
NOTAS TECNICAS

ANALISIS DE CEMENTOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Jorge ARRIBADA*

Josefina VILARO*

José WARD**

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es evaluar las posibilidades de la espectrometría de rayos X en la determinación de la composición química de cementos nacionales, comparando los resultados de análisis obtenidos por los métodos químicos normalizados con los obtenidos mediante la aplicación de las técnicas más recientes de la espectrometría de rayos X.

Se logró establecer una técnica de preparación de la muestra y de medición que proporciona análisis de exactitud equivalente a la de los métodos químicos por vía húmeda, con las ventajas de la rapidez y automatización. Las conclusiones obtenidas son aplicables al análisis de silicatos y minerales en general.

INTRODUCCION

El método de análisis mediante la espectrometría de rayos X tiene actualmente una vasta aplicación en industrias y laboratorios de los países más avanzados. En los últimos años se han desarrollado técnicas que han permitido a la espectrometría mejorar notablemente su exactitud; por otra parte, los equipos modernos presentan cada vez mayores posibilidades en cuanto a rapidez, sensibilidad y automatización.

*Investigadores de IDIEM.

**Investigador del Laboratorio de Rayos X. Departamento de Metalurgia. U.T.E.

En los laboratorios e industrias de nuestro país se advierte un interés creciente por disponer de este método de análisis. Por esto, hemos considerado útil evaluar concretamente las posibilidades de la espectrometría en un caso de análisis que plantea las máximas dificultades y exige la aplicación de las técnicas más refinadas de que se dispone en la actualidad. Tal es el caso de análisis de cementos y silicatos en general.

Efectuada una evaluación de las técnicas utilizadas hasta ahora en diversos laboratorios extranjeros, se llegó a la conclusión de que la técnica de fusión con $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, combinada con las posibilidades del método de estándar interno, ofrecía la solución más adecuada y económica. Como se verá más adelante, el método del estándar interno permite una corrección inmediata del efecto de matriz, sin necesidad de contar con los servicios de un computador. Además, se hace posible utilizar una técnica de fusión relativamente simple usando crisoles de níquel.

Las técnicas de fusión descritas en este trabajo fueron desarrolladas en el laboratorio de rayos X de la U.T.E. Al compararlas con las utilizadas en laboratorios extranjeros se podrá apreciar que ellas presentan algunos recursos nuevos que pueden resultar de utilidad a los que adopten este método de análisis.

El espectrómetro de rayos X

Bajo condiciones adecuadas de excitación los átomos de un elemento emiten radiación X constituida por las llamadas líneas características. A cada línea corresponde una longitud de onda bien precisa, determinada por los niveles de energía de la estructura del átomo emisor.

Este espectro de líneas características permite entonces una identificación segura del átomo emisor. Además, en condiciones iguales de excitación, la energía correspondiente a una línea es proporcional al número de átomos emisores, lo que permite también determinar la concentración del elemento en una matriz.

La aplicación práctica de las posibilidades anteriores se ha logrado con el llamado espectrómetro de rayos X en el cual, según se ve en el esquema de la Fig. 1, se emplea como agente excitador los rayos X emitidos por un tubo, T. Si estos rayos X tienen fotones de energía suficientemente alta, ellos provocarán en los diversos elementos de la muestra la emisión de rayos X secundarios constituidos por las líneas características de esos elementos (fluorescencia). La radiación emitida por la muestra llega hasta la cara de un monocristal, C, el cual actúa como dispositivo analizador. La cara del cristal corresponde a un sistema de planos reticulares de distancia interplanar conocida; si la radiación proveniente de la muestra incide en la cara del cristal con un ángulo α , el sistema de planos reticulares "reflejará" solamente la radiación cuyas longitudes de onda cumplan la ley de Bragg.

$$2d \cdot \text{sen} \alpha = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

De acuerdo con esto, la energía de una línea característica será reflejada por

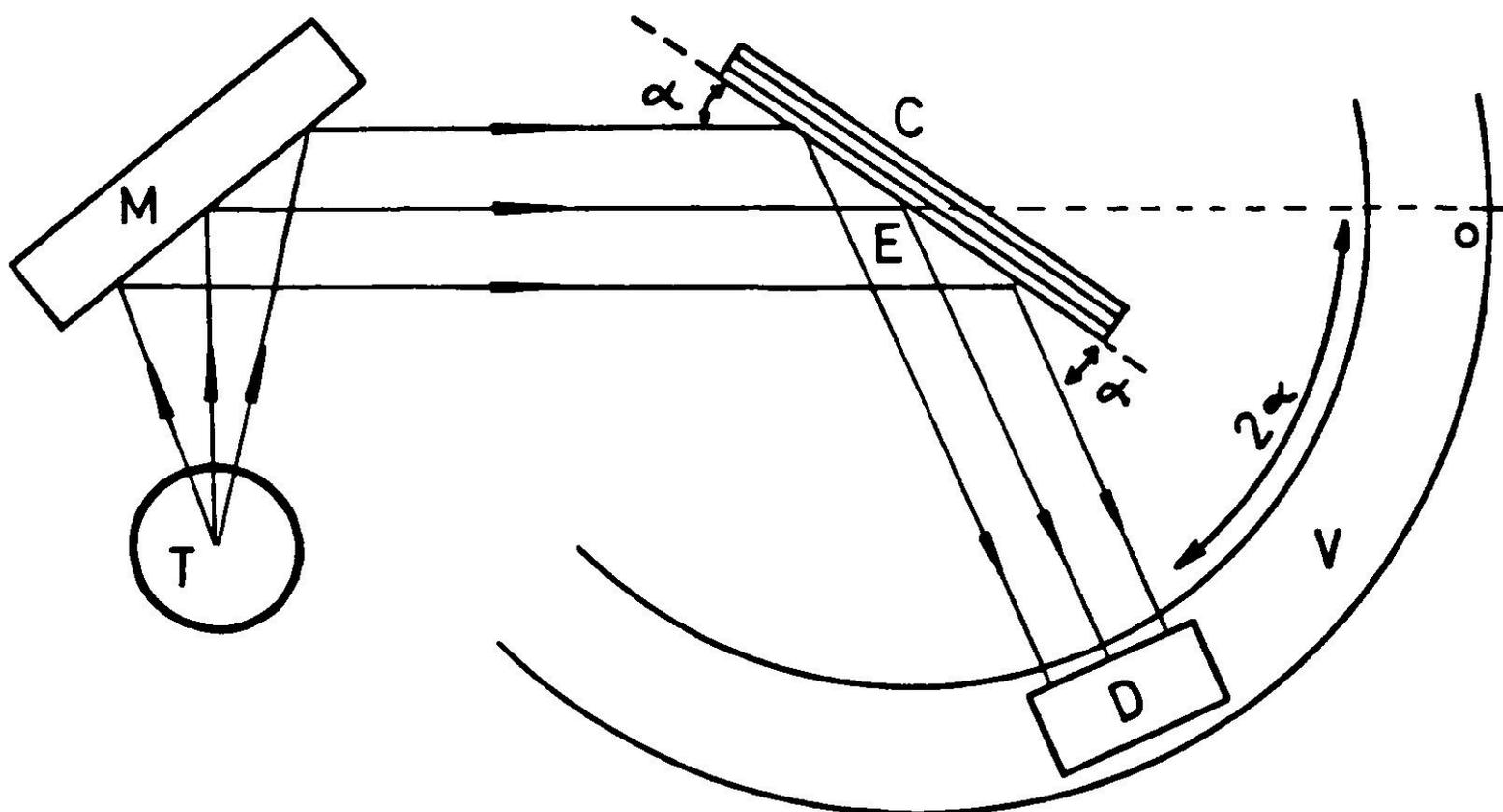


Fig. 1. Esquema del espectrómetro de rayos X.

el cristal en ciertos ángulos dados por la relación:

$$\text{sen } \alpha = \frac{n \lambda}{2d}$$

Para los valores de n (1, 2, 3, . . .) se habla de reflexión de primer orden, segundo orden, etc.

El cristal puede girar en torno al eje, E, del espectrómetro variando así el ángulo de incidencia α . El giro del cristal está acoplado mecánicamente con el desplazamiento angular 2α de un detector, D, que gira sobre un vernier, V, en torno al mismo eje que el cristal. Aumentando el valor de α a partir del valor 0, el cristal irá reflejando las diversas líneas características y el detector medirá la energía correspondiente. El ángulo α permite calcular la longitud de onda de la línea y, por otra parte, la energía medida por el detector es proporcional a la concentración del elemento emisor en la matriz de la muestra.

Posibilidades y limitaciones de la espectrometría de rayos X

La espectrometría de rayos X es actualmente aplicable en forma satisfactoria al análisis cualitativo y cuantitativo de todos los elementos de número atómico mayor que 11 (Na). Las muestras a analizar pueden ser sólidas o líquidas.

El rango de concentración que puede ser analizado se extiende desde 100% hasta fracciones de 1% en todos los elementos. El límite de detección para concentraciones bajas varía según el número atómico del elemento y la matriz de la muestra, lográndose en los casos más favorables un límite de 10 p.p.m.

El tiempo requerido para analizar un elemento depende de la naturaleza de la muestra; en general, la mayor parte del tiempo debe emplearse en un proceso de preparación del material previo a la medición. El caso más desfavorable se presenta en los minerales y rocas, cuyo proceso de preparación puede tomar entre una y dos horas. La medición en el espectrómetro requiere normalmente entre 5 y 20 minutos por elemento. En una misma muestra puede hacerse el análisis para diversos elementos en forma secuencial o simultánea, según el tipo de espectrómetro.

Factores que afectan los resultados del análisis

Las posibilidades que ofrece el método de fluorescencia pueden ser aplicadas satisfactoriamente al análisis cuantitativo de cementos y silicatos, pero es necesario resolver previamente los problemas derivados de los siguientes factores: tamaño de grano y densidad de la muestra; composición química de la matriz, y errores estadísticos e instrumentales.

El primer factor afecta a las muestras que se presentan molidas y deben ser compactadas mediante una prensa para formar una tableta de superficie plana y lisa. En la práctica, resulta muy difícil lograr mediante un proceso de molienda normal una granulometría homogénea para los diversos compuestos contenidos en un mineral. Dado que el fenómeno de fluorescencia afecta una capa muy delgada de la muestra analizada, es fácil comprender que las diferencias de tamaño entre granos de diversa composición pueden incidir considerablemente en el resultado de la medición. Asimismo, la densidad de la tableta resulta ser un factor que puede alterar la medición.

Los problemas producidos por el segundo factor se comprenden al considerar que la fluorescencia ocurre simultáneamente en todos los elementos de la muestra. En el hecho, la emisión de un elemento es afectado por la presencia de todos los demás elementos contenidos en la matriz; de este modo el análisis de un elemento que está en igual porcentaje en matrices diferentes puede dar resultados distintos. Se comprende la necesidad de neutralizar al mayor grado posible esta interacción entre un elemento y su matriz si se desean resultados confiables en el análisis de muestras cuya composición puede variar considerablemente.

En relación con el tercer factor hay que señalar que el fenómeno de emisión tiene un carácter aleatorio y el resultado de una medición estará inevitablemente afectado de un error estadístico. Además existen siempre ciertos errores instrumentales que pueden ser más o menos considerables según la calidad del espectrómetro (por ej. la estabilidad de sus circuitos electrónicos). Sin embargo, comparado con los errores que pueden derivarse de los otros dos factores, estos errores estadísticos e instrumentales resultan normalmente insignificantes, pudiendo en principio detectarse los instrumentales o disminuirse los estadísticos.

En general, puede afirmarse que, salvo casos muy favorables (muestras de matriz muy semejantes), se hace necesario neutralizar los factores ya señalados mediante una preparación adecuada de las muestras. Actualmente de acuerdo a

experiencias obtenidas por diversos investigadores, esta neutralización se logra básicamente con los recursos siguientes:

1. Fusión del mineral con ayuda de un fundente adecuado (por ej. tetraborato de Li). Con esto se logra transformar el mineral de una sustancia vítrea y homogénea en su composición, eliminándose de inmediato el efecto de tamaño de grano.
2. Neutralización del efecto de matriz mediante alguno de los siguientes procedimientos:
 - i. Minimizar las diferencias entre las matrices añadiendo a todas las muestras un elemento de peso atómico elevado cuyas líneas no interfieren con las de los elementos a analizar. El elemento utilizado es normalmente el lantano, que se agrega a las muestras en forma de óxido de lantano y en una proporción aproximadamente de 1:1.
 - ii. Corregir matemáticamente los valores obtenidos en el espectrómetro mediante parámetros determinados empíricamente. Este método se aplica con rapidez si se dispone de un computador, pero exige conocer aproximadamente la composición de la matriz; esto último implica el análisis completo de la muestra.
 - iii. Utilizar algún elemento adecuado como estándar interno. Este elemento se agrega a las muestras en un porcentaje fijo. Naturalmente, las muestras no deben contener un porcentaje apreciable del elemento estándar y las líneas características de éste no deben interferir con las de los elementos que se desea analizar. La idea básica consiste en comparar en cada muestra la medición hecha para la línea del elemento analizado con la medición realizada en una línea del elemento estándar. Esta última línea debe tener una longitud de onda semejante a la de la línea del elemento analizado; en este caso, el efecto de matriz es igual en ambas líneas y se elimina al formar la razón entre las dos mediciones obtenidas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Equipo

En este trabajo se usó el espectrómetro Flurovac Y-154 de la firma Hilger y Watts para la medición de Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , CaO , SiO_2 y Al_2O_3 . Para la medición de MgO y P_2O_5 se usó el espectrómetro PW 1212 de la firma Philips. Cabe señalar que dado el notable adelanto logrado en estos equipos en los últimos años, los modelos utilizados en este trabajo, con casi quince años de antigüedad, proporcionan sólo un índice aproximado de las posibilidades de los modelos actuales.

Muestras

Se eligieron cuatro clases de cementos correspondientes a los tipos más importan-

tes fabricados en el país, designados por A, B, C y D; los que fueron sometidos a un cuidadoso análisis químico en triplicado.

Cuatro cementos artificiales preparados en el laboratorio en base a óxidos puros.

El cemento N° 1013 del National Bureau of Standards.

Ocho patrones de rocas provenientes de E.U.A. y Alemania Oriental.

Preparación de las muestras

Como fundente se empleó exclusivamente $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ por el bajo número atómico de los elementos de este compuesto. La relación muestra-fundente (1:1) fue la más favorable.

Se utilizaron simultáneamente los elementos lantano y estroncio como estándares internos.

La muestra a analizar se mezcló con el fundente y los compuestos de La y Sr en la siguiente proporción:

Muestra	1.500 g
La_2O_3	0.200 g
$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	0.800 g
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	2.500 g

Las pesadas de los componentes de esta mezcla fueron hechas con un máximo de error de 0.001 g.

La mezcla es homogeneizada y puesta en un crisol de Ni, el cual ha sido preparado en la forma que se describe a continuación. El crisol, provisto de tapa, es colocado durante cuatro o cinco minutos en una mufla que se mantiene a una temperatura de 1100°C . En general, el proceso de fusión debe adecuarse al tipo de crisol y de muestra hasta obtener resultados satisfactorios y los valores aquí dados deben tomarse como un dato aproximado. En todo caso, no es necesario un control estricto de la temperatura y del tiempo de fusión.

Nos referiremos con cierto detalle al tipo de crisol empleado pues creemos haber encontrado una solución útil para los laboratorios que no dispongan de un número considerable de crisoles de Pt-Au o grafito, los únicos usados en laboratorios extranjeros.

En nuestro caso, careciendo de los crisoles mencionados anteriormente, ensayamos fundir con crisoles de níquel cubiertos interiormente con una película de grafito finamente molido. Para lograr esta película basta cubrir el interior del crisol con una pintura hecha de grafito molido y tetracloruro de carbono. Este último se evapora rápidamente, quedando el grafito adherido al crisol en una capa lisa y homogénea. Este recubrimiento de grafito permite la fusión de la muestra, sin que ésta se adhiera ni reaccione con el metal del crisol.

Como resultado de la fusión queda en el fondo del crisol un botón vítreo cuya superficie aparece contaminada con grafito. Esto último no implica un problema para el análisis, pero exige que el botón sea molido y el polvo prensado en

una tableta. Los crisoles de Pt-Au tienen la ventaja de dar un botón limpio que puede utilizarse de inmediato para la medición.

La molienda del botón se efectuó en un molino automático de ágata obteniéndose una finura alrededor de los $74 \mu\text{m}$ y para preparar la tableta se usó una prensa hidráulica aplicándole una presión de más o menos 2000 kgf/cm^2 . El polvo vítreo no es fácil de prensar y conviene agregarle ácido bórico o celulosa como aglomerante homogeneizando la mezcla en un molino vibrador. En este trabajo se usó H_3BO_3 (p.a.) en la proporción de 0.2 g por cada gramo de material vítreo. Se obtuvo así una tableta resistente y de superficie lisa.

Curvas de calibración

La espectrometría de rayos X es un método comparativo, es preciso entonces disponer de muestras patrones correctamente analizadas para trazar en ellas una curva de calibración para cada elemento. Para ello se mide en los patrones disponibles la radiación de una línea característica del elemento y se hace lo mismo, a continuación, para cada línea característica del estándar interno. En la Tabla I se presentan los datos de las líneas consideradas.

TABLA I

DATOS EXPERIMENTALES RELATIVOS A LAS CURVAS DE CALIBRACION

Elemento	Nº Atómico	Línea Emisora	Línea Estándar Interno	Cristal Analizador	Tubo Rayos X	Detector
Mg	12	$K\alpha_{12}$ $\lambda = 8.89$	$SrL\beta_{12}$ $\lambda = 6.87$	A. D. P.	Cr-W	Prop. de flujo gas
Al	13	$K\alpha_{12}$ $\lambda = 8.34$	$SrL\beta_{12}$ $\lambda = 6.87$	P. E.	Cr-W	Prop. de flujo gas
Si	14	$K\alpha_{12}$ $\lambda = 7.13$	$SrL\beta_{12}$ $\lambda = 6.87$	P. E.	Cr-W	Prop. de flujo gas
P	15	$K\alpha_{12}$ $\lambda = 6.15$	$SrL\beta_{12}$ $\lambda = 6.87$	P. E.	Cr-W	Prop. de flujo gas
Ca	20	$K\alpha_{12}$ $\lambda = 3.36$	$LaL\beta_{12}$ $\lambda = 2.67$	LiF	W-Cr	Prop. de flujo gas
Ti	22	$K\alpha_{12}$ $\lambda = 2.75$	$LaL\beta_{12}$ $\lambda = 2.67$	LiF	W-Cr	Prop. de flujo gas
Mn	25	$K\alpha_{12}$ $\lambda = 2.10$	$LaL\beta_{12}$ $\lambda = 2.67$	LiF	W	Prop. de flujo gas
Fe	26	$K\alpha_{12}$ $\lambda = 1.94$	$LaL\beta_{12}$ $\lambda = 2.67$	LiF	W-Cr	Centelleo o prop. de flujo gas

Para cada muestra patrón se calculó el valor de la razón E/S , donde E es número de cuentas para el elemento a analizar y S el número de cuentas para el estándar interno, corrigiendo los valores de E y S por efecto de conteo de fondo (background). La curva se trazó anotando en las abscisas el valor de la concentración del elemento en cada muestra patrón y en las ordenadas el valor del cociente E/S correspondientes.

Si el rango de concentración no es muy grande, la curva de calibración resulta generalmente una línea recta.

RESULTADOS

El valor considerado para las curvas de calibración (abscisas) es la media aritmética de tres determinaciones químicas expresadas con una aproximación de 0.01% para los componentes principales (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y CaO) que permiten calcular la composición potencial de los cementos.

Las curvas fueron trazadas con muestras patrones de composición química muy diversa, lo que hace posible evaluar el rango de eficacia que este método ofrece para neutralizar el efecto de matriz. Además las curvas de calibración obtenidas con patrones sintéticos coinciden con las obtenidas a base de los patrones naturales.

Esta última verificación abre la posibilidad de utilizar patrones sintéticos hechos en laboratorio con óxidos de calidad analítica, la cual permite disponer de patrones cuya composición se conoce con exactitud y cuya matriz corresponde aproximadamente a la de las muestras a analizar. Esta posibilidad resulta especialmente interesante para el caso en que las muestras mantienen una relación relativamente constante en su composición (por ej. un tipo de cemento). En este caso, una curva de calibración trazada con muestras patrones de este tipo, permitiría análisis de mayor exactitud y precisión.

La Fig. 2 muestra la distribución de las mediciones correspondientes a la determinación de SiO_2 usando el elemento estroncio como estándar interno. El rango de concentración utilizado es de 20-75% y la desviación máxima observada es del orden del 1%.

La Fig. 3 presenta las mediciones correspondientes al aluminio expresado como porcentaje de Al_2O_3 . Los rangos de concentración de este óxido fluctúan entre 3 y 20%. El gráfico muestra una recta común con una desviación máxima del orden de 3.5%.

Cabe señalar que el análisis químico de Al_2O_3 se determinó por diferencia entre R_2O_3 menos Fe_2O_3 , siendo R_2O_3 la suma de los óxidos de Al, Fe, Mn, Ti, P, etc. El valor indicado en la curva de calibración está corregido por estos óxidos.

En el gráfico de la Fig. 4 la curva de calibración se trazó con patrones cuyo rango de concentración de Fe_2O_3 va del 2-10%. En la recta obtenida la desviación máxima es inferior al 4% y es válida solamente para el rango indicado.

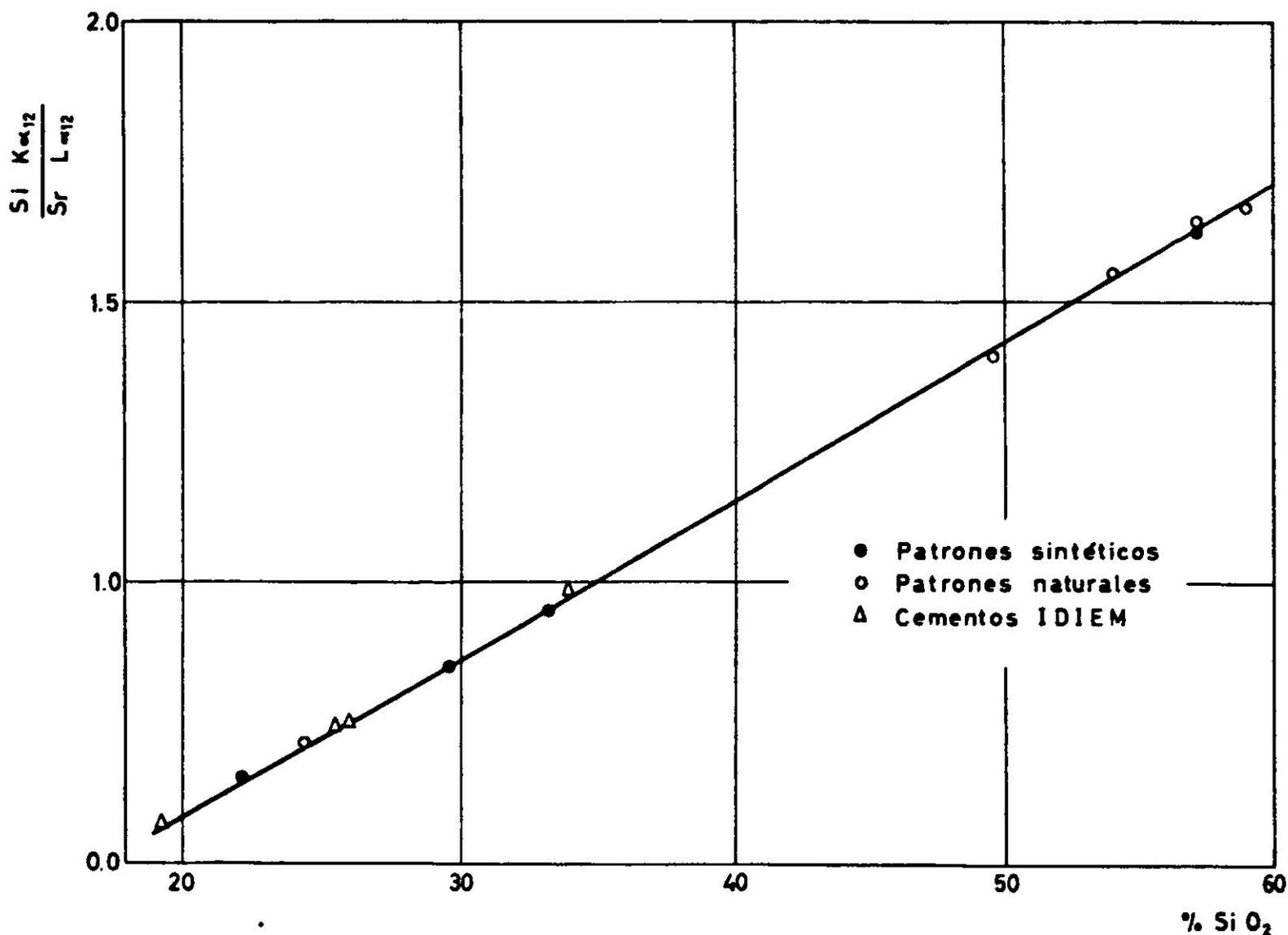


Fig. 2. Determinación de SiO₂ con estándar interno de Sr.

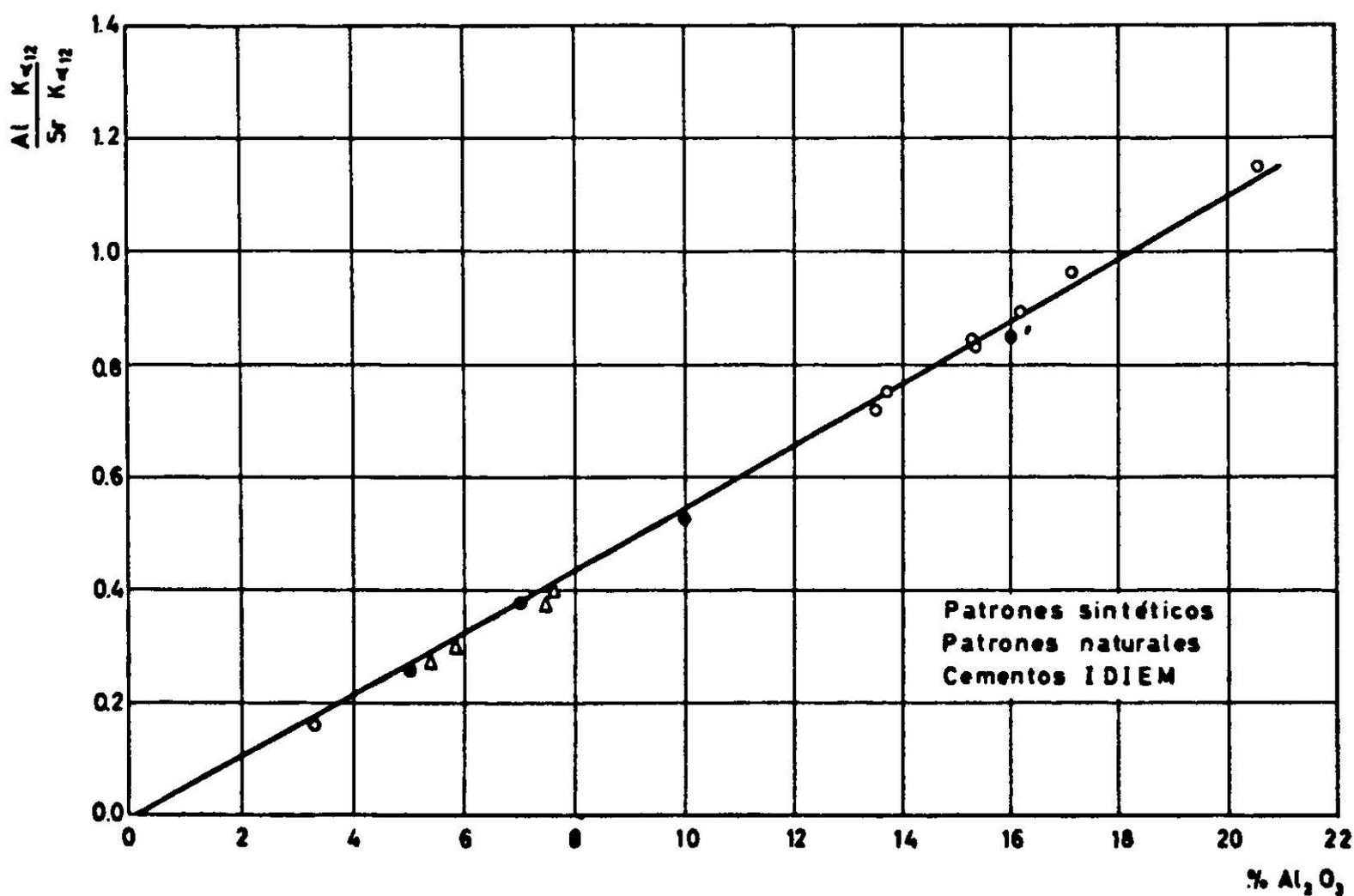


Fig. 3. Determinación de Al₂O₃ con estándar interno de Sr.

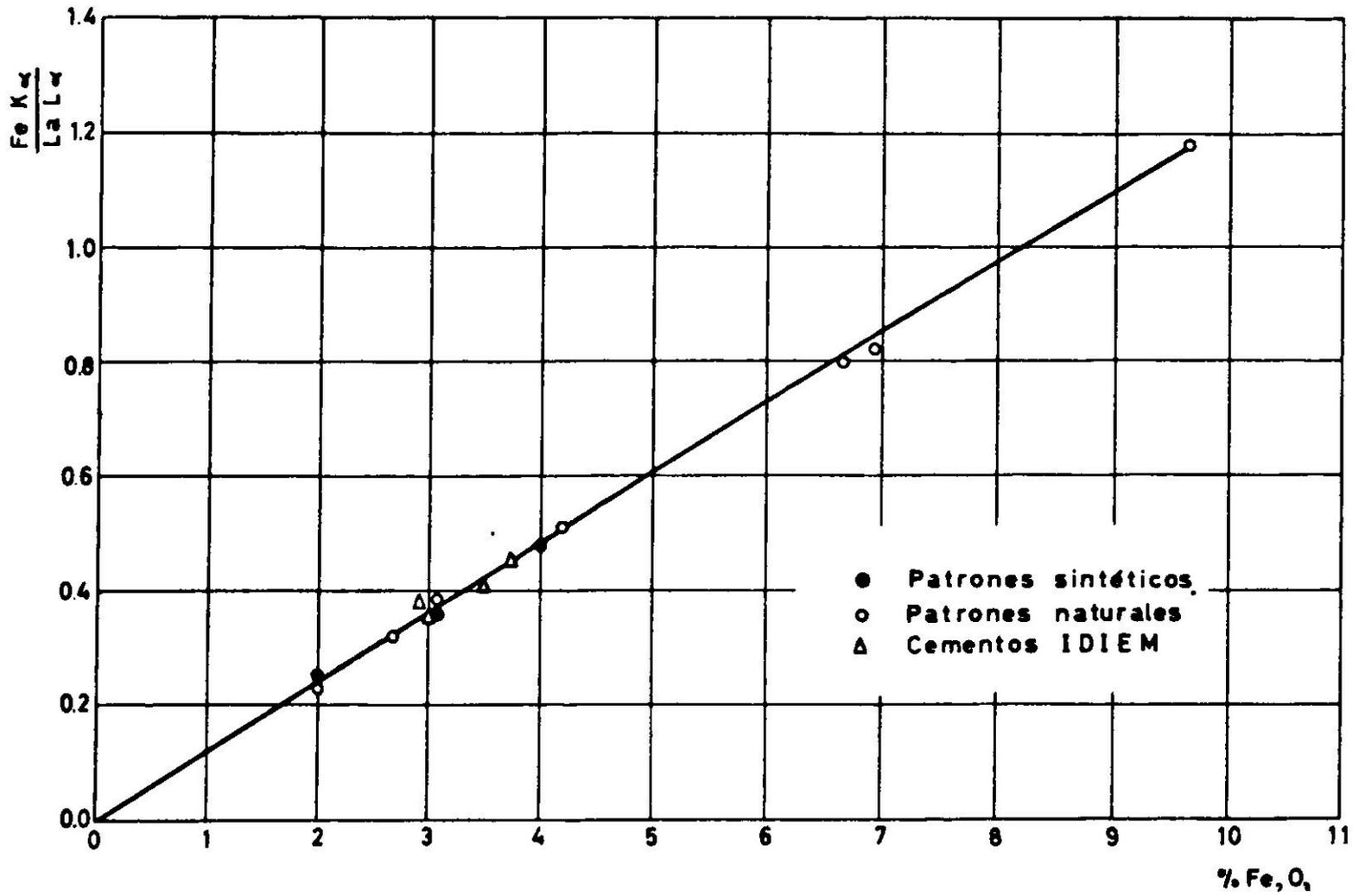


Fig. 4. Determinación de Fe_2O_3 con estándar interno de La.

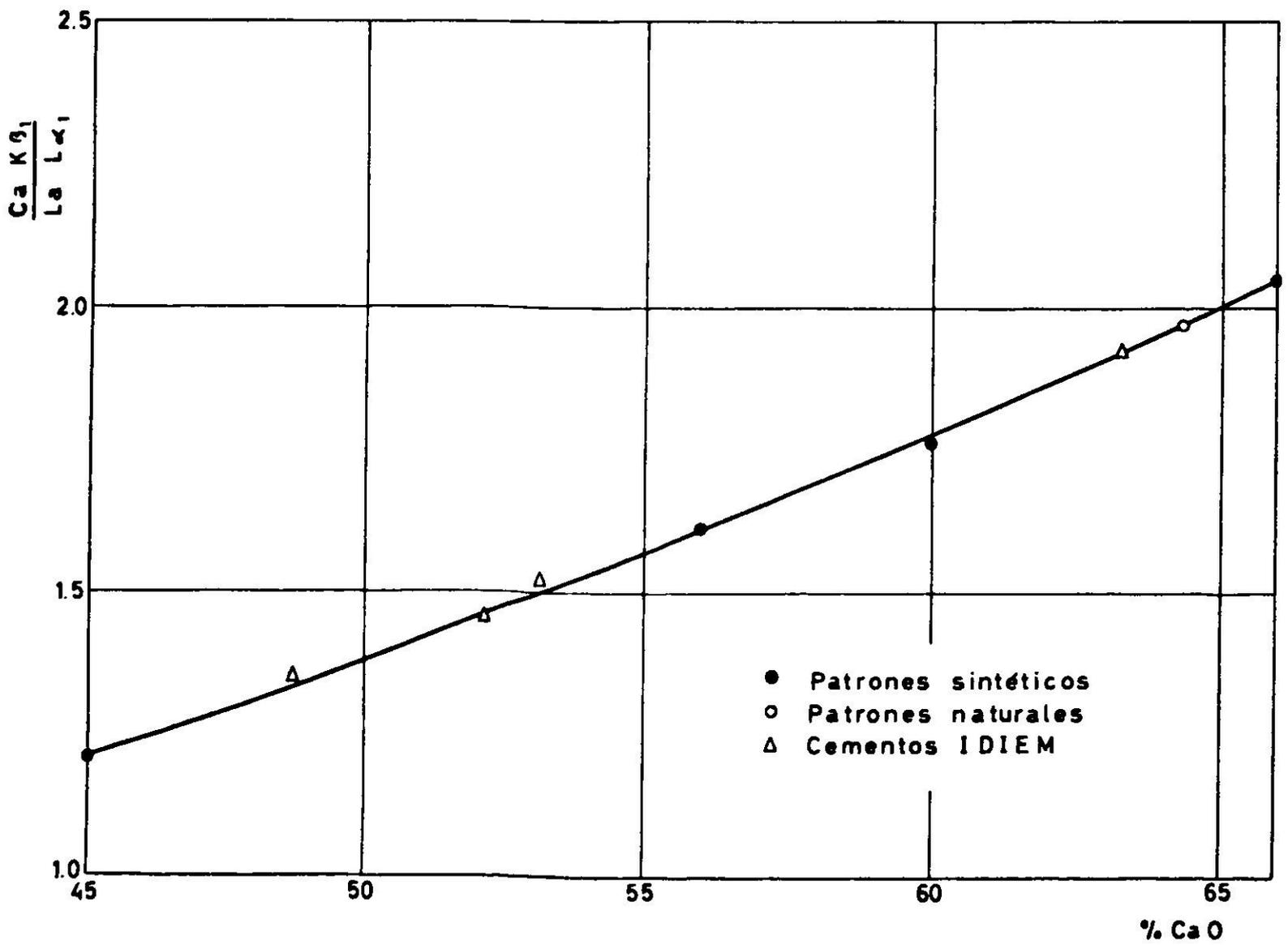


Fig. 5. Determinación de CaO con estándar interno de La.

Para un rango mayor la curva es convexa. Además el Fe^{II} y Fe^{III} están expresados como porcentajes de Fe_2O_3 .

La curva de calibración correspondiente al CaO , Fig. 5, está trazada a base de un rango de concentración de 45-66%. Se obtiene una curva cóncava que puede reemplazarse por una recta en intervalos de valores del 5% de variación en la concentración de CaO . En el rango específico de los cementos la desviación es del orden del 0.5%.

En la Tabla II se muestran los valores comparativos del análisis químico de los cementos y los valores obtenidos por espectrometría de rayos X.

TABLA II
COMPARACION DE ANALISIS QUIMICO Y RAYOS X EN CEMENTO

Componentes	A		B		C		D		N.B.S.*	
	Quím.	Rayos X	Quím.	Rayos X						
SiO_2	19.26	19.60	34.00	34.40	25.83	25.80	25.96	26.00	24.17	24.50
Al_2O_3	5.78	5.60	5.39	5.20	7.50	7.00	7.64	7.20	3.30	3.00
Fe_2O_3	2.88	3.10	3.69	3.70	3.50	3.40	2.98	3.00	3.07	3.15
TiO_2	0.42	0.65	0.13	0.17	0.44	0.65	0.73	0.75	0.20	0.20
MnO	0.17	0.19	0.10	0.06	0.16	0.20	0.10	0.07	0.05	0.05
P_2O_5	0.21	0.10	0.24	0.25	0.11	0.12	0.10	0.10	0.20	---
CaO	63.27	63.30	48.75	48.90	53.15	53.50	52.08	52.00	64.34	64.40
MgO	1.97	1.75	1.04	0.9	1.88	1.75	5.36	6.00	1.39	1.15

El análisis químico corresponde al valor medio de tres determinaciones.

La determinación de rayos X es el valor medio de cinco medidas en tabletas duplicadas.

*Cemento Portland 1013 del National Bureau of Standards.

En el caso del magnesio, por su bajo número atómico, se trabajó en el límite de sensibilidad instrumental.

CONCLUSIONES

En el análisis de cementos la espectrometría de rayos X proporciona resultados de exactitud comparable a la de los métodos químicos por vía húmeda, si se neutralizan los efectos de tamaño de grano y de matriz mediante técnicas adecuadas.

La técnica de fusión de la muestra, combinada con las posibilidades del método de estándar interno, ofrece en este caso una solución económica cuyos resultados se comparan favorablemente con los obtenidos actualmente en laboratorios extranjeros mediante técnicas que emplean correcciones matemáticas.

Utilizando simultáneamente los elementos lantano y estroncio como estándares internos es posible analizar en una misma muestra los elementos Fe, Mn, Ca, Ti, K, P, Si, Al y Mg. Existen también posibilidades para efectuar análisis de S y Na que no fueron verificadas en este trabajo.

El tiempo requerido en el análisis de una muestra para todos los elementos indicados puede estimarse entre 3 y 4 horas, incluido el tiempo necesario para la fusión y preparación de la tableta. Con técnicas de fusión más acabadas (crisoles de Pt-Au y máquinas de fusión automáticas) este tiempo podría reducirse considerablemente.

El método de estándar interno aquí empleado, es aplicable al análisis de silicatos y minerales en general, y presenta la gran ventaja de que permite preparar muestras patrones a base de compuestos de pureza conocida. Esto último posibilita el análisis de un cemento o mineral específico mediante una curva de calibración trazada con patrones de matriz análoga a la de la muestra a analizar. Con este procedimiento se podría alcanzar una exactitud mucho mayor que la obtenida con las curvas utilizadas en este trabajo. Estas curvas fueron trazadas con patrones de matriz muy diversa, precisamente con el propósito de apreciar el rango de aplicación del método.

Consideramos que los resultados obtenidos abren posibilidades concretas para aplicar la espectrometría de rayos X al análisis de silicatos y minerales logrando una exactitud comparable a la de los métodos químicos por vía húmeda.

La solución adoptada en este trabajo puede ser de utilidad para los laboratorios e industrias que deseen utilizar la espectrometría de rayos X con sus máximas posibilidades y no dispongan de un equipo especial de fusión y los servicios de un computador.

BIBLIOGRAFIA

1. ROSE, H.J.; ADLER, I., y FLANAGAN, F.J. X-Ray fluorescence analysis of the light elements in rocks and minerals. *Appl. Spectroscopy* 17, N° 4, 81 (1963).
2. ADERMANN, G. y ALLEN, J.B. X-Ray emission analysis of finished cements. *Anal. Chem* 33, 1965 (1961).
3. MEYER, J.W. Determination of iron, calcium and silicon in calcium silicates by X-ray fluorescence. *Anal. Chem* 33, 692 (1961).
4. HARVEY, P.K.; TAYLOR, D.M.; HENDRY, R.D., y BANCROFT, F. An accurate fusion method for the analysis of rocks and chemical related materials by X-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry* 2, 1973.
5. ROBINSON, J.M.M., y GERTIZER, E.P. Spectrographic analysis of raw materials for the cement industry. *ASTM Materials Research Standards* 4, 228 (1964).
6. WELDAY, E.E.; BAIRD, A.K.; McINTYTE, D.B., y MADLEM, K.W. Silicate sample preparation for light-element analysis by X-ray spectrography. *Am. Mineral* 49, 889 (1964).
7. PEREZ, D. *Aplicación del método de análisis por fluorescencia al control de calidad en la industria del cemento*. Tesis de grado U.T.E., Santiago, Chile. 1972.