

# X CONGRESO TECNICO CIENTÍFICO

## INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

### “VARIACIÓN DE LA CUANTIFICACIÓN ELEMENTAL EN EL ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN MATERIALES CRISTALINOS AL APLICAR PRESIÓN EN LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS”

M. en C. LEONARDO RAÚL MACÍAS BETANZOS lmb@nuclear.inin.mx ININ  
Q. ROSA MARIA GARCÍA CORDOVA maria.arrieta@sat.gob.mx SHCP  
DR. ANTONIO DE ITA DE LA TORRE add@correo.azc.uam.mx UAM-A  
P/ING. AMELIA CHAVEZ REYES ameliaciq@latinmail.com F.Q. I.Q. UAEM



MX0100087

NOVIEMBRE DEL 2000

#### INTRODUCCIÓN

La materia en general, puede ser convenientemente clasificada en amorfa y cristalina. La amorfa, es aquella que tiene las mismas propiedades en cualquier dirección en que se le estudie, en tanto que la cristalina tiene propiedades marcadamente direccionales. Esto se debe al hecho de que el material cristalino tiene ordenación periódica tridimensional del volumen mínimo llamado celda elemental, que al repetirse en tres dimensiones genera el llamado cristal, en tanto que en el material amorfo no existe ordenamiento periódico tridimensional. Así, el material cristalino es aquel que puede tener la posibilidad de difractar los rayos x, neutrones y electrones entre otros.

El fenómeno de difracción, se da en cumplimiento de la bien conocida ley de Bragg [1] (ecuación 1) en materiales cristalinos y que establece que:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Esta ley, es la base del fenómeno de difracción y permite hacer estudios en materiales cristalinos sobre análisis elemental, determinación de estructuras cristalinas, identificación de fases y texturas entre otros.

Dentro de las técnicas de difracción de rayos x, aparecen dos dignas de mencionar y que tienen aplicaciones diferentes, estas son:

difracción y fluorescencia. En la primera, dentro de la Ley de Bragg (ecuación 1), se hace uso de una  $\lambda$  longitud de onda constante, se varía el ángulo  $\theta$  y se miden las distancias interplanares que presenta la muestra en tanto que en la segunda técnica, se utiliza una  $d_{hkl}$  constante de un cristal analizador y se varía el ángulo  $\theta$  para obtener las diferentes  $\lambda$  longitudes de onda que son asociadas por su energía a los elementos que se encuentran presentes. Así, se puede decir que la técnica de difracción al medir las distancias interplanares nos da información de la estructura de la muestra y que la técnica de fluorescencia nos da la información de los elementos que se encuentran presentes lo que nos permite establecer análisis estructural para el primer caso y análisis elemental para el segundo caso de las técnicas mencionadas.

En este trabajo, haciendo uso de las técnicas de difracción y fluorescencia, se determina la presencia de elementos en un compuesto conocido  $ZrSiO_4$  bajo diferentes condiciones de presión. Al preparar la muestra, se aplican diferentes presiones desde 100 hasta 350 kN/m<sup>2</sup>, y se detectan las aparentes variaciones en concentración en los elementos Zr y del Si.

## METODOLOGÍA

Al analizar una muestra cristalina por medio de la técnica de difracción, y en forma específica por fluorescencia de rayos x, éstos inciden sobre la muestra directamente como lo ilustra la figura 1, posteriormente la radiación secundaria incide sobre un cristal analizador y de ahí se recibe la información por medio del detector. Si a los elementos presentes en la muestra por analizar se les excita para que emitan en sus líneas características al bombardearlos con electrones o rayos x, entonces éstos elementos pueden ser identificados al analizar la radiación emitida obteniendo las longitudes de onda que presenta la muestra. El análisis se efectúa en un espectrómetro de fluorescencia de rayos x, difractando la radiación desde planos de la red de conocida distancia interplanar  $d$  de un monocristal (cristal analizador). De acuerdo a la ley de Bragg (1), la radiación de una sola longitud de onda  $\lambda$  es reflejada por el cristal

analizador y su intensidad puede ser medida con el detector apropiado. El análisis de la muestra puede ser simplemente cualitativo, si solamente se identifican las diferentes líneas características y también puede ser cuantitativo si las intensidades de estas líneas son evaluadas. El análisis por fluorescencia de rayos x, es una técnica no destructiva y puede competir con otras técnicas analíticas. En los espectrómetros de fluorescencia de rayos x, se aplica vacío al analizar muestras para evitar pérdida de información durante el conteo. Los análisis químicos por medio de fluorescencia de rayos x, datan desde los trabajos de von Hevesey y Coster en Alemania por los años 1923. Ellos utilizaron película fotográfica para registrar el espectro y no fue popular la técnica hasta por los años 50s que se desarrollaron varios tipos de detectores de medición más directa que permitieron disminuir el tiempo de análisis y esto permitió a esta técnica competir con otras.

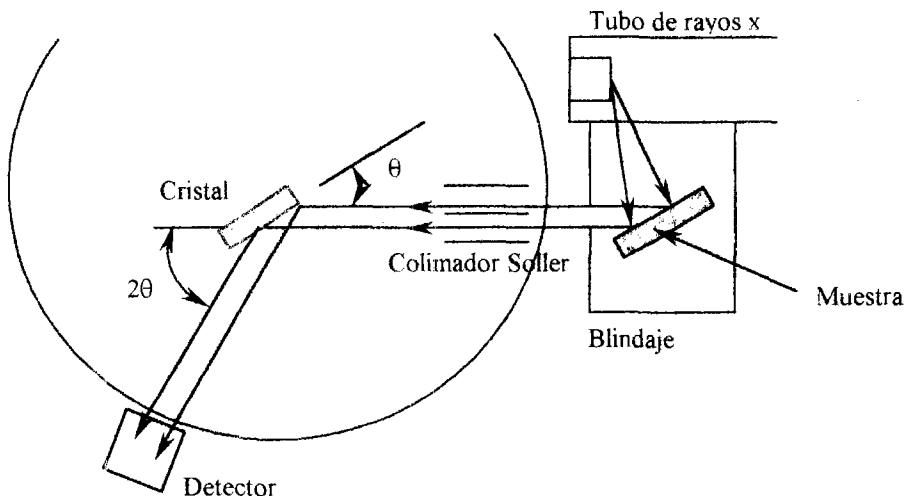


Figura 1.- Espectrómetro de fluorescencia de rayos x.

Para la realización del presente trabajo se utilizó una muestra cristalina conocida  $ZrSiO_4$  que es silicato de circonio y se encuentra clasificado con el número 6 - 0266

dentro de los patrones del JCPDS [3] y que tiene estructura tetragonal con parámetros de red  $a_0 = 6.604 \text{ \AA}$   $c_0 = 5.979 \text{ \AA}$ . La muestra fue preparada por medio de molienda y tamizado

con una malla número 200 y posteriormente fueron preparadas diferentes muestras de 9 g cada una aplicando diferentes presiones y sometidas al análisis de fluorescencia de rayos x y también de difracción de rayos x. Para el caso de difracción de rayos x, se utilizó un tubo de rayos x de cobre (Cu) en tanto que para la parte de fluorescencia se utilizó uno de rodio (Rh). La información que se obtiene del Merck Index [4] para el  $ZrSiO_4$ , da una referencia de contenido de 34.91% O, 15.32% Si y 49.76% Zr principalmente.

Algunas de sus distancias interplanares son las siguientes y aparecen en la tarjeta 6-0604 de los estándares del JCPDS:

Tabla 1

Zirconium Orthosilicate 6-0266  $ZrSiO_4$   
 $a_0 = 6.604$   $c_0 = 5.979$  Tetragonal

dÅ	1/I <sub>1</sub>	hkl	2θ <sub>Cu</sub>
4.43	45	101	20.019
3.30	100	200	26.986
2.650	8	211	33.783
2.518	45	112	35.612
2.336	10	220	38.491
2.217	8	202	40.646
2.066	20	301	43.764
1.908	14	103	47.602
1.751	12	321	52.175
1.712	40	312	53.457
1.651	14	400	55.996

## RESULTADOS

En síntesis, la metodología utilizada fue preparar muestras con diferentes presiones aplicadas desde 100 hasta un máximo de 350  $KN/m^2$  en la preparación del silicato de circonio y determinar si hay aparentes cambios en las concentraciones para el circonio y el silicio como consecuencia de las presiones aplicadas en su preparación.

En la figura 2, se muestran los resultados de los análisis por medio de difracción de rayos x haciendo uso de un tubo de rayos x de cobre ( $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$ ) operado a 30 kV y 20 mA, steptime 0.1 seg, stepsize  $0.09^\circ$ ,  $2\theta_i = 4^\circ$  y  $2\theta_f = 64.120^\circ$ . Al analizar esta información, se puede observar un determinado

comportamiento que se ilustra en la figura 2, en ésta se analizan tres picos que son el (101), el (200) y el (101). En todos se observa un crecimiento seguido de un decrecimiento y al final un crecimiento nuevamente según Tabla 2 que se muestra en la figura 3.

KN/m <sup>2</sup>	c/s	Tabla 2	c/s
Presión	(101)	(200)	(112)
100	150	498	164
150	160	594	176
200	167	602	190
250	137	584	179
300	157	581	164
350	167	617	183

En lo referente al análisis por medio de fluorescencia de rayos x, se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos x Siemens SRS 303 AS Sequential equipado con dispositivo de vacío (hasta 0.4 mbar), con cristales analizadores de LiF 110 ( $2d = 0.2848 \text{ nm}$ ) y PET ( $0.8742 \text{ nm}$ ) intercambiables, tubo de rayos x con ánodo de Rodio operado a 30 kV y 25 mA, colimador fino (apertura de ángulo  $0.15^\circ$ ), detector de centelleo y el conteo para el circonio y el silicio que se muestra en la

Tabla 3, figura 4 obtenido por medio de la línea  $K\alpha_1$  es el siguiente:

Tabla 3

Presión	Zr	Si
KN/m <sup>2</sup>	c/s	c/s
100	132550	23667
150	133767	23400
200	134542	24042
250	133367	23833
300	132350	23117
350	138675	23175

**DIFRACTOGRAMAS DE SILICATO DE CIRCONIO  
BAJO DIFERENTES PRESIONES  
RAYOS X DE COBRE**

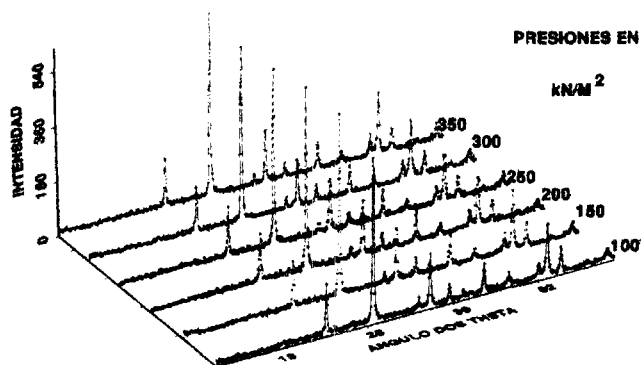


Figura 2.- Difractogramas de ZrSiO<sub>4</sub> en función de la presión.

**VARIACION DE INTENSIDADES  
DIFRACCION DE RAYOS X**

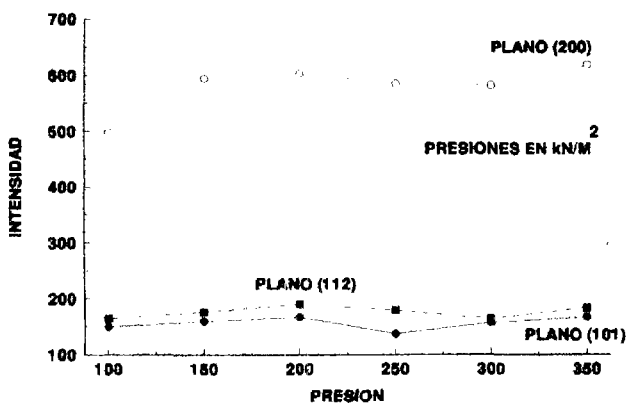


Figura 3.- Variación de Intensidades de Rayos X en función de presión sobre muestra

**VARIACION DE INTENSIDADES  
FLUORESCENCIA DE RAYOS X**

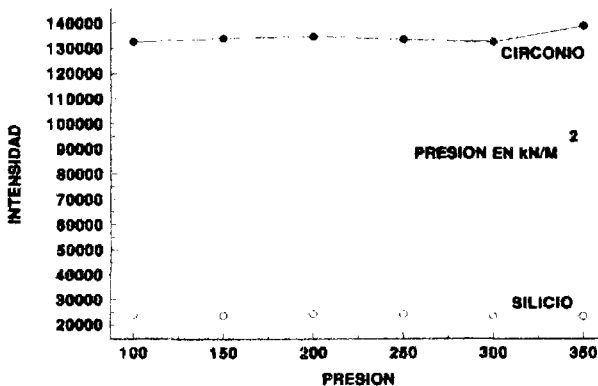


Figura 4.- Variación de Intensidades de Fluorescencia en función de presión sobre muestra

Para la evaluación de los resultado, es necesario analizar las figuras 2, 3 y 4 en los que se observa que al aplicar una presión en la preparación de las muestras las tendencias son lecturas crecientes, decrecientes y al final crecientes. El fenómeno es coherente visto bajo las mediciones de difracción de rayos x y se confirman por fluorescencia de rayos x.

Para evaluar resultados, se procede a comparar las intensidades por fluorescencia de rayos x, con los que marca el patrón de Zr y de

Si y se encuentra que las diferencias en % para cada uno son según Tabla 4:

Tabla 4		
Presión	Zr%	Si%
100	0.00	0.00
150	0.45	-0.18
200	5.74	0.24
250	0.30	0.10
300	-0.08	-0.36
350	2.29	-0.3

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Como conclusión de mayor importancia, se puede citar que en las técnicas de difracción de rayos x como en fluorescencia de rayos x, tiene una gran importancia la preparación de la muestra, esto implica que la presión aplicada en la preparación de muestras, puede alterar los resultados sobre todo cuando el problema a resolver es la cuantificación de elementos en fluorescencia, se observan una desviación máxima del 5.75% y una mínima del -0.36% lo cual quiere decir que al cuantificar si hay efecto de la presión en la preparación de muestras, las diferencias para Zr

y Si negativas indican un valor menor al que se obtiene para el patrón, los motivos por los cuales varían las cuantificaciones, son en general la formación de textura, que responde a ciertos grados de orientación preferencial y también la extinción que compite para aumentar y disminuir la intensidad, por esto la conclusión es que al preparar muestras para ser analizadas por medio de las técnicas de rayos x, no se debe aplicar presión para no alterar resultados y sobre todo en problemas que requieran cuantificación y se requiera precisión.

## REFERENCIAS

- 1.- X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. Harold P. Klug & Leroy E. Alexander. John Wiley & Sons. 2a Edition (1974).
- 2).- Elements of x ray diffraction, B. D. Cullity Addison Wesley 2a Edition. (1959)
- 3).- JCPDS International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- 4).- The Merck Index 9<sup>th</sup> Ed. Clave 9847 Page. 1312 USA 1976
- 5).- SRS 303 Sequential AS X - Ray Spectrometer Technical Description SIEMENS AG.