

Control de calidad por análisis de Rayos X

Por: Ángel Sanz, BRUKER ESPAÑOLA, S.A.; Madrid (España), Stefan Uhlig, BRUKER AXS GmbH; Karlsruhe (Alemania)

Introducción

El análisis por rayos X es un método completamente aceptado para el control de proceso y calidad en la industria cerámica. La Difracción de Rayos X (DRX) distingue las fases presentes y su estructura y la Fluorescencia de Rayos X (FRX) la composición elemental. Las ventajas de los modernos sistemas analíticos de rayos X son numerosas: mínima preparación de muestras, tiempos cortos de medida, flexibilidad analítica, alta reproducibilidad y completa integración en los procesos automatizados.

Los actuales espectrómetros de rayos X determinan casi todos los elementos de la tabla periódica, desde el Berilio al Uranio, en muestras sólidas, líquidas y pulverulentas. Dependiendo de la aplicación, se pueden obtener resultados desde niveles de las subppms hasta el 100%. La medida se realiza en segundos para cada elemento y el análisis puede ser completamente automatizado. Los difractómetros de rayos X cubren todo el rango de análisis cualitativo y cuantitativo en minerales y desde la determinación de tamaño de cristal hasta el refinamiento de la estructura. En la automa-

tización del laboratorio los sistemas de rayos X aceptan la entrada de muestras por medio de cintas transportadoras o robots.

En general, en los análisis por rayos X, todas las muestras voluminosas deben ser molidas. El tamaño de grano aconsejable debe ser menor de 50 micras. Cuanto más pequeño y semejante sea el tamaño de grano más homogénea será la muestra. Presiones de 10 a 20 toneladas con tiempos de presión de aproximadamente 10 segundos son suficientes para la preparación en portamuestras de aluminio, anillos de acero o directamente con o sin agentes ligantes. En los casos donde se prevén efectos provocados por muestras heterogéneas o por el tamaño de grano se utilizan perlas para aumentar la precisión del análisis por FRX, principalmente en el control de calidad del producto acabado. Las muestras líquidas o pulverulentas son analizadas directamente en cápsulas.

Instrumentación FRX más pequeña y fácil de usar

Para el control de proceso en línea o próximo los sistemas deben diseñarse con requerimientos mí-



Figura 1: concepto de WD-FRX por dispersión de longitudes de onda

nimos de espacio, instalación sencilla, bajo mantenimiento y fácil operación. Estos equipos basados principalmente en la dispersión de energías (ED-FRX) no compiten con las características de los equipos grandes basados en la dispersión de longitudes de onda (WD-FRX) los cuales necesitan de un laboratorio e infraestructura adecuada. La espectrometría basada en WD-FRX se caracteriza y diferencia de la ED-FRX en la manera que resuelve las líneas de la radiación característica de los elementos. En ED-FRX la resolución se realiza di-



Análisis elemental con el S2 RANGER

¡ANALICE SOLO CON UN TOQUE!

El AXS S2 RANGER de Bruker es el único espectrómetro EDXRF de mesa de alta tecnología que ofrece:

- Operación a través de pantalla táctil integrada
- Tiempo mínimo de entrenamiento... ¡puede ser usado inmediatamente!
- Portamuestras automático X - Y siempre a disposición, incluso durante las mediciones
- Diseño compacto "todo en uno" con computador, pantalla táctil, impresora y bomba de vacío



Nuevo EDXRF

BRUKER AXS, Inc.

Las Américas: Tel.: +1 608 276 3000 • FAX: +1 608 276 3006 • <http://www.bruker-axs.com> • E-mail: info@bruker-axs.com
 Otros Países: Tel.: +49 721/595 2988 • FAX: +49 721/595 4587 • <http://www.bruker-axs.de> • E-mail: info@bruker-axs.de

Anote el 70

rectamente en el detector, gracias a las innovaciones en electrónica y en los algoritmos numéricos. La alta resolución de la WD-FRX se debe a la aplicación de las propiedades ópticas de la radiación o longitud de onda características de los elementos. Las longitudes de onda son colimadas y después dispersadas en un cristal analizador en los ángulos definidos y registrados por un goniómetro altamente preciso (Figura 1). Debido al fenómeno de la dispersión de longitudes de onda el detector puede dedicarse exclusivamente a cada línea.

En ED-FRX el detector tiene que registrar la intensidad total resultado de las señales características de todos los elementos presentes. Por lo tanto la WD-FRX puede ofrecer la más alta resolución y una mayor precisión debido a su configuración. En la última década los esfuerzos se han dirigido a desarrollar un sistema más compacto de WD-FRX y mejorar la capacidad analítica de los equipos basados en ED-FRX.

El desarrollo de un sistema de dispersión por longitudes de onda que combina las altas características analíticas y la flexibilidad de este tipo de equipos con las ventajas de economía de espacio y eficiencia de un ED-FRX ha dado como resultado un espectrómetro WD-FRX (Figura 2) con un volumen de menos de 1 m³ ofreciendo una completa solución analítica (rango elemental para sólidos y polvo desde el Be al U, Na a U en muestras líquidas, precisión mejor 0.1% Rel. para mayoritarios).



Figura 2: espectrómetro compacto de WD-FRX (S4 EXPLORER)

La instalación y costes operativos de tal equipo se han minimizado para que su funcionamiento no requiera aire comprimido, agua de refrigeración o gas para el detector.

Un esfuerzo más ha sido mejorar la capacidad analítica y desarrollo de un sistema ED-FRX. La finalidad de conseguir un sistema con un manejo de muestras y funcionamiento más fácil, a través de una interfase de pantalla táctil, y más conveniente basado en un instrumento para todo con nuevos

métodos de evaluación para muestras de rutina y materiales desconocidos. La pantalla táctil representa la funcionalidad sin el uso de teclado y ratón para el personal sin experiencia en PCs, dando resultados desde el primer día. El diseño compacto de este tipo de instrumentos con ordenador e impresora integrados, pantalla táctil y vacío asegura el mínimo requerimiento de espacio y rápida instalación y colocación (Figura 3).



Figura 3: espectrómetro de mesa de ED-FRX con pantalla táctil (S2 RANGER)

Software analítico FRX - sistema casi-experto

Los últimos programas basados en parámetros fundamentales proporcionan al análisis de FRX rapidez y facilidad de cálculo de los coeficientes de corrección apropiados (alfas variables) para compensar las influencias entre elementos (efecto matriz). Esto permite la definición de calibraciones universales en un amplio rango de concentraciones (Figura 4). Además, los programas de fácil manejo incluyen precalibraciones especializadas para extender el rango de rutinas analíticas fácilmente. De especial interés son los programas universales, que permiten el análisis de casi todos los elementos de la tabla periódica en los diferentes materiales que forman parte de los procesos de producción y laboratorios de control de calidad en la industria. Cualquier muestra (materias primas en polvo, rocas, productos semiacabados, producto final) puede ser analizada con tal programa precalibrado para análisis por FRX sin estándares. No obstante, con la universalidad descrita viene asociada una precisión limitada de los resultados; entre un análisis cuantitativo de muestras homogé-

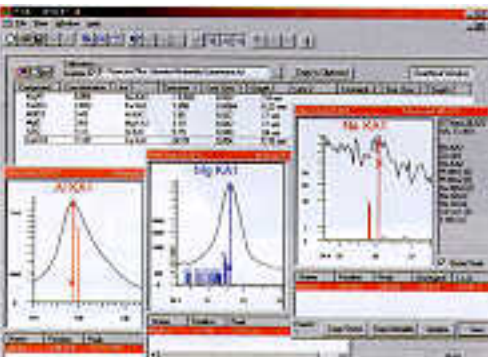


Figura 4: programa precalibrado para análisis multielementales universales por FRX

neas y cuidadosamente preparadas y una caracterización química de compuestos mayoritarios y minoritarios en muestras voluminosas, pequeñas o no tratadas.

Instrumentación para análisis de fases

En Difracción de Rayos X (DRX) el análisis de la muestra se realiza por medio de rayos X con una longitud de onda conocida. La ley de Bragg nos proporciona los espaciados de la red característica de cada fase cristalográfica o mineralógica obtenida por la medida del ángulo 2θ con la ayuda de un difractómetro. Los modernos difractómetros combinan la más alta tecnología en difracción de rayos X con la versatilidad en el manejo de muestras para proporcionar la determinación cuantitativa y cualitativa de minerales y un sencillo manejo. Los nuevos conceptos en manejo de muestras permiten la carga de las más variadas formas, composición y cantidad así como la posibilidad de definir un amplio rango de medidas específicas a cada muestra y en cualquier momento (Figura 5). La incorporación de goniómetros más precisos, óptica y detectores de última generación y un diseño compacto y robusto aseguran excelentes resultados.



Figura 5: difractómetro moderno sirviendo la determinación de fases cristalinas (D4 ENDEAVOR)

Lo último en software DRX

La difracción de rayos X se aplica comúnmente para evaluar cualitativamente las fases presentes en la muestra. Para tal fin, se compara la posición angular y las intensidades relativas de las reflexiones con las que aparecen almacenadas en la base de datos ICDD. Esta base de datos contiene información de más de 80.000 fases diferentes. Como cada línea representa la huella de una fase, comparando la línea medida con la de la base de datos obtenemos la información de qué fase está presente en la muestra. La forma y anchura de las reflexiones son características del tamaño de cristal presente en la muestras.

Tradicionalmente, el método de absorción-difración (método de regresión) se aplica en la determinación cuantitativa por DRX por medio del análisis de una sola reflexión. En general, cuando se utilizan estándares cuidadosamente preparados la composición de muestras desconocidas puede ser determinada con alta precisión. Más recientemente, la DRX combinada con el análisis cuantitativo por el método de Rietveld ofrece nuevas perspectivas en el campo de las fases minerales.

Los últimos desarrollos dedicados a los programas de cuantificación por Rietveld han supuesto un adelanto muy importante en tal análisis, con particular énfasis en la velocidad, estabilidad y convergencia, eliminando las deficiencias de las tradicionales rutinas de evaluación en DRX. Esto no solo permite el análisis de muestras extremadamente complejas, desde el punto de vista de mezclas, en tiempos muy cortos sino también un análisis de fases completamente automatizado en control de calidad y de proceso. Si a esto añadimos la más moderna tecnología de detectores PSD (Detector Sensible a la Posición) a los nuevos difractómetros los tiempos de medida y evaluación se reducen a minutos. En definitiva, el análisis cuantitativo completamente automatizado es posible sin la intervención del usuario y puede ser utilizado en control de proceso y calidad por primera vez.

Automatización de laboratorio

Los modernos sistemas de rayos X facilitan la labor de manejo de muestras que el usuario necesita analizar de un modo inmediato o con una programación anticipada gracias al concepto modular de los cambiadores automáticos que facilitan el acceso a los procesos automatizados. Este concepto es obviamente una ventaja para la industria donde el usuario dispone de muestras específicas del proceso que necesita controlar. Las medidas programadas pueden ser interrumpidas fácilmente para un chequeo inmediato de una muestra prioritaria extraída para el control del proceso. En los laboratorios automatizados los espectrómetros están equipados con un soporte para muestras prensadas en anillos de acero provenientes de cintas transportadoras o robots (Figura 6).

Los modernos programas analíticos están diseñados para una perfecta integración en los sistemas LIMS o en los programas específicos del usuario (programas para control de procesos y calidad y



Figura 6: automatización de laboratorio con sistemas analíticos de rayos X

Producto seleccionado

Muchas muestras en menos tiempo

Con el nuevo espectrómetro por rayos X S4 Pioneer, Bruker AXS introduce un nuevo miembro en la familia de soluciones en espectrometría para el análisis multielemental (desde Berilio hasta el Uranio) en muestras sólidas, pulverulentas o líquidas. El nuevo S4 Pioneer reúne la más moderna tecnología de espectrometría de 4 kW, extrema flexibilidad analítica y universalidad en el manejo de muestras, con las ventajas de ahorro en gastos de operación y de espacio. Con sólo unos 0,8 m² de espacio de laboratorio, el S4 Pioneer es uno de los espectrómetros más compactos, a pesar de su amplio cambiador. El S4 Pioneer no sólo cumple la demanda de ahorro de espacio, sino también ofrece una solución eficiente y económica para la excitación de alta potencia de 4 kW utilizando un sistema externo de refrigeración de agua. El consumo de agua de refrigeración se minimiza automáticamente de acuerdo con la potencia del generador y se reduce a un tercio del consumo de los espectrómetros convencionales. Fluctuaciones e interrupciones de suministro de agua externo de refrigeración son compensadas a su vez. El nuevo S4 Pioneer es la solución ideal para todas las aplicaciones que requieren tiempos de análisis cortos o un gran rendimiento de muestras. Su particularidad sobresaliente es el análisis de los elementos ligeros a partir de una excitación óptima con una corriente de tubo de 150 mA, la aplicación de la tecnología



de ventanas de tubos de rayos X extra finas de 75 µm, una selección muy variada de configuraciones óptimas de modernos cristales analizadores multicapa, colimadores adecuados, y finalmente el uso de materiales innovadores de muy alta transmisión para la ventana del detector.

Bruker AXS, Alemania
Anote el 36

red local). Los resultados analíticos y gráficos pueden integrarse dentro de las últimas versiones de Windows™ para informes y documentación. La comunicación de datos interna del software de control se basa en el protocolo TCP/IP por lo que la información es disponible en cualquier ordenador dentro de la planta o perteneciente a la red interna. También es posible la comunicación vía modem o Internet para la asistencia on-line o el diagnóstico remoto. Una aplicación práctica puede ser el control, por medio de la central del grupo, de la calibración y recalibración de todos los laboratorios en cualquier parte del mundo.

Conclusión

Mínimo esfuerzo en la preparación de muestras, tiempos de medida cortos, flexibilidad analítica, resolución y precisión e integración completa en

los sistemas automatizados son las claras ventajas de los modernos sistemas de análisis por rayos X para el análisis en el control de calidad y proceso. Los programas de Fluorescencia de Rayos X a la vez que fáciles de usar incluyen rutinas especializadas precalibradas y universales. La novedad más importante en la aplicación del análisis cuantitativo por Difracción de Rayos X es el último desarrollo del software especializado sin estándares por el método de Rietveld, permitiendo un análisis de fases completamente automatizado, incluso de muestras extremadamente complejas, en el tiempo más corto posible sin interacción del usuario. Los compactos sistemas de rayos X se ajustan tanto a las necesidades extremas de espacio para su instalación, como a las analíticas para el control de procesos y calidad.

Anote el 251