

Tratamiento del factor de absorción en los métodos cuantitativos por difracción de rayos-X de polvo cristalino. Desarrollo teórico.

Por J. RIUS PALLEIRO.

Dpto. de Higiene. Instituto Territorial de
Barcelona.

F. PLANA LLEVAT.

Instituto de Investigaciones "Jaime Almera"
C.S.I.C.

El carácter más bien teórico del texto desarrollado bajo el título anterior, pudiera, a priori, inducir la creencia de que esta revista no es el marco más adecuado para su publicación; sin embargo, el hecho de que la Higiene Industrial haya sido el motor del desarrollo de las diversas estrategias analíticas en difracción de rayos-X, justifica plenamente la difusión de un trabajo que, como el presente, puede dar una clara idea de ello.

Este artículo, por otra parte, provee de las bases teóricas imprescindibles para la comprensión de una posterior publicación de tipo aplicado, en donde la difracción de rayos-X permitirá la solución de numerosos problemas en Higiene Industrial. Un ejemplo concreto es la adaptación de los métodos analíticos por difracción de rayos-X del NIOSH a las disponibilidades actuales del Servicio.

RESUMEN

La intensidad difractada por una sustancia cristalina frente a un haz de Rayos-X es, en primera aproximación, proporcional a la cantidad irradiada de

esta sustancia. Por tanto, mediante la medida de la intensidad, será posible abordar la cuantización por Difracción de Rayos-X.

El examen de la expresión matemática que define esta proporcionali-

dad consta de varios factores que, o bien se conocen previamente, o bien se calculan durante el proceso físico de la difracción; mientras que otros se desconocen. En este último caso la alternativa consiste en lograr eliminar este factor de la expresión o estimarlo de modo experimental.

El presente trabajo estudia esta alternativa para el caso concreto del factor de absorción de los rayos-X por la materia cristalina. Ambas posibilidades generan métodos de difracción de rayos-X, que constituyen opciones diversas y válidas para distintos tipos de análisis.

El factor de absorción depende de la naturaleza del polvo cristalino, así como del tamaño, forma y disposición de las partículas que lo componen.

INTRODUCCION

Cuando se obtiene el espectro de difracción de rayos-X de una mezcla de sustancias cristalinas, la intensidad de los picos de difracción de cada componente es proporcional a la cantidad de cada uno de ellos dentro de la mezcla. Por consiguiente, además de la identificación de los distintos componentes mediante su espectro de difracción característico, es posible realizar estimaciones cuantitativas a través del valor de las intensidades, siempre y cuando se corrijan éstos del factor de absorción, ya que es el único factor desconocido de importancia en la expresión de la intensidad difractada.

Los métodos cuantitativos por difracción de rayos-X, son relativamente recientes (Clark, Reynolds, 1936), y se han desarrollado a partir de distintas estrategias motivadas por necesidades analíticas imperiosas, que en este caso competen a problemas de Higiene Industrial. Así, en el citado trabajo de Clark y Reynolds, se analiza polvo ambiental en trabajos mineros, al igual que en otros trabajos de investigadores americanos en esta área (Ballard, 1946). Estos primeros trabajos se dirigieron a la cuantización de cuarzo en polvo industrial, solucionándose los problemas de absorción mediante el empleo de un patrón interno.

Con la introducción de la bien conocida ecuación de Klug (Klug & Alexander 1974) se introdujo un notable avance y más recientemente (Chung 1974a, 1974b) ha desarrollado un ingenioso método, merced al cual se reduce notablemente el número de patrones necesarios para una calibración y se simplifica el tratamiento de la muestra a analizar.

Una idea nueva para el tratamiento del factor de absorción consiste en la utilización de soportes cristalinos capaces de difractar a través de una capa muy fina de muestra (Atree-Williams, 1977a, 1978) (Lange, Haartz 1979) (Atree-Williams et al 1977b). Estos métodos calculan de este modo el valor del factor de absorción, permitiendo corregir el resultado cuantitativo de la influencia de la absorción.

Los métodos basados en esta nueva estrategia, efectúan pues una estimación directa del factor de absorción, y han sido desarrollados como consecuencia de exigencias analíticas, motivadas fundamentalmente por la necesidad de poder cuantizar sustancias cristalinas en cantidades muy reducidas, como en el caso de la Higiene Industrial, donde cantidades del orden del μg pueden representar ya un riesgo para la salud. Entre los factores determinantes en la puesta a punto de esta nueva estrategia, hay que añadir, la minuciosa preparación de la muestra, que en ciertos casos es muy compleja, e instrumental altamente sofisticado, principalmente por lo que respecta a un mayor rendimiento en el proceso físico de la difracción.

De todo ello se desprende la importancia del papel que la Higiene Industrial ha tenido en el campo de la cuantización por difracción de rayos-X, habiendo sido un catalizador cuando no un motor para el desarrollo de las diversas alternativas existentes, alternativas que posteriormente han sido aplicadas o se aplican a otras áreas de interés.

TRATAMIENTO DEL FACTOR DE ABSORCION: DESARROLLO TEORICO

La ecuación diferencial que rige el proceso de absorción para el caso del sistema de focalización de Bragg-Brentano, es la bien conocida expresión:

$$dI_d = -\frac{s \cdot I_v}{\text{sen } \theta} \cdot e^{-\mu x} dx \quad (1)$$

donde I_d es la cantidad total de intensidad difractada, teniendo en cuenta el efecto de la absorción, e I_v es la cantidad de intensidad difractada por unidad de volumen sin verse afectada por la absorción. El resto de variables tiene el significado siguiente:

s : sección del haz incidente.

l : trayectoria del haz dentro de la muestra.

μ : coeficiente de absorción lineal de la muestra.

θ : ángulo de incidencia del haz de rayos-X sobre la muestra plana.

Para el tipo de focalización citado, la trayectoria del haz dentro de la muestra, puede expresarse por:

$$l = \frac{2x}{\text{sen } \theta} \quad (2)$$

ya que el ángulo de incidencia es el mismo que el de reflexión.

Si la muestra contiene un solo componente cristalino, y posee además un espesor infinito respecto a los rayos-X, será preciso resolver la integral siguiente:

$$I_d = \frac{s \cdot I_v}{\text{sen } \theta} \int_0^a e^{-\mu l} dx \quad (3)$$

para $a = \infty$.

Sustituyendo en (3), la expresión (2), tenemos:

$$I_d = \frac{s \cdot I_v}{2} \cdot \frac{1}{\mu} \quad (4)$$

En este caso como hemos dicho, la muestra contenía únicamente una fase, que se hallaba además completamente ordenada. Pero si nuestra muestra contiene varias fases cristalinas, tenemos que la intensidad difractada I_j de la fase cristalina j será proporcional a la fracción en volumen V_j de esta fase:

$$I_j = \frac{s \cdot I_v}{2} \cdot \frac{1}{\mu} \cdot V_j \quad (5)$$

y si queremos expresar (5) en función de la fracción en peso W_j de esta fase, ya que

$$V_j = \frac{\rho}{\rho_j} W_j \quad (6)$$

donde ρ es la densidad de la muestra tenemos

$$I_j = \frac{s \cdot I_v}{2 \cdot \rho_j} \cdot \frac{1}{\mu^*} W_j \quad (7)$$

donde μ^* es el coeficiente de absorción másico.

Si reunimos todos los términos de la primera fracción en una constante K_j resulta:

$$I_j = K_j \cdot A \cdot W_j \quad (8)$$

Siendo A el factor de absorción que es igual al inverso del coeficiente de absorción másico μ^* , todo ello para una muestra multicomponente de espesor infinito.

En el caso de una muestra constituida por un único componente cristalino de espesor no infinito, tenemos que la integración de la expresión (3) se hará de $x = 0$ hasta $x = t$, siendo t el grosor de la muestra. Si además la muestra contiene más de un componente cristalino, deducimos una expresión próxima a (8), distinta pero en el valor que toma A , factor de absorción y que será:

$$A = \frac{1}{\mu^*} (1 - e^{-2\mu t / \text{sen } \theta}) \quad (9)$$



Cuando el grosor de la muestra se hace infinito, decrece el valor del exponencial en (9), hasta llegar a ser nulo, con lo que se tiene la expresión (8).

TRATAMIENTO DEL FACTOR DE ABSORCION: SOLUCIONES PARA SU APLICACION PRACTICA

En la aplicación práctica de los métodos cuantitativos por difracción de rayos-X, resulta del mayor interés lograr eliminar el factor de absorción, debido a su difícil estimación previa, motivo por el cual las diversas estrategias analíticas que por difracción de rayos-X consiguen eliminarlo, tienen en cuenta el grosor de la muestra.

En efecto, si la muestra tiene la consideración de grosor infinito, la eliminación del factor de absorción se efectúa mediante un cociente donde interviene forzosamente un patrón durante el proceso analítico. Así para los dos componentes cristalinos de una mezcla j y m y para dos líneas de los espectros respectivos tenemos:

$$I_j = K_j \cdot A \cdot W_j \quad I_m = K_m \cdot A \cdot W_m \quad (10)$$

En el caso general los coeficientes de absorción de las fases j y m no coincidirán, pero si coincidieran, como es el particular caso de mezclas de sustancias polimorfas, cuarzo en una matriz de cristobalita o la mezcla de formas alotrópicas, resulta si se realiza una calibración donde se tabulan las intensidades de j frente a la fracción en peso de la misma W_j , una recta en todos los casos, ya que el factor de absorción, A , que en el caso normal es función de

$$A = f(\mu_j, \mu_m, W_j, W_m) \quad (12)$$

en este caso, es constante y es $\mu_j = \mu_m$

$$A = \frac{1}{\mu_j} \quad (13)$$

En cualquier otro caso, la recta se transforma en una curva, que se acercará al eje de ordenadas o abscisas, según que el coeficiente de absorción del analito respecto de la matriz sea mayor o más pequeño que este.

Volviendo al caso general, si efectuamos el cociente de (10) y (11), resulta:

$$\frac{I_j}{I_m} = K_{jm} \frac{W_j}{W_m} \quad (14)$$

De esta expresión resulta que la constante K_{jm} , puede calcularse experimentalmente midiendo la relación I_j/I_m para diferentes W_j/W_m , siendo esta base del bien conocido método del patrón interno (Klug-Alexander 1974); o bien calcularse de modo directo, midiendo la relación I_j/I_m para $W_j = 0,5$ y $W_m = 0,5$, constituyendo ello la base del "matrix flushing method" de Chung (Chung 1974, a,b).

En el caso de que el espesor de la muestra sea finito para los rayos-X, se aprovecha la posibilidad de que el soporte del analito, sea una matriz difractante, para así conseguir una estimación del valor del factor de absorción, consiguiéndose así la intensidad medida experimentalmente del analito, merced a la mayor o menor intensidad de la matriz soporte debido a la mayor o menor presencia del analito.

Esta importante estrategia ha originado varios métodos que utilizan como soporte cristalino filtros de plata sintetizada, sobre los cuales se deposita el analito cristalino. La clave del cálculo del factor de absorción es, pues, la mayor o menor pérdida de la intensidad difractada por el soporte, según contenga o no analito (Altree-Williams 1977a, 1977b, 1978). (Lange-Haartz 1979).

Si I_s^0 es la intensidad del soporte sin analito e I_s^a con él, se define un factor T , llamado transmitancia cuya forma es:

$$T = \frac{I_s}{I_s^0} \quad (15)$$

Esta expresión indica pues el grado de absorción presente en la muestra.

Como en general los ángulos de difracción de analito y soporte θ_j y θ_s diferirán, es preciso definir un nuevo valor, R que de algún modo tenga en cuenta la distancia de una línea respecto de la otra, definiéndose R :

$$R = \frac{\sin \theta_j}{\sin \theta_s} \quad (16)$$

teniendo entonces que:

$$\mu^* = - \frac{F \sin \theta_s \ln T}{2 \cdot M} \quad (17)$$

donde F es el área de deposición del analito y M la masa de la muestra y además como

$$(1 - e^{-2\mu t / \sin \theta_j}) = (1 - T^R) \quad (18)$$

resulta que la intensidad difractada para una línea de la fase j es:

$$I_j = K_j \left(\frac{2}{-F \sin \theta_s \ln T} \right) (1 - T^R P_j) \quad (19)$$

donde P_j es el peso de la fase j .

En ocasiones la expresión suele encontrarse en la siguiente forma:

$$I_j = K_j \cdot \frac{2}{F \sin \theta_j} \cdot \frac{(1 - T^R)}{-R \ln T} \cdot P_j \quad (20)$$

Si el valor de la absorción es reducido, como será el caso de que exista poca cantidad de muestra, entonces el debilitamiento de las líneas del soporte será muy pequeño y el tercer factor de la expresión (20) se hace la unidad y (20) pasa a tomar la forma siguiente:

$$I_j = K_j \frac{2}{F \sin \theta_j} \cdot P_j \quad (21)$$

Los métodos difractométricos que siguen esta estrategia, consiguen sensibilidades muy notables, ya que es posible cuantizar cantidades del orden de unos pocos μg de analito siempre que este posea una elevada cristalinidad. Por ello los métodos derivados de esta nueva posibilidad resultan de gran interés para el análisis de contaminantes cristalinos ambientales, debido a la escasa cantidad de analito precisada y a una simplificación preparativa conseguida recientemente (Lange-Haartz, 1979).

BIBLIOGRAFIA

- KLUG H.P. ALEXANDER L.E. X-ray diffraction procedures New-York. John Wiley. pág. 410-439 (1954).
- CLARK G.L. REYNOLDS D.H. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8. 36 (1936).
- BALLARD J.W. SCHRENK H.H. U.S. Bur. Mines. Repts. Invest. 388. Junio (1946).
- CHUNG F.H. J. Appl. Cryst. 7. 519-525 (1974a).
- CHUNG F.H. J. Appl. Cryst. 7. 526-531 (1974b).
- ALTREE WILLIAMS S. LEE J. MEZIN N.V. Ann. Occup. Hyg. 20. 109-126 (1977a).
- ALTREE WILLIAMS S. Anal. Chem. 49.3. Marzo. 429-432 (1977b).
- ALTREE WILLIAMS S. Anal. Chem. 50.9. Agosto. 1272-1275 (1978).
- LANGE B.A. HAARTZ J.C. Anal. Chem. 51.4. Abril. 520-525 (1979).