 2})$$

el CAM que hom obté per la mateixa mostra n.º 14 és $\mu_{ex} = 57,81$ i l'error relatiu és 0,33 %, valor deu vegades inferior a l'anterior i que cal considerar excel·lent.

Si introduïm el valor de μ_{ex} a l'expressió (3)

$$\frac{I_j}{I_{jp}} = \frac{W_j \mu_{jp}}{\sum W_i \mu_i} \quad \text{queda} \quad \frac{I_j}{I_{jp}} = \frac{W_j \mu_{jp}}{\mu_{ex}}$$



d'on podem explicitar la concentració d'una fase

$$W_j = I_j \frac{\mu_e}{I_{jp} \mu_{jp}} = I_j \mu_e p$$

a on p es determina d'un cop per sempre i tan sols manca mesurar. I_j es mesura per cada mostra.

μ_{ex} s'obté per cada mostra a partir de les intensitats de $K\alpha$ i el Compton corresponent aplicats a l'expressió de la fig. 2.

TAULA 1

	% pes CaSO ₄	% pes ZnO	μ teòrica	μ_m/μ	Rh/CRh
1	100	0	70	0,529	1,136
2	91,56	8,44	67	0,552	1,342
3	83,39	16,61	65	0,569	1,536
4	75,04	24,96	62	0,597	1,754
5	66,58	33,42	59	0,627	1,970
6	58,35	41,65	56	0,661	2,210
7	50,00	50,00	53	0,698	2,432
8	41,66	58,34	51	0,726	2,671
9	33,39	66,61	48	0,771	2,976
10	25,31	74,69	45	0,822	3,184
11	16,67	83,33	43	0,860	3,541
12	8,48	91,52	40	0,925	3,798
13	0	100	37	1,000	4,121
14	62,51	37,49	58	0,638	2,066

D'aquesta manera queden superats la majoria d'inconvenients que presenten els mètodes comentats.

Observem que és possible determinar quantitativament una hipotètica fase de la qual desconexim la composició sempre que en disposem en fase pura, ja que podrien determinar el seu CAM, com si fos un problema qualsevol.

Comentaris i conclusions

La corva, una vegada establerta, serveix per qualsevol tipus de substància, només cal que el CAM del problema entri dins del seu rang d'extensió.

A l'expressió (3) és convenient determinar experimentalment el CAM de la fase pura, a partir d'una mostra triada a ma, especialment quan es treballa en mineralogia, a on les substitucions més o menys extenses entre cations són gairebé llei.

El mètode permet determinar qualsevol de les fases, independentment de les altres. O be totes, una a continuació de l'altre.

El mètode es ràpid, hom pot estimar que el temps de determinació entre fer la pastilla i obtenir els comptatges per FRX és d'uns 20 min. Però si considerem que molt sovint cal fer la quantitativa de les fases cristallines per difracció de RX i l'elemental per FRX queda reduït a 2 minuts.

Regraciaments

Agraïm el suport del senyor J. Llopis en l'establiment de les correlacions.

BIBLIOGRAFIA

- BLACK, R. W., 1953: «Analysis of bauxite exploration sample: An X-ray diffraction method. *Anal. Chemistry*, 25:743-748.
- CHUNG, F. H. 1974a.: «Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I, Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis». *J. Appl. Cryst.*, 7:519-525.

- CHUNG, F. H., 1974b.: «Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures». *J. Appl. Cryst.*, 7:526-531.
- DELONG, S. E. y McCULLOUGH, D., 1973: «Compton scattered tungsten X rays as a measure of mass absorption coefficients in rocks». *Am. Min.*, 58:1.073-1.075.
- HARVEY, P. K. y ATKIN, B. P., 1982: «The estimation of mass absorption coefficients by Compton scattering extensions to the use of $RhK\alpha$ Compton radiation and intensity ratios». *Am. Min.*, 67:534-537.
- HOWER, J., 1959: «Matrix corrections in the X-ray spectrographic trace element analysis of rocks and minerals». *Am. Min.*, 44:19-32.
- KLUG, H. P. y ALEXANDER, L. E., 1954: *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Nueva York, John Wiley & Sons Inc.
- LEROUX, J., LENNOX, D. H. y KAY, K., 1953: «Direct quantitative X-ray analysis by diffraction absorption technique». *Anal. Chemistry*, 25:740-743.
- REYNOLDS, R. C. Jr., 1963: «Matrix corrections in trace element analysis by X-ray fluorescence estimation of the mass absorption coefficient by Compton scattering». *Am. Min.*, 44:1.133-1.143.
- REYNOLDS, R. C. Jr. 1967: «Estimation of mass absorption coefficients by Compton scattering improvements and extensions of the method». *Am. Min.*, 52:1.493-1.502.
- Rebut, gener 1984.