

ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO DE LAS COMPONENTES DE UNA MEZ-  
CLA POR EL METODO DE DIFRACCION DE LOS RAYOS X<sup>1</sup>

Octavio Cano Corona

Instituto de Física, Universidad de México

(Recibido: Junio 9, 1952)

*RESUMEN*

*En este trabajo se presentan los fundamentos del método de análisis químico cuantitativo por medio de la difracción de rayos X, y se aplican al análisis de mezclas de Na Cl - Si O<sub>2</sub>.*

La aplicación del método de polvo de difracción de rayos X al análisis de los compuestos que constituyen una mezcla se hace siguiendo la norma expuesta por J. Toussaint<sup>2</sup>.

Sea una mezcla homogénea de compuestos la que por sencillez se supondrá formada por sólo dos de ellos. Los compuestos serán designados en lo sucesivo con los nombres de compuesto 1 y compuesto 2. Considérense dos líneas veci-

nas que corresponden a uno y otro compuestos en la película de la muestra obtenida en la cámara de polvos. Que las líneas sean vecinas quiere decir que la diferencia entre los ángulos de difracción  $\theta$  que corresponden a las dos líneas es de unos cuantos grados a lo sumo.

El cociente de las intensidades integradas correspondientes a ambas líneas, está dado por:

$$\frac{P'_1}{P'_2} = \frac{\text{sen}^2 \theta_2 \cos \theta_2 (1 + \cos^2 \theta_1) |F_1|^2 V_2^2 p_1 \delta V_1}{\text{sen}^2 \theta_1 \cos \theta_1 (1 + \cos^2 \theta_2) |F_2|^2 V_1^2 p_2 \delta V_2} \quad (1)$$

en la que  $\theta_1$  es el ángulo de difracción correspondiente a la línea escogida del compuesto 1;  $F_1$  es el factor de estructura de la sustancia 1 asociado al ángulo  $\theta_1$ ;  $V_1$  es el volumen de la celda elemental del compuesto 1;  $p_1$  es el número que da la multiplicidad de los planos que contribuyeron a la formación de la línea escogida del compuesto 1 y finalmente,  $\delta V_1$  es el volumen irradiado de éste. Los símbolos con subíndice 2 son las correspondientes cantidades del compuesto 2.

En la relación anterior no se considera el efecto de absorción en virtud del razonamiento que en seguida se incluye.

El factor de absorción  $A(\theta, \mu r)$  depende de  $\theta$  y de  $\mu r$ , siendo estos últimos respectivamente, el coeficiente lineal de absorción de la sustancia y el radio de la muestra.  $\mu$  depende entre otras variables, de la concentración relativa de los compuestos y por consiguiente,  $A(\theta, \mu r)$  dependerá de tal factor. Pero debido a la condición de que las líneas sean vecinas y a la continuidad respecto a  $\theta$  de la función  $A$ , resulta que el factor  $[A(\theta_2, \mu r)]^{-1} A(\theta_1, \mu r)$ ,

que debiera aparecer explícitamente en (1), no se escribe porque se considera aproximadamente igual a la unidad.

La ecuación (1) puede expresarse en las siguientes formas:

$$\frac{P_1'}{P_2'} = L' \frac{\delta V_1}{\delta V_2} = L' \frac{\delta_2^*}{\delta_1^*} \frac{M_1}{M_2} = L \frac{M_1}{M_2} ,$$

en las cuales se han tomado

$$L' = \frac{\text{sen}^2 \theta_2 \cos \theta_2 (1 + \cos^2 \theta_1) |F_1|^2 V_2^2 p_1}{\text{sen}^2 \theta_1 \cos \theta_1 (1 + \cos^2 \theta_2) |F_2|^2 V_1^2 p_2} ,$$

y

$$L = \frac{\delta_2^*}{\delta_1^*} L' ;$$

siendo  $M_1, \delta_1^*$  y  $M_2, \delta_2^*$  las masas irradiadas y densidades de la sustancia 1 y 2, respectivamente.

Si se designa por  $M$  la masa total irradiada de la mezcla y por  $X = \frac{M_1}{M}$  la concentración del compuesto 1, resulta la concentración relativa  $\frac{M_1}{M_2} = \frac{X}{1-X}$  y por tanto la ecuación (1) puede escribirse:

$$\frac{P_1'}{P_2'} = L \frac{X}{1-X} \quad (2)$$

Aunque en las fórmulas anteriores  $M_1, M_2$  y  $M$  representan masas irradiadas, en virtud de la suposición de que la mezcla es homogénea, las mismas relaciones son válidas también para las masas totales mezcladas.

Por otra parte, la intensidad integrada sobre una

línea, medida por el microfotómetro está dada por\*:

$$P_L = \frac{1}{kt} A_L \quad ,$$

en la cual  $A_L$  es el área bajo la curva de la línea en la traza del microfotómetro registrador medida en la escala adecuada,  $k$  es una constante y  $t$  es el tiempo de exposición.  $P_L$  es rigurosamente la energía que cae sobre la placa por unidad de tiempo en una longitud  $L$  igual a la longitud de la rendija de la unidad detectora del microfotómetro que barre a la placa; este hecho, sin embargo, no tiene importancia puesto que aquí se consideran intensidades relativas.

La relación de las intensidades integradas medidas experimentalmente es por tanto:

$$\frac{P_{L_1}}{P_{L_2}} = \frac{A_1}{A_2} \quad , \quad (3)$$

ya que  $k$  depende de las características de la placa y de la longitud de onda.

De las ecuaciones (2) y (3), resulta:

$$\frac{A_1}{A_2} = L \frac{X}{1-X} \quad , \quad (4)$$

Si se construye una gráfica llevando las relaciones de las áreas bajo las curvas de las líneas en un eje y la concentración relativa en el otro, la gráfica resultante, de acuerdo con la ecuación (2), debe ser una línea recta. Véase Fig. 1(a). Esta recta permite una fácil determinación de

\*La expresión indicada es válida solo cuando se mantiene la relación lineal entre enegrecimiento y la energía incidente; véase p. 116 de la referencia 1.

la constante  $L$ . Con el valor de  $L$  así determinado, se construye la curva cuya ecuación es

$$y = L \frac{x}{1-x} \quad (2)$$

en la cual  $y$  y  $x$  son variable ordinarias. De acuerdo con la ecuación (2), esta curva da, para el valor  $y = \frac{A_1}{A_2}$  que se haya obtenido de la medición de una placa de la mezcla desconocida, un valor  $X = x$  que es la concentración del compuesto 1. El porcentaje del compuesto 1 en la mezcla será  $100X$ .

A continuación se dan los resultados de esta teoría cuando se aplica a mezclas de  $\text{Na Cl}$  y  $\text{Si O}_2$ .

Se prepararon 5 muestras de  $\text{Na Cl}$  y  $\text{Si O}_2$  de porcentajes crecientes de  $\text{Na Cl}$ , manteniéndose constante el peso total de la mezcla. Las placas fueron tomadas con radiación de  $\text{Cu}$  filtrada por una lámina de  $\text{Ni}$ , el voltaje y la corriente en el tubo de rayos  $X$  fueron fijados respectivamente en 38 Kv y 25 ma. Para hacer el análisis fueron escogidas las líneas:

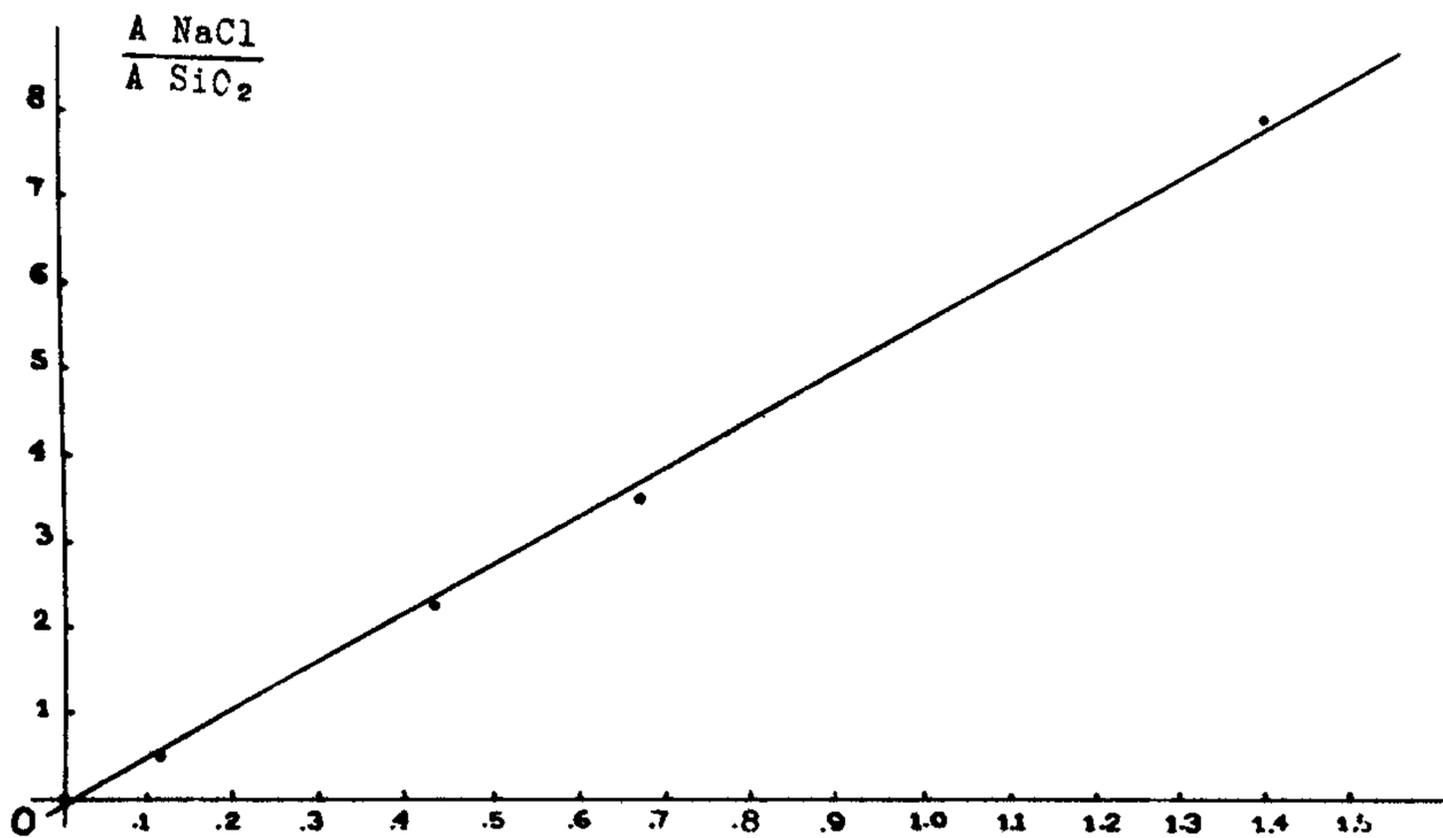
$$\begin{aligned} d &= 1.99 \text{ \AA} \quad \text{del} \quad \text{Na Cl} \quad , \\ d &= 1.81 \text{ \AA} \quad \text{del} \quad \text{Si O}_2 \quad , \end{aligned}$$

la diferencia de los  $\theta$  de estas líneas es de  $2.41^\circ$ .

En la tabla 1, están los datos concierientes al experimento.

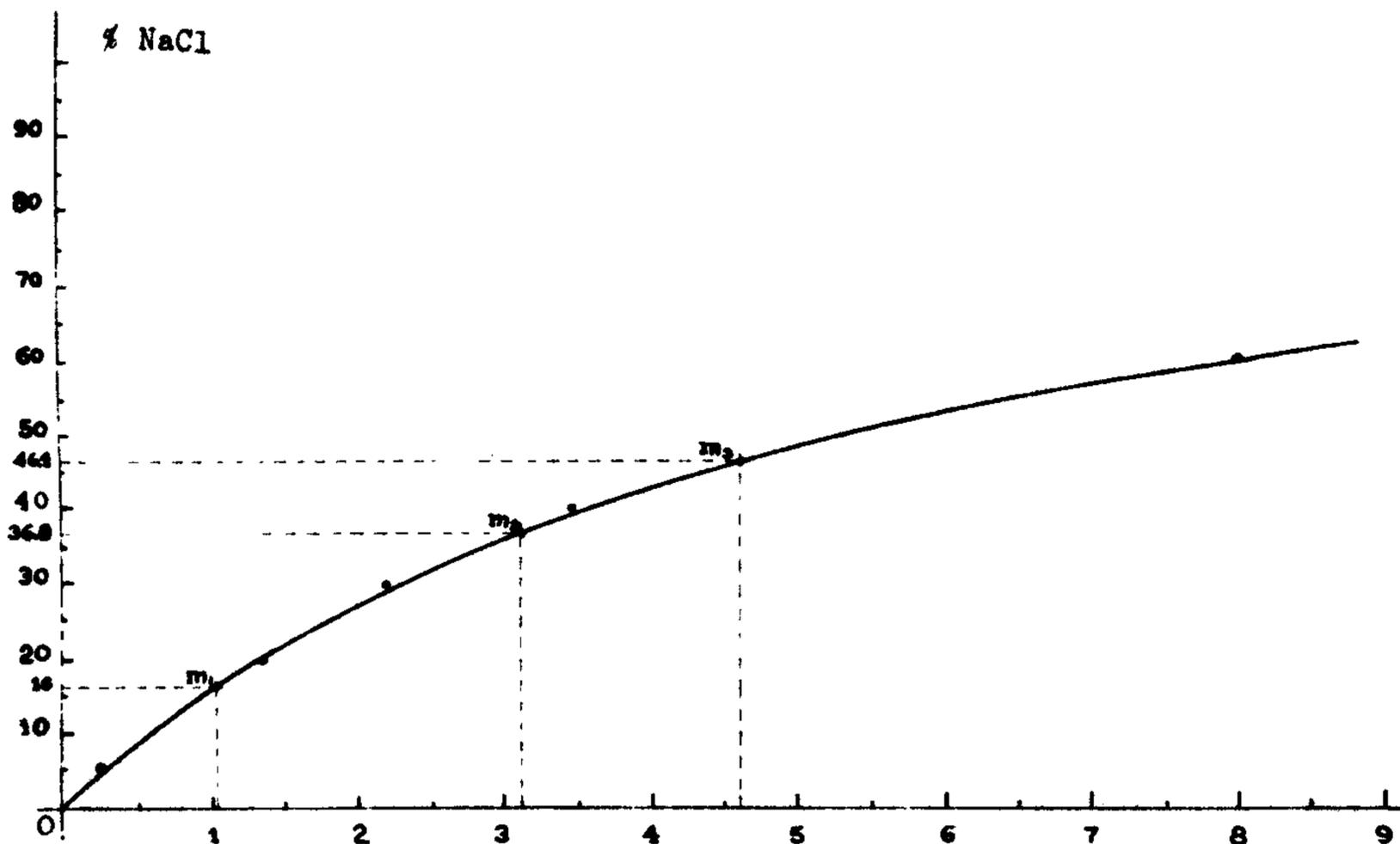
Con las relaciones de las áreas bajo las curvas  $\frac{A_1}{A_2}$  y las concentraciones relativas  $\frac{M_1}{M_2}$  se construyó la gráfica (a) de la Fig. 1 de ésta se determinó el valor de la constante  $L$  de la ecuación (2) y con tal valor se construyó

Fig. 1



(a) Gráfica para determinar la constante L

$$\frac{M \text{ NaCl}}{M \text{ SiO}_2}$$



(b) Gráfica para determinar el porcentaje de NaCl en una mezcla de NaCl y SiO<sub>2</sub>.

$$\frac{A \text{ NaCl}}{A \text{ SiO}_2}$$

TABLA 1

Muestras preparadas para el análisis de mezclas de  
Na Cl y Si O<sub>2</sub>

No. de Reg. de la placa	Tiempo de Exp. hr. min.	Concentr. Relativa $\frac{\text{Na Cl}}{\text{Si O}_2}$	Porcent. Na Cl	Rel. $\frac{\Delta_1}{\Delta_2}$
N8	12	0.11	16	0.50
N7	9 30	0.25	20	1.35
N6	8	0.43	30	2.20
N5	7 30	0.67	40	3.47
N3	7 30	1.50	60	7.89

la gráfica de la ecuación(2)'. Esta gráfica, como ya se ha dicho da el porcentaje de Na Cl de una muestra cuando se conoce la relación correspondiente  $\frac{\Delta_1}{\Delta_2}$ . La gráfica de referencia es la (b) de la Fig. 1, los círculos diminutos que aparecen en ella señalan los puntos que corresponden a las 5 mezclas preparadas de antemano; como era de esperarse, están aproximadamente sobre la curva.

A fin de darse cuenta de los resultados prácticos de la curva en cuestión para hacer el análisis de muestras se prepararon tres de ellas y se obtuvo el porcentaje de Na Cl, por medio de la curva, los puntos a que en ésta dieron lugar son  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$ .

Los resultados del análisis se dan en la tabla 2 que aparece en la siguiente hoja.

Los resultados anteriores, sumados a otros semejantes obtenidos para muestras de talco y cuarzo, indican que para ciertas mezclas de sustancias, se puede pretender al-

TABLA 2

Análisis de tres muestras de mezclas de Na Cl y Si O<sub>2</sub>

No. de Reg. de la placa	Porcentaje de preparación de Na Cl.	Porcentaje de Na Cl calcu- lado por la gráfica.	Desvia- ción.
R13	16.6	16.0	0.6
R14	37.5	36.8	0.7
R16	44.4	46.4	2.0

canzar por este método una precisión hasta de 1 por ciento en la determinación del porcentaje de uno de los componentes.

En el caso en que se tienen más de dos sustancias mezcladas, una gráfica semejante a la (a) de la Fig. 1 daría la concentración relativa de dos de ellas y la gráfica (b) de la misma figura, daría, el porcentaje de concentración de una de ellas, con respecto a la masa total que formarían las masas de las dos sustancias consideradas.

#### REFERENCIAS

1. O.Cano Corona. "Grupos Cristalográficos y Método de Polvo de Difracción de Rayos X". Tesis. Universidad de México. (1951):
2. J. Toussaint. Bull.Soc.Roy.Sc. (Liege) p.219 (1938).