

# REPRODUCTIBILIDAD DE LAS DETERMINACIONES MINERALOGICAS CUANTITATIVAS MEDIANTE DIFRACCION DE RAYOS X

C. BRIME

TRABAJOS DE  
GEOLOGIA



Brime, C. (1985).—Reproductibilidad de las determinaciones mineralógicas cuantitativas mediante difracción de rayos X. *Trabajos de Geología*, Univ. de Oviedo, 15, 291-298. ISSN 0474-9588.

Las determinaciones mineralógicas cuantitativas mediante difracción de rayos X proporcionan unos resultados que vienen afectados por una serie de errores inherentes a las propias determinaciones. Con vistas a obtener un conocimiento lo más completo posible del grado de exactitud que se puede alcanzar, se han estudiado las fuentes primarias de error y establecido unas condiciones analíticas que las minimizan.

Quantitative mineralogical analyses of rocks by means of X-ray diffraction yields results affected by a series of errors involved in the determinations. To obtain a complete knowledge of the degree of accuracy attainable the primary sources of error have been studied, and standardized procedures and analytical conditions which minimize the errors established.

*Covadonga Brime, Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Oviedo, España. Manuscrito recibido el 15 de noviembre de 1984.*

La determinación mediante difracción de rayos X de la cantidad de un determinado componente presente en una mezcla, implica la medida de la intensidad de los picos de ese componente y su comparación con un patrón calibrado. La correlación entre la intensidad de los picos y la concentración del componente, depende de la exactitud con que pueda controlarse la reproductibilidad de las técnicas instrumentales y de preparación de las muestras.

Para obtener un conocimiento lo más completo posible del grado de exactitud alcanzable, en el presente trabajo se estudian las principales fuentes de error, se establecen los procedimientos de preparación de las muestras y las condiciones analíticas que minimizan los errores.

## REPRODUCTIBILIDAD DE LAS MEDIDAS DE LA INTENSIDAD

El primer paso en la determinación cuantitativa mediante difracción de rayos X es la medida exacta de la intensidad de los picos. Esta intensidad viene afectada por una serie de características de la muestra en sí misma, tales como el porcentaje de la substancia, el tamaño de grano, la cristalinidad y el coeficiente de atenuación másica. Sin embargo, la fuente pri-

maria de variación es independiente de la muestra en sí misma. Esta variación externa se denomina *variación experimental* y puede ser debida a tres causas:

- Falta de homogeneidad en el portamuestras preparado para su estudio en el difractor.
- Diferencias entre los distintos portamuestras.
- Fluctuación instrumental.

La variación resultante de la falta de homogeneidad de la muestra y las diferencias entre los portamuestras preparados puede minimizarse experimentalmente, seleccionando la técnica de preparación de las muestras que permite obtener mejores resultados, mientras que la variación instrumental puede disminuirse utilizando condiciones uniformes de trabajo.

## PROCEDIMIENTO

Para determinar la importancia relativa de cada fuente de variación, se ha utilizado un diseño de análisis de varianza con clasificación para dos variables (Griffiths 1967), pudiendo ser descrito cada resultado analítico  $X_{ijk}$  mediante la siguiente ecuación:

$$X_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_{ij} + (\delta_{k(ij)} + \epsilon_{(ijk)}) \quad (1)$$

en la que  $\mu$  = constante, la media;  $\alpha_i$  = contribución de la técnica de preparación;  $\beta_j$  = contribución de la

muestra;  $\gamma_{ij}$  = discrepancia o efecto diferencial de las muestras sobre las técnicas;  $\delta_{k(ij)}$  = contribución de los porta;  $\epsilon_{(ijk)}$  = contribución de fuentes sin especificar, también conocido como error.

Este diseño nos muestra, por un lado, las diferencias existentes entre los métodos de preparación y, por otro, las diferencias entre las muestras. Sin embargo, dos fuentes de variación que contribuyen al término  $\epsilon_{(ijk)}$  (o error) no aparecen en el mismo, siendo éstas, las debidas a la variación instrumental y a la falta de homogeneidad dentro de los porta. La magnitud de las mismas puede ser evaluada, no obstante, de la siguiente forma:

- Cogiendo un porta de cada combinación método/muestra para barrer un pico varias veces sin que se efectúen cambios en las condiciones experimentales, ni se altere la posición del porta en el difractor durante el transcurso de dichos barridos.

- Cogiendo un porta de cada combinación método/muestra, para barrer un pico varias veces, recolocando cada vez el porta en el haz de rayos X.

Para determinar la estabilidad instrumental y seleccionar las condiciones analíticas se han estudiado muestras monominerales de cuarzo o cinabrio de distinta granulometría y distinto coeficiente de atenuación másica (Tabla I).

TABLA I.—Tamaño de grano y coeficiente de atenuación másica de las muestras estudiadas.

Substancia	1	2	3	4
Cuarzo	20	15	36.40	53.28
	45	40		
Cinabrio	45	40	198.23	287.36

1. Tamaño de grano de las muestras determinado por tamizado.
2. Tamaño de grano de las muestras determinado mediante difracción de rayos X.
3. Coeficiente de atenuación másica (en  $\text{cm}^2 \text{gr}^{-1}$ ) para la radiación de Cobre.
4. Coeficiente de atenuación másica (en  $\text{cm}^2 \text{gr}^{-1}$ ) para la radiación de Cobalto.

Los métodos de preparación de las muestras seleccionados entre los métodos usuales en el análisis cuantitativo de muestras no orientadas fueron:

a) Prensado de la muestra en polvo en el portamuestras estandar Philips, consistente en una lámina de aluminio de las siguientes características: superficie total  $14,44 \text{ cm}^2$ ; espesor 1 mm; superficie de hueco  $3 \text{ cm}^2$  (Fig. 1 a). La muestra una vez pulverizada en un molino isogranulométrico se introduce en el porta, que estará colocado con su parte frontal (aquella que posteriormente se verá expuesta al haz de rayos) sobre una lámina de vidrio. Cuando se han llenado dos tercios del hueco, se presiona suavemente el polvo, se cubre la parte posterior y se levanta el porta, de-

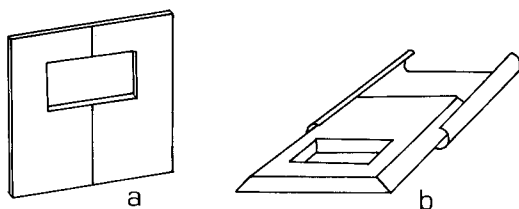


Fig. 1.—Portamuestras utilizados para la preparación de las muestras por prensado. a) Portamuestras Philips. b) Portamuestras diseñado por Kulbicki (1959).

biendo presentar entonces la muestra una superficie lisa de aspecto mate.

b) Prensado de la muestra en polvo según el método de Kulbicki (1959), desarrollado posteriormente por Sahores (1962). El portamuestras diseñado y utilizado por Kulbicki, consta de dos piezas. La primera posee el hueco en que se situará la muestra y la segunda se coloca en la parte posterior como soporte (Fig. 1 b). El porta, abierto con su parte posterior hacia arriba y situado sobre un papel de filtro rugoso, se coloca sobre un aparato (Fig. 2) que consta de una palanca que permite aplicar una presión hidrostática de varios  $\text{Kg/cm}^2$ , con el objeto de obtener una compactación uniforme en todos los puntos de la muestra,

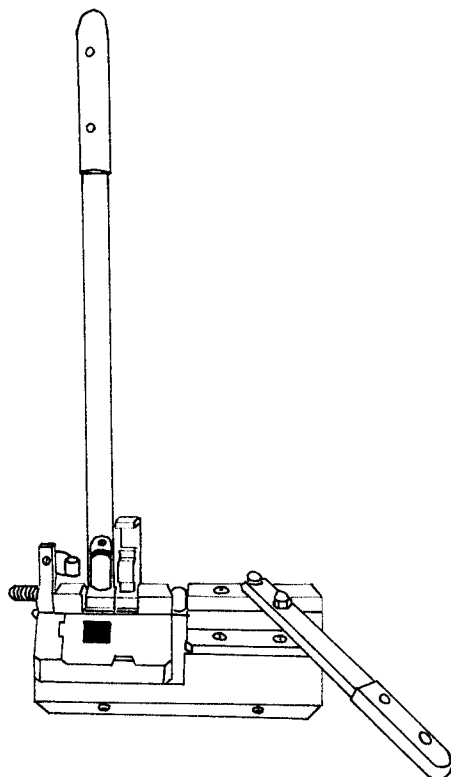


Fig. 2.—Aparato utilizado en la preparación de las muestras siguiendo el método descrito por Kulbicki (1959).

condición esencial para una buena reproductibilidad de las medidas (Copeland y Bragg 1958; Persoz 1969). Para que la presión sea rigurosamente uniforme, entre el pistón rígido y el polvo se coloca un material altamente deformable, que en nuestro caso consistió en un bloque de latex. Una vez compactado el polvo en el hueco, se cubre la parte posterior del porta, deslizando el brazo 1 (Fig. 2) hacia la izquierda.

c) Por extensión de una pasta húmeda no fluida sobre una lámina de vidrio. A una porción de muestra situada sobre un vidrio se le añade la acetona necesaria para obtener una pasta no fluida que se extiende a lo largo del vidrio, formando una capa delgada y uniforme (Fig. 3). Una vez que la pasta ha sido extendida en la forma indicada, se deja secar, encontrándose a continuación ya lista para su estudio en el difractómetro.

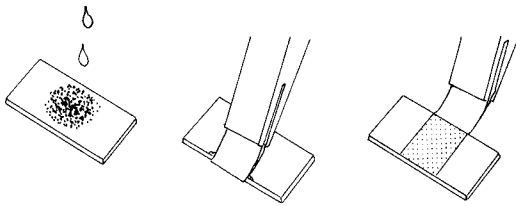


Fig. 3.—Procedimiento utilizado en la preparación de las muestras por extensión.

Se utiliza acetona para hacer la pasta, en vez de agua, porque la acetona se evapora más rápidamente, no dando tiempo a que las partículas se sedimenten preferentemente. Por este mismo motivo es también

importante que la pasta que se obtiene no llegue nunca a ser fluida.

La intensidad de los picos fue medida utilizando tres métodos diferentes:

a) Medida de la altura del pico (Cullity 1956; Brindley 1961). Este método es el más sencillo pero a la vez es el menos exacto dado que la altura de los picos no siempre es proporcional a su área.

b) Área aproximada del triángulo. Dado que los picos se aproximan a un triángulo, el área del pico puede considerarse igual al producto de la altura del pico por la anchura a la mitad de dicha altura.

c) Medida del número total de cuentas obtenidas en un tiempo determinado durante el barrido realizado a velocidad angular constante (Lonsdale y McGillavry 1968). En este caso se debe: 1.º Incluir ambas líneas de un doblete. 2.º Hacer el barrido a ambos lados del pico hasta el nivel de fondo. 3.º Medir el fondo contando durante un período de tiempo igual al utilizado para el barrido del pico.

Cada muestra fue dividida en tres partes, siendo cada parte asignada posteriormente, al azar, a una de las técnicas de preparación previamente descritas.

Las medidas de la intensidad se realizaron utilizando radiaciones de cobre y cobalto. Para cada sustancia se ha medido más de un pico con el objeto de establecer si la posición angular del pico modificaba la repetibilidad de las medidas.

En la Tabla II se muestran, de forma esquemática, todos los pasos seguidos para cada combinación método/muestra.

TABLA II.—Pasos seguidos en la realización de las medidas.

Estudio	Naturaleza del estudio	Naturaleza de la muestra	Medida realizada	Observaciones
1	Estabilidad de la producción de rayos X: Variación instrumental	Se prepara un porta y no se cambia durante la serie de medidas.	Diez determinaciones de la intensidad de las líneas del cuarzo de 4.25 Å, 2.45 Å y 1.81 Å.	Las medidas se han realizado con radiaciones de Cu y Co, G† y G‡.
a		Cuarzo puro < 45 μ.		Las intensidades se han medido: altura del pico, área del triángulo, número de cuentas.
b		Cinabrio puro < 45 μ.	Líneas 2.86 Å y 3.16 Å del cinabrio.	
2	Homogeneidad de la preparación.	Muestra igual a la anterior colocándola en el difractómetro antes de cada	Diez determinaciones de la intensidad de la línea 4.25 Å del cuarzo.	Las medidas se han realizado con radiaciones de Cu y Co, G†.
a				La intensidad se midió por contajes.
b		Cinabrio puro < 45 μ.	Línea 2.86 Å del cinabrio.	
3	Reproductibilidad de la preparación.	Cuarzo puro < 45 μ. Se preparan 10 portas del mismo conjunto	Una determinación de la intensidad de las líneas 4.24 Å, 2.45 Å y 1.81 Å del cuarzo en cada porta.	Las medidas se han realizado con radiaciones de Cu y Co, G† y G‡.
a				La intensidad se midió por contajes
b		Cinabrio puro < 45 μ.	Líneas 2.86 Å y 3.16 Å del cinabrio.	

## RESULTADOS

Para determinar el mejor método para la medida de la intensidad de los picos, estos fueron barridos varias veces y su intensidad medida en las formas indicadas anteriormente. Las fluctuaciones de los valores obtenidos para todas las combinaciones de muestra/método de preparación han sido indicados en la Tabla III. De su observación se concluye que la variación es menor en aquellos casos en que la intensidad ha

TABLA III.—Coeficientes de variación para todas las combinaciones muestra/modo de preparación/radiación/medidas de la intensidad.

	Medida I	Cuarzo 15 $\mu$			Cuarzo 40 $\mu$			Cinabrio	
		100	110	112	100	110	112	102	003
1 Cu	Conta.	1.01	2.23	0.70	0.76	1.34	1.21	0.56	1.22
	Altura	1.45	2.83	1.55	2.52	3.21	2.05	1.42	2.24
	Area	1.86	8.66	4.45	7.56	6.81	2.64	6.47	5.55
1 Co	Conta.	1.86	1.26	1.22	0.87	1.60	1.16	0.63	1.53
	Altura	2.80	3.51	2.99	2.22	1.85	1.85	0.97	1.76
	Area	4.60	4.57	4.10	2.78	1.80	4.55	1.68	3.47
2 Cu	Conta.	0.81	2.49	1.49	2.69	1.55	0.96	0.45	1.50
	Altura	2.79	2.12	2.19	3.19	1.81	0.53	1.32	2.60
	Area	2.80	4.27	2.28	5.66	1.81	4.21	4.26	5.14
2 Co	Conta.	1.43	1.40	1.07	2.04	1.96	1.63	0.71	1.95
	Altura	2.43	3.80	3.31	2.07	3.21	4.02	1.40	3.45
	Area	2.58	3.62	3.90	4.50	3.20	4.53	2.76	4.52
3 Cu	Conta.	0.69	1.53	1.86	1.10	1.88	1.20	0.55	2.27
	Altura	2.47	2.37	2.43	2.38	3.08	2.41	1.39	2.90
	Area	0.87	5.11	3.97	2.73	5.78	4.70	2.73	2.01
3 Co	Conta.	0.77	2.54	1.80	0.93	1.31	1.16	1.18	0.73
	Altura	2.26	3.31	2.13	2.46	4.14	2.94	1.40	2.11
	Area	1.94	3.09	3.51	4.24	4.67	4.27	1.35	2.76

1. Muestra preparada en un porta Philips.
2. Muestra preparada en porta Kulbicki.
3. Muestra preparada por extensión.

sido medida mediante contajes durante un tiempo fijo de los picos barridos a velocidad angular constante.

La estabilidad instrumental se ha determinado realizando una serie de medidas de la intensidad de los picos en un único porta sin modificar ni el porta ni los controles de rayos X (Tabla II). Utilizando el método descrito por Dugain y Michaut (1974) se ha visto que al nivel

del 0,05 la dispersión en el interior de las series es la misma para todos los grupos de medidas. Este hecho nos permite calcular el coeficiente de variación común a todas las medidas (es decir la variación instrumental) que en nuestro estudio resultó ser igual a 1,10 %.

Con el fin de comprobar si los factores instrumentales (utilización de radiaciones diferentes y cambios de sentido en el desplazamiento del goniómetro) pudieran ser también causantes de la dispersión observada entre las medias, he realizado un análisis de las varianzas siguiendo un proceso de clasificación simple de las observaciones (Tablas IV y V). De todas formas y tras el estudio de estos datos nos es difícil afirmar que, con algunas de las condiciones instrumentales anteriormente citadas, se pueda obtener una estabilidad instrumental significativamente mayor.

En el caso de las medidas realizadas con el goniómetro desplazándose en sentido ascendente o descendente, las diferencias entre las medias pueden ser debidas a que las medidas han sido realizadas en días distintos, circunstancia que afecta al número de cuentas pero no a la repetibilidad de las mismas. Con el fin de constatar y poder corregir, en su caso, las variaciones que pudiesen tener lugar durante el registro de las medidas, es conveniente barrer periódicamente una muestra patrón.

Las diferencias de las medias en las medidas realizadas, bien con cobre o con cobalto, son debidas a las diferentes longitudes de onda de

TABLA IV.—Relación entre las varianzas de las medidas realizadas con el goniómetro subiendo o bajando.  $F_{0,5,9} = 5.35$ .

Subs.	Pico	1		2		3	
		Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
Cuarzo 15 $\mu$	100	1.10	0.34	1.99	0.08	1.29	2.55
	110	0.15	1.23	0.89	4.58	6.67	0.87
	112	5.10	1.17	1.23	1.42	1.05	0.35
Cuarzo 40 $\mu$	100	0.97	0.97	2.58	0.28	1.00	0.55
	110	2.53	0.46	9.91	0.65	0.61	2.10
	112	1.20	0.59	3.27	1.27	0.95	1.02
Cinabrio	102	5.35	1.15	2.63	0.59	1.11	0.28
	003	0.64	1.29	1.48	0.24	1.40	4.27

1. Muestra preparada en un porta Philips.
2. Muestra preparada en porta Kulbicki.
3. Muestra preparada por extensión.

TABLA V.—Relación entre las varianzas de las medidas realizadas con radiación de cobre o cobalto.  $F_{0.5,9} = 5.35$ .

Subs.	Pico	1		2		3	
		G ↑	G ↓	G ↑	G ↓	G ↑	G ↓
Cuarzo 15 μ	100	4.26	1.30	3.58	0.15	1.35	3.03
	110	0.37	2.92	0.39	2.21	3.20	0.43
	112	3.95	0.90	0.55	0.63	1.13	0.38
Cuarzo 40 μ	100	1.23	1.23	0.94	0.10	0.81	0.46
	110	1.63	0.30	1.41	0.08	0.57	1.94
	112	1.05	0.52	2.20	0.89	0.76	0.82
Cinabrio	102	1.05	0.23	2.99	0.67	5.76	1.46
	003	0.49	0.98	2.34	0.37	0.14	0.42

1. Muestra preparada en un porta Philips.
2. Muestra preparada en porta Kulbicki.
3. Muestra preparada por extensión.

ambas radiaciones ( $\lambda_{Cu} = 1,5405 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{Co} = 1,7889 \text{ \AA}$ ). Esta diferencia en longitud de onda, hace que los distintos factores que intervienen en la ecuación de la intensidad difractada (Cullity 1956) sean diferentes para cada una de ellas y por tanto que el valor de la intensidad difractada sea distinto para cada radiación.

Como ya hemos indicado anteriormente, la otra fuente de variación que afecta al término  $\epsilon_{ijk}$  de la ecuación (1) es la falta de homogeneidad de los portas. El proceso seguido para su estudio es el indicado en la Tabla II. Aplicando el método de Dugain y Michaut (1974) se ha visto que al nivel del 0,05 la dispersión en el interior de las series es la misma para todos los grupos de medidas, siendo pues posible calcular el coeficiente de variación común a todas las medidas que en el presente estudio resultó ser del 2%. Comparando este valor con los obtenidos para los mismos picos, pero sin mover el porta del aparato (C.V. = 1,10%), se observa que la falta de homogeneidad de los portas puede llegar a tener una influencia en el término  $\epsilon_{ijk}$  del orden de 1%.

Para identificar las fuentes de variación, estudiar la interacción entre ellas, así como la importancia relativa de cada una, se ha aplicado el diseño de análisis de varianzas con clasificación para dos variables, descrito previamente. Los ejemplares fueron divididos en tres grupos: a) Materiales con distinto coeficiente de atenuación (Tabla VI). b) Materiales con el mismo coeficiente de atenuación pero tamaño de grano

diferente (Tabla VII). c) Materiales con el mismo coeficiente de atenuación y tamaño de grano, comparando picos diferentes (Tablas VIII a X).

Dado que la interacción método/muestra era significativa en los dos primeros casos (Tablas VI y VII), se ha estudiado cada material y granulometría por separado. De esta manera se ha visto que la interacción era significativa para el

TABLA VI.—Comparación de los tres métodos de preparación de las muestras. Especímenes cinabrio y cuarzo de 15 y 40 μ.

A) Radiación de Cobre

Fuente de variación	g.l.	s.c.	s <sup>2</sup>	Test
3 especi. (m)	2	4194369917.49	2097184958.75	884.25
3 métodos (p)	2	78052282.96	39026141.48	16.45
Esp. Met. (mp)	4	41341394.34	10335348.59	4.36
Error	81	192105226.20	2371699.46	
Total	89	4505868820.99	50627739.56	

B) Radiación de Cobalto

Fuente de variación	g.l.	s.c.	s <sup>2</sup>	Test
3 especi. (m)	2	5238109402.16	2619054701.08	772.82
3 métodos (p)	2	72458484.69	36229242.35	10.69
Esp. Met. (mp)	4	91686825.51	4921706.38	1.45
Error	81	274503207.20	3388928.48	
Total	89	5604757919.56	62974808.08	

TABLA VII.—Comparación de los tres métodos de preparación de las muestras. Especímenes: cuarzo de 15 y 40 μ.

A) Radiación de Cobre

Fuente de variación	g.l.	s.c.	s <sup>2</sup>	Test
2 especi. (m)	1	42137992.07	42137992.07	68.60
3 métodos (p)	2	37458103.90	18729051.95	30.58
Esp. Met. (mp)	2	19806331.63	9903165.82	16.17
Error	54	132475164.60	612458.09	
Total	59	231677592.20	3930128.68	

B) Radiación de Cobalto

Fuente de variación	g.l.	s.c.	s <sup>2</sup>	Test
2 especi. (m)	1	17901158.82	17901158.82	18.18
3 métodos (p)	2	50888251.60	25444125.80	25.84
Esp. Mét. (mp)	2	14030398.53	7015199.27	7.13
Error	54	53162459.90	984490.00	
Total	59	135982268.85	2304784.22	

Tabla VIII.—Comparación de los tres métodos de preparación de las muestras. Especímenes: Picos 100, 110 y 112 del cuarzo de 15  $\mu$ .

A) Radiación de Cobre				
Fuente de variación	g.l.	s.c.	s <sup>2</sup>	Test
3 especi. (m)	2	1220503338.07	610251669.04	2109.13
3 métodos (p)	2	142780865.07	71390432.54	246.74
Esp. Mét. (mp)	4	10934165.46	2733541.37	9.45
Error	81	23436349.50	289337.65	
Total	89	1397654718.19	15703985.60	

B) Radiación de Cobalto				
Fuente de variación	g.l.	s.c.	s <sup>2</sup>	Test
3 especi. (m)	2	1487349401.49	743673700.75	1847.79
3 métodos (p)	2	96107202.23	48053601.12	119.33
Esp. Mét. (mp)	4	11241360.44	2810340.11	6.98
Error	81	32617477.90	402684.91	
Total	89	1627315442.06	18284443.17	

Tabla IX.—Comparación de los tres métodos de preparación de las muestras. Especímenes: Picos 100, 110 y 112 del cuarzo de 40  $\mu$ .

A) Radiación de Cobre				
Fuente de variación	g.l.	s.c.	s <sup>2</sup>	Test
3 especi. (m)	2	1400517083.49	700258541.75	1377.55
3 métodos (p)	2	7147500.69	3573750.35	7.03
Esp. Mét. (mp)	4	2284509.71	571127.43	1.12
Error	81	41175157.10	508335.27	
Total	89	1451124250.99	16304766.87	

B) Radiación de Cobalto				
Fuente de variación	g.l.	s.c.	s <sup>2</sup>	Test
3 especi. (m)	2	1508927155.09	754463577.55	843.16
3 métodos (p)	2	887181816.42	4435908.21	4.96
Esp. Mét. (mp)	4	7001633.51	1750408.38	1.96
Error	81	72479068.80	894803.32	
Total	89	1597279673.82	17946962.63	

cuarzo  $\leq 15 \mu$  (Tabla VIII) pero no para el cuarzo  $\leq 40 \mu$  (Tabla IX) o el cinabrio (Tabla X); siendo en todos los casos las diferencias entre los especímenes la principal fuente de variación. Por tanto el tamaño de grano adecuado, para evitar la interacción muestra/método de preparación, es de  $\leq 40 \mu$ .

Una vez establecido que los diferentes métodos de preparación producen resultados signifi-

cativamente diferentes, es necesario clasificar dichos métodos para poder así posteriormente seleccionar el método óptimo. Para ello:

Tabla X.—Comparación de los tres métodos de preparación de las muestras. Especímenes: Picos 102 y 002 del cinabrio.

A) Radiación de Cobre				
Fuente de variación	g.l.	s.c.	s <sup>2</sup>	Test
2 especi. (m)	1	7498269534.15	7498269534.15	2349.76
3 métodos (p)	2	51082979.23	25541489.62	3.14
Esp. Mét. (mp)	2	16260132.10	8130066.05	2.55
Error	54	172317533.50	3191083.95	
Total	59	7737931178.98	131151375.91	

B) Radiación de Cobalto				
Fuente de variación	g.l.	s.c.	s <sup>2</sup>	Test
2 especi. (m)	1	8885219688.60	8885219688.60	2006.30
3 métodos (p)	2	21819946.43	10909973.22	2.46
Esp. Mét. (mp)	2	7339413.10	3669706.55	0.83
Error	54	239147695.20	4428661.02	
Total	59	9153526743.33	155144521.07	

1.º Se ha calculado la relación «varianza entre los especímenes» / «varianza dentro de los especímenes» (Tabla XI). De acuerdo con los valores obtenidos, la mejor técnica de preparación de las muestras es distinta para cada una de las sustancias estudiadas, siendo en el caso del cuarzo aquella que utiliza portas Philips mientras que para el cinabrio se obtienen mejores resultados utilizando la técnica descrita por Kulbicki (1959).

2.º Se han estudiado los coeficientes de variación para cada pico (Tabla XII) obteniéndose que dichos coeficientes son menores en aque-

Tabla XI.—Relación «varianza entre los especímenes»/«varianza entre los portas».

	1		2		3	
	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
Cuarzo 15 $\mu$	3984.17	1649.19	1368.25	1373.50	287.82	238.80
Cuarzo 40 $\mu$	510.81	324.08	385.55	241.45	496.51	282.99
Cinabrio	976.50	3203.87	1507.04	4101.36	291.78	234.54

1. Muestra preparada en un porta Philips.

2. Muestra preparada en porta Kulbicki.

3. Muestra preparada por extensión.

llos casos en que los portas utilizados eran portas Philips, si bien su diferencia con los obtenidos utilizando los portas de Kulbicki es realmente pequeña.

TABLA XII.—Coeficientes de variación de los distintos picos para las tres técnicas de preparación de las muestras.

Subs.	Pico	1		2		3	
		Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
Cuarzo 15 $\mu$	100	3.04	2.40	3.21	3.66	6.33	8.29
	110	2.38	4.86	3.10	4.47	14.76	9.56
	112	1.90	4.97	4.33	3.12	14.86	12.74
Cuarzo 40 $\mu$	100	5.82	5.50	5.83	7.90	5.31	6.55
	110	5.63	5.97	9.09	6.53	9.48	12.79
	112	5.94	8.87	6.40	8.42	6.09	7.11
Cinabrio	102	1.38	2.13	5.84	3.45	12.96	14.32
	003	3.70	3.24	6.08	3.95	15.76	16.87

1. Muestra preparada en un porta Philips

2. Muestra preparada en porta Kulbicki.

3. Muestra preparada por extensión.

3.º La variación de los cocientes de las intensidades de los distintos picos, medidos para cada uno de los diez portas, preparados según cada técnica, permitiría detectar la causa de la variación si ésta fuese debida a orientaciones preferentes. Con las sustancias estudiadas en el presente trabajo, no se ha apreciado la aparición de orientaciones preferentes con ninguna de las técnicas de preparación previamente descritas, sin embargo, cuando las sustancias objeto de estudio son fácilmente orientables, se ha comprobado (Brime 1978) que la única técnica de preparación de las muestras que no produce orientaciones preferentes es la que emplea los portas diseñados por Kulbicki.

## CONCLUSIONES

Tras el estudio aquí realizado de las principales fuentes de error en el análisis cuantitativo por difracción de rayos X, es posible decir que:

a) El mejor método para la medida de la intensidad de los picos consiste en realizar barridos a velocidad angular constante con conteo de los impulsos recibidos. Este método, además de ser rápido, es poco susceptible, tanto a los

errores sistemáticos como a los debidos al operador.

b) La estabilidad del aparato para cualquier tipo de medida o de substancia, viene caracterizada por un coeficiente de variación del 1,5 %. Valor éste similar al obtenido por Ferrero (1966), Kubler (1967), Tatlock (1966), Persoz (1969), Cubitt (1975), Brime y Sancho (1977) y Brime (1978).

c) La acción combinada de la variación instrumental y la falta de homogeneidad de los portas ocasiona un error de  $\pm 2\%$  en las medidas de las intensidades, siendo la variación instrumental:

– Independiente de la posición angular del pico.

– Independiente de la intensidad absoluta del pico.

– Independiente de la composición de la substancia.

– Independiente del tipo de radiación utilizada.

– Independiente del sentido de desplazamiento del goniómetro.

d) Las medidas realizadas utilizando radiación de cobre son más sensibles a las diferencias existentes entre las muestras, siendo también mayor la interacción «especimen» / «método de preparación de la muestra» cuando se utiliza dicha radiación de cobre (Tablas VI a X).

e) Para el cinabrio (Tabla X) y el cuarzo de 40  $\mu$  (Tabla IX) las variaciones producidas por los métodos de preparación de las muestras y por la interacción método/muestra no son significativas, siéndolo en cambio para el cuarzo de 15  $\mu$  (Tabla VIII).

f) Las diferencias entre los especímenes constituyen en todos los casos la mayor fuente de variación.

g) La granulometría apropiada para que no exista interacción significativa entre las muestras y la técnica de preparación de las mismas es de 40  $\mu$  (Tablas VIII y IX).

h) Con el método de extensión se obtiene una menor reproductibilidad de las muestras preparadas para su estudio en el difractómetro.

i) El método de preparación de la muestra más apropiado para la realización de análisis cuantitativo por difracción de rayos X es el

utilizado por Kulbicki y Sahores dado que este método:

- No produce orientaciones preferentes.
- Al estar muy mecanizado, anula prácticamente las variaciones producidas por el operador.
- Su varianza de reproductibilidad  $S_R$  % es menor que la del porta Philips.
- j) Para aumentar la reproductibilidad de las

medidas, y dado que para una misma substancia existe una cierta diferencia entre los distintos picos, es conveniente medir más de un pico y operar posteriormente con la media de los valores obtenidos.

k) Por último, he observado que cada medida de la intensidad viene afectada por un coeficiente de variación de  $\pm 7\%$ , sea cual fuere el material y la técnica de preparación utilizada.

#### BIBLIOGRAFIA

- Brime, C. (1978).—*Estudio cuantitativo por difracción de rayos X y su aplicación a los minerales de mercurio de la zona «El Terronal-La Peña» (Mieres)*. Tesis doctoral, Universidad de Oviedo.
- y Sancho, J. (1977).—Análisis cuantitativo de cinabrio en mezclas de cuarzo y cinabrio por difracción de rayos X. *Industria Minera*, 173, 43-49.
- Brindley, G. W. (1961).—*Quantitative analysis of clay mixtures*. En: G. Brown (Ed.) *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Mineralogical Society, London, pp. 489-516.
- Copeland, L. E. y Bragg, R. H. (1958).—Quantitative X-ray diffraction analysis. *Anal. Chem.*, 30, 196-201.
- Cubitt, J. M. (1975).—A regression technique for the analysis of shales by X-ray diffractometry. *J. Sed. Petrol.*, 45, 546-553.
- Cullity, B. D. (1956).—*Elements of X-ray diffraction*. Addison & Wesley Publishing Comp. Inc. USA. 514 pp.
- Dugain, F. y Michaut, C. (1974).—Méthodes rapides d'interprétations statistiques appliquées aux petites séries de mesures (I). *Revue de l'aluminium*, 427, 197-209.
- Ferrero, J. (1966).—Nouvelle méthode empirique pour le dosage des minéraux par diffracción de R.X. *Informe Interno Cie Francaise des Pétroles*, Burdeos, no publicado.
- Griffiths, J. C. (1967).—*Scientific method in analysis of sediments*. McGraw-Hill, New York, 508 pp.
- Kubler, B. (1967).—Stabilité et fidélité de mesures simples sur les diagrammes de rayons X. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, XIX, 39-47.
- Kulbicki, G. L. (1959).—Dosage des principaux minéraux des roches sédimentaires par diffracción X. *Informe interno SNPA*. Pau, no publicado.
- Lonsdale, K. y McGillavry, C. H. (1968).—*X-ray intensity measurements*. En: C. H. McGillavry y G. D. Rieck (Eds.) *International tables for X-ray crystallography*, vol. III, Kynoch Press, Birmingham, England, pp. 133-155.
- Persoz, F. (1969).—Fidélité de l'analyse quantitative des poudres de roches par diffracción X. *Bull. Centre Rech. Pau, SNPA*, 3, 329-355.
- Sahores, J. J. (1962).—Automatisation de l'analyse diffractométrique, pour l'étude de tres grandes series d'échantillons géologiques. *Colloque sur l'analyse par spectrographie et diffracción X*. Madrid 1962.
- Tatlock, D. B. (1966).—Rapid model analysis of some felsic rocks from calibrated X-ray diffracción patterns. *Geol. Surv. Bull.*, 1.209, 1-41.