

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

---



La Fluorescencia de Rayos X Aplicada  
al Análisis Químico en la Industria  
del Cemento

**TESIS MANCOMUNADA**

Agustin Manzano Peñaloza  
José Reynaldo Rodríguez Solorio

INGENIERO QUIMICO

1978



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



269  
H. t. ~~276~~



1914

1914

1914

1914

Jurado asignado  
originalmente  
según el tema.

PRESIDENTE Prof. JAVIER RODRIGUEZ FIGUEROA.

VOCAL Prof. CARLOS ROND MEDRANO.

SECRETARIO Prof. JORGE CALZOS RODRIGUEZ.

1er. SUPLENTE Prof. BENJAMIN ORTIZ MENDOZA.

2do. SUPLENTE Prof. PEDRO VILLAVIEJA GONZALEZ.

Sitio donde se desarrolló el tema: FABRICA DE CEMENTOS AYATLAC, S. A.

Barrietas Tlatreponilla, Edo. de Méx.

Nombre completo y firma del sustentante:

AGUSTIN MANZANO PERALTA, y

JOSE REYNALDO RODRIGUEZ SOLARIO.

Nombre completo y firma del asesor del tema:

Prof. CARLOS ROND MEDRANO.

*A nuestros Padres y hermanos por su ejemplo y valiosos  
consejos, y a la Srita. Elvira Huerta, que nos  
ayudó y nos brindó su apoyo, para lle-  
var a cabo nuestra meta.*

*Con afecto a nuestra Facultad y Maestros  
que colaboran a forjar nuestra su-  
peración personal .*

Con nuestros sinceros agradecimientos a la Computa  
"PHILIPS", por su valiosa ayuda que nos  
brindaron para la elaboración  
de esta TESIS. -



## INDICE

- I.- INTRODUCCION.
- II.- EL ANALISIS ESPECTROQUIMICO MEDIANTE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X.
- III.- DESCRIPCION DE EQUIPOS EXISTENTES EN EL MERCADO.
- IV.- APLICACION DEL ANALISIS ESPECTROQUIMICO EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO.
- V.- IMPORTANCIA DE LA INDUSTRIA DEL CEMENTO EN EL DESARROLLO DEL PAIS.
- VI.- LOS DIFERENTES PUNTOS DE CONTROL PARA OBTENER UN CEMENTO DE BUENA CALIDAD.
- VII.- CONCLUSIONES.
- VIII.- BIBLIOGRAFIA.



La medida e identificación de elementos y compuestos químicos es necesaria para la investigación y control de un proceso, en el cual, se trata de obtener una alta calidad a un bajo costo para lograr nuevos y mejores productos en el menor tiempo posible.

La gran demanda de Cemento que se incrementa día a día y hace un grado de desarrollo del país, que unida a la alta capacidad en la industria del cemento, hacen necesaria la introducción de nuevas técnicas de análisis para un control químico más eficiente logrado en un tiempo corto. La espectroscopía de emisión fluorescente de rayos X como un medio de aplicación en control químico en la industria del Cemento es una de las técnicas más apropiadas que nos permiten realizar análisis cualitativos y cuantitativos más eficientes y de mayor confiabilidad, logrados en un tiempo corto, permitiendo hacer conocencias desde el inicio, en el transcurso y en la última etapa del proceso de elaboración del cemento lográndose obtener mayores producciones con un alto grado de control de calidad.

La espectroscopía de emisión fluorescente de rayos X junto con la absorción atómica, son las técnicas que dominan en el mundo para el control de estos procesos, siendo la más ampliamente difundida la de emisión fluorescente de rayos X, porque tiene un grado más corto de confiabilidad respecto a aquella, pero desgraciadamente el grado de su comprensión no concuerda con el de su difusión. La absorción atómica ha sufrido algunos tropiezos en su concepción instrumental, porque por ejemplo la Perkin-Elmer Corporation de los 60's a la actualidad ha sacado tres modelos y al parecer solo el modelo más reciente, el 603, ha tenido una estructuración de más seguridad, el cual fue lanzado al mercado en el año del 76. Por otra parte la emisión

fluorescente de rayos X sigue siendo la técnica con un menor tiempo de detección, lo cual es primordial en cualquier proceso.

Esto aunado a la posesión de uno de los equipos de emisión fluorescente de rayos X durante un lapso considerable en el proceso, nos permite llevar a cabo la presente tesis.

## GENERALIDADES

Dentro de lo complejo y vasto que es manejar sistemas industriales desde el punto de vista control de calidad, por la gran cantidad de métodos y técnicas desarrolladas en nuestro siglo para en un momento dado seleccionar el apropiado y por las exigencias de normas existentes en una forma pública decimos exparcidas, semiobsoletas y seniorizantes, puesto que, para lo segundo se trivían que estar controlando todas las nuevas descubrimientos y desarrollos de sistemas, equipos y productos para poder dictar normas que estén al día, y para los terceros tenemos que las normas son copias del ASTM, DEL API, del ASME, etc., la industria del cemento no es una excepción de la regla puesto que para ella existen normas y desde las más elementales certificaciones como son las que nacen de contratos, se podría citar como una de éstas para con los compradores; por otra parte es razonable que existan normas para ella porque lleva algunos siglos esta industria.

Los parámetros difíciles de controlar hasta ahora y que pasará para que se pueda lograr hacerlo en una forma rigurosa por la magnitud de proceso son el análisis continuo de materias primas que no se puede hacer en forma, antes que entren al proceso como se hace en la mayoría de las industrias de otro tipo y queremos que quede claro y perfectamente establecido que nos referimos al análisis continuo, y por otra parte, los tiempos muertos y los tiempos de respuesta que son importantes y que existen en los procesos de una fábrica, y en las de cemento son considerables.

¿Por qué el parámetro de análisis continuo de materias primas? La forma en que éste se controla es la siguiente: una vez cada ocho horas; los elementos que se analizan para cada materia prima en forma de óxidos son principalmente:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  - para producto terminado e intermedio (clinker) se tie-

ne además  $SO_2$ , cuatro veces para el primero y dos para éste en ocho horas -, se tienen básicamente para determinar éstos óxidos tres materias primas que son: caliza, arcilla y sílica (o sales), además de la escoria férrica o hematita que sólo se determina  $Fe_2O_3$ ; esto implica un total de 22 determinaciones las cuales involucran un tiempo aproximado de análisis de una hora sin considerar el tiempo de preparar las muestras que es mucho mayor. Este parámetro podría considerarse que su control se complementa con un buen conocimiento de las bancas y canteiras que se están explotando para la fábrica, y saber seleccionar en un momento determinado qué sección es más conveniente de introducir al sistema; decimos que el control se complementa pero no del todo porque han surgido problemas imprevistos considerables.

Al tiempo anteriormente considerado tenemos que agregar el parámetro de los tiempos muertos y los tiempos de respuesta, los cuales no se pueden eliminar ya que son considerables para las magnitudes de los equipos.

El tiempo de análisis de materias primas descrito se debe por supuesto a una de las técnicas modernas de análisis químico cualitativo y cuantitativo desarrollada totalmente en nuestro siglo y la disminución de los tiempos de respuesta también se los debemos a esta, la cual nos ayuda a disminuir los rangos de nuestros parámetros.

Porqué es importante tomar muy en cuenta estos parámetros? por que de ellos y de un buen criterio de selección con las condiciones ponderantes en un momento dado en el equipo, se controlan todos los cambios fisicoquímicos que ocurren en el proceso, y son los que al final nos dan gran parte de las propiedades del producto, y los cuales como es sabido, son importantes controlar en todo momento en un proceso industrial para un mayor rendimiento de equipo y para una menor utilización de horas-hombre en mantenimiento, siendo primordial para esta industria por requerir el proceso continuidad, surgiendo esta requisición a causa del tiempo de calentamiento o enfriamiento.

niento necesario de un periodo de 24 horas para cuando los hornos se van a avanzar o a parar. Pueden tenerse para el caso del departamento de calcinación sobrecalentamientos o súbitos enfriamientos o ser choques térmicos que lesionen al equipo considerablemente, pero esto puede suceder aunque nuestros parámetros estén bien controlados ya que en un punto una mala o pésima supervisión o una operación sin el criterio suficiente los da, debido a que ambas requieren un personal altamente capacitado, provocando también problemas similares de consideración, ya que los choques térmicos los debe evitar precisamente operación, o sea, el tiempo en que barre el pértigo temperatura para el caso específico calcinación lo debe hacer mínimo operación, combinando o cambiando en un tiempo específico su variable o juego de variables más correctos de entre: disminuir alimentación, aumentar combustible, disminuir velocidad o las inversas según el caso; para el manejo de estas variables se debe tener un alto grado de dominio en equipo y conocimientos, porque para quien ha trabajado con problemas térmicos alrededor de los  $1500^{\circ}\text{C}$  sabido es que, a estas temperaturas las expansiones son considerables y cuando a los choques térmicos provocan deterioros en las chimeneas, juntas, bujes, uniones complementos, sellos, etc., además que se disminuyen considerablemente las propiedades de los lubricantes haciéndolos poco eficientes y en un punto provocando lo que comúnmente se denomina 'barriamiento' de partes de rodamiento, lo cual no es sino un desgate súbito de la pieza por una expansión repentina, que puede tener como antecedente una anomalía en la lubricación (si existe esta) y una mala o nula participación del sistema de enfriamiento.

El control de nuestro proceso lo debemos a uno de los métodos más modernos, precisos y rápidos para análisis químicos que es la emisión de rayos X; puede decirse que para la industria en general pasará muchos años para que surja hacia ella

algo que supone esta forma de analizar, obteniéndose los resultados más exactos que pudieran esperarse. ¿Por qué es así? porque esta forma de control tiene su base en una de las formas científicas más puras desarrolladas en este siglo y conjuntada en un equipo que consiste de varios circuitos, entre otros, los púlsos de circuitos de control que son cuatro y que se denominan: control generador, selector de altura de pulso, tubo contador de alto voltaje, escalador de tiempo (scaler-timer) y no sólo del tubo de emisión de rayos X con el cual, se encuentra hasta la fecha divulgado en la industria, obviamente no en forma tan amplia como debería de ser, por la inversión algo considerable que tendría que hacerse, la cual sólo pueden hacer las industrias perfectamente establecidas por una parte y por la otra la poca escrupulosidad de los industriales para llevar a cabo un control de calidad de sus productos, puesto que la mayoría consideran a este, caso de segundo término hacia el mercado que ellos tienen y que en última instancia es el que los sostiene.

Esta técnica con bases sólidamente científicas no solamente la encontramos en la industria cementera que es a la cual nosotros vamos a enfocar nuestro estudio, sino que la encontramos en todas las industrias importantes como consecuencia lógica de los puntos anteriormente establecidos, entre las que tenemos, la industria vidriera, la acerera, la de refractarios, etc. y además la encontramos en los desgraciadamente pocos institutos de investigación que existen en México como son: el INP, el de Investigación de Materiales de la UNAM, Consejo de Recursos Minerales, etc.

Por otra parte algunas veces se le ha dado una mala interpretación común a este sistema de control, porque sí, efectivamente es un sistema rápido, la mayoría de las personas lo consideran demasiado a priori y creen que sólo hay que meter y obtener resultados, pero desgraciada o afortunadamente no es así, porque se necesita tener un amplio criterio y conocimiento del equipo y del sistema al cual se va a analizar,

a éste desde muchos puntos de vista como son el patrón que nos sirve de comparación, el banco o la cenera de la cual proviene la muestra que cristalográfica o constitucionalmente se compara a aquél, además, que las condiciones en que se preparan las muestras patrones y problemas sean lo más semejantes que sea posible; aún después de esto hay que tomar en cuenta las fallas de un equipo que son normales y que hay que saber detectar en el momento preciso, puesto que hasta ahora no existe algo que no falte. Las fallas de estos equipos por ser algo complejas no son pocas, y además varias, por lo regular de fácil corrección y lo más importante la mayoría no requieren mucho tiempo ya que en los casos en que se emplea un equipo de estas para la industria es de importancia considerable el tenerlo trabajando casi continuamente.

Por otra parte, la selección respecto a esta tesis, creemos que es de importancia vital en cuanto a calidad en las industrias cementeras por lo expuesto anteriormente, y además, consideramos que es ésta, una de las industrias primordiales en cualquier país, al igual que las industrias del petróleo y del acero las cuales pueden considerarse pilares del desarrollo o la infraestructura de un país, y además por desarrollar, conocer y tratar durante algún periodo considerable información suficiente para lograr este trabajo.

## EL ANALISIS ESPECTROQUÍMICO MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

*Dispersión y la Ley de Bragg.*

En las discusiones de física clásica sobre difracción se supone implícitamente que los objetos interpuestos en la trayectoria de una onda juegan un papel pasivo.— Esto es, se asume que su único papel es interrumpir una parte de la onda frontal, — sin que ellos mismos adicionen cualesquiera onda nueva. Con una suposición tal, los efectos de difracción observados son exclusivamente debidos al movimiento de la onda incidente distorsionada.

Sin embargo, en muchos casos este no es un cuadro realístico. Si se considera, de una manera puramente interpretativa, que una esfera de material elástico es suspendida en el aire y que una onda acústica o compresional es producida cerca. Cuando la onda pasa alrededor de la esfera, sufre primero que todo, una difracción del tipo clásico. Pero en adición la esfera elástica sufre deformaciones oscilatorias debido a las fluctuaciones de presión acompañando la onda. Las oscilaciones de la superficie de la esfera, a cambio producen nuevas perturbaciones u ondas en el aire alrededor; estas son sobrepuestas sobre la onda inicial. Las ondas nuevas producidas por la esfera oscilando son las ondas dispersadas, y el proceso se llama dispersión.

Similarmente, si una esfera conductora es colocada en la trayectoria de una onda electromagnética, los campos eléctricos y magnéticos de la onda inducen oscilaciones en las cargas libres sobre la esfera, y estas cargas oscilando, de acuerdo a la teoría para radiación electromagnética producen una nueva onda electromagnética dispersada.



### *Radiación Desde Una Carga Acelerada.*

Es importante tener un entendimiento general del mecanismo de radiación electromagnética. Si se considera primero la circunstancia de una carga en movimiento uniforme, es decir, una carga moviéndose con velocidad constante. El campo eléctrico es radial y el campo magnético es transversal, con líneas de fuerza circulares concéntricas con la línea de movimiento. La figura 1 muestra el campo eléctrico  $\underline{E}$  y el campo magnético  $\underline{B}$  en cuatro puntos simétricos  $P_1, P_2, P_3$  y  $P_4$ . En cada punto el vector  $\underline{E \times B}$  ha sido indicado también. De la figura vemos que cuando agregamos la contribución de  $\underline{E \times B}$ , a todos los puntos del espacio, las componentes perpendiculares a la dirección del movimiento cancelan el uno al otro, mientras que las componentes paralelas a la dirección del movimiento están todas en la misma dirección y se agregan el uno al otro. Esto significa que hay un flujo neto de energía en la dirección en la que la carga se está moviendo. Esto se comprende físicamente, puesto que la partícula lleva el campo (y por consiguiente los campos de energía y momento también) con ella. En puntos que están fijos en un laboratorio en un sistema de referencia y que se encuentran detrás de la carga en movimiento, el campo electromagnético está decreciendo; mientras que en puntos a la derecha de la carga, el campo está siendo construido por la misma cantidad. Esto requiere una transferencia de energía de izquierda a derecha (esto es, en la dirección del movimiento de la carga cuando es observada desde el sistema de referencia), y da surgimiento al anterior flujo de energía.

Para ver si es radiada energía, debemos calcular el flujo del vector  $\underline{E \times B}$  a través

vés de una superficie próxima rodeando la carga.

Momento y Energía de una Onda Electromagnética,

La densidad de la energía asociada con el campo eléctrico de una onda electromagnética está dada por:

$$E_E = 1/2 \epsilon_0 \vec{E}^2$$

Similantemente cuando se usan las ecuaciones  $B = E/c$ , y  $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ , la densidad de energía magnética es:

$$E_B = \frac{1}{2\mu_0} B^2 = \frac{1}{2\mu_0 c^2} \vec{E}^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \vec{E}^2$$

donde la densidad de la energía magnética originalmente se tiene como:

$$E_B = \frac{1}{2\mu_0} B^2 \text{ así que } E_E = \mu_0 B^2. \text{ Esto es,}$$

la densidad de la energía eléctrica

de una onda electromagnética es igual a la densidad de energía magnética. La densidad de energía total es:

$$E = E_E + E_B = \epsilon_0 \vec{E}^2$$

La intensidad de la onda electromagnética (esto es, la energía pasado a través de la unidad de área en la unidad de tiempo), está dada por:

$$I = E c = c \epsilon_0 \vec{E}^2$$

La intensidad promedio de la onda electromagnética es  $I_{ave} = c \epsilon_0 \langle \vec{E}^2 \rangle_{ave}$ .

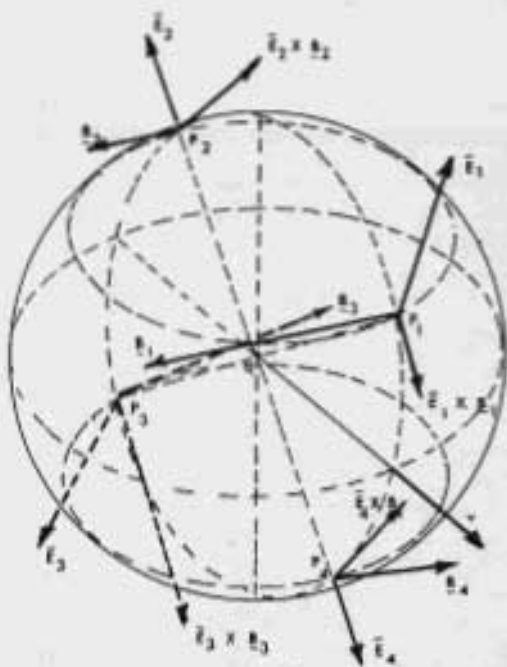


Fig. 1 Campos eléctrico y magnético de una carga moviéndose uniformemente.

En el caso de una onda electromagnética armónica:

$(\vec{E}^2)_{\text{ave}} = E_0^2 [\cos^2 k(x - ct)]_{\text{ave}} = \frac{1}{2} E_0^2$ , así que la intensidad promedio es:

$$I_{\text{ave}} = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2$$

Ahora calculemos el producto vectorial  $\vec{E} \times \vec{B}$  para una onda electromagnética plana. La dirección de  $\vec{E} \times \vec{B}$  es perpendicular a la onda frontal y por consiguiente está apuntando en la dirección de propagación de la onda (Fig. 2). Su magnitud es:

$$|\vec{E} \times \vec{B}| = E B = \frac{1}{c} E^2$$

El vector  $c \vec{E} \times \vec{B}$  tiene la magnitud  $E^2$ . Entonces  $c^2 \epsilon_0 \vec{E} \times \vec{B}$ , denominado el vector Poynting, que tiene una magnitud igual a 1, y por consiguiente el flujo de esta cantidad a través de una superficie  $S$ , está dado por:

$$\int_S c^2 \epsilon_0 (\vec{E} \times \vec{B}) \cdot \vec{u}_n dS = \frac{dE}{dt}$$

es la energía cruzando el área  $S$  por unidad de tiempo, y por esta razón ha sido designada por  $dE/dt$ .

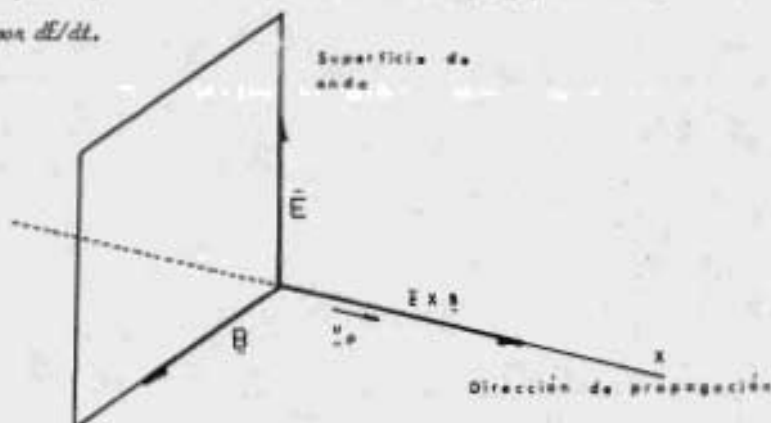


Fig. 2 Definición de la dirección de flujo de energía en una onda electromagnética.

Para el caso de la figura 1, para la integral de superficie esférica y usando las constantes tenemos:

$$\frac{dE}{dt} = c^2 q \oint_S \vec{E} \cdot \vec{y}_N dS$$

Para esta superficie cerrada si se tiene una esfera de radio  $a$  concéntrica con la carga; de la Fig. 1 vemos que el vector  $\vec{E} \cdot \vec{y}_N$  es tangente a la superficie esférica en todos sus puntos, y es por consiguiente perpendicular al vector unitario  $\vec{y}_N$  normal a la superficie, Así:

$$\vec{E} \cdot \vec{y}_N = 0$$

y el flujo neto de energía a través de la superficie esférica es cero. Concluimos que:

UNA CARGA QUE ESTA EN MOVIMIENTO UNIFORME RECTILÍNEO NO RADIA ENERGÍA ELECTROMAGNÉTICA.

Esto es entendible puesto que en el sistema de referencia inercial de la carga, el campo es estático y la energía permanece constante, y así en el sistema de referencia de observación la energía debe también permanecer constante. Hay realmente un flujo permanente de energía a lo largo de la dirección del movimiento de la carga.

Una situación muy diferente existe para una carga que esta en movimiento acelerado. El campo eléctrico de una carga acelerada no es radialmente más largo y no tiene la simetría izquierda derecha que tiene cuando el movimiento es uniforme. — Puesto que la expresión para el campo es muy complicada, no será establecida aquí; pero sus líneas de fuerza tienen un modelo similar a ese, mostrado en la Fig. No. 3. Cuando las partículas se mueven, el campo sobre la izquierda decrece y a la derecha se incrementa pero, a causa de la aceleración, el incremento del campo (que correge parte al nuevo, con velocidad más grande) es más grande que el decremento del campo que existía previamente (y que corresponde a un anterior, de velocidad más pequeña). Por consiguiente un exceso neto de energía debe ser transferido a todo el espacio — construyendo el campo. Por consiguiente:

## UNA CARGA ACELERADA RADIA ENERGÍA ELECTROMAGNÉTICA.

Esto significa que cuando estamos considerando el movimiento de una partícula cargada bajo una fuerza aplicada, en orden a determinar su movimiento, debemos tomar en cuenta la radiación de energía. Esto complica la ecuación de movimiento de la partícula, y la razón por la que no hemos considerado previamente esta factor es que en muchos casos prácticos (donde la aceleración es pequeña y la velocidad también lo es comparada con  $c$ ) es despreciable.

Usando los valores apropiados para los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{B}$ , podemos probar que, si la carga acelerada está momentáneamente en reposo o está en movimiento relativo lento al observador (así todos los efectos de retraso debidos a la velocidad finita en propagación de la onda debe ser despreciado), la energía radiada por unidad de tiempo y que cruza una superficie de radio  $r$  alrededor de la carga es:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2}{3} \frac{q^2 a^2}{4\pi \epsilon_0 c^3} \quad (13)$$

donde  $a$  es la aceleración de la carga. Este resultado es la fórmula de Larmor.

Una conclusión importante es que, para mantener una carga en movimiento acelerado, debemos suministrar energía para compensar la energía perdida por radiación. Esto significa que cuando un ión es acelerado en un acelerador lineal, tal como una máquina Van de Graaff, una fracción de la energía suministrada al ión es perdida como radiación electromagnética. Esta pérdida, sin embargo, es despreciable excepto a energías relativísticas.

Otra especulación interesante es que si toda la masa es de origen eléctrico lo podríamos interpretar en base al movimiento lento de cargas diciendo que es debido al hecho que una carga con movimiento acelerado necesita un suministro de energía en orden a construir su campo magnético. Cuando este suministro no es obtenible la car-

que se desacelera hasta que está en reposo en un sistema inercial. Este tema, sin -

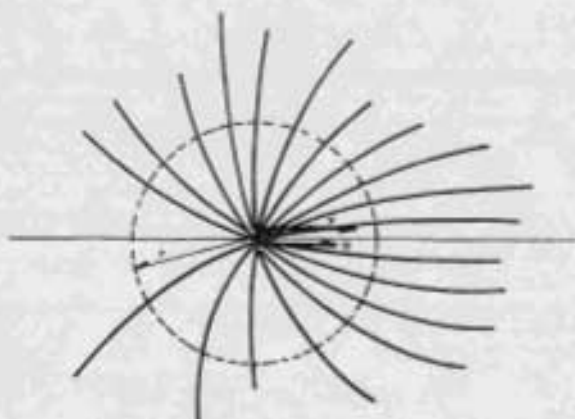


Fig. 3 Líneas eléctricas de fuerza producidas por una carga acelerada.

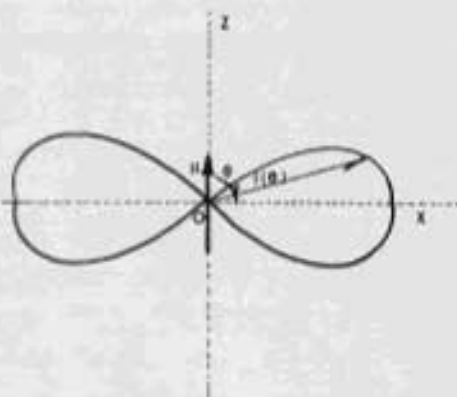


Fig. 4 Dependencia angular de la intensidad de la radiación electromagnética producida por un dipolo eléctrico oscilante.

embargo todavía está abierto a conjetura y discusión.

Si la aceleración es paralela a la velocidad, la distribución angular de la energía radiada sigue la ley del  $\sin^2 \theta$  ilustrado en la figura No. 4 para un dipolo eléctrico, tan grande como la velocidad de la partícula sea pequeña comparada con  $c$ . Esto es, usando la ecuación:

$$I(\theta) = \frac{CE}{4\pi r^2} = \frac{1}{32\pi^2} \frac{q^2 a^2}{c^3 r^2} \sin^2 \theta$$

notamos que no se están usando valores promedio sino valores instantáneos, encontramos que la intensidad de la radiación dada por el ángulo  $\theta$  con respecto a la velocidad queda expresada por:  $I(\theta) = \frac{q^2 a^2}{16 \pi^2 c^3 r^2} \sin^2 \theta$ .

La distribución angular  $(\theta)$  es simétrica relativa a un plano a través de la -

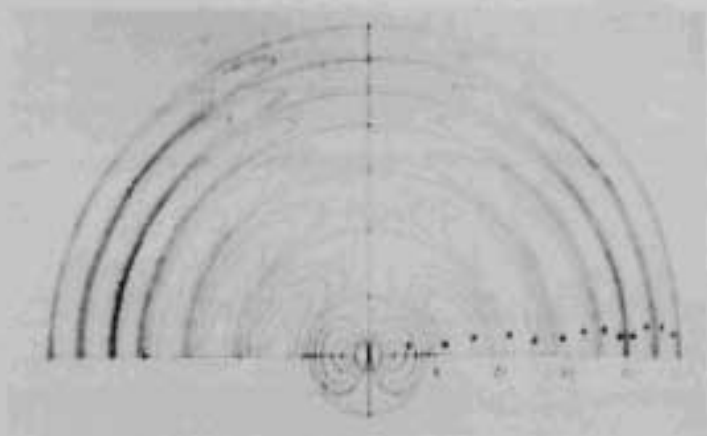


FIG. 3 LINEAS DE CAMPO ELÉCTRICO PRODUCIDAS POR UN DIPOLIO ELÉCTRICO OSCILANDO.

energía y perpendicular a la dirección de movimiento, como se muestra en la figura -  
 3a, b. Sin embargo, en la región de alta energía, la intensidad de la energía radiada  
 de una carga acelerada tiene su máximo sobre una superficie cónica orientada en

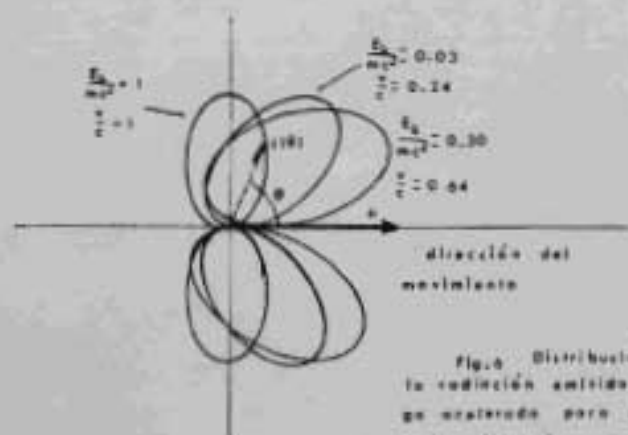


Fig. 4 Distribución angular de la radiación emitida por una carga acelerada para diferentes valores de  $v/c$ .

la dirección del movimiento de la partícula, como es indicado en la figura No. 6. - El ángulo del cono decrece cuando la velocidad de la partícula se incrementa.

Si la partícula, en lugar de ser acelerada, es desacelerada, la expresión 8-13 todavía es válida, y la energía radiada es tal que el campo electromagnético está en exceso en cada momento como un resultado del decremento en la velocidad de la carga. Esto es lo que sucede, por ejemplo cuando una carga rápida, tal como un electrón o un protón, golpea un blanco. Una parte substancial de esta energía total se va como radiación, llamada radiación de desaceleración, o más comúnmente bremsstrahlung (del alemán bremsung, desaceleración, y Strahlung, radiación) (Figura No. 7). - Este es el mecanismo principal por el que la radiación es producida en tubos de rayos X usados para aplicaciones físicas, médicas e industriales.

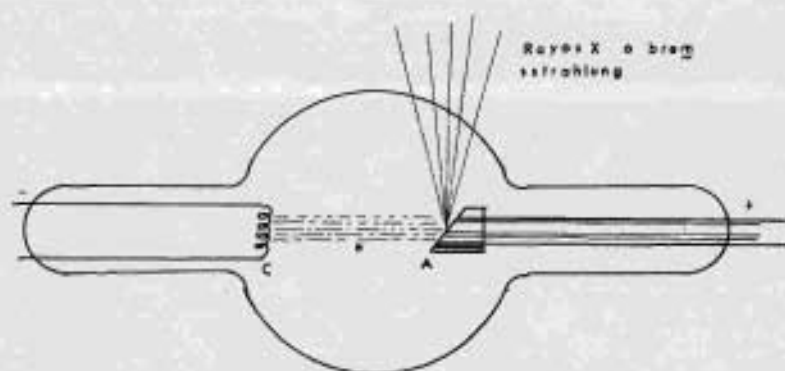


Fig. 7 Radiación emitida por una carga desacelerada cuando golpea el blanco A en un tubo de rayos-X. El blanco debe estar construido de material de alto punto de fusión y debe ser ENFRIADO CONTINUAMENTE.



Acabamos de exponer la dispersión para un sólo electrón que es un problema puramente dinámico en el orden atómico de magnitud. La dispersión que se describirá ahora tiene una naturaleza más macroscópica, puesto que involucra cuerpos compuestos de muchos átomos o conteniendo muchos electrónes. Podemos calcular la magnitud de ésta dispersión macroscópica aplicando ciertas condiciones de frontera a la superficie del cuerpo, condiciones que determinan la naturaleza de la onda dispersada. Por ejemplo, en el caso de una esfera perfectamente conductora, deberemos requerir que en la superficie de la esfera la componente tangencial del campo eléctrico resultante (es decir, la suma del campo de la onda incidente y la onda dispersada), sea cero.

El proceso de dispersión es extremadamente importante a todos los fenómenos de onda.

#### Dispersión de Rayos X por Cristales.

Las ondas electromagnéticas con longitudes de onda más cortas que las ultravioleta, tal como los rayos X y los rayos Gamma, no son notablemente difractadas por objetos de las dimensiones usadas para la región óptica. Sin embargo, una rejilla - cristalina, con átomos o moléculas regularmente espaciadas del orden de  $10^{-10}$  m, provee un medio excelente para producir difracción de rayos X. Este problema es algo más complicado del discutido anteriormente. Tiene dos características fundamentales.

En primer lugar, puesto que un cristal así tiene un arreglo tridimensional, — los centros de difracción están distribuidos en el espacio más que en una sola dirección, como está indicado en la figura no. 8, que es un diagrama de un cristal de NaCl. (Las esferas claras y oscuras corresponden a los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ). Además, —

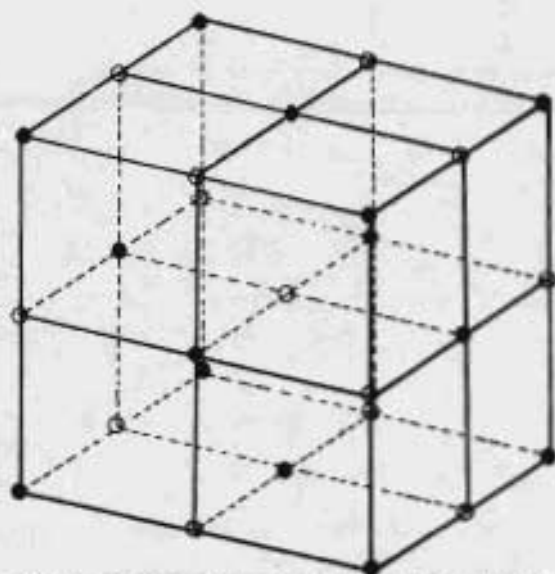


Fig. 2. Representación simplificada de un cristal de cloruro de sodio, mostrando el arreglo rectangular de átomos formando una red cúbica.

bajo la acción del campo eléctrico de una onda electromagnética, los átomos o moléculas en un cristal se transforman en fuentes secundarias de radiación. Por consiguiente nosotros realmente tenemos no que una dispersión una difracción.

Cuando los rayos  $X$  pasan a través del cristal, la intensidad de los rayos dispersados o difractados es el resultado de la interferencia (a lo largo de la dirección de observación) de las ondas emitidas por cada onda o molécula. Cuando el cristal está compuesto de más de una clase de átomos, cada clase de átomo contribuye en una forma diferente a la dispersión de los rayos  $X$ . Así, para simplificar el cálculo, se asumirá que solo se tiene una clase de átomos, y sólo un átomo por unidad de

ceda en los cristales. Los resultados son de validez general. La concepción cuando están presentes más de una clase de átomos es muy simple y directo calcularlo, - pero no será tratado aquí.

Consideremos dos átomos A y B, separados la distancia  $x$  (Fig. No. 9). Considerando que  $\underline{u}_i$  sea un vector unitario a lo largo de la dirección de propagación de las ondas incidentes y  $\underline{u}_d$  un vector unitario similar a lo largo de la dirección de las ondas dispersadas. La diferencia de trayectoria para las ondas incidente y dispersada para esos dos átomos es  $AD - BC$ , y la desviación de fase está dada por:

$$d = \frac{2\pi}{\lambda} (AD - BC).$$

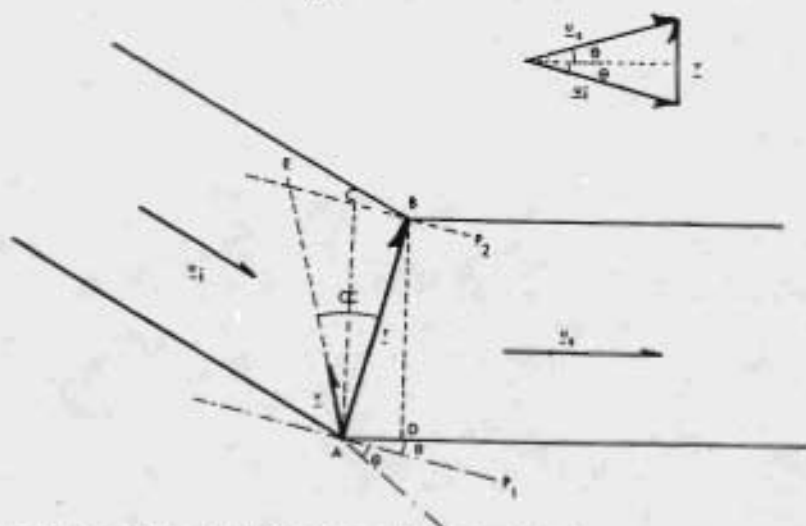


Fig. 9. Dispersión de RAYOS-X por dos átomos A y B.

Pero  $AD = \underline{u}_d \cdot \underline{x}$  y  $BC = \underline{u}_i \cdot \underline{x}$  por consiguiente

$$d = \frac{2\pi}{\lambda} (\underline{u}_d - \underline{u}_i) \cdot \underline{x} = \frac{2\pi}{\lambda} \underline{y} \cdot \underline{x} \quad (11-19)$$

donde  $\underline{u} = \underline{u}_1 - \underline{u}_2$ . Designando el ángulo entre  $\underline{u}_1$  y  $\underline{u}_2$  por  $\theta$ , se ve, de la incisión en la figura No. 9 que

$$v = 2 \operatorname{sen} \theta \quad (11-20)$$

La condición para la interferencia constructiva en la dirección  $\underline{u}_1$  es  $d = 2n \delta$ , en consideración a la ecuación 11-19,

$$\underline{v} \cdot \underline{n} = n \lambda \quad (11-20-A)$$

donde, como es sabido,  $n$  es un entero positivo ó negativo. La ecuación 11-20-A representa un plano perpendicular al vector  $\underline{v}$ . Por lo tanto, para una longitud de onda dada  $\lambda$  y una dirección de incidencia dada, la ecuación 11-20-A da una serie de planos paralelos, uno para cada valor de  $n$ . La Fig. No. 9 muestra dos planos tales  $P_1$  y  $P_2$ .

Para todos los átomos localizados en estos planos, es válida la condición 11-20-A y todos contribuyen a un máximo de intensidad en la dirección  $\underline{u}_1$ . En la ecuación 11-20-A,  $n = 0$  corresponde al plano pasando a través de  $A$ ,  $n = \pm 1$  al plano más próximo sobre uno y otro lado,  $n = \pm 2$  para los próximos pares de planos, y así sucesivamente.

De la Fig. No. 9 y usando la ecuación 11-20 vemos que  $\underline{v} \cdot \underline{n} = vn \cos \mu = 2d \operatorname{sen} \theta$ , donde  $d = AE = n \cos \mu$  es la distancia entre los planos  $P_1$  y  $P_2$ . Entonces la ecuación 11-20-A se transforma en:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (11-20-B)$$

una expresión conocida como la ecuación de Bragg. Los valores de  $n$  están limitados por la condición que  $\operatorname{sen} \theta$  debe ser más pequeño que uno. La geometría involucrada en esta ecuación está mostrada en la figura No. 10. Para los rayos tales como 1 y 2 que son dispersados por átomos en el mismo plano, la diferencia de fase es cero ( $n=0$ ) e interfieren constructivamente. Esto, sin embargo, sucede para cualquier -

ángulo de incidencia. El hecho importante implicado por la condición de Bragg es - que a rayos tales como 3, 4, 5, ..., viniendo desde planos sucesivos también interfieren constructivamente, dando surgimiento a un máximo muy intenso. Por consiguiente la condición de Bragg expresa una clase de efecto colectivo, en el que los rayos

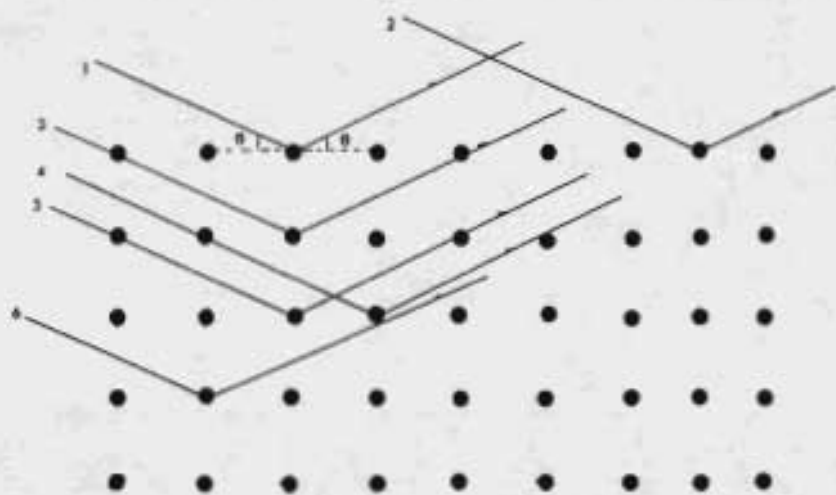


Fig.10 Planos paralelos de dispersión en un cristal.

dispersados por todos los átomos en ciertos planos paralelos interfieren constructivamente. Para planos fijos (ó  $d$  fija) y longitud de onda  $\lambda$ , cambiando lentamente el ángulo  $\theta$  produce posiciones de intensidad máxima y mínima, correspondiendo a interferencias constructivas (como la dada por la ecuación #20c) ó destructivas. Nótese que la ecuación #20c puede ser usada para medir la separación de planos  $d$  si la longitud de onda  $\lambda$  es conocida, e inversamente. Un delimitado esquemático

ca del arreglo experimental para observar la dispersión de Bragg de rayos X, el mecanismo combinado espectrómetro de cristal, que es la base para esta tesis, se muestra en la Fig. No. 11.

Tubo De Rayos-X

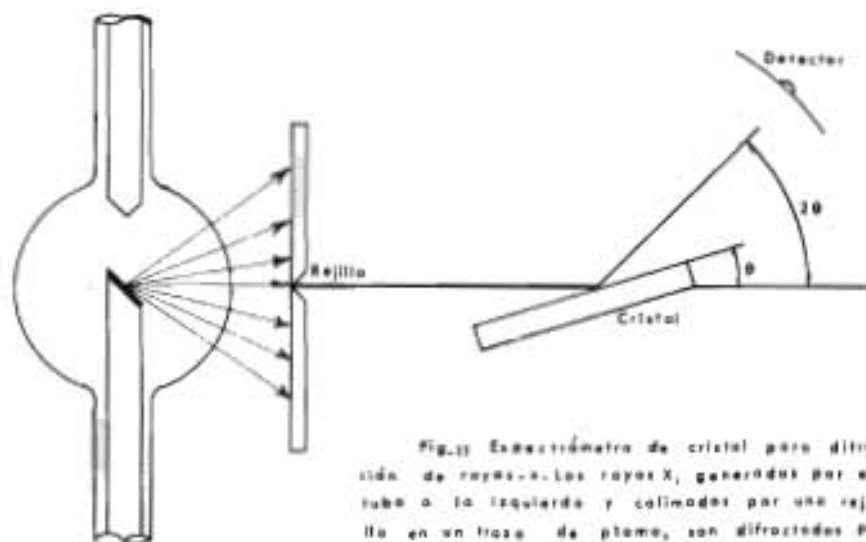


Fig.11 Espectrómetro de cristal para difracción de rayos-X. Los rayos X, generados por el tubo a la izquierda y colimados por una rejilla en un trozo de plomo, son difractados por el cristal. Los rayos X difractados son observados por un detector móvil, usualmente una cámara de iones.

Para una dirección de incidencia dada  $\alpha_0$ , la ecuación  $n\lambda = 2d \sin \theta$  define una serie de posibles familias de planos paralelos, produciendo un máximo de dispersión en las direcciones  $\alpha_n$  características de cada familia. La intensidad depende sobre el número de átomos en cada familia de planos. Algunas de las posibles familias de planos están mostradas en la Fig. No. 12. A cada plano le corresponde una densidad dife-

nente de centros de dispersión y un espaciado diferente. Si un haz es interceptado en la trayectoria de los rayos dispersados difractados por un solo cristal (ver

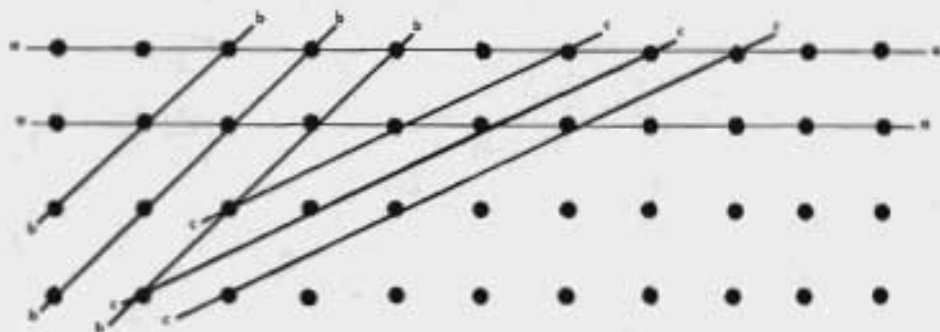


Fig. 12. Varios posibles planos paralelos de dispersión en un cristal.

Fig. No. 13) un modelo regular que es característico de la estructura cristalina, aparece. Lo denominamos el modelo de Laue. Cada punto en el modelo corresponde a la dirección de  $\underline{u}_0$  relacionado a las diferentes familias de los planos ilustrados en la Fig. No. 12.

Si el dispersor, en lugar de ser un solo cristal, es un polvo conteniendo un gran número de pequeñas cristales, todos orientados al azar, los vectores  $\underline{u}_0$  correspondientes están distribuidos sobre superficies cónicas alrededor de la dirección de incidencia, como se muestra en la Fig. No. 14. Sobre una placa plana fotoquímica

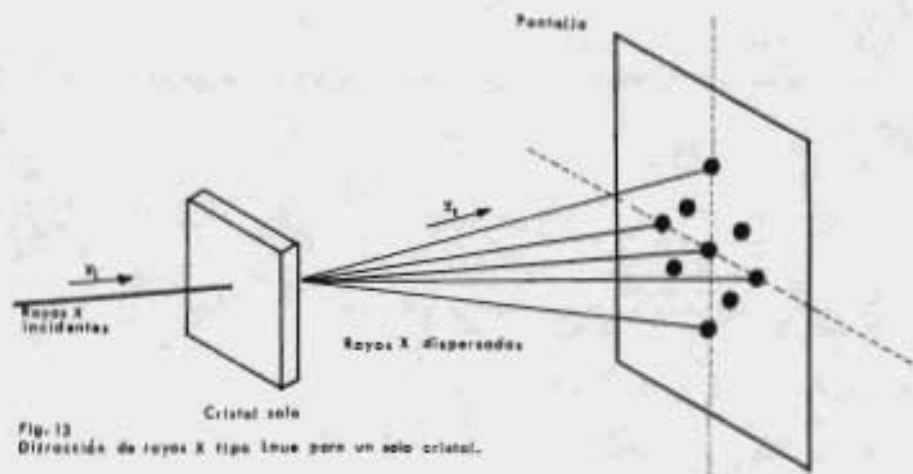


Fig. 13  
Difracción de rayos X tipo Leue por un solo cristal.

ca, cada superficie cónica produce un anillo brillante, surgiendo así denominado modelo Debye-Scherrer. Analizando los modelos que surgen en fotografías, se pueden

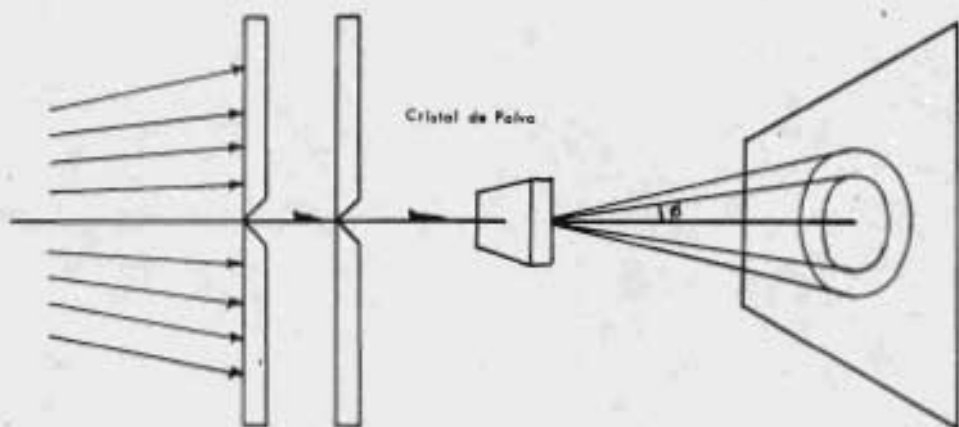


Fig. 14 Difracción de rayos X en cristal de polvo.



concluir estructuras de un cristal, o inversamente, encontrar la longitud de onda de los rayos X.

Es interesante notar que cuando Roentgen observó los rayos X por primera vez a finales del siglo XIX, un gran argumento surgió acerca de su naturaleza. ¿Qué eran ondas ó partículas? Para contestar esta pregunta, los físicos llevaron a cabo experimentos de interferencia y dispersión, usando equipo similar a ese usado para experimentos tratados con luz. Sin embargo, los resultados fueron negativos ó inconvenientes la tendencia fué a descartar cualquier interpretación como onda hasta que Von Laue, Bragg, y otros estudiaron el paso de los rayos X a través de cristales, y obtuvieron los resultados que hemos descrito, que ofrecen pruebas conclusas del carácter ondulatorio de la radiación X.

#### La Espectroscopía de Emisión de Rayos X.

El método analítico discutido ahora involucra lo siguiente: (1) Excitación de líneas características de elementos en rayos X de un espécimen, (2) Medida de las longitudes de onda de esas líneas para identificar los elementos presentes (análisis cualitativo), y (3) Medidas de la intensidad de las líneas para determinar la concentración de los elementos presentes.

Este es el método comúnmente denominado "espectroscopía mediante fluorescencia de rayos X". No existe seria objeción a este término cuando la fuente de excitación es un haz primario de rayos X (en la actualidad la situación mas común), 'la espectroscopía de emisión de rayos X' es un término general más apropiado que incluye los otros métodos de generar espectros de rayos X también.

Moseley sentó las bases para la espectroscopía de emisión de rayos X, como un método de análisis químico en 1913. En sus notas él mostró que las líneas del cobre eran más fuertes que las del zinc en el espectro de un blanco de bronce. La sí

quiente situación es resumida: La prevalencia de líneas de idos a impurezas su piez que este puede ser un método potente de análisis químico. Su ventaja sobre métodos ordinarios de espectroscopia está en la simplicidad de sus espectros y la ig posibilidad de que una substancia cubra la radiación de otra. Pudo además conducir al descubrimiento de elementos perdidos, como fué posible además producir la posi- ción de sus líneas características.

La técnica empegl con excitación de electrones, y este método de excitación ha cobrado gran importancia en microanálisis por sondas electrónico. Siguiendo los estudios extensivos de blocher y Schneiber, sin embargo, la excitación primaria de - rayos X gradualmente se ha considerado como el mejor método para producir espectros de rayos X para propósitos de análisis químicos. La limitación principal de excita- ción electrónica es su inconveniencia. Es mucho más eficiente que la excitación de rayos X (aunque también un alto nivel de ruido no desado (background) y está menos sujeto a los efectos de absorción y engrandecimiento. En aplicaciones especiales - (Ejemp. medida de grases de películas), los isótopos radioactivos han probado ser - fuentes valiosas para espectros de excitación de rayos X. El uso de rayos X secun- darios como una fuente de excitación también ha sido superada para casos donde la - intensidad puede ser sacrificada a cambio de un espectro claro.

En términos de la ecuación de Bragg ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ) la espectroscopia de emisión puede ser considerada como el inverso de la difracción de rayos X. El paráme- tro experimental medido en ambos casos es el ángulo  $\theta$  (ó  $2\theta$ ). En difracción, un - haz monocromático de rayos X de longitud de onda conocida ( $\lambda$ ) es usado, y los esp- acios interplanares ( $d$ ) correspondiendo a reflecciones medidas son determinados. En emisión un crystal monocromador de  $d$  conocida se usa así que las longitudes de onda de líneas emitidas pueden ser determinadas. Ambos métodos involucran medidas de in-

tensidad para análisis cuantitativo. La información obtenida de difracción es en términos de sustancias cristalinas, mientras que la de emisión está en términos de elementos químicos. En emisión no es requerido que el espécimen sea cristalino; sólidos, líquidos y polvos son igualmente aplicables.

Por años, la espectroscopía de emisión de rayos X fue limitada a elementos de número atómico más grande que cincuenta. Recientemente, sin embargo, la técnica ha sido extendida a elementos ligeros. Gama de la más grande sensibilidad para elementos - en rango aproximado de número atómico de 24 a 40. Es generalmente menos sensible que la espectroscopía de emisión óptica (ultravioleta, visible), pero el intervalo entre los dos métodos ha sido rápidamente reducido, y análisis por traza se ha transformado en una área importante en espectroscopía de emisión de rayos X. Una ventaja principal de ésta sobre los métodos químicos de análisis es su rapidez y su naturaleza no destructiva.

El equipo usado para espectroscopía de emisión de rayos X es muy similar al usado para difracción. Un equipo adaptado para una técnica puede ser fácilmente adaptado para la otra.

Por un tiempo, muchos espectrógrafos fueron difractómetros. No obstante, hemos pasado esa época. El progreso rápido hecho por la espectroscopía de emisión de rayos X, es mostrado por el hecho de que en las instalaciones nuevas es más común escuchar "equipos de difracción" para espectrógrafos que al inverso.

Los componentes de un espectrógrafo de rayos X pueden ser agrupados en tres áreas amplias: (1) Producción de rayos X, (2) muestra y sistema óptico, y (3) medida de intensidad. Un diagrama de bloque de un espectrógrafo de rayos X es mostrado en la Fig. No. 16 y un instrumento comercial representativo está fotografiado en las hojas 96, 97 y 98. Gran atención es ahora dirigida hacia espectrómetros automáticos

*y llevalas fuera del laboratorio y colocalas en las líneas de producción.*



Fig. 13



#### *Sistemas No Dispersivos.*

*Descripción: La característica de estos sistemas no dispersivos es una forma de interferencia espectral en el que las longitudes de onda de los rayos X son separadas por su reflexión por otros medios que dispersan cristalinamente. Entre las diferentes técnicas usadas están filtrado por laminillas de metal, discriminación por voltaje, discrimi-*

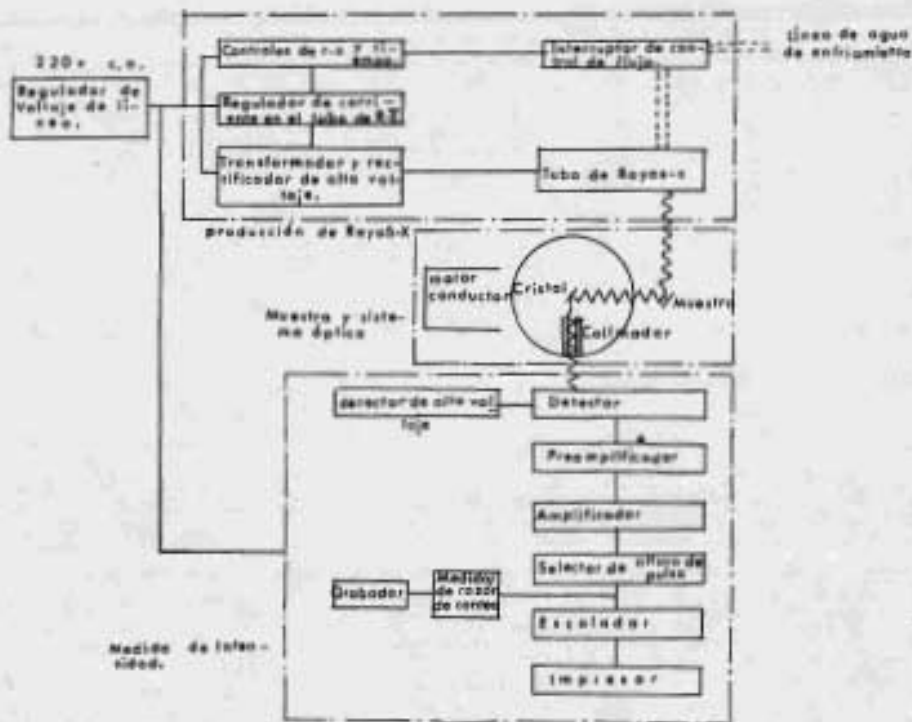


Fig. 10. Diagrama de bloques de un espectrómetro moderno de Rayos-X.

nación por detector y discriminación eléctrica. Los primeros tres métodos están limitados en aplicación y son los más simples a aplicación. El método de discriminación eléctrica es el más importante y será tratado con detalle.

*Discriminación eléctrica:* Esta es el más útil de los sistemas no dispersivos la base del sistema es que ciertos tipos de detectores de rayos X, específicamente contadores proporcionales y de centelleo, son sensitivos a la energía, emitiendo pulsos cuya amplitud media es proporcional a la energía de rayos X que es medida. Las energías específicas de pulso o amplitudes correspondiendo a las longitudes de onda de rayos X específicos son separados y medidos por medio de circuitos discriminadores apropiados. Un arreglo es mostrado en la Fig. No. 17, consistiendo los componentes básicos de un tubo de rayos X de alta energía, un detector sensitivo de energía, un amplificador y preamplificador lineal, un analizador de altura de pulso, y finalmente circuitos de conteo en grabación.

Un entendimiento propio de este tipo de espectroscopia no dispersiva de rayos X requiere un conocimiento del papel del detector también como del equipo electrónico asociado. Cada uno de estos es descrito muy brevemente.

*Contador proporcional.* El contador proporcional es similar en muchos aspectos al contador Geiger. Sus rasgos distintivos una coraza metálica exterior, un ánodo central, y llenado apropiado de gas. Dos tipos de contadores proporcionales son ampliamente usados en espectroscopia de rayos X, el contador sellado y el contador de ventana delgada de flujo de gas proporcional. La selección apropiada del contador, depende de la región espectral de interés. Para elementos cuyos líneas espectrales son suficientemente intensas son medidas en aire, contadores proporcionales sellados son la mejor selección. Los contadores proporcionales con ventana delgada y flujo de gas son los más útiles para longitudes de ondas largas, general



Fig. 17. Los componentes básicos de un sistema de análisis de pulso para espectroscopia de rayos X. Rayos X secundarios provenientes de la muestra son detectados por un detector sensible de energía-- (contador proporcional, contador de canales). Las señales son amplificadas por el detector y amplificadas y entonces digitalizadas electrónicamente.

mente medida en una atmósfera vacía o de helio. La Fig. No. 18 muestra el rango -  
 óptimo por algunas de las detectores comercialmente disponibles sensibles a energía,

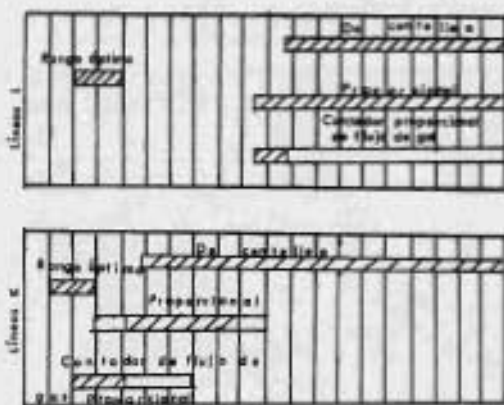


Fig. 18. El rango elemental óptimo para algunas de las detectores sensibles de energía comercialmente disponibles.

La diferencia esencial de comportamiento entre los contadores Geiger y proporcional se tiene del voltaje de operación aplicada. En la región del Geiger el voltaje tan alto aplicado es así que cada resultado ionizado reconstruye la carga máxima permitida por la envoltura de los iones positivos que se forma alrededor del ánodo.

Los pulsos resultantes emitidos por el contador Geiger todos son de tamaño uniforme y completamente independientes de la energía de la radiación ionizante. La ionización en el contador proporcional a causa de los bajos voltajes aplicados, está prácticamente confinada a la región en que el cuantum de rayos X es absorbido. El número de ionizaciones se incrementa con la energía del cuantum de rayos X, y el pulso de salida es así proporcional a la energía del cuantum absorbido. Un ejemplo de este proceso está dado por tiras para la radiación de  $Cu K_{\alpha}$  y  $Ag K_{\alpha}$  que tienen energías de 8.02 y 22.1 Kv, respectivamente. En un contador proporcional llenado de xenón donde el potencial de ionización es aproximadamente 12 volts, la  $K_{\alpha}$  del  $Cu$  absorbido causa 665 ionizaciones iniciales comparadas con las 1830 ionizaciones iniciales causadas por el cuantum  $K_{\alpha}$  de  $Ag$ . Como una consecuencia del pulso de salida de la línea  $K_{\alpha}$  de  $Ag$  será aproximadamente 2.8 veces tan grande en amplitud de voltaje como ese de la  $K_{\alpha}$  del  $Cu$ . El número de ionizaciones iniciales dadas como 665 para la  $K_{\alpha}$  de  $Cu$  y 1830 para la  $K_{\alpha}$  de  $Ag$  son solo valores promedio. La salida real de las amplitudes de pulso muestra una distribución Gaussiana a causa de la naturaleza estadística normal de la producción de pares de iones. La Fig. No. 19-A muestra el carácter noenergético de las energías de rayos X para las líneas de  $K_{\alpha}$  de  $Cu$  y  $K_{\alpha}$  de  $Ag$ . La salida correspondiente desde el contador proporcional es mostrada en la Fig. No. 19-B. Las amplitudes de pulso son esparcidas y muestran una distribución Gaussiana de pulsos con una desviación estándar igual a  $\sqrt{N_1}$ , -



donde  $N_2$  es el número de ionizaciones calculado inicialmente. En exámen de las curvas de amplitud de pulso muestra que muchos de los pulsos producidos por los cuentas de  $K_{\alpha}$  de Ag tienen amplitudes mas grandes que esas producidos por la radiación  $K_{\alpha}$  de Cu. El pico de los pulsos de  $K_{\alpha}$  de Ag ocurre apróximadamente con tres veces la amplitud de los pulsos de  $K_{\alpha}$  de Cu. La proporcionalidad entre los cuentas de

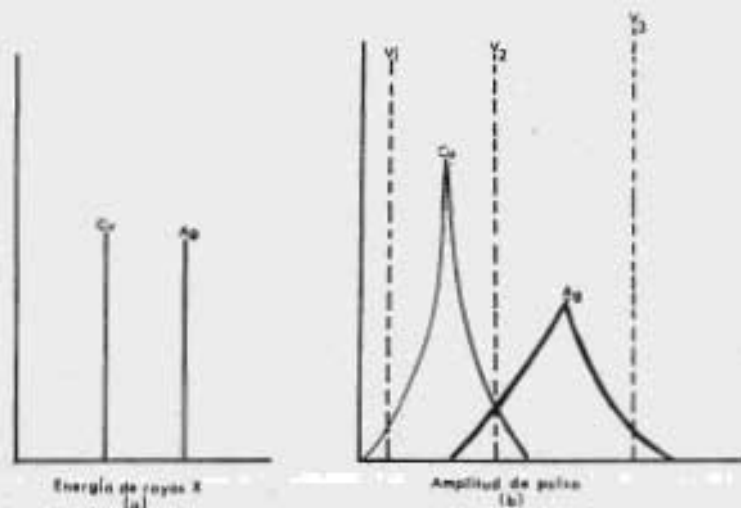


Fig. 19 (a) El carácter monoenergético de los los  $K_{\alpha}$  de Cu y lo  $K_{\alpha}$  de Ag estan representados aquí. La energía de la línea  $K_{\alpha}$  de Ag es así tres veces más grande que lo de  $K_{\alpha}$  de Cu. (b) La distribución Gaussiana de las amplitudes de pulso de voltaje correspondientes a las líneas monoenergéticas de  $K_{\alpha}$  de Cu y  $K_{\alpha}$  de Ag de (a) son mostrados en (b).

energía en la amplitud de pulso medio es mostrado en la Fig. No. 20, para un contador proporcional lleno con una mezcla de argón y Etileno. Reeves y Fine han mostrado que el porcentaje de amplitud media, definido como "la diferencia de amplitud entre esos pulsos comprendiendo la distribución de altura de pulso que ocurre a la mitad del incremento máximo", es proporcional a energía de la misma forma que el nú-

nero atómico está relacionado a la energía en la Ley de Roseley. También han demostrado que la habilidad de un contador proporcional para resolver radiaciones de ra-

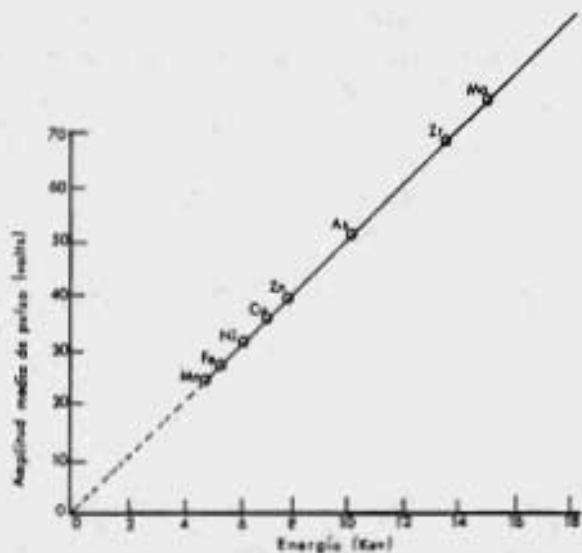


Fig. 20 La proporcionalidad directa entre la energía de cuenta de amplitudes de pulso expresada en KeV es mostrada.

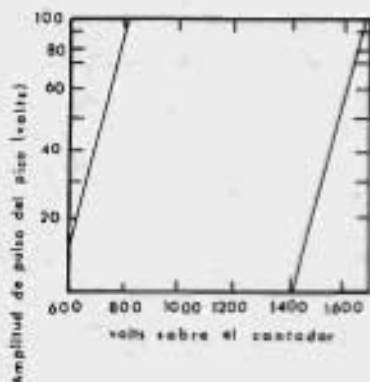
yas X características de elementos adyacentes es aproximadamente constante para todos los elementos.

**Contador de Centelleo:** El Contador de Centelleo, es el común a los detectores de rayos X más ampliamente usados, primeramente debido a su muy amplia eficiencia de detección para muchas de las regiones analíticas útiles  $3 \text{ \AA}$  desde abajo. Como el contador proporcional el contador de centelleo es también sensitivo de energía, aunque el mecanismo de detección es diferente. El contador consiste de Talio acti-

vado y Fosfocálcido de Sodio que convierte alguna fracción de la energía de rayos X en luz visible. La luz es transformada a su vez en pulsos eléctricos por medio de un tubo fotomultiplicador. El contador de centelleo tiene una eficiencia más alta para detección que cualesquiera de los detectores de gas existentes y en la región de longitud de onda de rayos X de 0.5 a  $3 \text{ \AA}$  es aproximadamente 100% de eficiente. La distribución de pulso dada por el contador de centelleo es, sin embargo, aproximadamente el doble de amplio que el dado por el contador proporcional por la misma energía. Una consecuencia de la distribución mas amplia es un traslamiento considerable de las longitudes de onda próximas y resultando una energía de resolución mas pobre.

*Circuitos Electrónicos.* Los pulsos de salida de los contadores proporcional o de centelleo son pequeños y deben de ser amplificados antes de ser medidos. Las amplitudes de pulso finales que son alimentadas a los circuitos analizadores representan el efecto combinado del voltaje de corriente directa aplicado al detector y la amplificación suministrada por el amplificador lineal. El acantonamiento óptimo de ambos reduciría la razón mínima de señal a ruido. La Fig. No. 21 demuestra el efecto del incremento de voltaje de corriente directa aplicado sobre el aumento de amplitudes de pulso medio para los contadores proporcionales de centelleo. Los suministros de potencia para análisis de altura de pulso debe tener un término de estabilidad grande de más de una parte en mil a causa de la sensibilidad de la amplitud de pulso al voltaje. El preamplificador y amplificador deben ser completamente lineales así que los tamaños relativos de todos los pulsos de salida desde el detector son mantenidos. También es esencial que el preamplificador y amplificador estén relativamente libres de ruido electrónico inerte o que el ruido sea de suficiente baja amplitud para no causar interferencia con las amplitudes de pulso de rayos X.

Fig. 21, la variación de la amplitud de pulso del pico con el voltaje del detector aplicada es mostrada para un contador de centelles y un contador proporcional.



La variación en distribución de salida de pulso con la ganancia del amplificador asentada es mostrada en la Fig. No. 22. Conforme la ganancia del amplificador es incrementada los picos cambian a voltajes mas altos pero decrecen en altura y se hacen mas amplios. Esto puede mostrar, sin embargo, que el número integrado de conteos o energía bajo las curvas es la misma para diferentes amplificaciones. Después de la amplificación los pulsos son suministrados a un clasificador de energía electrónico o analizador de altura de pulso que solo pasa esos pulsos tardando entre los dos niveles preseleccionados. Este circuito se encuentra colocado entre los circuitos amplificador y contador final, como es mostrado en la Fig. No. -

17. El voltaje de ventana es establecido por un control ajustable de base-nivel y un control de amplitud de ventana. Estos controles están establecidos en todos los analizadores de un solo canal, y muchos de los equipos espectrográficos de rayos X comerciales ahora tienen alguna forma de analizadores de un solo canal. Los pulsos mas pequeños en tamaño que el nivel base establecido o mas grandes que la suma del nivel base mas la amplitud de ventana son rechazados. Por ejemplo, un discriminador con el nivel base establecido a 5 volts y una amplitud de ventana de 10 volts -

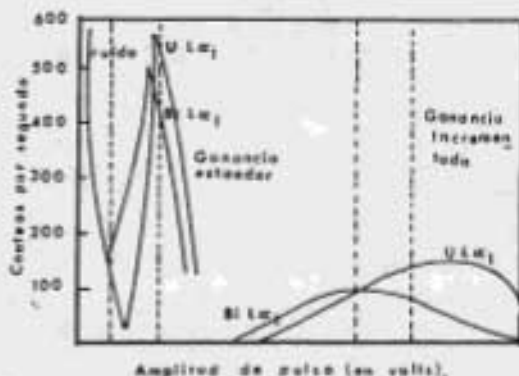


Fig. 22- El efecto de la amplitud de la ventana y la posición de esta sobre la cantidad de energía pasada a dos diferentes ganancias usando un control de ventanas.

rechazará todos los pulsos mas pequeños de 5 volts y mas grandes de 15 volts. Refiriendonos a la Fig. No. 19-B, los pulsos debidos a la radiación de cobre son vistos a tender casi enteramente entre  $V_1$  y  $V_2$  mientras que esos debidos a la plata tienden casi enteramente entre  $V_2$  y  $V_3$ . Si el analizador de altura de pulso es esta-

establecido a detectar esas amplitudes que tienden entre  $V_1$  y  $V_2$ , solo la radiación de Cu será detectada y la mayoría de la radiación de Ag rechazada. Por otra parte, si la ventana del analizador de altura de pulso es establecida a aceptar sólo los pulsos entre  $V_2$  y  $V_3$  entonces la radiación de Ag será detectada y la mayoría de la radiación de Cu rechazada.

El efecto de amplitud de ventana y posición puede ser visto con referencia a la Fig. No. 22. Las líneas cortadas incluyen las porciones de las curvas de distribución de pulso pasadas por una ventana de 10 volts establecida correspondientemente a dos diferentes niveles base, 5 y 50 volts. Uno observa que a un nivel base de 5 volts todos los pulsos de ruido son rechazados y la ventana de 10 volts - permite el paso a todas y a una pequeña porción de los pulsos debidos a las líneas  $Lm$  del U y el Bi. A una amplificación mas alta la misma ventana de 10 volts pasa solo una pequeña proporción de esas radiaciones. Se sigue de esto que es deseable usar una amplificación mas baja así que uno pueda detectar la radiación a eficiencias de conteo con pequeñas amplitudes de ventana. Es generalmente recomendado - que la amplificación sea ajustada a llevar el pico de las distribuciones de pulso alrededor de 10 volts.

*Ventajas y Limitaciones:* Las ventajas principales de las geometrías no dispersivas de rayos X son instrumentación mas simple e intensidades mas grandes, los cristales usados en geometrías de cristal son relativamente ineficientes y causan a veces una pérdida de intensidad. Similantemente los colimadores causan mas pérdidas de intensidad y eliminando estos, son posibles geometrías mas compactas. La Fig. No. 23 es un ejemplo de un arreglo no dispersivo mostrando el acoplamiento - próximo de un tubo de rayos X, muestra y posible detector. Este arreglo ha proba-

de utilidad en la determinación de los elementos muy ligeros tales como magnesio y sodio.

La desventaja más seria de la óptica no dispersiva es la pobre energía de reso-

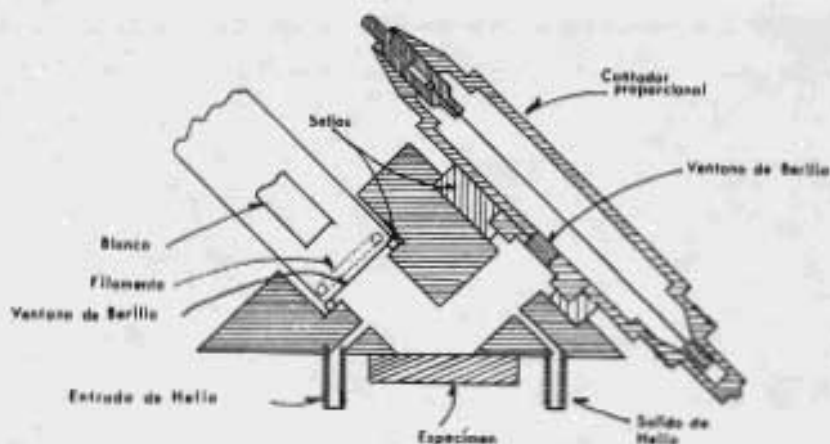


Fig. 23 Un sistema de acoplamiento cerrado entre la muestra, la fuente de excitación, y el posible detector con óptica no dispersiva. El espectro de rayos X es cortado por medio de un filtro de amplitud de pulso.

lución relativa a cristales monocromáticos. Se ha mostrado que los rayos X monocromáticos producen una dispersión de amplitudes de pulso para cada energía y que la energía de resolución de elementos cercanos es muy pobre; en realidad, la resolución de elementos separados dos o tres números atómicos es parcial bajo las mejores condiciones. La Fig. No. 24 muestra la distribución de pulsos para Ca, Ti, Cr, y Fe, obtenidas con un contador proporcional. Para elementos con dos o tres números atómicos aparte, la separación es tal que uno solo puede resolver a expensas de sacrifi-

con una gran parte de la respuesta total de los otros, por consiguiente reduciendo la eficiencia de conteo a un valor muy bajo la situación es aún peor para el contador de contalles.

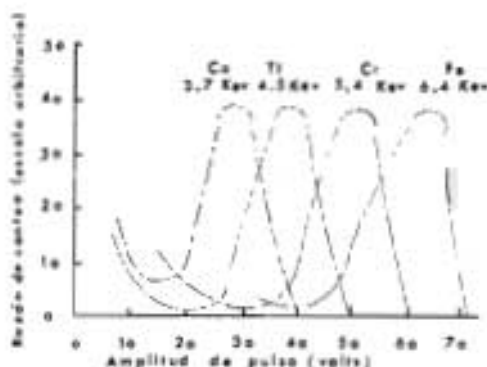


Fig. 24 La distribución de amplitud de pulso para Ca, Ti, Cr y Fe obtenida con un contador proporcional. Para elementos con dos números atómicos no puede ser completamente resuelto sin sacrificar una gran parte de la intensidad -- del otro elemento, por consiguiente reduciendo la eficiencia de conteo a un valor muy bajo.

Una consecuencia de la resolución pobre es la dificultad de determinar concentraciones menores de elementos. Birks anota que la resolución de energía para análisis de altura de pulso es del todo incompleta así que para concentraciones de elementos mas abajo de uno por ciento no pueden ser determinadas con gran exactitud. El problema de resolución es mas complicado por el fenómeno de evasión de pico. Este efecto es particularmente problemático en aplicaciones involucrando el contador de flujo. La evasión de pico puede interferir seriamente con y aún encubrir una línea de rayos X que esta siendo medida. La formación de la evasión de pico es una consecuencia del cuantum absorbido causando una emisión de rayos X desde el gas con



tales. Cuando estos rayos  $\lambda$  escapan del volumen activo del contador a causa de la transferencia del gas a su propia radiación una evasión de pico resulta que representa la diferencia en energía entre los rayos  $\lambda$  excitados y la energía de rayos  $\gamma$  emitida por el gas activo del detector. Un ejemplo puede ser citado involucrando la separación de Cu y Cr por análisis de altura de pulso, con un detector lleno de argón. La energía de la línea de  $K_{\alpha}$  de Cu es 8,98 KeV. A causa de que la energía de la línea de  $K_{\alpha}$  del Cr es 5,9 KeV una evasión de pico de 3,08 KeV ( $E_{CuK_{\alpha}} - E_{CrK_{\alpha}}$ ) será generada por la línea  $K_{\alpha}$  de Cu que es casi coincidente con la línea de  $K_{\alpha}$  de Cr y no será resuelto desde él.

Despreciando las limitaciones descritas anteriormente, el análisis no dispersivo tiene un número de aplicaciones y tiene una aproximación muy útil. Hall ha descrito la aplicación de esta técnica al análisis de tejido biológico para elementos traza.

Dalby y Coslett usan técnicas no dispersivas en análisis de prueba electrónica y describen un método de teoría de matrices para cancelar interferencias desde elementos adyacentes.

Una aplicación de interés particular es la descrita por Bellish sobre el uso de fuentes radioactivas en espectroscopía de rayos X no dispersiva. Las sensibilidades más altas de la óptica no dispersiva han hecho posible usar fuentes de excitación cuya salida es más pequeña que esa de los tubos de rayos X convencionales por un factor de  $10^{12}$ . La Fig. No. 25 muestra un arreglo experimental y la tabla I en lista algunas de las fuentes útiles.

#### Sistemas de Cristales Planos.

Geometría: El arreglo de los diferentes componentes de un espectrógrafo de rayos X de cristales planos no enfocados es mostrado en la Fig. No. 26-A y 26-B en los

planos ecuatorial y axial respectivamente. El ajuste de los diferentes componentes para obtener intensidades máximas y señales de pico no descritos han sido descritos en detalle considerable por Spielberg, Parrish, y Lovitch. La orientación del plano ecuatorial varía en los equipos comerciales. Los goniómetros de Phillips y Applied Research Laboratories

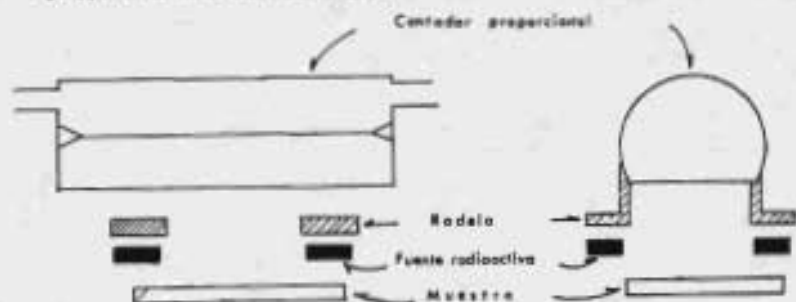


Fig. 25 Arreglo instrumental para análisis no dispersivo usando una fuente radioactiva.

TABLA 1

Fuentes radioactivas para Análisis por fluorescencia de Rayos X.

| Fuentes posibles | Vida media |
|------------------|------------|
| Am 241 .....     | 470 años   |
| Cs 137 .....     | 9,7 días   |
| Po 210 .....     | 2,9 años   |
| Tr .....         | 12,3 años  |
| W 187 .....      | 140 días   |

giran en el plano vertical mientras que los goniómetros de General Electric y Siemens giran en el plano horizontal.

Los componentes del sistema de cristal plano consisten del tubo de rayos X, el

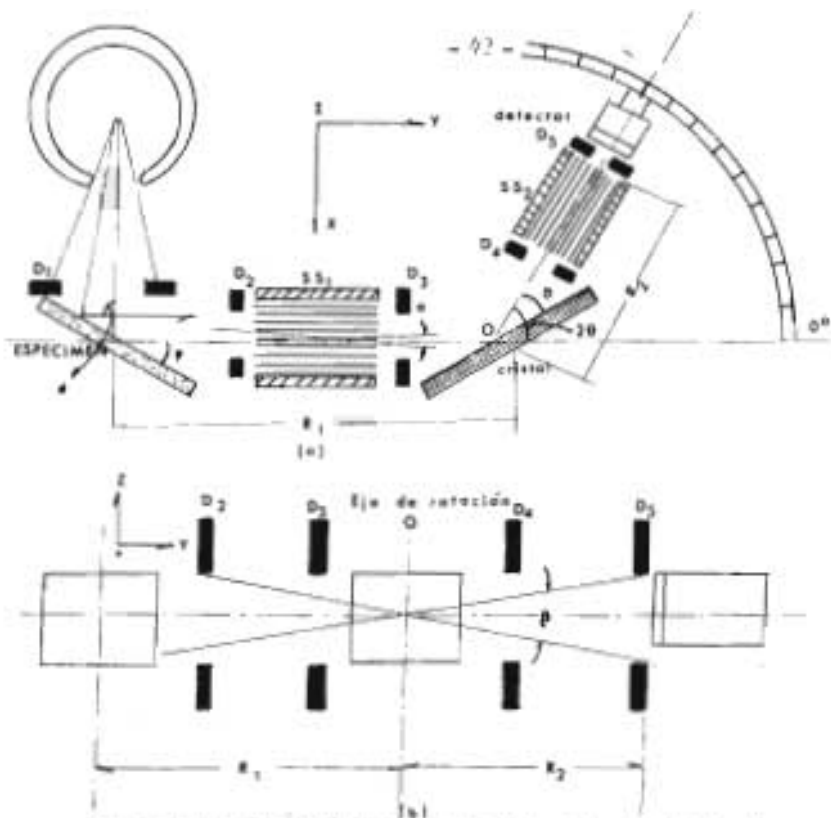


Fig. 28 (a) Arreglo de las diferentes componentes del espectrógrafo de rayos-x en enfocada de cristal plano en el plano equatorial (b) Arreglo del espectrógrafo no enfocada de cristal plano en el plano axial.

especimen, y el espectrómetro de cristal. El espectrómetro a su vez está hecho de un cristal analizador, colimadores, y un detector. El tubo de rayos X es la fuente de radiación primaria que es usado para excitar los rayos X característicos o secundarios desde la muestra que puede ser un sólido, líquido, o mezcla de polvos. El requerimiento esencial para la muestra es una superficie uniforme si son intentados análisis precisos. Puesto que los rayos X característicos son emitidos en todas direcciones, los colimadores son usados para limitar los rayos X golpeando el cristal analizador a ser un haz paralelo. El cristal difracta el haz paralelo de

rayos X de acuerdo con la Ley de Bragg, ya establecida anteriormente, correspondiendo a la ec.  $n\lambda = 2d \sin \theta$  y en la cual,  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda en angstroms,  $d$  es la constante de rejilla de cristal, es decir, el espacio interplanar del cristal de difracción en angstroms, y  $\theta$  es el ángulo entre la radiación X incidente y la superficie del cristal. Para cada cristal una sola longitud de onda satisface la ley de Bragg que será difractada solo si reflexiones de primer orden son consideradas. En práctica, tres órbiticas de  $\lambda$  también serán difractadas excepto en el caso de cristales especiales para el que ciertos órdenes más altos están ausentes. La radiación difractada abandona el cristal a un ángulo  $\theta$  con respecto a la cara del cristal y a  $2\theta$  con respecto al haz incidente. El goniómetro comercial moderno es arreglado de tal manera que el detector automático se mueve a velocidad angular con respecto al cristal y está siempre en posición para detectar la radiación difractada. Un espectro puede ser descrito conforme el cristal gira desde  $0$  a  $90^\circ$  mientras que el detector gira a través de un arco de  $0$  a  $180^\circ$ .

*Colimación.*— La función del colimador es permitir que solo un haz paralelo de rayos X llegue al cristal analizador. A no ser que esto sea hecho el mismo cristal en cualquier posición particular reflejará rayos X de diferente longitud de onda que golpearán simultáneamente el cristal a ángulos de incidencia diferentes en la forma mostrada en la Fig. No. 27. A causa de la gran aceptación angular del detector, muchas de las varias longitudes de onda serán aceptadas, resultando líneas amplias o aún reflexiones múltiples.

El colimador juega un papel importante en la determinación de líneas de resolución, que es una función de ambos la divergencia permitida por el colimador y el ángulo de balanceo del cristal. La intensidad pasando a través de un colimador tie-

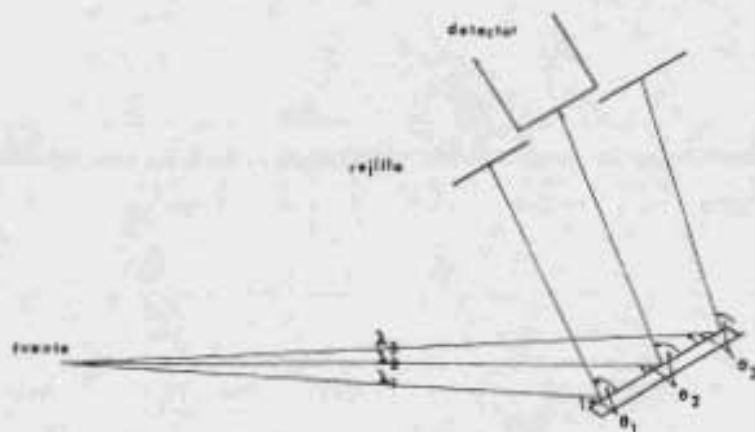


Fig. 27. Difracción del haz de rayos-x por un cristal grande. Rejillas o colimadores son requeridos para garantizar que sólo una longitud de onda saliente (en este caso  $\lambda_2$ ) es recibida por el detector.

ne una distribución triangular con ángulo como es mostrado en la Fig. No. 28-A. La amplitud a núcleo medio es  $\beta_c$ , siendo determinada por la longitud del colimador  $t$  y el espaciado entre las hojas  $s$  de acuerdo a la ecuación:

$$\beta_c = \text{arc-tan } (s/t)$$

Las intensidades difractadas por un cristal de un haz paralelo de rayos X están representadas por una curva Gaussiana con un núcleo medio  $\beta_m$  (Fig. 28-B). Con un solo colimador la amplitud de la línea total es obtenida asumiendo que la amplitud de línea del colimador es realmente gaussiana y combina las dos distribuciones. La amplitud de la línea final (Fig. No. 28-C) está dada por la expresión:

$$\beta^2 = \beta_c^2 + \beta_m^2$$

Las figuras citadas por Birba están como sigue: Con un cristal LiF  $\beta_m$  es atra-

ador de  $0.2^\circ$  y de abertura de  $0.07^\circ$  para un colimador de  $4''$  con un espacio entre-

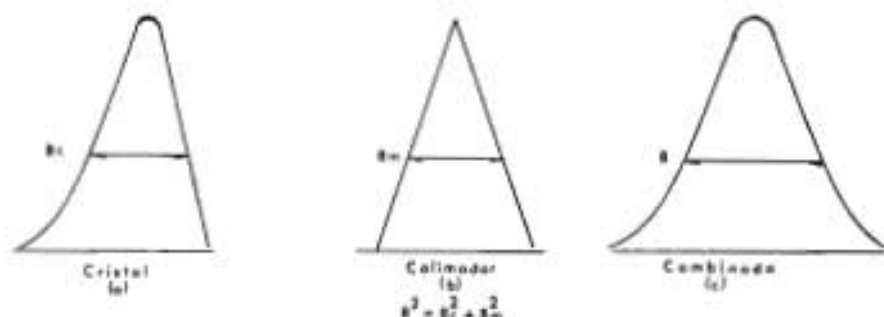


Fig. 20 El efecto de divergencia del colimador y ángulo de rotación del cristal sobre la amplitud de línea. La intensidad de las rayas  $\alpha$  que pasan a través del colimador tienen una distribución triangular con ángulo como es mostrado en (b). La amplitud del máximo medio  $B_c$  es determinado por la longitud del colimador  $l$  y el espacio entre las hojas  $s$ . La intensidad difractada por un cristal de un haz paralelo es representado por la curva gaussiana (a) con un máximo medio  $B_c$ . La amplitud final de la (c) es expresada por la expresión...

$$B^2 = B_c^2 + B_c^2.$$

hojas de  $0.005''$ . La amplitud total de línea  $0.21^\circ$  para un solo colimador. Para un cristal más perfecto como cuarzo  $B_c$  puede ser tan baja como  $0.05^\circ$ , puesto que  $B_c$  permanece sin cambiar la  $B$  total será  $0.085^\circ$  para un solo colimador. Para dos colimadores idénticos usando LiF la  $B$  total será  $0.13^\circ$  y para dos colimadores de cuarzo dará una amplitud de línea de aproximadamente  $0.042^\circ$ .

*Geometría del Colimador.* Frahm, Birks y Brooks usaron una caja de tubos cubiertas de níquel delgado en su instrumento original. Este arreglo fue conveniente por construcción pero produce una pérdida clara de intensidad a causa de que la divergencia está limitada en ambos planos el Ecuatorial y el Axial. Spielberg, Yonji

si, y Lowitzsch han mostrado que la limitación de la divergencia axial causa una gran reducción de intensidad sin una mejora significativa en la forma de la línea.

Soller ha descrito un colimador consistiendo de un número de tiras paralelas delgadas de plomo, igualmente espaciadas, donde la reflexión angular está determinada por la longitud y separación de las tiras. El colimador tipo Soller es el tipo principal usado en equipo de fluorescencia de rayos X comercial ahora. Los colimadores pueden ser usados uno u otro solo antes o después del cristal analizador, o en varias combinaciones duales en cada lado del cristal. El efecto de varias combinaciones de colimaciones sobre la amplitud de la línea y su intensidad es mostrada en la tabla 2 tomada de las notas de Spielberg mencionadas anteriormente. La mejora en resolución lograda por el uso de 2 colimaciones es descrita por Lambell, León y Hatcher como es mostrado en la Fig. No. 29.

TABLA 2

Efecto de la divergencia Escatorial de los Colimadores sobre la Amplitud de línea e Intensidad.

| Colimador 1 | Colimador 2 | Amplitud Media | Intensidad | Pico a Ruido de Fondo |
|-------------|-------------|----------------|------------|-----------------------|
| 0.005       | -----       | 0.24           | 53         | 8                     |
| 0.010       | -----       | 0.42           | 91         | 5                     |
| 0.020       | -----       | 0.74           | 100        | 3                     |
| 0.005       | 0.005       | 0.13           | 37         | 100                   |
| 0.005       | 0.01        | 0.20           | 37         | 45                    |
| 0.005       | 0.02        | 0.34           | 40         | 35                    |
| 0.010       | 0.010       | 0.28           | 57         | 35                    |

Para  $K_{\alpha}$  de Cu, cristal de cuarzo (1011) 0.0007 in. de espesor de hojas de níquel para observar  $K_{\beta}$  de Cu y dispersor L de W del tubo de rayos X, los colimadores son de 4 in.

La resolución de la línea  $K_{\beta}$  del Ni de  $K_{\alpha}$  la línea  $K_{\alpha}$  del Fe es claramente demostrada. Como una precaución, el uso de colimaciones duales requieren mucha más

cuídalo en la alineación del goniómetro. Hay un error más grande de rastreo de en-  
calzamiento particularmente si el goniómetro es usado sobre el rango inferior de  $90^\circ$ .

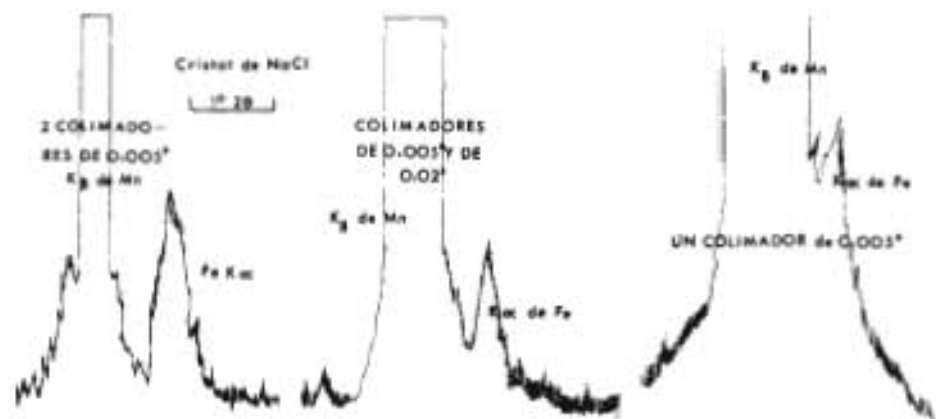


Fig. 29. Mejora en la resolución de la línea  $K_\beta$  del Mn desde la línea  $K\alpha$  de Fe por el uso de colimación incrementada.

En resumen, el uso de dos colimaciones causa una reducción de intensidad pero mejora grandemente la resolución y suprime líneas extrínsecas. Tratando con porciones del espectro de rayos X donde las líneas están ampliamente separadas, particularmente en la región de longitud de onda ligera alrededor de 3 a 4  $\text{\AA}$ , una colimación basta es usualmente adecuada y resulta con una intensidad mayor.

#### Sistemas de Cristales Curvos.

Los sistemas de cristales curvos, comúnmente referidos como sistemas enfocados son usados para obtener una luminosidad incrementada del espectrógrafo de rayos X. Los cristales curvados cilíndricamente son usados en una u otra, transmisión o -



reflexión y los rayos X desde una fuente puntual o lineal imaginados como una línea. Los cristales curvos se comportan de una manera análoga a los rejillas de difracción cóncavas en espectroscopía de emisión óptica.

*Geometría de Reflexión.*— La configuración de los elementos ópticos de rayos X en instrumentos enfocados tipo-reflejado son de uno u otro tipo el Johannson ó Johann. En cualquier caso el arreglo es tal que la expresión de Bragg para difracción  $2d \sin \theta = n \lambda$  es satisfecha; esta notación ya ha sido discutida en la sección de geometría de cristales planos. El uso de Johannson en teoría provee enfoque verdadero, una fuente puntual imaginada como una línea. El cristal está curvado a un radio  $R$  y basado a  $R/2$ . La curvatura del radio del cristal es el diámetro del círculo focal conocido como el círculo de Johann (Fig. No. 30). Puede ser mostrado que, cuando las condiciones de enfoque de Bragg son introducidas para cualquier longi-

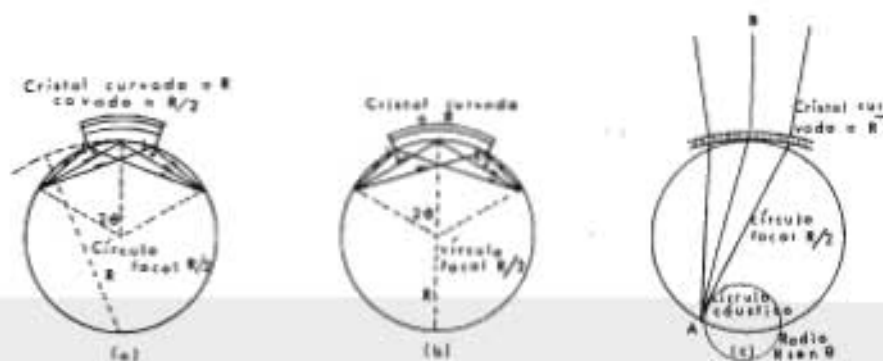


Fig. 30. Varias tipos de geometría de enfoque. (a) Arreglo de Johannson con cristal curvado y cóncavo. (b) Arreglo de Johann; el cristal es curvado pero sin converger. (c) Óptica de transmisión de Couchalt.

tud de onda,  $L_1 = L_2$ , donde  $L = nR/2d$ , donde  $d$  una vez más es el parámetro de re-

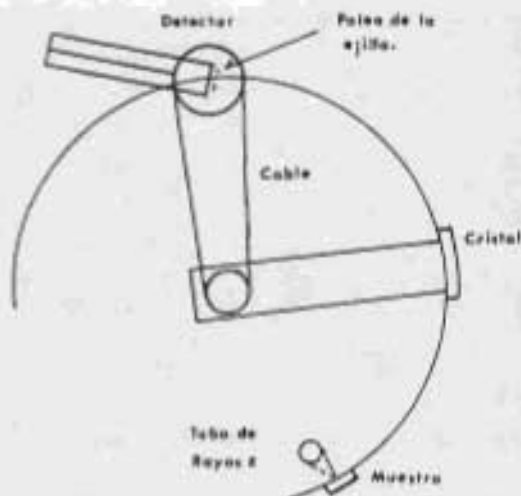
jilla o espaciado entre los planos de difracción en angstroms,  $\lambda$  es la longitud de onda en angstroms,  $n$  es el orden de difracción, y  $r$  es el radio de curvatura del cristal. Puesto que la óptica tipo Johnson requiere arcos, curvado y acabado del cristal el número de materiales apropiados para cristales es limitado debido a las dificultades encontradas en el acabado de la superficie del cristal.

La Fig. No. 306 es una representación del espectrómetro enfocado de Johann. El cristal es inclinado a un radio  $R$  pero no está basado. La curvatura del radio es el diámetro del círculo focal. Este método de enfoque es usualmente empleado con cristales que no son basados naturalmente como la mica. En este arreglo una fuente puntual es también imaginada como una línea, pero diferente al espectrómetro de Johnson ya que el da una línea con alguna extensión y el enfocado no es pronunciado. Este defecto de enfocado es el simétrico y decrece con el incremento de ángulo. Es más serio a ángulos vislumbrados pero se hace insignificante a ángulos más grandes de  $45^\circ$ .

Geometría de Transmisión.- El principio del tipo de transmisión (Cauchy) de espectrómetro enfocado es mostrado en la Fig. No. 307. Un cristal curvado cilíndrico convexo es usado para enfocar rayos X transmitidos a través del cristal. Los Planos del cristal perpendiculares a la superficie de éste son usados para difractar los rayos X. El radio de curvatura de cristal es igual al diámetro del círculo focal. No es requerido ningún acabado del cristal. Este espectrómetro puede ser usado de 2 maneras, una u otra para enfocar un haz de rayos X convergente de una muestra grande a una línea sobre el círculo Rowland (B a A) o para observar a una fuente puntual de rayos X sobre el círculo de Rowland y difractar un haz divergente (A a B). La ventaja principal del arreglo de transmisión es que uno puede medir fácilmente rayos X que se difractan a ángulos de  $\theta$  muy bajos.

Un número de arreglos mecánicos para espectrómetros de cristal curvado son obtenibles y han sido descritos por Sandstrom, Lixis y Brooks, y Kemp y Antermann. En el diseño descrito por Lixis y Brooks el eje del círculo de enfoque es fijado con respecto a la rendija del espécimen; el cristal y el detector están montados sobre brazos y es girado por flechas concéntricas. El brazo detector gira al doble de la velocidad angular del brazo del cristal así que el detector está siempre en posición de interceptar la radiación difractada. En orden a conservar el detector apuntando hacia el cristal es fijado sobre una placa de cristal que esta libre a girar en su armadura al final del brazo del detector. Una polea a la mitad del diámetro de la placa circular está fijado a la flecha del brazo del cristal y conectada a una placa circular por un alambre (Fig. No. 31). Conforme los brazos del cristal y el detector giran, el arreglo de poleas gira a la placa circular en la dirección opuesta a velocidad media del movimiento del brazo del detector. Como el brazo del cristal gira de  $0$  a  $45^\circ$ , el brazo del detector gira de  $0$  a  $90^\circ$ , pero la placa circular es -

Fig. 31. Un arreglo de una óptica de tipo de reflexión con cristal curvado. El brazo del detector gira al doble de la velocidad angular del brazo del cristal así que el detector está siempre en su posición para interceptar la radiación difractada. El detector es mantenido apuntando en el centro del cristal por medio de un sistema de poleas.



reclinada por  $45^\circ$ , como es mostrado en la figura. Este tipo de espectrómetro es muy compacto y usa un mecanismo muy simple de montaje. La mayor ventaja está en esta en este tipo de espectrómetro es que el campo de observación cambia con el ángulo.

Un espectrómetro de observación de campo fijo desarrollado por Applied Research Laboratories es mostrado en la Fig. No. 32, en cristales  $x$ -forjados tal que él se mueve en línea recta desde el espécimen. Conforme se mueve a través de ángulos incrementados de  $20^\circ$ , el cristal y el detector se sitúan en una serie de círculos focales pivoteados alrededor del espécimen. El detector se debe mover a lo largo de una curva compleja denominada trayectoria de hoja cuatro. Este tipo de espectrómetro es establecido en los espectrógrafos micro-pruebas con electrodos mu miniaturizados por Applied Research Laboratories, Inc.



Fig. 32. El espectrómetro de campo de vista fijo usado en equipo Applied Research Laboratories. El cristal es restringido tal que se mueve en línea recta alejándose de la muestra.

*Preparación de Cristales Plásticamente Curvados.*— La preparación de cristales plásticamente curvados ha sido cubierta en detalle por Lick. El punto que es esencial en preparar un cristal curvado reorientar las plenas cristalinias a lo largo del arco del círculo por realineamiento de los bloques en mosaico. Debe tenerse cuidado en no producir tales orientaciones angulares grandes en cualquier punto del cristal. Por ejemplo, en botones de átomo los bloques de mosaico individuales son de alrededor de  $500 \text{ \AA}$  en tamaño y son orientados el uno respecto al otro por 10 segundos de arco o más grande sobre el promedio. Si no hay tales orientaciones entre los bloques de mosaicos, curvando el cristal a un radio de 10 centímetros introducirá solo una diferencia de orientación de  $0.1$  segundos de arco entre bloques de mosaicos adyacentes de  $500 \text{ \AA}$  de tamaño, y así la curvatura de cristal no causará cualquier incremento en la dispersión del mosaico. Si son tomadas las precauciones adecuadas no resultará un incremento en la amplitud de la línea difractada.

Los cristales curvados plásticamente son generalmente preparados de acuerdo al método de Johnson. Los cristales pueden ser primero encorvados y entonces acabados o seguido el orden inverso. Si el radio del círculo de Rowland es  $R$ , el cristal es curvado primero a  $2R$  y entonces terminado a  $R$ . Si el proceso inverso es seguido, el cristal es curvado a  $2R$  y entonces curvado a  $R$ .

El proceso recomendado por Lick es el siguiente: Es relativamente simple y produce un alto porcentaje de buenos cristales siempre y cuando el material de partida sea bueno.

El paso inicial en la preparación de un cristal curvado es hacer un granor apropiado desde un bloque más grande de uno u otro, una sal de roca o un fluoruro de litio. Para curvaturas más grandes son necesarias placas más gruesas, de un 1/8 de pulgada para un círculo de 10 centímetros y de alrededor de 1/16 de pulgada para un

círculo de 20 centímetros. ¡Locas para cristal hendido requieren habilidad y paciencia, no todos los cristales grandes solos son hendidos con la misma facilidad. Cg no una alternativa es posible obtener cristales comerciales lo suficientemente delgados para curvar. Si la superficie de la sección de hendido no es plana, puede ser optada por abrasión cuidadosa sobre un papel alúmina 400 ó abrasivo similar y entonces sumergido en agua fuerte para remover el material de trabajo. Una mezcla de agua-álcohol 50 a 50 es apropiado para cloruro de sodio. Para fluoruro de litio una solución de ácido clorhídrico conteniendo ácido acético más un 10% de cloruro férrico es apropiado. Debe tenerse cuidado que en la abrasión del cristal de no contacto en un ángulo apreciable a los planos de hendimiento.

La placa hendida es calentada lentamente sobre una superficie plana a la misma temperatura como la matriz curvada, 300°C aproximadamente. Cuando es alcanzada esta temperatura es colocada a lo largo del lado convexo de la matriz como es mostrado en la Fig. No. 33-A. Una bola hecha por cubetas de cerámica alrededor de una pelota de tenis a un grosor de alrededor de un medio de pulgada haciendo una presión apropiada para curvar el cristal en caliente. Será oprimido lentamente hacia abajo en el centro al principio como es mostrado en la Fig. No. 33-B y gradualmente trabajándolo hacia los extremos como es mostrado en la Fig. No. 33-C hasta que la longitud entera del cristal está suficientemente curvada a la matriz. Una vez que el cristal ha sido curvado a la matriz, es permitido enfriar lentamente con una matriz cóncava pesada de la curvatura propia que puede ser colocada sobre un cristal durante el período de enfriamiento. Después de haberse enfriado, el cristal es unido a una base de metal cortado fijando la superficie convexa. Hay un número de pegamentos apropiados. Los más permanentes y apropiados de estos son las resinas epoxy de endurecimiento en frío. El soporte de metal y el cristal son montados en un torni-

llo de banco y la curvatura determinada es lograda por roce de tiras de papel bu-  
do molido entre la cara del cristal y la base del metal del radio de curvatura apro-  
piado. Una sucesión progresiva de papeles más finos es usada decrecientemente de -  
papel curvado de 400 a 600. Finalmente el cristal puede ser gravado en agua fuerte  
como fue descrito anteriormente para remover el material trabajado.



Fig. 33. Pasos progresivos en el curvado plástico de un cristal.

La curvatura del cristal puede ser chequeada por el siguiente método descrito -  
por Birch: El cristal es usado para enfocar una luz de una fuente distante (por -  
ejemp. el sol) sobre una pantalla blanca opaca mantenida ligeramente afuera de la lí-  
nea directa de observación. Si la curvatura es uniforme, una imagen de línea clara  
será formada cuando la distancia de la pantalla del cristal sea igual a la mitad -  
del radio de curvatura. Muchos cristales curvados pueden ser obtenidos comercial-  
mente desde un número de fuentes tales como Applied Research Laboratories, Harshaw  
Iso-Hel Corporation, y Phillips Electronic Instruments. Aún es posible obtener ex-  
celentes cristales no plásticos tales como cuarzo curvados y acabados para -  
usarse en espectrómetros tipo Johnson.

Para ópticos Johnson que requieren sólo cristales sin base curvados, placas  
de cristal delgado pueden ser elásticamente curvados y mantenidas en curvatura co-

vuelta por receptáculos apropiados para cristales. El arreglo más simple es unir las placas de cristal fabricadas a la curvatura apropiada. Un número de receptáculos para cristal de otros tipos son descritos en la *Encyclopedia of Physics*, vol. - XXX sobre rayos X.

#### *Geometría de Bordes de Cristal.*

Este método de dispersión en cristales ha sido descrito por Sandstrom, Birks y Brooks. Los planos paralelos al borde delgado de un cristal son usados para difracción en la forma mostrada en la fig. No. 34. La amplitud de cada línea de difracción es el ancho del borde del cristal proyectado sobre un círculo. Cristales tan delgados como 0.005 de pulgada han sido preparados, y Birks y Brooks han podido resolver la  $K\beta$  del Cr desde la línea  $K\alpha$  del Mn.

El espectrógrafo de borde de cristal tiene un número de ventajas. No tiene partes en movimiento y es extremadamente simple en construcción. El espectro completo es grabado sobre una película fotográfica colocada a lo largo del círculo, y el tiempo total de grabado se compara favorablemente con espectrógrafos de rayos X más elaborados. Hay sin embargo, un número de desventajas. Puesto que surgen diferentes longitudes de onda de porciones diferentes del espécimen es requerida una muestra homogénea para trabajo analítico preciso. En adición, es requerida una calibración fotográfica para reducir las densidades de las líneas a intensidades.

Espectrógrafos pequeños de borde de cristal son comercialmente obtenibles, y pueden ser usados con equipo de difracción moderno para proveer análisis elementales. Los rayos X que surgen, desde el punto de difracción pueden ser usados como una fuente de radiación X primaria.

#### *Comparación de Varios Sistemas.*



*Sensitividad.*- Entre los varios sistemas descritos anteriormente, el de óptica no dispersiva es el más sensitivo en términos de cantidades absolutas medibles. Esta declaración es cierta para esas situaciones limitadas, sin embargo, donde las *traps* son realmente los constituyentes mayores de muestras pequeñas. El caso para constituyentes menores en muestras grandes ha sido discutido en la sección de óptica no dispersiva. Hall ha descrito una unidad especial no dispersiva de fluorescencia de rayos X para el análisis de secciones de tejidos biológicos. Usando un tubo de rayos especialmente diseñado y un contador proporcional el ha reportado una forma de sensitividad de alrededor de  $5 \times 10^7$  cuentas/seg/g gramo de tubo y estimó que las cantidades absolutas tan bajas como  $10^{10}$  Ca/g de algunos elementos pueden ser detectados.

Una comparación directa de las sensitividades relativas de óptica de cristales planos contra cristales curvos es difícil a causa del gran número de parámetros involucrados. Las sensitividades dependen en gran medida sobre un número de factores tales como alineación, calidad del cristal, y tipo de excitación usada. Generalmente tratado con grandes muestras, sensitividades comparables pueden ser obtenidas por una u otra óptica plana o enfocada. En no lentes de longitud de onda larga la óptica enfocada es ventajosa a causa de que no es requerida la colineación.

Óptica de enfoque es decididamente más eficiente para pequeños tamaños de muestra. Por otra parte en óptica de cristales planos la longitud de la apertura es limitada por el tamaño de la muestra, la apertura de la óptica de cristales curvos es limitada sólo por el tamaño del cristal o sensible. El espectrómetro del cristal curvado es un colector mucho más eficiente de energía de rayos X, y así tamaños de muestra mucho más pequeños pueden ser usados.

*Resolución.*- La resolución del espectrómetro de rayos X depende de 2 factores

el poder de resolución de cristales analizados y el poder de resolución geométrica del espectrógrafo de rayos X. Resoluciones comparables pueden ser obtenidas por uno u otro espectrómetro de cristal plano ó curvado si otros factores tales como tamaño de especímen y distancia de este al cristal y el mismo cristal y detector son mantenidos constantes. Si es posible un cuidado considerable en la preparación de cristales curvados uno puede obtener una mejora en señal o ruido colocando una rejilla enfrente del detector al punto focal y permitiendo el paso solo de la radiación en la línea de imagen. Una vez más tales comparaciones son difíciles de realizarse a causa del número de factores involucradas, y las diferencias que son observadas son relativamente pequeñas.

La resolución de elementos por óptica no dispersiva es mucho más pobre. Bajo condiciones idénticas uno puede esperar por separar elementos con dos números atómicos distantes con contadores proporcionales. La resolución de elementos por medio de contadores de centelleo es mucho más pobre todavía.

#### Selección de Cristales.

Los cristales de difracción usados en espectroscopía de rayos X deben cumplir con un número de requerimientos. Las características más importantes del cristal-analizador son: espacio interplanar, coeficiente de reflexión para que esta se lleve a cabo en primer orden, coeficientes de reflexión para que esta se lleve a cabo a órdenes más altos, grado de perfección del cristal, y fluorescencia de éste.

Puede ser visto de la ecuación de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin\theta$ , que las longitudes de onda más grandes que pueden ser reflejadas son igual a  $2d$ , el doble de la constante de cristal de los planos de reflexión. Ha sido observado en la práctica que la intensidad de reflexión decrece rápidamente a ángulos grandes y es del 1% sobre los  $120^\circ$  ( $2\theta$ ). No es deseable usar un cristal que refleje longitudes de onda mucho

más grandes que  $d$ . A ángulos bajos, a causa de la geometría de los espectrógrafos de cristal plano, el cristal debe ser largo para interceptar toda la radiación que surge desde el colimador. Conforme el ángulo se hace pequeño el cristal sólo interceptará una porción de la radiación que surge desde el colimador. Un límite práctico más bajo de  $2\theta$  puede ser tomado como  $10^\circ$ . Abajo de estos ángulos una pérdida de intensidades es experimentada a causa de la falta de utilización de todos los rayos X que emergen.

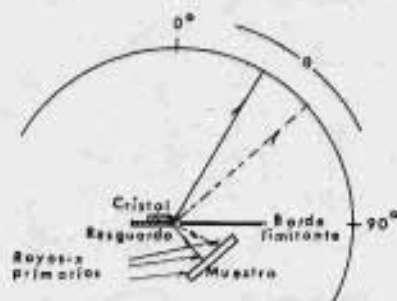


Fig. 34. El espectrógrafo de borde de cristal. Planos paralelos a al borde delgado de un cristal son usados para difracción.

La composición química de los cristales es importante y será de una naturaleza tal que su fluorescencia no causará interferencia con los elementos que se están midiendo. Estos análisis son llevados a cabo usualmente en aire, y muchos cristales ahora en uso emiten radiaciones X fluorescentes que son enteramente absorbidas en el aire. Para elementos más abajo del número atómico 20, la fluorescencia del cristal puede contribuir en una gran porción del ruido de fondo (background), y dependiendo sobre el elemento analizado, esta fluorescencia puede ser solo parcialmente rechazada por el analizador de altura de pulso. Por ejemplo, uno puede esperar radiación K del fósforo desde los cristales de ADP, radiación K de cloro desde NaCl, y radiación K de sílice de los cristales de cuarzo.

La superficie de reflexión puede ser razonablemente perfecta y libre de distorsiones causadas por herido o africción. El cristal no tendrá una estructura promercional de unívoco que pudiese variar en orientación angular en porciones diferentes del cristal. El efecto de esto sería dispersar la amplitud de la línea, reducir la intensidad de los picos, y aún producir multiplicidad de picos.

Finalmente el cristal analizador tendrá un espaciado apropiado de rejilla o porna difracción. Para cualquier longitud de onda  $\lambda$  dada el valor de  $2\theta$  será más grande y el espaciado  $d$  más pequeño para el cristal. Por las razones descritas anteriormente el valor  $d$  del cristal seleccionado será lo suficientemente pequeño para que la  $\lambda$  más pequeña seleccionada se difracte a un valor de  $2\theta$  más grande de  $10^\circ$ . Puede también ser visto de la relación para dispersión  $d \sin \theta = n \lambda / 2 \cos \theta$  que mientras el espaciado  $d$  sea más pequeño la separación de las longitudes de onda es más grande. Como una regla general uno seleccionará un cristal donde las intensidades más grandes con resolución adecuada para el trabajo particular.

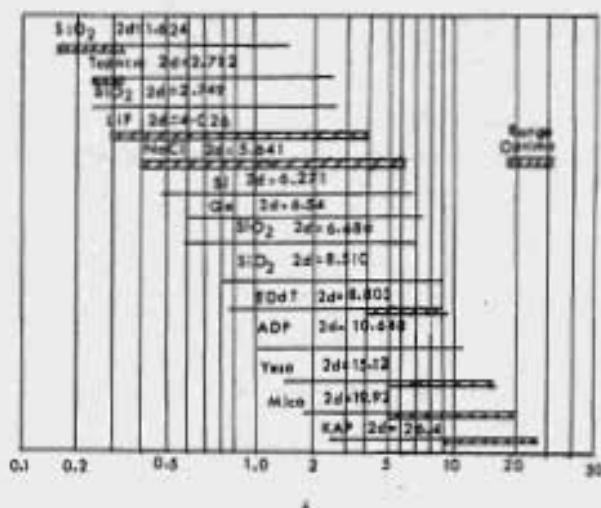
**Cristales Obtenibles.**— El espectroscopista de rayos X puede obtener una gran variedad de cristales analizadores de alta calidad que pueden ser obtenidos comercialmente de un número de fuentes. En adición a los suministras de equipo de rayos X — compañías tales como Iso-Met y Narshaw suministrarán cristales particulares sobre pedido. Una lista de algunos de los cristales es mostrado en la tabla siguiente. Muchos de estos cristales pueden ser obtenidos uno a otro planos o curvados de los fabricantes. La clasificación de los cristales en la columna denominada Refractividad es una aproximación que depende sobre el cristal en particular y la región de longitud de onda y puede ser usado solo como una guía aproximada.

**Comparación de Cristales.**— Los límites de longitud de onda útil de un cristal — dependen sobre la geometría del espectrógrafo a ángulos bajos y el decremento de intensidad con ángulos altos de reflexión. La Fig. No. 35 muestra el rango de longi-

| Cristal                  | Plano de Reflexión | $2\theta, \theta$ | Reflectividad |
|--------------------------|--------------------|-------------------|---------------|
| $\text{SiO}_2$ (cuargol) | 5052               | 1.624             | Baja          |
| Topacio                  | 303                | 2.712             | Alta          |
| $\text{SiO}_2$ (cuargol) | 2023               | 2.750             | Baja          |
| $\text{LiF}$             | 200                | 4.026             | Alta          |
| $\text{NaCl}$            | 200                | 5.641             | Alta          |
| Si                       | 111                | 6.271             | Alta          |
| Fluorita                 | 111                | 6.32              | Alta          |
| Cu                       | 111                | 6.54              | Alta          |
| $\text{SiO}_2$ (cuargol) | 1010               | 8.510             | Bastante      |
| $\text{SiO}_2$ (cuargol) | 1011               | 6.685             | Alta          |
| EDT                      | 020                | 8.803             | Mediana       |
| Al                       | 101                | 10.64             | Mediana       |
| Yaso                     | 020                | 15.12             | Mediana       |
| Níca                     | 002                | 19.92             | Mediana       |
| KAP                      | 1010               | 26.4              | Mediana       |

tales de onda cubiertas para ángulos  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $160^\circ$  para un número de cristales. Las áreas sombreadas muestran las regiones más útiles para algunos de los cristales usados más comúnmente. Estos no son a tomarse como límites estrictos, no obstante. Por ejemplo, un cristal AlP puede ser usado en la misma región como el EDT, aunque su reflectividad y dispersión son algo más bajas que esas del cristal EDT. Para muchos análisis el cristal AlP puede revelar intensidades y resoluciones adecuadas.

*Dispersión y Resolución.*— Como se discutió anteriormente, la dispersión de longitudes de onda cercanas está dada por la expresión  $d\theta/d\lambda = n/\lambda$  con  $\theta$  obtenida por la diferenciación de la ley de Bragg. Como  $\lambda$ , el parámetro de rejilla decrece la separación de las longitudes de onda se incrementa. Un incremento en la separación

Fig. 23 Rango para longitudes de onda de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $140^\circ$ 

ción de longitud de onda, sin embargo, no produce una resolución incremental si la colimación es inadecuada o si el cristal es suficientemente imperfecto para producir líneas amplias con extremos amplios. Con colimación apropiada y cristales bastante perfectos, la dispersión y la resolución pueden ser consideradas como esencialmente idénticas. La siguiente tabla muestra la separación angular de dos líneas espectrales próximas la  $K\alpha_1$  de Fe ( $\lambda=1.936$ ) y  $K\alpha_1$  de Cr ( $\lambda=2.085$ ) para varios cristales diferentes.

| Cristal | $2d$   | $\Delta 2\theta$ |
|---------|--------|------------------|
| Topacio | 2.712  | 1.56             |
| LiF     | 4.026  | 1.14             |
| NaCl    | 5.641  | 0.96             |
| EDT     | 8.803  | 0.34             |
| ADP     | 10.648 | 0.28             |

*Extinción de Reflexiones de Alto Orden.* El problema de interferencias debidas a reflexiones de alto orden es un problema serio y frecuente en espectroscopia de rayos X. Un método de tratamiento útil con este problema es usar cristales cuyos reflexiones de segundo orden son perdidas o débiles. Cristales de germanio y sílice, cortados paralelos al plano 111, muestran extinción en segundo orden. Tales cristales han sido usados en estudios de los sistemas neobio-tantalato y Zirconio-Hafnio donde la interferencia de segundo orden es severa. Los cristales de germanio y sílice de buena calidad pueden ser obtenidos comercialmente. El funcionamiento de estos cristales ha sido estudiado, y las siguientes formas han sido reportadas: El Germanio fue establecido a dar aproximadamente el 50% de intensidad para la  $K_{\alpha}$  del Ni relativo a LiF. El cristal de sílice refleja alrededor del 75% de la intensidad de LiF para la misma longitud de onda. La amplitud media de la línea fue 0.20 para sílice comparada con 0.3<sup>o</sup> de 2 $\theta$  para el germanio y LiF.

Por contraste a lo anterior algunas cristales tienen intensas reflexiones de orden más alto. Un ejemplo de esto es el cristal de mica. Las líneas noes son muy fuertes y las pares débiles. El efecto de esto es un apriñamiento del espectro en la región de elementos ligeros cuando es usada mica en reflexión.

*Sensibilidades Relativas para Varias Longitudes de Onda.* Las reflectividades de los cristales variarán con la longitud de onda y con cristales individuales. Cristales diferentes del mismo tipo pueden variar en reflectividad por tanto como un factor de 2. Campbell, León y Thatcher han enlistado algunas propiedades características de cristales analizados mostrada en la tabla siguiente.

La siguiente tabla muestra el efecto de la superficie del cristal con la longitud de onda. Puede ser observado que el funcionamiento de cristales puede ser substancialmente mejorado por tratamiento de superficies. Por ejemplo superficies gro-

| Cristal          | hkl | d espaciamiento | $\frac{1}{d^2}$ | $\sin^2(\theta)$ | $\frac{1}{\lambda^2}$ |
|------------------|-----|-----------------|-----------------|------------------|-----------------------|
| NaCl             | 200 | 2.821           | 100             | 0.25             | 4.6                   |
| LiF              | 200 | 2.013           | 155             | 0.20             | 8.4                   |
| SiO <sub>2</sub> | 101 | 3.433           | 64              | 0.19             | 6.4                   |
| SiO <sub>2</sub> | 112 | 1.818           | 24              | 0.19             | 12.5                  |
| SiO <sub>2</sub> | 211 | 1.541           | 8.8             | 0.20             | 6.9                   |
| Topacio          | ... | 1.398           | 27              | 0.19             | 15                    |
| Topacio          | 303 | 1.352           | 26              | 0.19             | 15                    |

*Reflectividad relativa de superficies asperas o pulidas para cuerpo como una función de la longitud de onda.*

| $R$ de Línea Espectral | Longitud de Onda $\lambda$ | $\frac{1}{\lambda^2}$ aspera<br>$\frac{1}{\lambda^2}$ pulido |
|------------------------|----------------------------|--|
| Sn                     | 0.490                      | 2.3  |
| Zn                     | 0.784                      | 1.7  |
| Ca                     | 1.038                      | 1.5  |
| Zn                     | 1.432                      | 1.2  |
| Fe                     | 1.932                      | 0.95   |
| Cu                     | 2.285                      | 0.71   |
| Tl                     | 2.743                      | 0.52   |
| Ca                     | 3.352                      | 0.51   |
| R                      | 3.734                      | 0.49   |
| Cl                     | 4.718                      | 0.40   |

*balas son más exigentes a longitudes de onda más cortas mientras superficies pulidas son más altamente reflectivas para longitudes de onda largas.*

*El tratamiento de cristales para mejorar la reflectividad ha sido descrito por Bick y Seal y White. Cristales perfectamente exactos dan en muy bajas intensidades difractorias a causa de la extinción primaria y son de poco valor como cristales*



orientaciones. El grado de imperfección de cristales naturales y sintéticos varía. - El cristal idealmente imperfecto contendría litugas de mosaico pequeño del orden de  $10^5$  centímetros en tamaño desorientados por no más de unas pocas minutos de arco con respecto a uno del otro. Tales cristales dan intensidades difractivas mucho más grandes. Los cristales de haluro de álcali tales como LiF ó NaCl son ejemplos de cristales idealmente imperfectos. El cuerpo tiende a ser más perfecto pero puede ser hecho más mosaico de la superficie por un abrasivo suave. Como es mostrado en la tabla anterior, las intensidades difractivas por radiaciones más duras pueden ser debilitadas aproximadamente por abrasión. Birks establece que "para un cristal dado la introducción deliberada de esfuerzo plástico o elástico usualmente incrementa la intensidad difractiva sin ampliamiento excesivo de la línea difractiva". White, por ejemplo, mostró un incremento de 20 veces en cuarzo elásticamente esforzado. Birks y Seal han incrementado la intensidad del pico de líneas difractivas por LiF por un factor desde 4 hasta 10. En general, cristales tales como NaF y EDCI usados para los elementos ligeros dan intensidades mejores cuando son pulidos suavemente o causa de que la superficie áspera de los cristales tiende a absorber las longitudes de onda difractivas más grandes.

Finalmente la siguiente tabla enlistó los cristales más apropiados para rayos de elementos.

#### Técnicas Cualitativas y Cuantitativas.

Técnicas analíticas cualitativas y cuantitativas de espectroscopía de rayos X producen soluciones satisfactorias a muchos problemas y ofrecen simplicidad, formalidad y versatilidad en el tratamiento de muestras de rutina y extraordinarias. Conforme es obtenida experiencia con varios tipos de muestras, los procesos pueden ser automatizados y reforzados con control sistemático de condiciones experimentales y tra-

*Cristales más recomendadas para rangos específicos de elementos.*

| ELEMENTOS                      | CRISTALES  |
|--------------------------------|--|
| <i>Serie K</i>                 |  |
| <i>Ta</i> (52) a <i>K</i> (19) | <i>LiF</i> (1), <i>NaCl</i> (2)                  |
| <i>Ce</i> (17) a <i>S</i> (16) | <i>NaCl</i> (1), <i>EDT</i> (2)                  |
| <i>P</i> (15) a <i>Al</i> (13) | <i>EDT</i> (1), <i>ADP</i> (2)                   |
| <i>Hg</i> (12)                 | <i>ADP</i> (1), <i>Yaso</i> (1), <i>KAP</i> (2)  |
| <i>Ka</i> (11)                 | <i>KAP</i> (1), <i>Yaso</i> (1), <i>Mica</i> (2) |
| <i>Serie L</i>                 |  |
| <i>U</i> (92) a <i>In</i> (49) | <i>LiF</i> (1), <i>NaCl</i> (2)                  |
| <i>Ra</i> (88)                 | <i>NaCl</i> (1), <i>EDT</i> (2)                  |
| <i>Pb</i> (82)                 | <i>EDT</i> (1), <i>ADP</i> (2)                   |
| <i>As</i> (33)                 | <i>ADP</i> (1)                                   |

*EDT* - Estándar de tartarato

*KAP* - Fátato ácido de potasio

*ADP* - Nitro sulfato de amonio

*amiento de propiedades sistemáticas dentro de una estructura de parámetros de referencia universales para todos los tipos de muestras.*

*Procesos de control de observación son las más prácticas para identificaciones cualitativas positivas de elementos en la muestra, y con estandarización propia de condiciones experimentales datos suficientes son también exhibidos sobre la carta para habilitar evaluación semicuantitativa de las concentraciones de esos elementos.*

*No hay duda del significado de "cualitativo" en la veredicto de la espectroscopía de rayos X, pero hay variedades de opinión en la definición de "semicuantitativo" y "cuantitativo" como descripciones de resultados o técnicas. "Cuantitativo" generalmente indica concentración absoluta con un rango conocido de precisión determinado por referencia a la única información de calibración más específica al tipo de muestra particular. "Semicuantitativo" generalmente no impide menor precisión pero indica un menor grado de formalidad debido al tratamiento generalizado de datos por referencia a información de calibración universal perteneciente a muchos tipos de mues-*

tras.

En algunos casos, con respecto a información obtenible para calibración, tratamiento semicuantitativo de una serie de muestras ideales producirá resultados con precisión comparable con valores cuantitativos, pero como el carácter de las muestras desconocidas se desvía de la norma por los estándares de referencia puede haber un prejuicio de resultados en comparación con las concentraciones reales. Programas útiles para análisis semicuantitativo involucran desde valuación sistemática de las razones por las tendencias y evaluación de propiedades sistémicas que pueden ser usadas como parámetros para disminuir las desviaciones por normalización de los datos en sistemas de calibración universal.

El desarrollo de técnicas semicuantitativas espectrográficas de rayos X incluye consideración de preparación de muestra, examen instrumental y evaluación de datos. Simplicidad, formalidad y versatilidad son los objetivos principales en la fórmula de estas fases de las técnicas.

Los fines últimos para técnicas cualitativas y cuantitativas para amplias variedades de tipos de muestras son los siguientes: hacer un mínimo de preparación de muestras para hacer una muestra aceptable o muestra alícuota; consumir poco tiempo en la examinación de instrumental para obtener una cinta de registro comprensible de intensidades para el rango de longitudes de onda de los espectros de rayos X que son característicos de los elementos en la muestra; y establecer sistemas simples pero dignos de confianza para tratamiento de los datos experimentales normalizando los efectos de variedad en el carácter de la muestra.

La discusión que sigue está enfocada principalmente para análisis de muestras de elementos con números atómicos más altos de 21 (sobre el Titánio en la tabla periódica), aunque alguna información es también perteneciente a técnicas analíticas

para elementos con números atómicos ras bajas.

*Preparación de Muestras.*

La simplicidad del proceso es importante para desarrollar un método estandar, y es recomendable que el control del método sea incorporado en la técnica espectrográfica. Las soluciones pueden ser analizadas como líquidos, pastas o residuos secos de evaporación o cenizas. Sólidos homogéneos pueden ser examinados directamente o como polvos finamente divididos, y sólidos heterogéneos son preparados como finca - menta divididos, polvos bien mezclados para representar la composición promedio del espécimen completo. En muchos casos, tales como muestras de mineral pulverizado, es posible usar las muestras como son preparadas previamente por muestreo de rutina u otros procesos analíticos. Preconcentración o clasificación de fracciones de la muestra o adiciones de otros materiales al volumen original de la muestra involucra complicaciones más allá de la deseada simplicidad para un método estandar, y el objetivo general de ese proceso más complicado es una tendencia a ensayos cuantitativos.

El criterio fundamental para preparación de muestras es preparar alícuotas representativas así que una área estandar de muestra con un grosor propio pueda ser expuesta de una forma reproducible a un haz de rayos X surgiendo del tubo en el espectrógrafo.

Un sistema de muestras de tazas selladas individualmente con ventanas Mylar ofrece varias ventajas para el manejo de muestras: Las tazas selladas destruyen la oportunidad de contaminación del área de instrumentos y laboratorio; pueden ser llenadas para referencia posterior y reexaminación conveniente; reducen el consumo de tiempo de instrumento para carga y descarga de muestras; y pueden ser seleccionadas de una variedad de tamaños para estandarizar el área de la muestra expuesta en el es

espectrógrafo.

Una serie de tazas plásticas fluctuando desde 3/8 a 1 in. en diámetro interno - del área expuesta a través de la ventana *lytar*. Las arillos adaptados para mantener las tazas o cápsulas en una posición reproducible en el portador de muestra estándar pueden estar hechos de *nylon*, *teflón* o *Nicarta*. Las cápsulas de plástico pueden ser obtenidas de la compañía *Captuga Division Of Protective Coatings* y de *Industrias Spex*. Los arillos retenedores para mantener la película *lytar* cubierta sobre la cápsula pueden ser obtenidas de *Drapery Hardware Manufacturing*, *Kirsch Company* o *Industrias Spex*.

La conveniencia y simplicidad del sistema es evidente; el cargado individual y secuencial de una serie de muestras de minerales preparados como polvos finamente divididos puede ser realizado. Estas muestras pueden ser cargadas para examen en un espectrógrafo con un plato horizontal de presentación de muestra y el tubo de rayos-X abajo de la superficie de muestra. La incorporación de control experimental de la preparación de muestra en los procesos espectrográficos para polvos sueltos empacados es ampliamente expléndido para el tipo de espectrógrafo.

En otro tipo de instrumentos puede ser más difícil exponer una capa uniforme y reproducible de polvos sueltos y empacados, y pueden ser requeridas placas empacadas, briquetas u otras formas para mantener una capa de polvo. La evaluación espectrográfica para especímenes de una sola alícuota de estos tipos de muestras empacadas ofrece sólo la medida de precisión instrumental, y a no ser que réplicas compactas sean preparadas desde la misma muestra no hay indicación experimental de la homogeneidad de la muestra. La homogeneidad de muestras de polvos empacados sueltos en cápsulas-selladas es fácilmente comprobada por agitación de la misma cápsula entre corridas y examen secuencial de alícuotas esencialmente diferentes en cada corrida.

*Muestras Naturales.* Evaluación espectrográfica de polvos alicuotas sueltas empacados del mismo espécimen sujeto a diferentes procesos de molienda es mostrado en la figura No. 36. Materiales complementaria por una hora en un molino de bolas de alta velocidad no produce cambio substancial de las intensidades de los picos que son



Fig. 36. Reproducibilidad de la intensidad de los rayos de la 1a del cobre en alicuotas de la misma muestra con diferentes tratamientos de moliendo, los indicados en los grupos B y C de la figura No. 36.

Las desviaciones de intensidades de picos para las muestras buntas en el grupo A de la figura No. 36 pueden ser atribuidas a la falta de homogeneidad en la muestra de polvos, y una comparación del valor máximo con el promedio para los grupos B y C indica no más de un 10% de diferencia. Esta diferencia refleja una desviación comparable con la esperada para una determinación de concentración.

Una molienda pulverizada fina (de 100 mallas o más fina) sin tamizar ha sido establecida satisfactoriamente para muestras minerales u otros polvos secos para ser usados como polvos empacados sueltos en las cápsulas muestra invertidas en el espectrógrafo así que una capa uniforme es formada sobre la ventana Mylar de la cápsula. Un examen visual de la capa indica el grado de uniformidad necesario anterior a la colocación de la cápsula invertida en el espectrógrafo.

La preparación de sólidos como polvos finamente divididos y el cargado de polvos o soluciones en cápsulas de plástico individualmente selladas es una forma simple y realizable para tratamiento de muestras de rutina y extraordinarias. El control espectrográfico de preparación de muestra es preferido sobre otros criterios tales como tamaño de malla o procesos de tiempo fijo de molida.

*Estandares Sintéticos.* Síntesis de estándares de referencia dignos de confianza es otra área importante de la preparación de muestras debido a la obtenibilidad de estándares de referencia dignos de confianza de materiales naturales analizados por otros procesos es del todo a menudo limitado en número y variedad. La limitación de estándares naturales con ensayos dignos de confianza se hace especialmente crítica en programas para establecer parámetros de referencia universal para normalización de efectos matriz a causa de la variación total en matrices establecidas en muestras desconocidas que no pueden ser completamente representadas por los materiales naturales con valores conocidos.

La simple presencia de una fracción peso conocida de un elemento particular de una mezcla de materiales es un criterio deficiente para usos de mezclas como estándares de referencia a no ser que el mezclado de todos los componentes sea adecuado por aproximación de las condiciones en polvos finamente divididos de muestras de naturaleza mineral. Muchos de los problemas en el uso de estándares sintéticos parece resultar del cubrimiento de uno de los componentes sobre partículas de otro componente, con ensanchamiento consecuente de la intensidad para los elementos en el material cubriente e intensidad reducida de los elementos en las partículas cubiertas debido a la absorción por el cubriente.

Ningún sistema universal ha sido establecido que sea adecuado para la preparación de estándares sintéticos para todas las variables de materiales que pueden ser

sujetas a examen, pero uno o más de los siguientes procesos puede ser apropiado para la preparación de estándares de referencia para muestras en polvo:

1. *Polvos conocidos de materiales secos con la misma densidad nominal pueden ser fraguados por neblado vigoroso si todos los componentes son finamente divididos (de 325 a 400 mallas) conforme son pesados. Si hay un gradiente en el tamaño de las mallas o partículas burdas de materiales conforme son pesados, la acción de neblado debe ser acompañada de molienda suficiente para reducir todos los componentes al mismo estado finamente dividido.*

2. *Cuando los materiales tienen una gran diferencia en densidad (por ej., óxido de uranio y grafito) el neblado de los componentes de polvos secos no es generalmente satisfactorio. Un volumen medido de una solución estándar del material más pesado puede ser evaporado sobre un peso medido del más ligero, y la neblada resultante seca puede ser bien neblada y molida a un estado finamente dividido.*

3. *Nebladas sintéticas de vidrio de temperaturas de fusión altas o más bajas - temperaturas de fusión que pueden ser preparadas con agentes fluxantes apropiados - pueden ser molidas a polvos para tratar materiales que serían difíciles de neblar en otra forma.*

#### *Examen Instrumental.*

*General.* - La instalación del instrumento en una área con proximidad a la temperatura normal y constante del ambiente, libre de vibración excesiva, y con una fuente estable de potencia es importante para las técnicas cuantitativas. día a día - La operación del instrumento con condiciones de operación fácilmente reproducibles - mejora la integridad de las técnicas y disminuye las necesidades para recalibraciones inmediatas excepto para referencia periódica a muestras conocidas.



La estabilidad en un rango grande de la instrumentación es mejorada por la instalación de sistemas de ventilación de alto volumen en los gabinetes y soportes contienen los componentes electrónicos así que la temperatura es cercanamente constante y solo 3 a 5 sobre la temperatura ambiente. El costo de los sistemas es amortizado en la reducción de costos de reemplazamiento de tubo.

El objetivo primario de la examinación instrumental es producir una carta comprensiva del espectro de rayos X característico de los elementos en la muestra. La carta puede incluir varias regiones de sobreexposición indicando espectros obtenidos con variación en operación del instrumento para optimizar los efectos deseados para longitudes de onda particulares.

La selección del detector, de la colimación, del cristal analizador, del tubo de rayos X, y la velocidad del exámen del goniómetro deben ser establecidas por un método estandard. El siguiente proceso suplementario puede ser aplicado para mejorar la calidad de la carta: Ajuste de la potencia del tubo de rayos X a 100 kv, uso de helio o un vacío, discriminador electrónico sincronizado continuo, y uso de filtros sobre la ventana del tubo de rayos X o en el haz de rayos X fluorescentes desde la muestra.

Tubo de Rayos X.- La selección ideal de un tubo de rayos X es uno que emite líneas características y radiación pura con alta intensidad para la excitación más efectiva de espectros de rayos X para los elementos en la muestra.

Una comparación de tubos de molibdeno y tungsteno es mostrado en la figura No. 37. El tubo de Tungsteno muestra eficiencias más altas de excitación excepto para los rangos de longitudes de onda de 0.75 a 1.25 Å. El tubo de tungsteno es usado en todos los procesos de investigación para el rango de longitud de onda de 0.15 a 2.85 Å, y el tubo de molibdeno es usado sólo para determinaciones de un sólo elemento

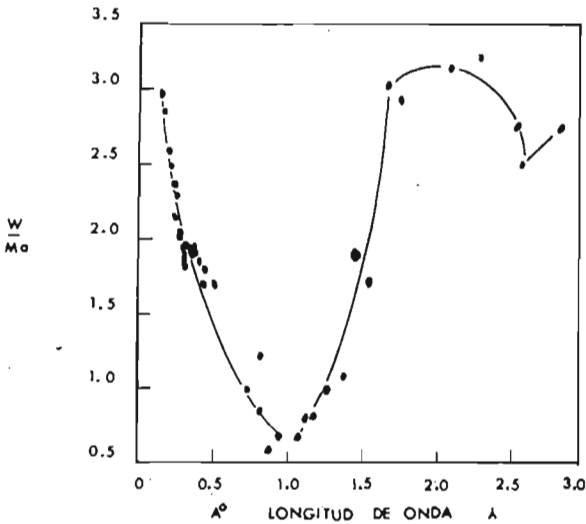


Fig. 37 Comparación de eficiencia de excitación de blancos de Mo y W de tubas de rayos X

cerca de la longitud de onda de un  $\text{Å}$ .

*Cristal Analizador.*— Un buen balance de resolución e intensidad de pico difractado hace del fluoruro de litio el cristal mas comunmente usado para la investigación total hasta  $2.85 \text{ Å}$ . Sales de roca producen menos resolución pero razonablemente picos de intensidad difractados mas altos, y el topacio produce mucho mejor resolución pero intensidades de picos difractados bajos (alrededor del 25% del valor del LiF).

*Colimación.* Hay dos zonas para colimación del haz de fluorescencia de rayos X desde la muestra, entre la muestra y el cristal analizador y entre el cristal analizador y el detector. Mucha instrumentación comercial provee una variedad de colimadores con espaciados diferentes, y es posible también construir unidades con diferentes características.

La calidad de la corte es altamente dependiente sobre la colimación propia, y el caso ideal produce valores altos de la intensidad neta del pico sobre el ruido de

fondo (background) con resolución aceptable de longitudes de onda adyacentes. Colimación suficiente para resolución absoluta de todas las longitudes de onda adyacentes reducen también mucho la intensidad, y la intensidad máxima es obtenida con un sacrificio de la resolución necesaria.

La condición anterior es vastada en la Fig. No. 38 por la comparación de resultados para un colimador de 4 in. de hoja paralela con espaciados de 0.020 de in con

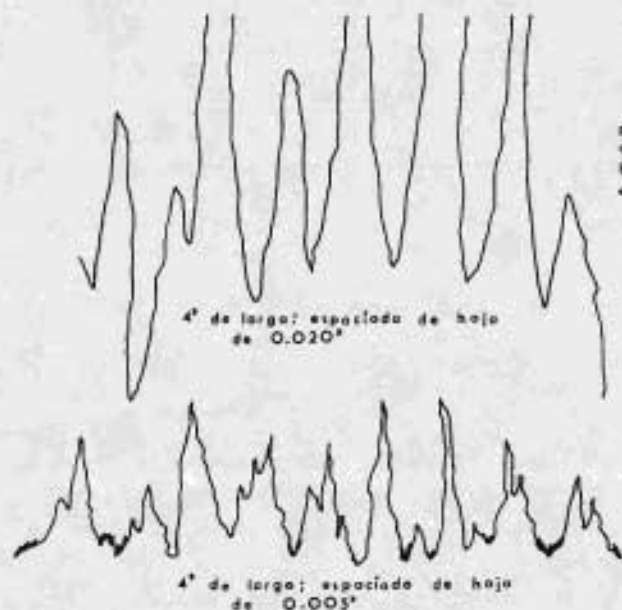


Fig. 38. Resolución con parábola de colimadores — de hoja paralela en el — haz entre la muestra y — el cristal analizador.

el resultado para un colimador con espaciados de 0.005 in. en el haz entre la muestra y el cristal. Hay aproximadamente una ganancia de cuatro a uno de la intensidad del pico neto sobre el ruido de fondo (background) con el colimador burdo, pero la resolución es insatisfactoria para esos espectros. Pruebas de colimadores hasta de 6 in. en longitud y con espaciados en el rango menor de 0.005 hasta 0.020 in. en el haz entre la muestra y el cristal muestran que el colimador de 4 in. de largo con

0.005 in de espaciado produce mejor balance total de la intensidad de pico neto y resolución para el proceso general de observación.

Efectos para varios espaciados de hojas colimadoras: en el haz entre el cristal analizador y el detector son resumidos en la figura No. 39, y resultados por comparación de un colimador de 1 1/2 in de largo con espaciados de 0.023 in y 0.005 in - son mostrados en la Fig. 40. En este caso la intensidad del pico es doblada con poca pérdida de resolución y sólo un 20% de decremento en la razón de pico a ruido de fondo donde el espaciado de 0.023 in. es substituido por el espaciado 0.005 in.

El proceso general de observación es hecho en un colimador de 4 in por 0.005 - in entre la muestra y el cristal y un colimador 1 1/2 por 0.023 in entre el cristal y el detector.

Operación del Detector.- El contador de centelleo muestra la mejor eficiencia de detección total para el rango de longitud de onda de 0.15 a 2.85 Å.

La radiación  $\lambda$  del bario tiene la longitud de onda más larga para una línea analítica en este rango, y el voltaje aplicado al contador de centelleo es ajustado al óptimo para esta longitud de onda. La Fig. No. 41 indica los efectos de voltaje sobre la intensidad de pico neto y el ruido del fotomultiplicador. El detector es operado a 900 volts de corriente directa para optimizar la señal alta y ruido bajo para el proceso de investigación general.

Respuesta lineal a velocidades de conteo altas es importante, y el funcionamiento total del contador de centelleo, amplificador, escudador, y circuitos medidores de ruido es mostrado en la Fig. No. 42. Medida directa de velocidades de conteo en exceso de 100,000 conteos/segundo no es llevada a cabo en la técnica de investigación e intensidades indicadas sobre este valor pueden ser usadas sin corrección - para desviación del contador de centelleo, amplificador, escudador, y circuitos me-

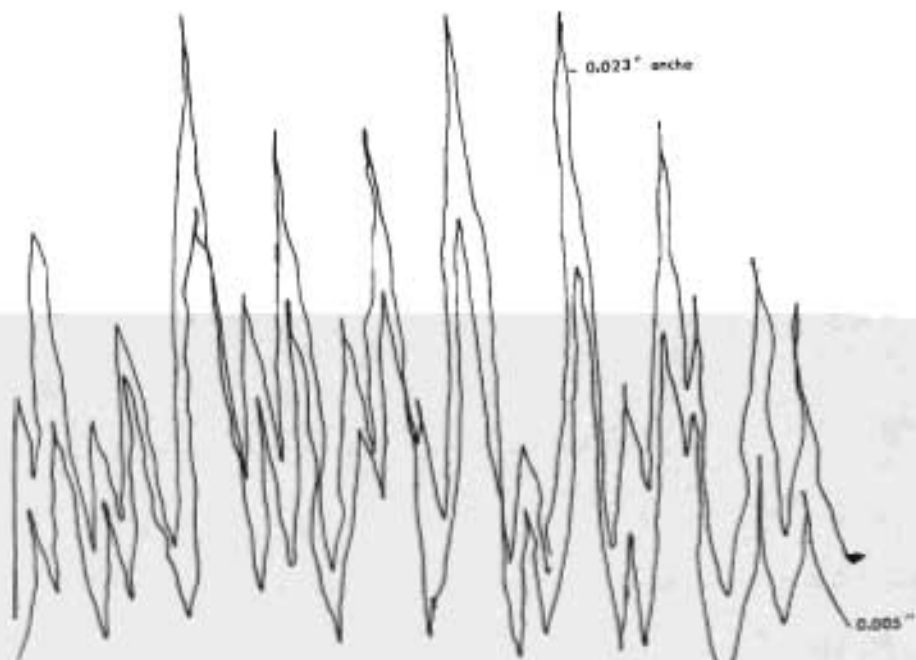
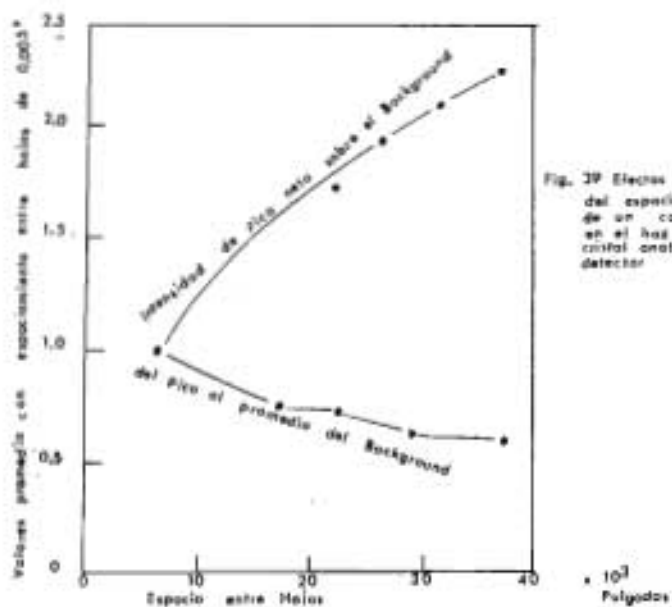
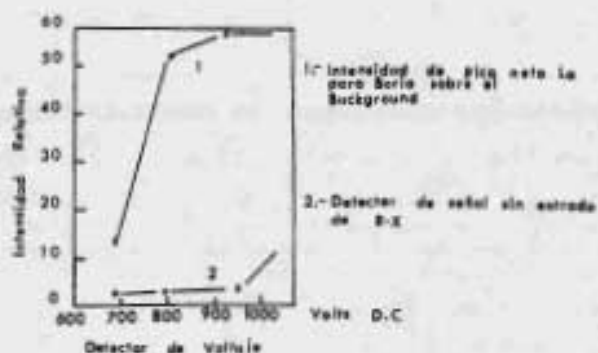


Fig. 40 Resolución comparativa de colimadores de hojas paralelas de  $\frac{1}{2}$ " de largo

Fig. 41 Efecto de voltaje D.C. aplicado a contadores de centelleo para la medida de la radiación  $\gamma$  de Beric



didona de razón desde la linealidad en respuesta total.

**Potencia de Tubo de Rayos X.** El proceso total de investigación es conducido con un tubo de rayos X con un voltaje de 50 Kv. para rango de longitud de onda de 0.30 a 2.85 Å. Sin embargo, las intensidades netas de pico sobre el ruido de fondo (background) puede ser incrementado con 100 Kv. usados para el rango de 0.3 a 0.9 Å como es mostrado en la Fig. No. 43.

El uso de 100 Kv. también hace posible usar espectros adicionales en el rango de 0.15 a 0.3 Å que no son obtenidos con 50 Kv. Las intensidades relativas para espectros K de los tantánidos obtenidos con 100 Kv. y espectros L para esos elementos obtenidos con 50 Kv. en aire y con helio en la trayectoria óptica son idénticos en la Fig. No. 44.

**Helio.** Las intensidades de pico netas sobre ruido de fondo (background) para longitudes de onda más grandes de un Å pueden ser incrementadas con el uso de helio o un vacío en la trayectoria óptica del instrumento. La tardancia normal del

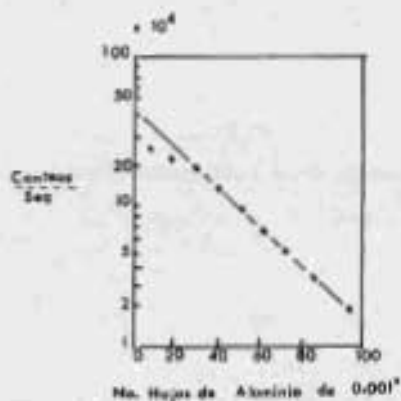


Fig. 42. Linealidad total en respuesta de los circuitos escalador, medidor de razón, amplificador y detector.

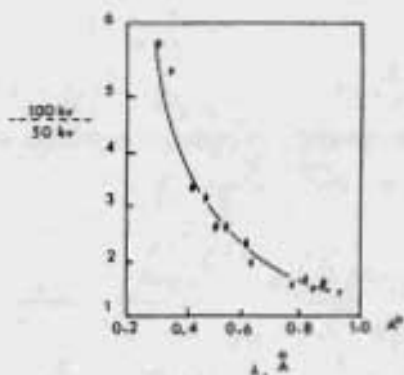


Fig. 43. Efectos de potencia en un tubo de rayos X de 100 Kv.

Fig. 44. Intensidades comparativas de espectros E de ionización con tubo de rayos X de 100 Kv de potencia y espectros L con 50 Kv.

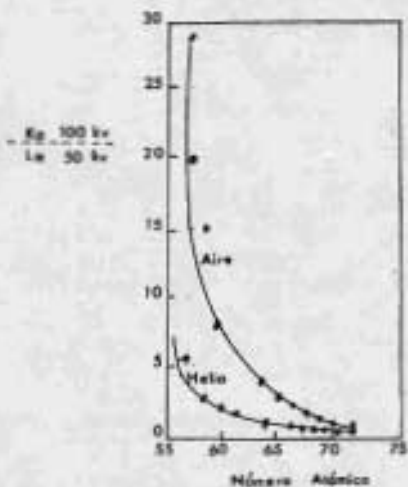
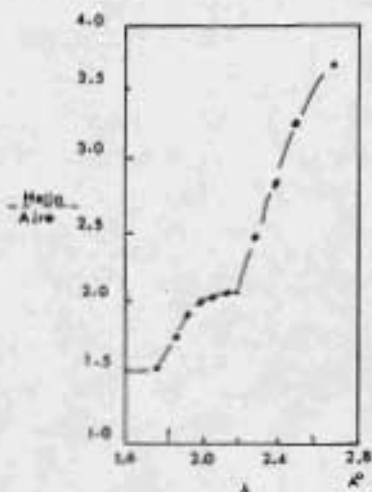


Fig. 45. Efectos de helio en la trayectoria délica.



incremento es mostrado en la Fig. No. 45.

*Discriminación Electrónica.*- El uso de un analizador de altura de pulso en una posición fija del goniómetro es común en las técnicas espectrográficas de rayos X para mejorar la razón de señal a ruido o disminuir las interferencias debidas a difracciones múltiples de orden de radiación con longitudes de onda más cortas. Para tomar ventaja de esas mejoras en la carta para la investigación completa, una técnica simple fué desarrollada por ajuste continuo del voltaje básico de línea del analizador de altura de pulso en sincronismo con el movimiento del goniómetro. Una unidad de ajuste automático electromecánico de línea base fué desarrollado para este propósito por la Technical Equipment Corporation.

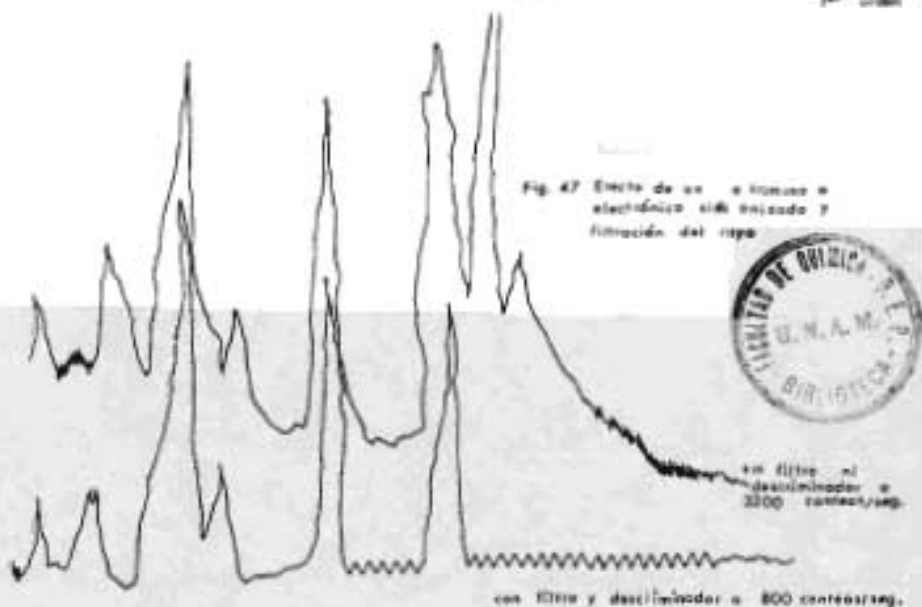
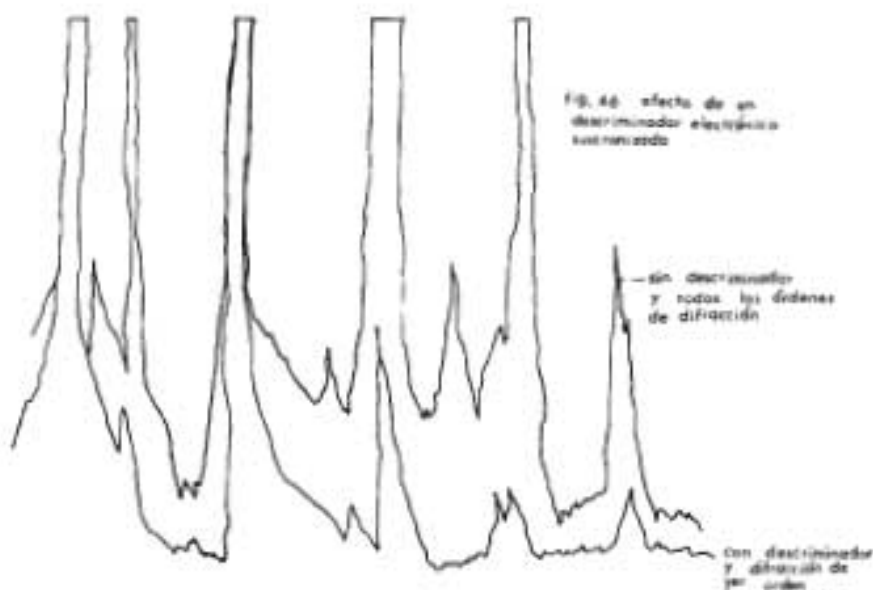
Los resultados para el proceso son mostrados en la Fig. No. 46 para mejoras de resolución de difracciones de primer orden de espectros para hafnio, níquel y hierro desde difracciones de líneas de segundo orden de zirconio, plomo y estroncio.

*Filtros.*- Pueden ser usados filtros en técnicas suplementarias para filtrar a la salida del tubo de rayos X ó longitudes de onda adyacentes en el haz fluorescente de rayos X desde la muestra.

Mejoras de resolución de las líneas de germanio y selenio es mostrado en la Fig. No. 47 cuando la salida del blanco de tungsteno del tubo de rayos X es filtrado para reducir la intensidad de las líneas de tungsteno emitidas por el blanco.

*Velocidad de Investigación del Goniómetro.*- Para incrementar la velocidad de técnicas de investigación, el instrumento en HLLIO-SPEC Laboratory fué modificado para extender la velocidad hasta 32° por minuto. Las modificaciones incluyen lo siguiente: un circuito auxiliar de tiempo constante para proveer constantes de 0.02, 0.04, 0.14, 0.24, 0.44 y 0.64 segundos en adición a las 1-, 2-, 4-, 8-, y 16- sec.- constantes de tiempo obtenibles en el instrumento standard, una instalación suplementaria





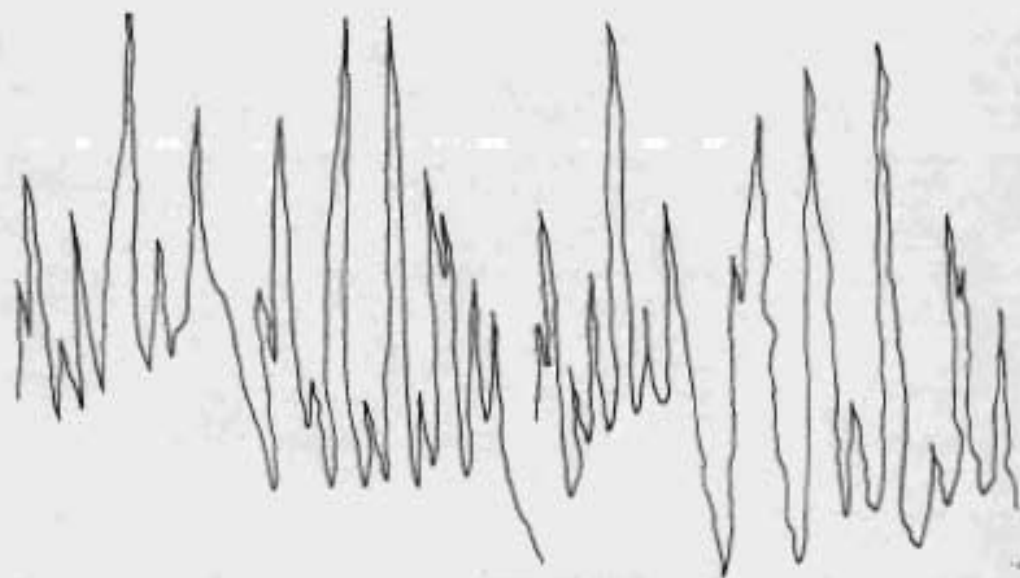
taría de flecha para comparar las razones de curaja del mismo estándar del milímetro; un reemplazamiento del rotor conductor de 2 revoluciones por minuto del girómetro por una unidad de 8 rpm; y una instalación de una bobinadora Owen de 1/4 de segundo, modelo 153 x 16-MH-11-111-118, para reemplazar con baja velocidad de respuesta. El circuito auxiliar de tiempo constante fue construido e instalado por Technical Equipment Corporation, y el conductor del girómetro fue suministrado por Hyatt Instrument Company.

Resultados comparables para velocidades de investigación de 2 y 30° por minuto son mostrados en las figuras 48 y 49.

Cuando la respuesta de grabación es satisfactoria, la constante de tiempo es la variable importante afectando la forma de pico, su intensidad, posición de inten-

Fig. 48 Patrón apex 1031 a 2° por minuto y tiempo constante 7 seg.

Fig. 49 Patrón apex 1031 a 30° por minuto y tiempo constante 0.4 seg.



sidales indicadas y resolución de líneas algaratas, la información del tiempo pico con una serie de contrastes de tiempo es mostrada por investigaciones a  $32^{\circ}$  por minuto en la Fig. No. 30. El fenómeno de una deflexión de escala completa como una función de las constantes de tiempo a diferentes velocidades de investigación está correlacionado en la Fig. No. 31.

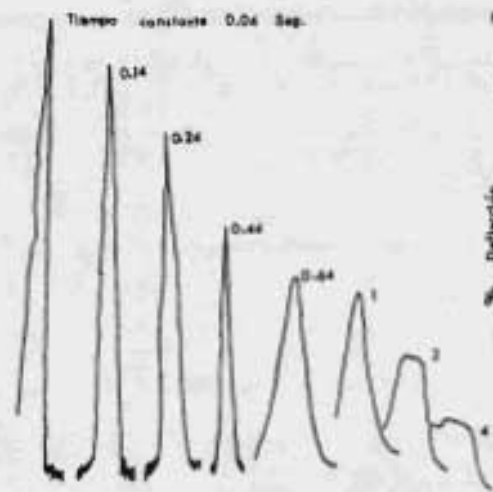
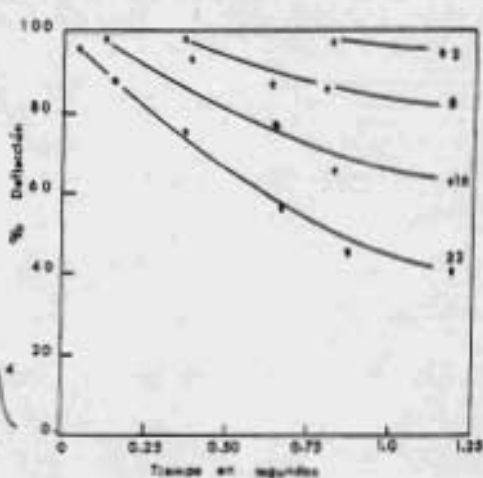


Fig. 30 Efecto del tiempo en una medida de  $32^{\circ}$  por min.

Fig. 31 Efecto del tiempo con una medida de  $2, 8, 16$  y  $32^{\circ}$  por minuto



La precisión de las intensidades para aproximadamente 5,000 cuentas/seg. (líneas de carta 80 líneas a factor de escala de 6,400 cuentas/seg. de escala completa) es tabulada en curvas de distribución para valores de 100 en cada región de la investigación en la Fig. 52. Como una forma de comparación es aparente que el 99% de niveles de confianza para todos los resultados está bien de acuerdo con el valor de 4.7% que sería predicho con una medida de conteo fija de 5,000 cuentas.

En FLUOR-SEPC Laboratory, procesos de investigación de propósito general producidos para concentraciones 10%, 20% y 30% con estándares a una velocidad

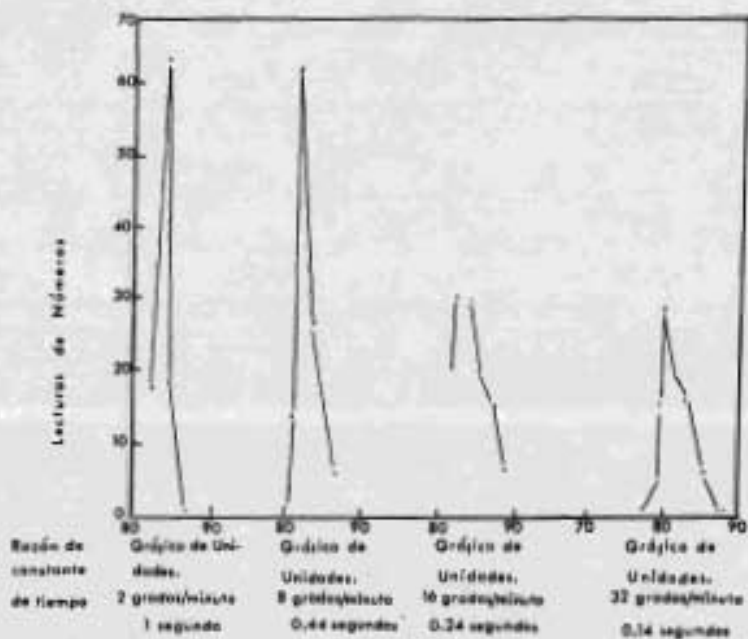


Fig. 52 Precisión de réplicas de lecturas a diferentes razones de dispersión y constantes de tiempo dadas.

de investigación de  $6^\circ$  por minuto, procesos solo para concentraciones mayores ó menores son conducidos a velocidades de 16 ó  $32^\circ$  por minuto. Procesos generales son realizados en los siguientes párrafos.

Procesos Estándar de Operación.- El método estándar de examen instrumental de muestras de investigación por elementos con números atómicos 22 y más altos consiste de varias fases. Las porciones de fases o fases seleccionadas son usadas si es deseada información por sólo un número limitado de elementos.

La siguiente instrumentación es usada: un espectrógrafo modificado de 100 Kv. manufacturado por Philips Electronic Instruments, Inc., equipado con un tubo de rayos X FA100 con blanco de tungsteno; cristal analizador de fluoruro de litio; un colimador de hoja paralela de  $4 \times 0.005$  de in. entre la muestra y el cristal; un colimador de hoja paralela de  $1 \frac{1}{2} \times 0.023$  de in. entre el cristal y el detector; y un contador de centelleo. Condiciones de operación estándar son ajustadas por referencia a curvas calibración y un estándar conocido o estándares.

Un resumen general de las condiciones y resultados de las fases de la operación estándar es como sigue:

1. Un tubo de rayos X de 50 Kv. de potencia, 30ms; aire en la trayectoria del instrumento; un analizador de altura de pulsos modificado modelo 510 manufacturado por Baird-Atomic y una unidad de ajuste automático electromecánico de voltaje de línea base manufacturado por Technical Equipment Corporation usado como un accesorio para discriminación electrónica sincronizada durante la investigación completa; ésta empieza a  $90^\circ 30'$  con un movimiento de girómetro de  $8^\circ$  por minuto a límites de ángulo más bajos de  $3^\circ 30'$ ; constante de tiempo de 0.44 sec.; el factor de escala es ajustado a 500 conteos/sec. a escala completa a  $90^\circ$  y automáticamente desviado a 1,600 en 60, 3,200 en  $31^\circ$ , y 6,400 conteos/sec. a escala completa en  $17^\circ 30'$ . La curva obteni-

de con discriminación electrónica sincronizada indica una información cualitativa completa y datos de intensidad para determinaciones semicuantitativas de concentraciones mayor y menor excepto para interferencias debidas a líneas del blanco del tubo.

2. La carta es reproducida a la posición de arranque y la tinta de las pluri-copias es cambiada a diferente color; el analizador de altura de picos y la unidad de ajuste de línea base es quitado del circuito; otras condiciones son las mismas que en la fase 1. La carta reproducida muestra la intensidad general en todas las longitudes de onda sin discriminación de difracciones de orden múltiple. El gonómetro, el factor de escala, y las posiciones de la carta, son ajustados para recordados de regiones donde los picos muestran valores fuera de escala en la investigación básica. La información de intensidad es obtenible para determinaciones de concentraciones mayor y menor para suplementar los datos obtenidos de la fase 1.

3. Una tercera investigación empieza en 40 y termina en 28° 20'; el factor de escala de 400 cuentas/sec. a escala completa; Filtros de 2 milésimas de in. de hoja de aluminio, un rasgado de bronce de 1 mil. de in y 0.5 milésimas de hoja de hierro colocado sobre la ventana del tubo de rayos X; la carta reproducida y el ensamble de lectura automática cambiada a diferente color de tinta; otras condiciones igual que en la fase 1. Las líneas de tungsteno emitidas por el blanco del tubo de rayos X son suprimidas así que las líneas analíticas para el tungsteno, cerrojo, mercurio, oro, selenio, platino, talio, galio, vanio, y tantalio en la muestra pueden ser observadas sin interferencias desde las líneas emitidas del blanco del tubo.

4. Esta fase usa condiciones de la fase 1 ó 2 dependiendo sobre las interferencias de las difracciones de orden múltiple. En regiones de traslapamiento de difracciones de primer orden de espectros en longitudes de onda adyacentes, un filtro

con el pico de absorción requerido puede ser colocado en el haz fluorescente de rayos X de la muestra a la radiación de absorción preferencial con las longitudes de onda más cortas y resolución mejorada.

5. La potencia del tubo ajustada a 100 kv., 16.5 ma; ajuste de goniómetro a  $2\theta^{\circ}$  20; ajuste de celda a la posición propia y cambio de la placa grabadora; otras condiciones de la fase 1 o 2. Intensidades mejoradas a algunas longitudes de onda y líneas adicionales obtenibles a otras longitudes de onda para mejorar las determinaciones de concentraciones traza de elementos con números atómicos 38 a 74.

6. La potencia del tubo de rayos X a 50 kv., 33 ma; ajuste del goniómetro a  $4\theta^{\circ}$ ; atmósfera de helio en la trayectoria óptica del espectrógrafo; otras condiciones iguales como en la fase 1 o 2. Una intensidad incrementada es observada para longitudes de onda más altas de un  $\text{\AA}^{\circ}$ , y determinaciones mejoradas de concentraciones traza de manganeso, cromo, vanadio, titanio y algunos de los ferríticos son posibles.

La complementación de estas 6 fases o esas generalmente requeridas son suficientes para un buen instrumental para producir datos satisfactorios, pero la versatilidad del método todavía provee muchos adicionales por mejora de resolución con cambio del cristal analizador o colimador, mejorando los límites de detección con velocidades de investigación más bajas y constantes de tiempo más largas y otros procesos suplementarios para optimizar las condiciones específicas.

Con conclusión satisfactoria del orden instrumental de la muestra, una cartografía es obtenible y claramente indica los ángulos  $2\theta$  e intensidades de los rayos X emitidos por los elementos en la muestra.

La premisa básica de análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X, es que la intensidad de rayos X fluorescentes características emitidas por un elemento que los emite. La cantidad absoluta de energía radiante característica emitida por

el elemento por unidad de tiempo sería calculado aproximadamente desde relaciones físicas fundamentales, pero en el estado actual de desarrollo este procedimiento es también complicado y tedioso para uso general. En la práctica la intensidad de radiación emitida por un elemento de una muestra no es del todo un parámetro absoluto para medir la concentración; más bien, es valorada en términos de consistencia intrínseca relativa o en comparación con ese de una sustancia de referencia - una práctica común en varios tipos de análisis instrumental - es usado como una medida de concentración. Así tratamientos completamente teóricos todavía no son dignos de confianza y deben ser tomados recursos o métodos que, en una cierta extensión, son empíricos para proveer una precisión más alta.

La proporcionalidad entre concentración e intensidad sobre la que todas las análisis de emisión de rayos  $\lambda$  dependen a menudo no es completamente lineal. Aun así una relación lineal es establecida para un sistema dado esto no significa asegurar que el análisis de un espécimen de ese tipo general pero de composición desconocida será preciso por referencia. Las razones para esto están basadas fundamentalmente sobre los efectos de interacciones en materia de rayos  $\lambda$  que toma lugar entre los mismos componentes elementales con el material, o posiblemente con estos diminutos separados físicamente o partículas existiendo ahí. Los efectos de interacción serán, de hecho, encontrados variando los grados en cualquier esquema práctico de análisis de rayos  $\lambda$ . Idealmente, uno jamás escapa totalmente de esos efectos pero sumaciones útiles sobre ellos solo se llevan a cabo por compensación o reduciéndolos a un nivel insignificante. Los efectos de interacción, por consiguiente, probablemente producen los problemas más perplexantes con los que el analista debe lidiar para obtener resultados precisos. Ambos, teoría y aplicación reconocen estos efectos.



Caso ha sido analizado, el análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X — depende sobre las comparaciones relativas de intensidad por estandarización e interpretación. La estandarización nada involucra referencias de medidas de intensidad que son internas con referencia a la muestra, externas, o una combinación de ambas.

Fuentes de Error en Análisis por Fluorescencia de Rayos X.

Varianza Estadística. Hay un número de variables físicas o no operables en análisis por fluorescencia de rayos X que tienden a reducir la precisión con que una medición es hecha — una parte instrumental, otras residiendo en la naturaleza o propiedades de la muestra. Se puede escribir

$$s_{total}^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2 + \dots + s_n^2 \quad (11-26)$$

donde  $s_a^2$ ,  $s_b^2$ ,  $s_c^2$ , ...,  $s_n^2$  son fuentes separadas de varianza que contribuyen a la varianza total  $s_{total}^2$ . La varianza, siendo positiva, es una estadística conveniente donde uno desea separar las fuentes o aislar una fuente dada de contribución a error.

Las dos suposiciones hechas en la aplicación de emisión de rayos X a análisis químicos son:

1. La muestra emite fotones de rayos X de longitudes de onda características de los elementos presentes a una razón constante bajo condiciones definidas.
2. Los fotones grabados por el instrumento de medida son de una longitud de onda particular y son una función de la concentración del elemento en la muestra.

La precisión del resultado está limitada por errores cometidos en determinar la razón de conteo y deducir el resultado analítico desde esos conteos. Los errores de conteo son producidos por variables de excitaciones de la radiación emitida. El fotón de emisión de rayos X es la suma de los procesos individuales influenciados —

por las leyes de probabilidad como una función de distribución estadística. El conocimiento de la función de distribución o contaus fotón permite predecir la distribución estadística de una repetición de conteos bajo condiciones idénticas. Las variaciones estadísticas afectando el resultado analítico pueden ser calculadas. Esto permite predecir los límites de detección de un grupo reticular de condiciones y seleccionar condiciones alternas de acuerdo a la precisión predicha.

La desviación estándar relativa es aproximadamente el raíz cuadrada del número de conteos dividido entre el número de conteos.

El término "por ciento de error probable relativo" (usualmente aplicado solo a la estadística escalar) es definido como "ese error particular, expresado por ciento, que es justamente tan probable a ser excedido como no."

Tomando un error probable relativo de  $1/100$  conteos netos de aproximadamente 64,000, esto significa que el área central bajo la curva de probabilidad normal trasciende entre las ordenadas correspondiendo a valores de abscisa de  $-1\%$  y más  $1\%$  es el 50% del área total bajo la curva. Estos límites corresponden a límites sigma de más o menos 0.608.

Para un establecimiento total de precisión uno debe agregar al % de desviación estándar para la estadística de conteo, el error debido a la inestabilidad de la fuente para la que la unidad NBS-55 es más o menos 0.5%. Las siguientes son las fuentes de error analítico:

#### A. Estabilidad del Instrumento.

Para un solo periodo de rayos X, después de que la estabilidad técnica es alcanzada, la inestabilidad del instrumento total no excederá aproximadamente más o menos  $1/2\%$ , exclusivo de fluctuación estadística normal.

#### B. Fluctuación Estadística.

El error probable resultante de la naturaleza al azar de la producción de rayos X es:

$$\text{X.P.E. total} = \frac{57 \sqrt{n}}{n} \quad \text{donde } n \text{ es el número de eventos contados (cuantos de rayos X)}$$

Esto significa que un gran número de determinaciones de rayos X en conteo, el 50% de las determinaciones estarán dentro del porcentaje probable de error de la razón de conteo verdadera. Aproximadamente el 95% de todas las determinaciones estarán dentro de 2 veces el por ciento de error probable de la razón de conteo verdadera.

El error total probable desde la estadística y errores de estabilidad en determinaciones consecutivas sobre una sola muestra será la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los errores individuales como fue establecido en la ecuación (11-26).

Puede ser visto un acercamiento a la precisión alrededor de 400,000 cuantos totales. Sin embargo, para disminuir el tiempo de prueba uno probablemente trabajaría para un conteo total de 100,000, especialmente si el promedio de las dos determinaciones es usado.

La pendiente de una curva de calibración tiene unidades de incremento en porcentaje de intensidad de rayos X del elemento presente. Debido a esto la pendiente variará con elementos diferentes y matriz diferente de los materiales, el efecto de error probable sobre precisión analítica dependerá sobre el análisis de espesimen total.

#### Ilustración de la Precisión de Intensidad Medida.

Error estadístico y error de inestabilidad de la fuente basado sobre la curva de probabilidad normal Gaussiana de distribución de frecuencia de varios errores clasificados.

|  | 20,000<br>contas | 40,000<br>contas | 100,000<br>contas | 200,000<br>contas |
|--|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Tiempo relativo de medida  | 1                | 2                | 5                 | 10                |
| ± de error probable relativo, - Esta<br>dístico $\pm 67\sqrt{\text{contas totales} / \text{contas totales}}$<br>(equivalente a $0.67 \times \text{sigma}$ -<br>relativo, de desviación estándar).<br>En el 90% de las medidas los erro-<br>res estadísticos no excederán los -<br>valores tabulares. | 0.47%            | 0.34%            | 0.26%             | 0.15%             |
| ± Error probable relativo, - Esta<br>dístico (equivalente a $2.01 \times \text{sigma}$<br>relativa) en el 95.7% de las medidas<br>el error estadístico no excederá los<br>valores tabulares.   | 1.47%            | 1.02%            | 0.63%             | 0.45%             |
| % de Error de Inestabilidad de la<br>Fuente de Radiación.  | 0.50%            | 0.50%            | 0.50%             | 0.50%             |
| % de Error Total   | 1.49%            | 1.14%            | 0.80%             | 0.6%              |

$$\sqrt{(\text{Error estadístico})^2 + (\text{Error de Inestabilidad})^2}$$

En el 95.7% de las medidas el error-  
Total no excederá los valores tabu-  
lones.

---

|   |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|
| ± Error probable relativo, - Esta<br>dístico (equivalente a $2.68 \times \text{sigma}$<br>relativa). En el 99.3% de las medi-<br>das los errores estadísticos no ex-<br>cederá los valores tabulares. | 1.88% | 1.36% | 0.84% | 0.60% |
| % de Error de inestabilidad de -<br>fuente de radiación.  | 0.50% | 0.50% | 0.50% | 0.50% |
| % de error total  | 1.95% | 1.45% | 0.92% | 0.78% |

En el 99.3% de las medidas el error  
total no excederá los valores tabu-  
lones.

---

Por una observación de la tabla anterior puede ser visto con un número incrementado de cuentas el error total de medida decrece, pero una razón discutible es el incremento a la precisión última o límite de 0.7% representada por la exactitud de la fuente de radiación.

**Precisión Instrumental.** El conteo de rayos X exhibe fluctuaciones al azar que pueden ser asumidas a variar alrededor de un valor medio de una manera predecible estadísticamente aparte de la anteriormente discutida, de acuerdo a la distribución de Poisson, donde  $\sigma$  es la desviación estándar,  $N$  es el número de cuentas tomadas,

$$\sigma = \sqrt{N} \quad \text{ó} \quad CV = 100/\sqrt{N} \quad (H-90)$$

y  $CV$  es el coeficiente de la variación (equivalente a  $\sigma$  expresado sobre una base relativa en por ciento). El nivel de confianza estadístico de conteo puede ser expresado en términos de sigma ó  $CV$ :  $1\sigma$  (ó  $CV$ )  $\approx 67$ ,  $2\sigma$  (ó  $2CV$ )  $\approx 95$ ,  $3\sigma$  (ó  $3CV$ )  $\approx 99.7$  por ciento de confianza, respectivamente, como fue también establecido por la curva de distribución Gaussiana. La precisión de conteo para números seleccionados de cuentas a tres niveles de confianza están en la tabla siguiente. A 10,000 cuentas por ejemplo, más del 99% de medidas tomadas pueden ser esperadas a caer dentro del 3% relativo al medio de las medidas. Solo el error de conteo, de hecho, y no otros de otras fuentes está incluido en esos datos.

Ejemplos pueden ser tomados para ilustrar la interrelación entre confianza estadística, número de cuentas y precisión.

**Ejemplo 1.** Supóngase que una medida va a ser hecha en la que una precisión relativa de 0.8% con una confianza estadística de 99.7% es especificada. ¿Qué tantas cuentas serán requeridas para introducir esta especificación de precisión?

**Solución:** El requerimiento es que  $3CV$  sea igual a 0.8. De la ecuación H-90  $CV = 100/\sqrt{N}$ . Por consiguiente,  $300/\sqrt{N} = 0.8$ .

$N = 140,625$  cuentas serán requeridas.

## Precisión Estadística de Conteos

| Conteos   | Precisión Relativa, % |                        |                          |
|-----------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
|           | 67% de Confianza (CV) | 95% de Confianza (2CV) | 99.7% de Confianza (3CV) |
| 100       | 10                    | 20                     | 30                       |
| 500       | 4.5                   | 8.9                    | 13.4                     |
| 1,000     | 3.2                   | 6.3                    | 9.5                      |
| 5,000     | 1.4                   | 2.8                    | 4.3                      |
| 10,000    | 1.0                   | 2.0                    | 3.0                      |
| 50,000    | 0.45                  | 0.89                   | 1.3                      |
| 100,000   | 0.32                  | 0.63                   | 0.95                     |
| 500,000   | 0.14                  | 0.28                   | 0.43                     |
| 1,000,000 | 0.1                   | 0.2                    | 0.3                      |

**Ejemplo 2.** Supóngase que uno hace una determinación en la que la intensidad de la línea neta es solo  $3/4$  del ruido de fondo (background) sobre la que está sobrepuesta. Las posiciones del pico y del ruido de fondo (background) van a ser contadas por el mismo tiempo fijado. ¿Cuál sería el tiempo de conteo fijado a ser seleccionado para asegurar una precisión de conteo relativa para la línea neta de 1% con 95% de confianza?

**Solución:** Para este caso,

$$CV = \frac{100 \sqrt{N_{L+B} + N_B}}{N_{L+B} - N_B}$$

donde  $N_B$  = número de conteos en el ruido de fondo (background)

$N_{L+B}$  = número de conteos en el pico (línea + background).

El doble del coeficiente de variación de  $c$  ser igual a  $N_L$ , ó

$$\frac{200 \sqrt{N_{L+B} + N_B}}{N_{L+B} - N_B} = 1$$

Para  $N_{L+B} = 1.75 N_B$ . Por consiguiente,  $300 \sqrt{2.75 N_B} / 0.75 N_B = 1 \cdot N_B = - - -$   
115,364

El tiempo de conteo fijo así será seleccionado que el número 115,364 conteos - sean coleccionados en modo de fondo (background). En esta longitud de tiempo, punto que  $N_{L+B} = 1.75 N_B$ , 341,687 serán coleccionados en la posición de pico.

Tiempo Fijo Contra Conteo Fijo. Glinz y Dixon, han comparado las estadísticas para medidas de línea para tiempo fijo y conteo fijo menos modo de fondo (background) en análisis por fluorescencia. Sus cálculos demuestran que operaciones con tiempo fijo son mucho más rápidas que las de conteo fijo a causa de que el conteo por modo de fondo no es así requerido a ser tan grande como ese para el pico. Además muestran que el coeficiente de variación para tiempo fijo, no es jamás más grande de 1.1 veces ese para operación con conteo fijo. De aquí que operaciones con tiempo fijo, sean recomendadas para todos los análisis de rutina.

Una virtud de las medidas de tiempo fijo que es obvia, es que un valor de intensidad es directamente obtenido sin ser requeridos cálculos como sucede con medidas de conteo fijo.

Ajustes Instrumentales.- El grupo de investigación de la ASTM sobre espectros copifluorescente de rayos X ha reportado el esfuerzo cooperativo de 16 laboratorios sobre estudios de la influencia de diversas variables sobre precisión. Las muestras en polvo fueron medidas para bario, molibdeno, zinc, y titanio, representado así un rango amplio en la medida de longitudes de onda.

La evaluación de los errores de reajuste manual en el tubo de rayos X de corriente y voltaje es resumido de la combinación de valores de siete laboratorios en la siguiente tabla.

*Precisión de Reajuste de Corriente a Voltaje de Tubo de Rayos X  
Valores Promedio de Coeficiente de Variación.*

| Ba K $\alpha$ | Mo K $\alpha$ | Zn K $\alpha$ | Ba L $\beta_1$ | Ti K $\alpha$ |
|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| 1.5           | 1.5           | 1.3           | 1.0            | 1.2           |

Promedio total d CV = 1.3

Para 10<sup>4</sup> conteos tomados en cada medida, CV estadístico = 1.0

Por consiguiente,  $(1.3)^2 = CV^2_{reposito} \cdot (1.0)^2$ . CV reposo = 0.83%

El error de reposición del espectrómetro fué reportado por los laboratorios, cada uno tomando un número diferente de conteos. Un resumen de los resultados está dado en la siguiente tabla.

*Precisión de Reposición del Espectrómetro  
Valores Medidos Promedio de Coeficiente de Variación.*

| Conteos Tomados      | K $\alpha$ de Ba | K $\alpha$ de Mo | K $\alpha$ de Zn | L $\beta_1$ de Ba | K $\alpha$ de Ti |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| 16,000               | 1.2              | 1.00             | 1.1              | 0.58              | 0.93             |
| CV = 0.79<br>conteos |                  |                  |                  |                   |                  |
| 1,000,000            |                  |                  |                  |                   |                  |
| CV = 0.1<br>conteos  |                  |                  |                  |                   |                  |

Promedio total de CV = 0.96

Promedio total de CV = 0.15

Para el laboratorio tomando 16,000 conteos,  $(0.96)^2 = (0.79)^2 + CV^2_{reposición}$   
CV reposición = 0.55.

Para el laboratorio tomando 100,000 conteos,  $(0.15)^2 = (0.11)^2 + CV^2_{reposición}$ .  
CV reposición = 0.11

Puesto que el error de reposición es independiente del nivel de conteo, la Task Force concluyó que los resultados del primer laboratorio han incorporado en él, fuentes por la varianza y sobre la reposición.



*Preparación de Muestras* - Mezclado de potvos tipo ASTM. La anteriormente mencionada ASTM Test Force también hizo un estudio de las variaciones de muestra que afectan precisión. Uno de estos fue la precisión del mezclado de potvos. En la siguiente tabla se resume ese estudio.

PRECISION DE MEZCLADO

de Potvos, Valores Medidos de Coeficiente de Variación .

| Composición    | K <sub>m</sub> de Ba | K <sub>m</sub> de Mo | K <sub>m</sub> de Zn | L <sub>p</sub> de Ba | K <sub>m</sub> de Ti |
|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1              | 1.2                  | 1.1                  | 1.8                  | 9.4                  | 9.6                  |
| 2              | 0.8                  | 4.5                  | 1.8                  | 3.9                  | 6.0                  |
| 3              | 2.9                  | 10.2                 | 18.8                 | 5.6                  | 5.6                  |
| 4              | 6.6                  | 8.7                  | 4.4                  | 11.0                 | 20.0                 |
| Promedio       | 2.9                  | 6.1                  | 6.7                  | 7.5                  | 10.2                 |
| Promedio Total | 6.7                  |                      |                      |                      |                      |

La conclusión de la Test Force, fue que la operación de mezclado para potvos puede introducir más errores en los resultados que en todas las otras fuentes de error combinadas. Estos resultados indican que debe tenerse precaución considerable en la adición de estándares internos a especímenes en potvo.

## DESCRIPCIÓN DE BRUFOS

*Instrumentos Comerciales Representativos.*

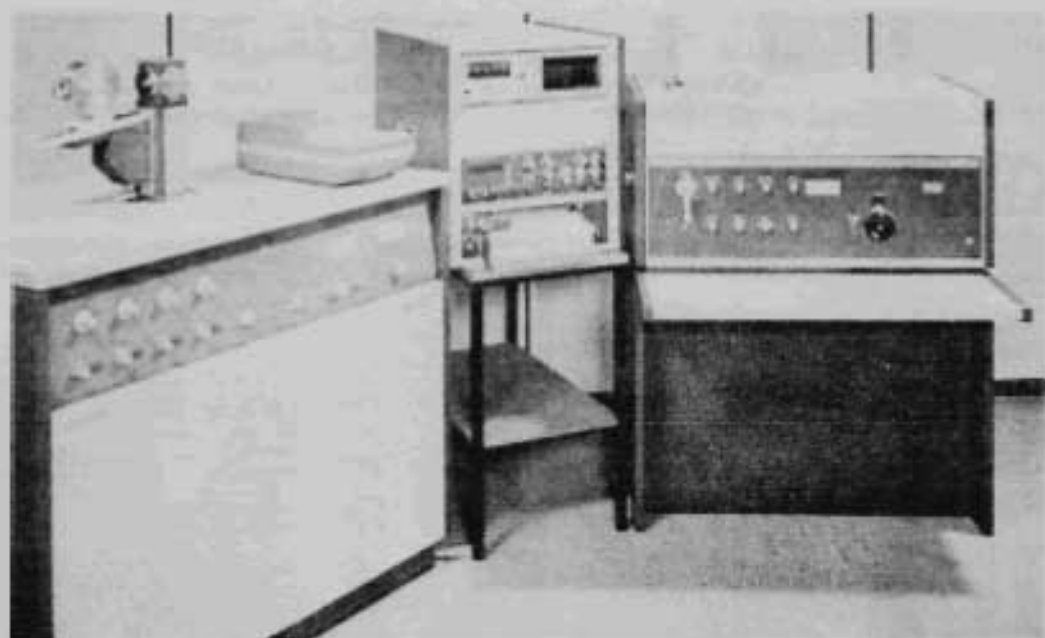
Ejemplos de algunos equipos comerciales de emisión son mostrados en las figuras 1 a 6, y las especificaciones básicas de estos instrumentos están enlistados en la tabla 1. Todos los equipos de emisión tienen una característica en común, a saber, todos hacen uso de un mecanismo de rueda para tornillo sin fin para manejar el registro de  $2\theta$ , aunque no todos ellos usan engranes de paso completo para reducir el gasto del diente del engrane. En muchos instrumentos, la posición angular del detector es leído sobre un odómetro sobre la flecha principal conductora. Cualquier juego entre dientes en el engrane-gusano resultará en un error en la medida del valor de  $2\theta$ . En la práctica el juego entre dientes es eliminado por un resorte cargando el engrane conductor. Muchos fabricantes pretenden una precisión mejor de  $0.01^\circ$  para una medida individual de  $2\theta$ , para llevar a cabo esto los engranes tienen que ser tornados en una precisión de  $0.002$  a  $0.003^\circ$ . La precisión de la medida de equipo terminado de emisión es chequeada por medios ópticos. Muchos fabricantes están dispuestos con un costo adicional a suministrar un certificado de calibración para la escala  $2\theta$ , esto sería requerido para trabajos de muy alta precisión.

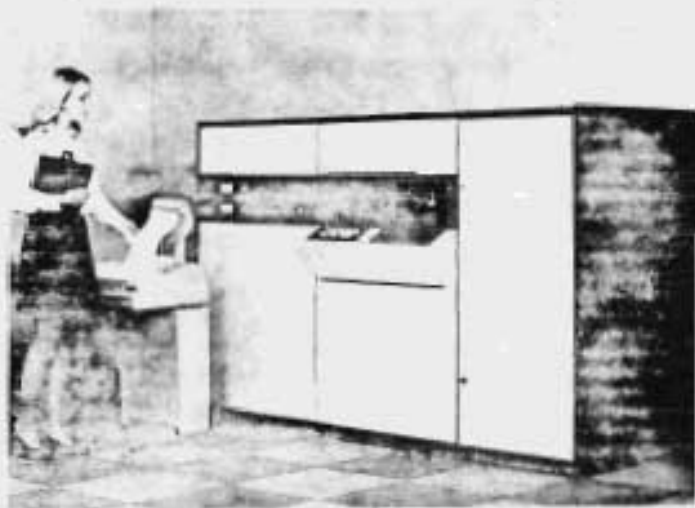
Muchos de los instrumentos en todo el mundo tienen sus detectores agrupados a dispersar en el plano horizontal, que significa que el peso del brazo del detector, tubos contadores, o cualquier otro accesorio construido alrededor del receptor de la muestra no dará surgimiento a un error en la medición de  $2\theta$ . Este arreglo también provee espacio adecuado alrededor de la muestra para construir accesorios de temperatura alta ó baja, etc. Un equipo de emisión horizontal requerirá un tubo de rayos X horizontal (con un enfoque de línea vertical) así que sólo un uso limitado puede ser hecho de las otras ventosas. En la práctica, es esta-

Medida a través con un tubo horizontal  $L$  de rayos  $X$  es usada únicamente para el propósito de medida con una sola dirección horizontal  $L$ . El equipo de dirección horizontal. El equipo de dirección vertical Philips, por otra parte, es diseñado especialmente para dispersar en un plano vertical y ser usado con un tubo de rayos  $X$ .

Fig. 1. Espectrómetro de rayos  $X$ . SEIHEIQUICK - Ind. P. 1910

de PHILIPS.

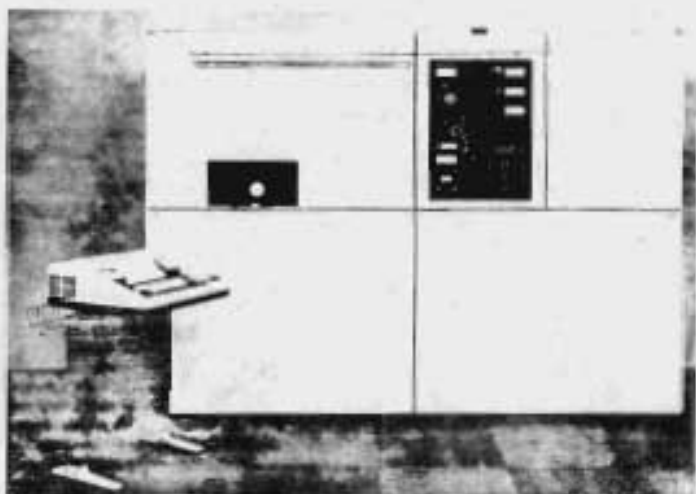




*Fig. 2. Espectrómetro de raios X de tipo SECUENCIAL, Mod. PW 1450 de PHILIPS.*

TABLA 1. ESPECIFICACIONES BÁSICAS DE LOS  
DOS EQUIPOS DE EMISION DE RAYOS X MAS COMERCIALES EN MEXICO

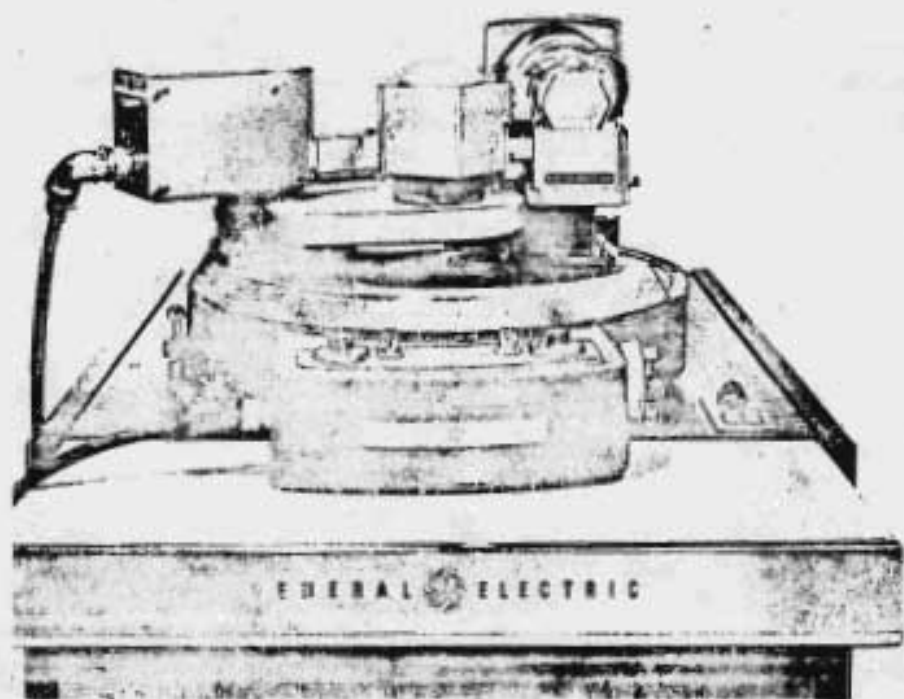
| ESPECIFICACION  | DIANO<br>(GENERAL<br>ELECTRIC)                              | PHILIPS  | ESPECIFICACION   | DIANO<br>(GENERAL<br>ELECTRIC)                             | PHILIPS  |
|---|---|--|--|--|--|
| Plano Difracto-<br>métrico .....  | Horizontal  | Vertical u<br>Horizontal   | Precisión de Ho-<br>lidas Individua-<br>les de 20 y Pre-<br>cisión                 | 0,01°  | 0,0025°  |
| Radio del Difrac-<br>tómetro .....  | 14,6 cm.  | 17 cm.   | De Engranajes.....   | 0,001°-0,002°  | NO Citado  |
| Rango de Condi-<br>cionamiento, °20....                                     | -10 a -165°   | Vertical -38<br>a 165°<br>Horizontal<br>-100 a -165°                           | Localización de<br>Rejillas entre:<br>Fuente - Nuestra<br>Nuestra - Selec-<br>tor. | SI   | SI   |
| Mecanismo Prin-<br>cipal de Conduc-<br>ción y Contacto<br>de Engranaje..... | Tornillo -<br>sin fin -<br>parcialmen-<br>te abrevia-<br>do | Tornillo sin<br>fin con Dia-<br>tesa Rectangu-<br>lares.                       | Localización de<br>Filtros.....  | Nuestra - Selec-<br>tor                                    | Nuestra - De-<br>lector; o -<br>Fuente - Nu-<br>estra.                             |
| Protección de -<br>Contragato.....  | Resorte.  | Resorte.   | Alineamiento...  | Herramientas -<br>Especiales - A<br>Lineación Ma-<br>nual. | Herramientas<br>Especiales;<br>Opcional; Re-<br>visión de -<br>Instruccio-<br>nes. |
| Mecanismo 20/20.  | Brazo palan-<br>ca y Distin-<br>gamiento.                   | Vertical: en-<br>grane con.<br>Horizontal: -<br>engrane aquí<br>jón.           | Posición de A-<br>juste de Espej-<br>nos.  | Ajuste de Fá-<br>brica.                                    | Ajuste de Fá-<br>brica.  |
| Independencia<br>de Mecanismos<br>de $\theta$ y $2\theta$ .....             | NO  | Vertical: NO<br>Horizontal: SI   |  |  |  |
| Determinación<br>de la Posición<br>Centrada Sobre la Escala<br>20.....      | Tambor de-<br>Océmetro y<br>Vernier.                        | Tambor de Océ-<br>metro y Ver-<br>nier.  |  |  |  |
| Calibración de<br>Fábrica de la<br>Escala 20.....                           | Control de<br>Calidad en<br>Engranaje.                      | Ópticamente -<br>por medio de<br>Pulgueras; -<br>Servicio de -<br>Calibración. |  |  |  |



*Fig. 3. Espectrómetro de Rayos X de tipo SIMULTANEO, Mod. PW 1600 de PHILIPS.*



*Fig. 4. Espectrómetro de LECTURA DIRECTA Vol. IV 8350  
de PHILIPS.*



*Fig. 5. espectrómetro con tubo de rayos X de 75 kvs y cambiador para un -  
solo cristal. Vol. SPG 4 de General Electric.*





*Fig. 6. Espectrómetro con tubo de rayos X para blanco dual, con 10-  
potenciometros y controlador para cuatro cristales, Mod. SPG 5 de General Electric.*

EQUIPO DE RAYOS "X"

El equipo de rayos X consta de tres partes en forma general ya planteadas:

- 1.- El Generador o Fuente de Rayos X.
- 2.- El Espectrómetro o Difractómetro, dependiendo de lo que se quiera hacer: por medio de difracción la determinación de valores de distancias y por consiguiente - estructuras cristelinas; o por espectrometría, medir o calificar productos.
- 3.- La Tercera parte importante es la unidad electrónica; es una unidad analizadora donde electrónicamente se realiza el análisis de los impulsos que están saliendo del espectrómetro o del difractómetro en su caso, las funciones que cumplen cada una de las partes hasta cierto punto son obvias y evidentes, sobre todo en el aspecto del generador que únicamente interesa desde el punto de vista de que sea lo suficientemente estable como para que la señal que emite para producir el rayo X no varíen en voltaje, en intensidad o en cicloaje, puesto que se está operando - de una corriente alterna, entonces una variación en cicloaje que no afecte en ninguna de las condiciones que interesa mantener estables, para que la radiación - también sea estable, o sea una cosa conduce a la otra, de donde el generador también tiene su importancia pero hasta ahí nada más.

El Espectrómetro.- El espectrómetro que está en el arreglo geométrico, aparece en la Fig. 17 la expresión de la Ley de Bragg ( $n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta$ ) que es parte muy importante por lo siguiente; en esta Ley Bragg expresa, las condiciones que geométricamente se tienen que mantener para que sea válido que pueda hacerse una - correlación entre la solución que tiene el espectrómetro y la cantidad de elemento que está contenido en la muestra que se está analizando.

La Ley de Bragg, es una expresión geométrica, una expresión aritmética del - arreglo geométrico que se tiene que cumplir para que la solución que tiene el es-

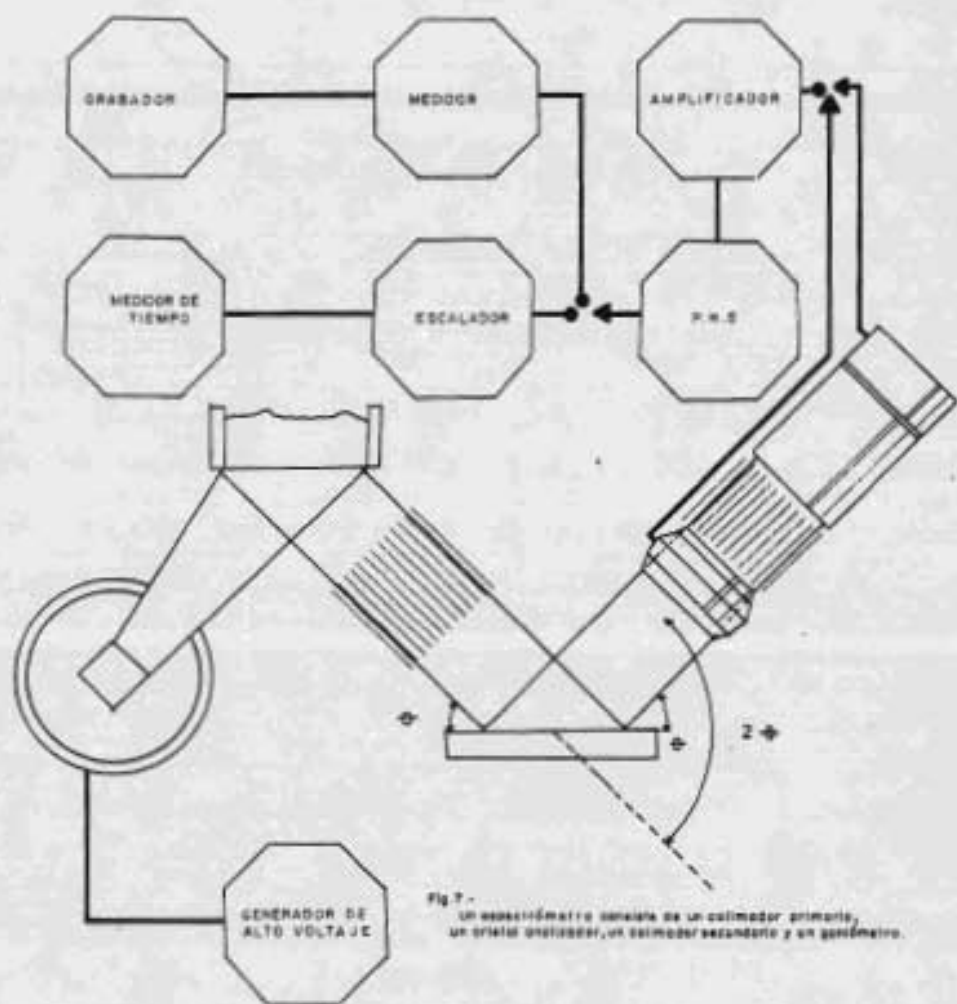


Fig 7 -  
un interferómetro consiste de un colimador primario,  
un cristal rotador, un colimador secundario y un goniómetro.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

espectrómetro que es en impulsos eléctricos o en cuentas electrónicas, sea directamente proporcional a la cantidad de elementos que se está estudiando de la muestra en el caso de un espectrómetro, el proceso que existe es el siguiente: Del tubo de rayos X sale una radiación conocida en sus características de intensidad, de energía, de radiación específica, llega e incide sobre la muestra. ¿Qué sucede en la muestra? En la muestra sucede lo siguiente: Todos - cada uno de los átomos presentes dentro de la superficie que está incidido por el rayo, sufren el siguiente fenómeno: Llega el rayo X dependiendo de su energía puesto que se está dando por acción que se proviene de un punto focal.

Viene el rayo X, incide sobre todos y cada uno de los átomos; se va a analizar un solo átomo, siguiendo al modelo de Thompson. Este modelo no sirve más que una explicación, es una cosa que no existe en realidad, pero para fines de explicación esto es válido, en la Fig. 8. se tiene el modelo de Thompson. En éste modelo sucede lo siguiente: Llega el rayo X y bota uno ó varios de los electrones que están girando alrededor de sus órbitas, llevándose el modelo original de Thompson, la órbita K, L, M, N, O, P, etc.; en la órbita K, se tiene una capacidad de saturación hasta 8 electrones 8, 18, y luego 18 ó 32 en las subsiguientes; dependiendo de la energía del rayo va a botar un electrón; si es de baja energía, bota un electrón de la órbita exterior, pero si tiene la suficiente intensidad, va a botar uno de la inmediata o hasta de la K. Un átomo en esas condiciones, no puede existir en estado de libertad, es un estado excitado que no es normal que exista entonces tiende a recuperar su estado normal ¿cómo lo hace?, pues absorbiendo un electrón de la órbita inmediata superior y cuando es de la última del exterior. ¿Qué sucede cuando recupera su estado normal? Éste lo que se llama un cuanto de energía, pero ese cuanto, es un cuanto característico que sale en forma de radiación X también, o sea será tanto la energía del rayo -

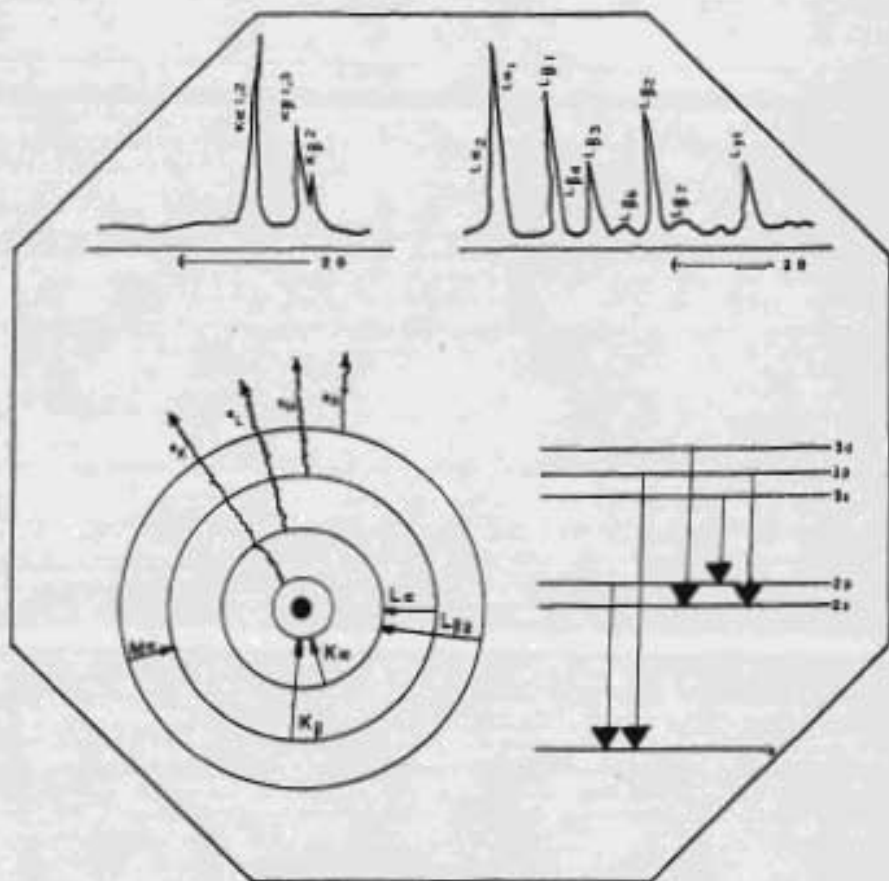


Fig. 8.-

Radiación secundaria se emite por cada transición de electrón, con una longitud de onda inversamente proporcional a la diferencia en los estados de energía inicial y final de los electrones transitarizados.

que entó, que la energía que produce el resaca en su estado normal, también sale en forma de rayos X, no sale en un estado más degradado sino que se queda dentro de los límites de rayos X en el espectro de ondas electromagnéticas, entonces se tiene aquí una especie de rayo, se dice: Cuando el salto de energía correspondiente de la órbita en L a la K, eso se va a llamar una radiación  $K\alpha$ , cuando el salto de energía es de la órbita M a la K se va a ser una  $K\beta$ , cuando es de la última órbita, de la N a la L es una  $L\alpha$ , y cuando es de la M a la L es una  $L\beta$ , y así existen otro tipo de ondas, de tal manera que para un solo átomo, se tiene no menos de 15 ó 16 mínimo, 15 ó 16 líneas diferentes en donde se pueda identificar ese átomo, ¿Cómo se va a identificar? De la siguiente manera: Este fenómeno que sucede es como se entiende que del tubo de rayos X, también va a salir todas y cada una de las líneas, todo esto que sucede ahí, está sucediendo también en el ánodo del tubo de rayos X, entonces ¿pueden suceder que ahí está irradiando radiación X de diferentes energías, desde la  $K\alpha$ , que es la más potente, hasta la gamma o los otros que son de baja potencia, y entonces ¿cómo entonces se va a entender que el salir esa radiación de aquí está sucediendo irradiando en todas direcciones, ahí fue en donde entró el estudio de Bragg, que fue un estudio de apoyo posterior a la investigación que estaba haciendo un señor que se apellidaba Von Laue, Arthur Von Laue, que es el que hizo el estudio de cámaras, otro tipo de estudio diferente también con rayos X.

Todo esto a lo que va a conducir va a ser que, como se ve en la fig. 7 de primera parte de alto voltaje sale una energía dispersa, y de la parte siguiente también sale una energía dispersa, y que únicamente atendiendo a la ley de Bragg, se puede relacionar cada una de estas energías a una posición angular, lo cual es simplemente una situación mecánica que se tiene que utilizar como artificios para orientar mejor o para eliminar hasta donde sea posible esa dispersión de radiación que está sa-

línea y dentro de ella se produce una difracción ordinaria, o sea si no se hubie-  
sen esos artificios, el resultado que se tendría sería un resultado cónico y lo que  
se hace es exponer en este arreglo geométrico y hacer unas curvas mecánicas, para  
tener una imagen de resultado (¿cuáles son esos arcos mecánicos?). Bueno, lo prin-  
cipal que se ocurre es como se ve en la Fig. 7 lo que se conoce como Colimador, que son  
como está indicado ahí, simplemente laterales de placas de determinada espesor, de  
bajo absorción, a distancia muy poca muy próxima que se llaman  $h_1$  y  $h_2$ , o sea la dis-  
tancia de separación que hay entre lámina y lámina son  $h_1$  y  $h_2$ , así antes de hacer y  
en esa forma se orientan el rayo o sea se colima el rayo. Existen otro tipo de arti-  
ficios como son las ventanas, que también sirven para colimar el rayo, pero estos  
esos artificios se utilizan en función de lo que se esté haciendo y a lo que quiera  
obtener.

Las ventanas.- Existen tres tipos de ventanas: De entrada, de salida y de dif-  
racción, eso no está indicado aquí porque esas ventanas se aplican en lugar de las  
colimadoras en el caso de difracción, que más adelante se va a indicar lo que  
es difracción.

Este es un arreglo mecánico para tener un resultado puro, un resultado perfecto.  
Lo que sigue de ahí, es hasta cierto punto (hall de entender, luego el rayo y a lue-  
go su radiación fluorescente; ese es el motivo por lo cual esto se llama fluorescencia  
de rayos X, porque aquí fluoresce también un rayo X, o sea una de las fluorescencias  
físicas que se conoce, es el mismo fenómeno aquí, simplemente es un término que se le  
aplicó: La fluorescencia de rayos X; es lo que ocurre ahí (Fig. 7)

La fluorescencia de rayos X y según el artículo de Strong, ahora digo esto apli-  
ca en sustancias cristalinas, esto es válido para sustancias cristalinas; entonces  
si se acepta que todas las sustancias y compuestos inorgánicos tienen en su base una

composición cristalina, entonces el análisis  $w_c + z$  válido cuando se quitan esas sustancias cristalinas, elementos o compuestos inorgánicos que en su fondo  $w_c$  y en su base de composición sean cristalinos, no importa que estén contenidos en compuestos orgánicos por ejemplo: una aplicación que tiene esto es por ejemplo cuantificar elementos inorgánicos en el polietileno, no quiere decir que se vaya a saber cuanto  $w_c$  y cuánto  $w_c + z$  tiene el polietileno que no sería la función de esto, sirve para saber qué grado de contaminación a los elementos está contenido en el polietileno y con eso saber su pureza, para orgánicos no sirve; solo para cuantificar elementos inorgánicos, y la base de eso es que en su fundamento de composición son cristalinos, lo cual es evidente. Haciendo válido eso luego dijo: **NA** es el  $w_c$ . Vamos a analizar que quiere decir esto;  $N$  es el orden del cristal,  $X$  es la longitud de onda,  $Z$   $w_c$  porque de un lado hay un  $w_c$  y del otro lado existe otro  $w_c$ , o sea, las proyecciones son lo que se está viendo, la proyección sobre el eje  $Y$ ;  $d$  es la distancia intersticial en el cristal que se llama cristal multi-orden ¿qué cosa es  $N$ ? ¿qué cosa es el orden del cristal? El orden del cristal se entiende de la siguiente manera: Se va a ver que sobre la base de un eje, vamos a decir el  $Z$  sobre el  $X$  ordenadas en el espacio, se empieza a hacer crecer un cristal, o sea se va a imaginar que un cristal por primera vez en la historia de la naturaleza va a formarse; ¿cómo crecen los cristales? Pues crece primero de un lado y se forman capas sucesivas, eso sería lo primero  $w_c$  también crece hacia abajo, y también crece hacia los lados, si se trabaja sobre la base de esto, es fácil de imaginar, como es fácil de imaginar a un cubo que se adhiera uno para los costados, imaginando la frecuencia similar que se le da hacia abajo; en realidad esto es lo que se requiere para la explicación del Tema, todos los sistemas cristalográficos que existen en la naturaleza tienen este caso, tal es absolutamente talos. ¿Cuál es la diferencia enton-



ces entre uno y otro. La diferencia entre uno y otro es el orden del cristal o sea el orden de crecimiento y se enumeran en forma de  $1, 1, 1$ ,  $2, 1, 0$ ,  $3, 1, 0, 0$ ,  $4, 1, 0, 1$ ,  $5, 1, 1, 0$ , en fin eso es ya por convención de los cristatlografos que es una cosa que nada más interesa saber porque se usa, pero no conocer a fondo para que se trabaje con ello, interesa saber qué cosa es el orden del cristal; el orden del cristal es el orden en que crece el cristal y eso según convención de cristatlografía crece en el orden establecido en la Fig. 9 siempre en números enteros. ¿Qué cosa quiere decir el orden del cristal? El orden del cristal quiere decir esto, que si el cristal es una capa vertical, horizontal, localízalo si creció por capas perpendiculares o que creció en una capa inclinada; eso es el orden del cristal, la forma en que están las capas; en realidad, la base de la cristatlografía, siempre es un cubo, lo que varía es la forma en que crecen las placas o sea, la forma en que crecen las láminas y en qué sentido y hacia donde, en eso se basa esta convención, esto es el orden del cristal y siempre es un número entero, siempre; no puede haber números fraccionarios ahí por que se está hablando de una cosa que es físicamente entera; eso es el orden del cristal. Bragg lo único que hizo fue relacionar el orden del cristal con la longitud de onda, la longitud de onda del rayo; entonces, significa muy claramente lo que LAMM había investigado antes que era la difracción que se entiende como una reflexión, pero no necesariamente, o sea no es el concepto de reflexión que refleja simplemente el rayo. Respecto a la cristatlografía, como se estableció en forma de distribución, puede considerarse que llega el rayo al encontrarse la sustancia, puede crecer por placas sucesivas una, otra y otra; o que está una en ángulo otra viene recta y luego la otra viene inclinada, eso es el orden del cristal. Quien investigó primero los efectos de difracción fue LAMM, que explica el hecho así como una reflexión puramente, porque interviene el aspecto longitudinal de onda, el aspecto energía intrínsecamente, el

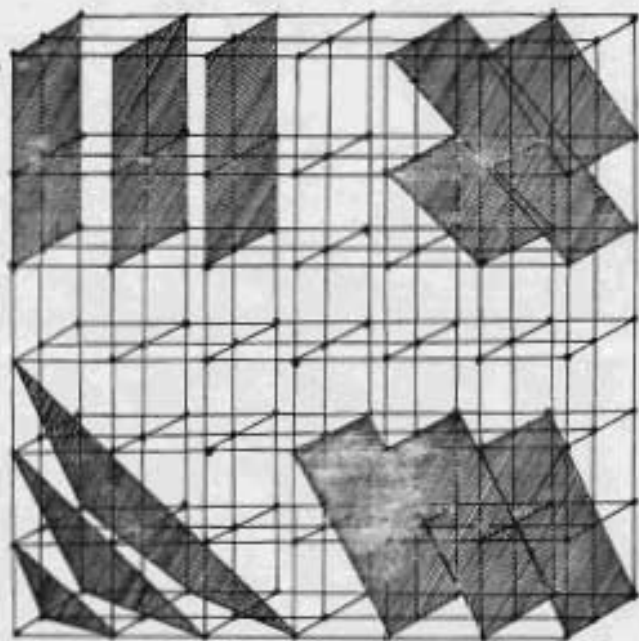


Fig. 9.-  
Representación de un cristal mostrando varios planos cristalinos.

término se le llamo difracción y el término difracción aplica a la reflexión, pero para otras interacciones de este orden, es lo mismo con los rayos gamma y con los rayos X, nada más; es el término reflexión para llevarlo a otros niveles. Respetando la geometría de la Fig. 1, proyecciones, ya es fácil ver que entonces al ser aceptado que la cantidad de radiación que se está recibiendo ahí, varía en cierta forma va a ser directamente proporcional a lo que está produciendo según este fenómeno, lo que está produciendo la radiación desde la muestra para cada elemento, para cada elemento y como se sabe también que la longitud de onda está en proporción directa a la energía de radiaciones fluorescentes, Long.  $\lambda$  y la conclusión de que esa relación se podía manifestar en función al ángulo, a la longitud de onda  $\lambda$ , entonces lo que queda a continuación en el sistema ya es sencillo fácil; se coloca lo que se conoce como detector que se puede explicar como un detector de tipo Geiger; el detector de tipo Geiger, en realidad lo único que hace recibe radiación, aprovecha las características de la radiación, las propiedades físicas de la radiación y uno de ellas es que produce ionizaciones, entonces ese efecto de ionización que es uno de las propiedades de las ondas electromagnéticas se aprovecha para producir pequeños impulsos eléctricos, pero las partículas que son del orden de electrón-volta, entonces esas electrón-volta que se son en forma de pulsos y si sin pulsos deben salir por unidad de tiempo, puesto que se están diciendo que para cada posición angular va haber una longitud de onda diferente; si la longitud de onda es diferente la cantidad de impulsos que se van a recibir aquí por segundo o por unidad de tiempo va a ser diferente para cada elemento, lo que queda en seguida es relativamente fácil y ahí ya empieza la función de la unidad electrónica, de la unidad analógica electrónica. Qué es lo primero que se hace? Lo primero que se hace es amplificadores, porque si son del orden de electrón-volta no se va a poder hacer nada. ¿Qué co-

se quiere decir PHS? PHS, significa Pulse High Selection, quiere decir Selección de Altura de Pulso, con lo cual en la unidad electrónica se va a poder artificialmente fijar valores mínimos y máximos. ¿Porqué mínimo? Mínimo en un ahí, en el pico siempre se va a contar alguna señal del tubo, entonces esta señal conviene contarla o sea restarla, ¿por qué máximo? porque si se está hablando de que se necesitan artificios mecánicos para purificar ese rayo no están libres con todo eso de que alguna radiación fuera de lo que se está contando se cuente alguna radiación de pasado alta, eso también se elimina de esa manera se garantiza que el resultado que se está leyendo en pulsos, después de estos artificios electrónicos va a ser cuantitativamente equivalente a la cantidad de elemento que está presente en la muestra. ¿Hay alguna relación de eso con el Back Ground? El Back Ground, es la señal que sale del tubo, eso es el Back Ground, o sea en el Pulse High Selection, lo que se hace es quitarle el Back Ground. ¿Siempre se puede eliminar el Back Ground con el Pulse High Selection? no se elimina todo, se elimina únicamente la parte gruesa que afecta en la determinación, de hecho el Back Ground se resta hasta el momento de hacer la transformación a concentración o sobre la curva de calibración. Sobre la curva de calibración ahí es donde se resta el Back Ground. ¿Para análisis muy precisos se resta el Back Ground?, siempre; se está considerando este trabajo sobre la aplicación de Rayos X en la industria química ahí siempre se tiene que hacer, en todo caso, pero el Back Ground en su totalidad se resta ya hasta que se hace la curva de calibración, por ejemplo: Si se obtienen 25 mil cuentas, considerados en un minuto, lo que se hace es contar la misma experiencia un minuto sin muestra. También se obtiene una serie de curvas con es el valor del Back Ground; lo que se observa, en ocasiones es que interfiere la concentración del material del que está hecho el porta muestras; sin muestra del elemento o compuesto que se está contando, en la misma

posición angular, va el valor del Back Ground. Entonces si se obtienen 25 mil con muestra y se obtienen por decir algo 7 mil sin muestra, lo que se va a restar es el Back Ground quedando ya el valor de 18,000, con lo que ya se va la curva de calibración. Al hacer una prueba sin muestra, se observa que los cilindros que están de base son como de aluminio o tienen altas concentraciones de aluminio, por consiguiente hay que tener cuidado con los elementos de que está hecho el portomuestras, y que al tratar de sacar el Back Ground, de más cuentas que se cuenta mismo, se tiene que hacer con el porta muestras vacío, porque aquí todo lo que está en el peso del rango interviene con su propia parte, entonces se trata de restar únicamente la señal del tubo, no restar también lo del porta muestras porque eso es una constante, el porta muestras siempre va a estar con muestra o sin muestra entonces lo único que se debe restar es la señal que proviene del tubo que es lo que se conoce como Back Ground o ruido de fondo (traducido al Español ruido de fondo); aquí se llega a una situación muy interesante porque de ahí en adelante interviene otro aspecto eléctrico que va a servir para obtener resultados ya no en cuentas, sino en concentraciones directas la forma en que se hace la curva de calibración es una cosa muy interesante. A este respecto ¿Son curvas o son rectas? depende, no se puede decir así en una forma concreta, porque no siempre la misma explicación y el mismo fenómeno (ver Fig. 10); se ha comprobado que para rangos cortos de concentración sobre todo rangos seleccionados, como, Phillips por lo menos en sus equipos ha tomado como un punto de partida de: Partes por millón a 50 y de 50 a 100% y ha comprobado que en el rango de partes por millón a 50 es válida una línea recta y que de 50 a 100% es válida otra línea recta pero no necesariamente la misma, lo que se quiere decir es que, cuando se toma el rango completo de partes por millón a 100% se supiere una parábola, pero no necesariamente, eso es un efecto más que nada matricial o sea, de la matriz donde está -

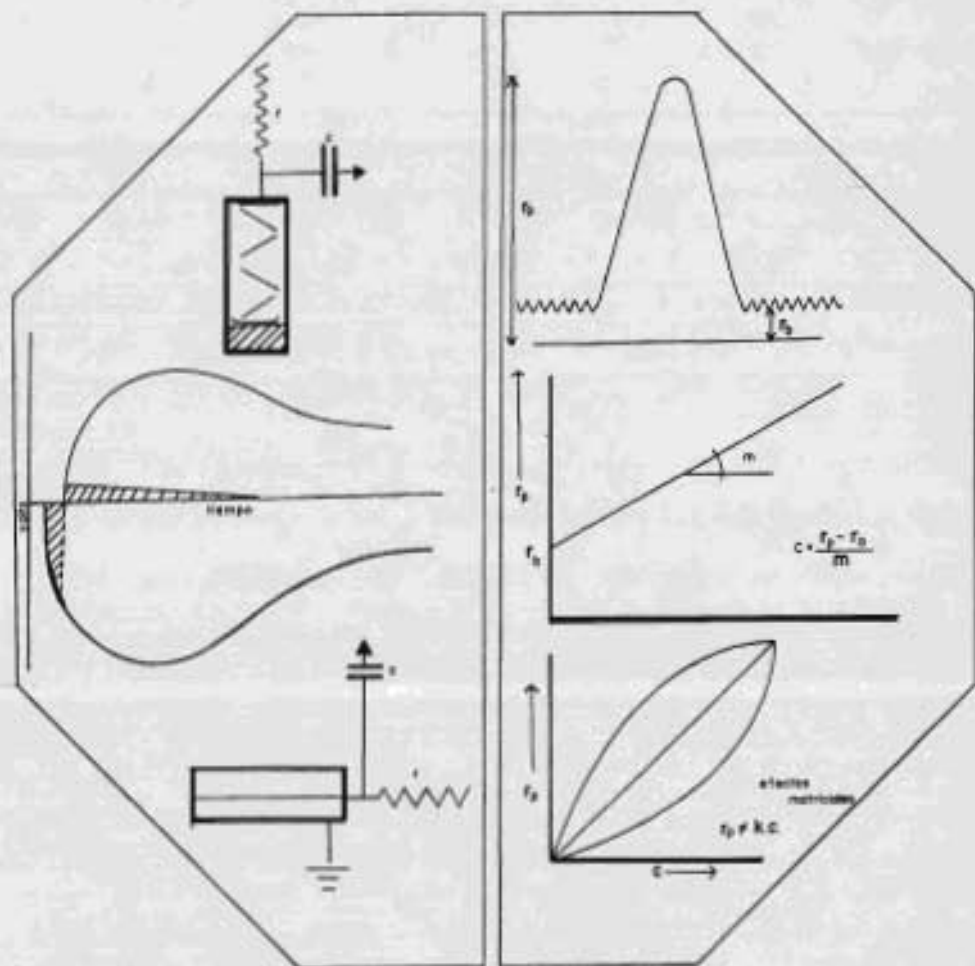


Fig. 10.-

Si los efectos matriciales están presentes, la línea de calibración puede ser curvada. En general el valor de  $m$  es inversamente proporcional a la absorción total.

contenida la muestra, por ejemplo si se quiere cuantear por dec/x sto, Zinc en una aleación, la matriz es ferrosa, si se quiere cuantear calcio en un calcete o en un hidróxido, la matriz es de calcio, o sea la matriz es el conjunto grueso, el volumen donde está contenido el elemento que se va a cuantear; entonces cuando se habla por ejemplo: que se va a cuantear calcio en un cemento, entonces la matriz es el cemento, se habla de efectos matriciales, se habla de que va haber efectos secundarios propios de la matriz, no del elemento que se está cuantando, sino de la matriz donde está contenido el elemento esos son los efectos matriciales.

Han sido estudiados por Philips los efectos matriciales de casi todos los metales que comercialmente se manejan en el mundo en conos, no ferrosos, muestras geológicas, minerales, de todo eso hay un estudio muy completo, de tal manera que ahora una de las formas en que se resuelve el problema de dar una concentración directamente es meter el resultado que está saliendo del P.H.S., a otras unidades electrónicas. Un Rete heter que nos sirve para hacer selecciones de cortes y el sistema de registro. El sistema de registro evidentemente, puesto que estamos hablando de impulsos eléctricos puede ser o un graficador de pluma, mientras más impulsos recibidos se mueve la pluma, pocos impulsos poco se mueve, así es como funciona el sistema de registro, o bien una máquina de escribir o ahora en este punto, lo que se hace es meter una computadora, a esa computadora se le alimenta un modelo matemático de regresión que es la base de todos los paquetes de computación que existen analíticos; programas de computación analíticos; la base de los modelos de computación analítico es un modelo matemático de regresión; y en ese modelo matemático de regresión como tiene 8 términos, tiene contenido un factor de corrección: por efectos de absorción, por efectos interelementales, por efectos matriciales, o cada uno de esos 8 términos que no necesariamente tienen que ser 1, pueden ser 3, 4, se dice 8 por decir 8, pue-

den ser 4, 5, 7, términos y a cada uno de esos términos se le mole un factor de corrección, de tal manera que cada uno de los términos va a contribuir con un resultado a su vez cada vez mas perfecto del contenido que tiene de elemento de la concentración total; el problema ahora ya se reduce muchísimo, en un modelo matemático de regresión, si se hace válido que como se sugiere una parábola, en un modelo estadístico de regresión si podemos asegurar que cada punto de la línea es válido ¿por qué? porque simple y sencillamente cada punto de la curva se hace una tangente, eso es lo que hace el modelo matemático de regresión, cada punto lo hace una tangente lo cual se elimina, ya que es un problema que se le deja a la computadora; mas aún a la computadora no nada más es de meterle el modelo matemático de regresión sería poca ayuda, se introduce también un ensamble conversacional, eso quiere decir que se va a poder platicar con la computadora; se le dice: Quiero que me analices esto y la computadora va a contestar ¿Cómo quieres que te lo analice? Y se le responde quiero que me lo analices así, así y así, o responde con otra pregunta que tenga como dudo dentro de su programación o dé el resultado; eso es muy importante sobre todo ahora por la industria del cemento; porque la tendencia de la industria cementera es a trabajar con estos sistemas de análisis a base de computación, en donde la computadora no nada más haga el análisis químico que dé un resultado de contenido cuantitativo de los elementos en la muestra, sino que también, haga las correcciones necesarias durante el proceso. Ejemplo: Si la muestra proviene del horno, entonces la respuesta de la computadora va a ser el análisis fué tanto, ahí hay que adicionar tanta sílice, hay que adicionar tanta caliza, tanto feldspato, pero que el contenido sea, el contenido final en el cemento dentro de los límites que está fijando el control de calidad. Se va a terminar con la espectrometría y al final se expone un poco de difracción que es otra cosa diferente.



En Espectrometría, una vez que se sabe que caso es el equipo, se va a tener diferentes clases de equipo, es una cosa que no está muy común en los catálogos, - porque en los catálogos no se pretende enseñar, lo que se quiere es que el usuario - identifique su necesidad con los equipos.

Se identifican 2 clases de equipo de Espectrometría: Secuencial y Simultáneo; la diferencia entre uno y otro está en lo siguiente: En los sistemas secuenciales - se tiene exclusivamente un solo arreglo geométrico móvil descrito; quiere decir - que se va a tener que hacer un recorrido de todo el trayecto  $2\theta$ , se identifica como  $2\theta$  porque es una  $\theta$  a la izquierda y otra  $\theta$  a la derecha, entonces se va a hacer un - recorrido del trayecto  $2\theta$  completo parte del aparato, en donde se tienen localizadas las posiciones angulares de cada elemento que se está contando; es decir, se sabe el número de cuentas, se lo lleva a la curva de calibración y se conoce la concentración. El arreglo secuencial quiere decir que va a ser este recorrido, elemento - tras elemento, sea manual o sea automáticamente, pero va a ser elemento tras elemento, primero uno y luego otro, luego otros, es el concepto secuencial.

El concepto Simultáneo, es aquel en el que en un aparato se tienen dispuestos todos los arreglos geométricos necesarios, según el número de elementos que se quieren contar, pero fijos, una vez fijos, ya no se van a poder mover, pero eso sí, como están localizados en el lugar geométrico preciso, se va a tener también la concentración precisa de cada elemento que está contenido dentro de las que se tienen - ahí, eso es fijo, eso ya no es móvil y eso en la industria cementera tiene una amplia utilidad. ¿Por qué? Pues simple y sencillamente porque en la industria cementera únicamente se cuentan 10 ó 12 elementos cuando mucho. La mayoría de las veces nada más se llega a 8 calcio, fierro, silicio, magnesio, potasio, sodio, magnesio - y sulfato (como  $SO_3$ ), la mayoría de las veces son nada más 8, pero control de cali-

del se parte, pero otros que también puede tener o que le pueden interesar y se tienen sistemas de 10, 12 elementos que en este caso ya entran con el concepto de canal de medición; no solo en el simultáneo, también en el secuencial; con posición en donde intervenga un concepto definido de este tipo, va a ser un canal, entonces no importa que sea secuencial o sea simultáneo, se va a tener  $N$  números de canales.

Hasta aquí se tiene el concepto de secuencial y simultáneo.

En espectrometría hoy en día se puede presentar ya el concepto cualitativo se puede hacer con la mano en la cintura cómo muy fácil, siempre que se hace que el aparato corra solito, hoy en día todos los aparatos están automatizados, por lo mismo a el paso del recorrido (están automatizados); todos los equipos del en tener su graficador de pluma y en esta forma aún cuando es continuo el paso del trayecto del goniómetro, (el arreglo que hace el recorrido se llama goniómetro), entonces según sea el paso del goniómetro va a trazar una curva del tipo de la Fig 11 y como se sabe de donde arrancó, puesto que esto tiene un agujero (es un mecanismo de relojería) se sabe en donde arranca exactamente y en donde llega el final, lo único que se va a hacer va a consistir por ejemplo, si se considera que ahí sean  $20^\circ$ ,  $22,5$ ,  $25$ ,  $27,5$ ,  $30$  y así sucesivamente, lo que se hace es decir si ahí son  $25^\circ$  se va a las tablas y se ve en  $25^\circ$  que se puede tener; como se sabe que se tienen muchas líneas para cada elemento poniéndose en una cosa verdadera en nuestra figura 11 se tiene Estroncio, la  $K_{\alpha}$  y la  $K_{\beta}$  del Estroncio entonces si queda duda si eso es estroncio, se va a otra línea o las que alcance a trazar el graficador y si todas coinciden con las tablas eso es Estroncio y para ya un análisis cuantitativo, lo que hacemos es orientar el detector en la posición angular donde la señal sea mayor y así ya se trabaja sobre la base de tiempo; se le deja ahí fijo un minuto y se ve cuántitativamente cuánto es. Enseguida se explicará como se está viendo, el análisis cualitativo es algo que va -

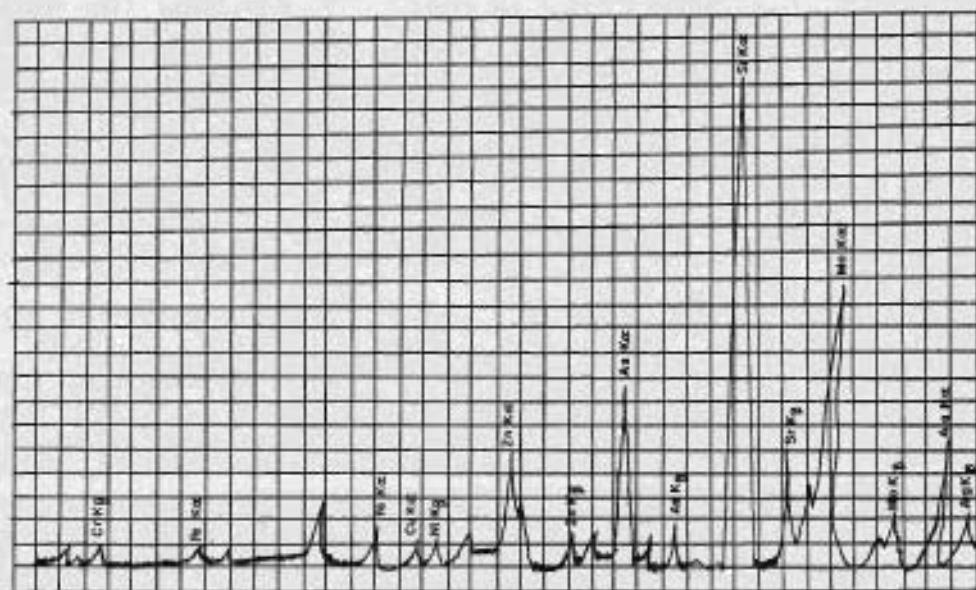


Fig. 11. La función básica del espectrómetro de rayos X es separar al haz policromático de radiación en longitudes de onda individuales. Por el recorrido del goniómetro sobre su rango angular, uno gráfico de  $2\theta$  contra intensidad es obtenido. Puesto que el valor de  $2\theta$  es fijo, a cada pico (es decir,  $2\theta$  establecida) le corresponde a una cierta longitud de onda.

implícito con el equipo secuencial; con el equipo simultáneo no, el equipo simultáneo es exclusivamente para cuantitativo; en el equipo secuencial, está implícito el concepto cualitativo, hoy en día es más bien cuantitativo, pero también puede ser cualitativo; pero eso es una cosa que está implícita o sea por ejemplo: que se compra un auto, está implícito que tiene motor, que corre a 250 kilómetros por hora y es una ventaja adicional del equipo, pero que tiene motor tiene motor; es la misma comparación, aquí el análisis cualitativo es algo que está implícito con el equipo secuencial; con el equipo simultáneo no, y cuantitativo en cualquiera de los dos. - Antes de pasar a la descripción de los sistemas en detalle, secuencial y simultáneo se va a ver como se hace el análisis cuantitativo; se sabe que se corre una gráfica se sabe que por medio de tablas se podrá identificar qué cosa se tiene o sea el análisis cualitativo, se sabe que orientando el detector en las posiciones angulares de mayor significancia se va a tener el análisis cuantitativo sobre una base de tiempo, entonces se va a trabajar sobre la base de tiempo y sobre la base de tiempo se va a decir: un minuto se va a orientar acá y el aparato va a dar un número de cuentas que va a ser ejemplo: 25,000 cuentas, pero en una curva de calibración ¿cómo se podrá saber que realmente ese es el contenido de material que estamos buscando? Muy fácil en primer lugar se traza un eje Y sobre el eje de las ordenadas se grafican intensidades, sobre el eje de las abscisas se grafican porcentajes, ver fig. 10, se tiene que preparar una serie de estándares antes y después de la concentración que se está buscando, se debe tener una idea aproximada del contenido, se sabe en que rango aproximado va a estar por experiencias de vía húmeda. La vía húmeda tiene que ser un soporte de confiabilidad para los instrumentos, por vía húmeda se sabe que va a estar del orden de 25%, el pulcra se reduce a preparar estándares desde 15% hasta 35% o más, se puede hacer la distancia más grande de 10%, dependiendo de las necesidades, -

al realmente se van a tener muestras de 15% entonces se va más abajo, se prepara un número  $X$  de muestras que nunca son menos de 5, de concentración conocida de 15, 20, 25, 30, 35% (el origen de las muestras interviene pero se debe de partir de una base). Se toman los puntos, en el de 15% se obtienen 10,000 cuentas, en el 20% se obtienen 17,000 y así sucesivamente; como ya se sabe la concentración simplemente se refiere y se toman puntos, eso va a ser una línea recta en rangos milímetros, con lo cual, ya se tiene la curva de calibración. Se pone la muestra tal cual y se va que coincide con una concentración que a lo mejor no está de acuerdo con el resultado de vía húmeda, por consiguiente si interviene el aspecto microscópico, ¿qué se hace? se hace una corrección a la curva.

Cuando surge cualquier problema que puede ser por efecto microscópico o puede ser por efectos interelementales, cualquiera que sea la variación que se tenga con respecto al resultado de vía húmeda, va a servir también de base para hacer una corrección sobre la curva.

La vía húmeda siempre va a ser una base que va a dar la confiabilidad al sistema o sea se puede seguir, por decir algo un  $n^{\circ}$  teniendo el mismo resultado pero no por eso tienes que dejarse de analizar las muestras otra vez por vía húmeda, porque el aparato puede ir sufriendo una desviación y puede seguirse toda la vida con esa desviación, esa desviación puede seguir incrementándose; para darle confiabilidad al equipo que se tiene hay que irse otra vez a vía húmeda, o un forma más fácil de eliminar el problema es haciendo los estándares; como es una técnica de análisis no destructivo, no importa que se roten los estándares un millón de veces al momento, tiene que seguir siendo el mismo y en cuanto haya una variación, se tiene que ver a que se debe esa variación, que ya no es un problema que tenga solución.

La curva de regresión aplica únicamente para las vías húmedas, cuando-

se está trabajando con *Los muros*, o sea con sistemas anuales, lo mejor de las — veces es lineal; también se puede hacer intervenir un programa de regresión, pero en tonces si ya se está desviando, porque se está haciendo utilización de un programa — de regresión y se tiene que hacer todas las correcciones a como sobre ese modelo de — regresión, mejor se mete una computadora.

Hoy en día los equipos están hechos para que todos los puntos den mayor intensidad, se sugieren que acepten mayor intensidad, que acepten mejores contos; esta — díticamente es más aceptable un resultado que contine con decir algo 100,000 cuentas que uno que tiene 10,000, estadísticamente a mayor cantidad menor error; los sistemas hoy en día están hechos para esto, que se sepiere un curva con pendiente máx — mo, o sea se cierra el rango de las abscisas y esto se facilita, lo cual te dá una — confiabilidad que el sistema invertido, lineal sin llegar al modelo de regresión.

Ahora que ya se tiene todo el proceso, se va a tener de hacer la exposición del concepto secuencial y simultáneo; se sabe que existe un gonómetro óvil en el — sistema secuencial que tiene que hacer el barrido, canal por canal. En el sistema — simultáneo hay tantos canales como se quiera cuantizar en una forma estable, en una — forma estática, no móvil y nos resta únicamente saber que en cualquiera de los dos casos, se tiene igual oportunidad de obtener el resultado en cuentas o sea en intensidades; la intensidad se mide en cuentas por segundo, o sea por unidad de tiempo; — en las 2 cosas se puede tener facilidad de obtener resultados en intensidades o bien se puede meterle un artificio que puede ser el principio de la computadora, lo cual — se conoce como procesador de datos, que va a dar sobre esa base lineal exclusivamen — te lineal ! el procesador de datos es un caso que tiene tantas tarjetas como cana — les tenemos, tarjetas electrónicas y en esas tarjetas electrónicas que son de tipo — común, se les pone un número ! de parámetros, como se está hablando de una recta —

$Y = Mx + b$ , a tanta  $X$  tanta  $Y$ , lo que se puede poner como parámetros fijos es  $M$  y  $b$  y es lo que se pone en el estado correspondiente de la tarjeta  $M$  y  $b$ ; una carta en papel se pone una tarjeta que va a fijar estos parámetros; que el procesador de datos va a manejar en forma correcta; una respuesta de la parte final de nuestra unidad electrónica dice: Tengo 17,000 cuentas, el operato dice: Si se tuvieron 17,000 cuentas, al valor de  $M$  va a ser tanto, lo fija en el lugar correspondiente electrónicamente, y se sigue que a un valor de  $B$  de tanto, el resultado va a ser tanto de intensidad ó concentración en porcentaje, este es el principio de la computadora. El siguiente paso sería una computadora; éste es primero, segundo una computadora.

El procesador da diferentes valores a  $M$  y a  $b$ , Si, todos se fijan; desde luego aquí viene la misma contradicción que existe matemáticamente; el parámetro es algo que se puede mover, pero que es fijo para determinadas condiciones; efectivamente esto es válido sólo en el procesador, el procesador va a mover su parámetro pero en función a la información que se le da, pero el parámetro es fijo o sea el comportamiento del parámetro es lo que es fijo, el contrario es: el que es fijo, pero el parámetro se va a mover según la información que está recibiendo; una cosa que tiene este sistema es que es únicamente lineal y que no piensa; eso es la ventaja de tener la computadora, porque la computadora si piensa, y si se le puede alimentar el modelo matemático de regresión, así el operato si se puede gobernar solo. Estas son las cosas de crecimiento: puede ser el sistema de la normal, en que nada más tenemos intensidades; en el caso del simultáneo, no es normal, pero también nada más de intensidad. El siguiente paso de crecimiento es con procesador de datos, procesan los datos que entran para darle un resultado en base a una función lineal y dentro de eso está implícito también, un crecimiento de automatización por el operato sucesional en el cual ya no se tiene que mover a mano, no se tienen que hacer muchas funciones

a mano, sino que se va a hacer automáticamente, junto con una función adicional que se le está incorporando, que puede ser el procesamiento de datos o puede ser una unidad adicional de procesamiento de datos para que haya una función de automatización; al último caso lo computadora, que gobierna todo el aparato completamente; de todo a todo lo hace la computadora y no sólo eso, sino que puede tener un crecimiento adicional por el cálculo de células como se decía, que es como se conoce, como cálculo de células.

La utilización del ánodo depende del tipo de elemento que se está analizando, si se tienen elementos líquidos o pesados, se está hablando a al de que para excitarlos en líneas se necesita que la energía sea de determinada intensidad y de determinadas características desde su origen, en eso se está de acuerdo, la selección de un tubo está en función del peso del elemento que se está cuantificando y de las propiedades que presenta su matriz, por ejemplo: si se tienen muchos problemas de análisis interelementales con una radiación por decir algo de oro, lo que se hace es usar tanto uno de Turpateno ó tal vez uno de oro si es necesario, que va a ser una intensidad fuerte, pero ¿cuál va a ser la ventaja? La ventaja es que si se están realizando elementos pesados, se va a poder excitar hasta las líneas más difíciles de conseguir de dichos elementos, como es hierro, níquel, cromo o sea para aleaciones se estaría sobrado con uno de oro. ¿Los filamentos más comerciales cuáles son? Todos, o sea se quiere decir que si se hace esa pregunta como comerciante, se tendría que decir que todos, porque todos se venden, tanto de Cromo como de Turpateno, como de oro, como de plata, pero si se dice ¿en qué campos se utilizan? Ahí la cosa cambia, porque entonces se tendría que para minerales y elementos líquidos: cromo, turpateno; para elementos intermedios, aleaciones no ferrosas, algunas aleaciones ferrosas de bajo peso atómico o sea, hierro, aceros: beryllio, oro, plata. Para elementos pesados



aleaciones especiales ferrosas: oro, plata; pero las que se denominan níquel no metálicas: Tungsteno, cromo, son suficientes.

Diferencia entre Difracción y Difractometría.- La difracción se refiere exclusivamente a la proyección de un espectro en una película fotográfica.

La difractometría se refiere a la medición del espectro, pero no en una fotografía, sino en base al arreglo geométrico de la ley de Bragg, el mismo arreglo geométrico con un goniómetro, con la diferencia de que aquí lo que se va a mover va a ser la muestra, o sea lo que va a estar aquí en la función de cristal analizado va a ser la muestra misma.

*APLICACION DEL ANALISIS ESPECTROQUIMICO EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO*

*La importancia de la química en la industria, no puede ser debidamente enfatizada. Una vez que una decisión es hecha para instalar facilidades químicas, el problema se transforma en uno de aprovechamiento. La selección es una, entre un proceso químico clásico cuantitativo, instrumentación moderna y/o una combinación de las dos. Es también necesario considerar y balancear el gasto inicial y anual, el propósito intentado, las facilidades, la productividad, la obtenibilidad y entrenamiento de fuerza hombre, y otros factores.*

*Puede considerarse una exposición sobre instrumentación de rayos X y una comparación con el análisis químico cuantitativo. Es propuesto proveer alguna información sobre el ruido de fondo (background) que ayudará en la evaluación del mejor nivel corriente también como en la selección del equipo.*

*Los departamentos de rayos X de las diferentes compañías dedicadas a la venta de estos equipos, pueden ofrecer lo siguiente.*

- a) Consulta e información hacia la creación de un laboratorio químico con equipo de rayos X.*
- b) Equipos de rayos X con sus componentes asociados, y de base junto con otros artículos requeridos para un laboratorio eficiente y económico.*
- c) Entrenamiento de personal en el uso del equipo de rayos X, en una o en otra en la localización de la instalación o en su fábrica.*
- d) Entrenamiento de personal en el mantenimiento del equipo, en las mismas condiciones que en el inciso anterior.*
- e) Nuestros patrones para muchas aplicaciones, principalmente para metales, para referencia y preparación de las curvas de calibración.*

*Laboratorio Químico de Rayos X.*

Un laboratorio químico es requerido en muchas industrias - metalúrgicas, químicas, — petroquímica, etc. - para medir e identificar elementos y compuestos químicos. Los análisis son necesarios para la evaluación de materias primas, control del proceso, control de calidad e investigación. Para que las ventas sean provechosas sobre un gran período de tiempo, es necesario introducir siempre las demandas incrementales sobre calidad. Esto es frecuentemente reflejado en estándares químicos y especificaciones.

El costo de las materias primas, procesado y manufacturado es alto y es continuamente incrementado. Los desperdicios y el rechazo de productos por no introducir especificaciones químicas o metalúrgicas se arrojará más a los costos.

Investigación básica y aplicada, es necesaria para la creación de nuevos y mejores productos y para determinar nuevas usos para los materiales y productos existentes. Un laboratorio químico es un segmento importante en esta actividad.

Calidad alta, bajos costos, nuevos y mejores productos todo conduce a ventas y provechos incrementados.

#### Análisis químico - Discusión General.

##### Al Análisis químicos cuantitativos clásicos.

Los análisis químicos cuantitativos clásicos desarrollados lentamente, han sido el sostén de la industria e investigación por muchos años.

Requiere, en adición a espacio substancial, una gran cantidad de varios equipos tales como bancos de laboratorio, balanzas, reactivos, reftas, equipo de vidrio y gas. Dos o tres químicos entrenados y de cuatro a seis técnicos - son necesarios en un laboratorio típico para un turno de ocho horas en un día. Si es necesario hacer trabajo analítico durante las 24 horas del día (tres turnos de ocho horas), el personal adicional tendrá que ser pagado y

entrenado.

Análisis químico clásico cuantitativo es lento y tedioso y no siempre preciso. Una muestra generalmente tiene que ser tratada en muchas formas diferentes, tales como quemado, pesado, preparación y trituración, para mencionar justo un poco, antes de que los resultados sean conocidos. Cada paso tendrá un error y una probabilidad de introducir errores adicionales de magnitud desconocida e impredecible. Algunos de estos son frecuentemente causados por lo que es denominado el "factor humano". El analista puede estar afectado, por ejemplo, un desacuerdo con su esposa, un juego importante de club favorito de fútbol, o algún evento externo.

#### B) Análisis Químico Moderno.

Los análisis químicos clásicos han sido en una gran extensión reemplazados por varios instrumentos. Estos han sido desarrollados durante los últimos 30 ó 40 años en un punto donde la intensidad es alta y aplicaciones bien trabajadas para usos de rutina. Los instrumentos utilizan casi el espectro electromagnético completo desde infrarrojo hasta rayos X.

Los instrumentos son generalmente simples de operar y un técnico puede ser entrenado para hacer análisis de rutina en corto tiempo. El análisis es rápido y los resultados son obtenibles a tiempo para la corrección de un proceso, permitiendo un alto grado de control de calidad.

Los requerimientos de espacio, son en general, reducidos en comparación con los de laboratorio de análisis químico clásico. También hay un requerimiento más bajo de personal. Aunque los instrumentos reemplacen el laboratorio químico clásico, todavía puede ser deseado retener, en parte, algún equipo químico clásico para la preparación de patrones y para el análisis

Alis de los pocos elementos que no pueden ser medidos por instrumentación. Sin embargo, patrones preparados y analizados son comercialmente obtenibles para, en particular, varias atenciones notólicas. Donde estos pueden ser aplicados, el análisis químico clásico no será necesario para la preparación de muestras patrón para el arreglo de las curvas instrumentales de calibración.

Hay una gran variedad de instrumentos diseñados específicamente para varias aplicaciones; espectrómetros de rona, infrarrojo, cromatografía de gases y emisión óptica. El más versátil de todas ellas es la instrumentación de rayos X.

La precisión de los instrumentos es generalmente muy alta conforme una muestra es tratada un número mínimo de veces. Las errores posibles son conocidos en magnitud y son predecibles. El "factor humano", como una fuente adicional de error en análisis químico, es reducido aunque no completamente eliminado. El instrumento funcionando, la operación analítica real es lo único requerido para preparar las muestras, cargarlas, suministrar botones e interpretar los resultados, pero correctamente.

#### Capacidades de Instrumentos de Rayos X en el Análisis Químico.

Un solo instrumento de rayos X, permite la utilización de las siguientes técnicas específicas de rayos X: difracción, emisión y observación. Estos métodos son usados para varias propósitos y fueron mencionados anteriormente sin la definición detallada, a excepción de las ya expuestas para emisión.

Un instrumento tiene la capacidad de efectuar las siguientes funciones.

- A. Análisis Cualitativo de Elementos.
- B. Análisis Cuantitativo de Elementos.

C. Análisis Cualitativo de Compuestos.

D. Análisis Cuantitativo de Compuestos.

E. Investigación Básica y Aplicada; estudio de alta y baja temperatura, análisis de estructuras, etc.

Una de las ventajas más significativas con instrumentos de rayos X es que uno puede empezar con el equipo básico y componerlo para una aplicación específica, y con la adición de otras accesorias, en un tiempo posterior, otras capacidades pueden ser reactivadas. La inversión, como un resultado, es distribuida sobre un número mínimo de años o aún meses. El material incluido, en alguna extensión, demostrará esta característica.

A. Análisis Cualitativo de Elementos.

El análisis cualitativo de elementos utiliza técnicas de emisión de rayos X primarias, aunque en algunas ocasiones técnicas de absorción han sido establecidas como útiles.

El análisis es ejecutado con velocidad y facilidad. La presencia de todos los elementos entre números atómicos 11 (sodio) y 92 (uranio) puede ser detectado desde cantidades muy pequeñas (en algunas casos tan bajas como unas pocas partes por millón) a 100%. La muestra puede estar en diversas formas: bloque, alambre, hoja, varilla, polvo, líquido, gas, etc.

El análisis es irónico en que la muestra no es destruida durante el análisis, y una grabación permanente es obtenible para referencias futuras.

El tiempo de análisis de una muestra desconocida varía dependiendo sobre el número anticipado de elementos, rango de números atómicos y cantidades presentes. El análisis cualitativo completo de una muestra mineral considerada de contener varios metales volátiles puede tomar solo 20 ó 25 -

minutos.

#### B. Análisis Cuantitativo de Elementos.

El análisis cuantitativo de elementos, también utiliza técnicas de emisión de rayos X primarios, y como antes, la absorción ha sido establecida útil para muchas aplicaciones.

El análisis cuantitativo de rayos X se ha transformado en una amplia y poderosa herramienta en la industria. Es rápido y fácil. Todos los elementos desde número atómico 11 (sodio) hasta 92 (uranio) son medidos en cantidades tan bajas como partes por millón y hasta 100%. La exactitud y precisión muy altas. Las demás características y condiciones son las mismas como las de análisis cuantitativo de elementos.

El tiempo de análisis para una muestra dada varía dependiendo sobre el número de elementos, las técnicas técnicas y las concentraciones. Por ejemplo, una muestra de aleación baja de acero contenido nóduloso en el rango de 0.4%, nódulo 0.5%, níquel 0.5%, cromo 0.4%, fósforo 0.04% y silicio 0.5% puede ser analizada para estos elementos en quince minutos aproximadamente. Una muestra de materia prima de cemento contenido  $Fe_2O_3$  en el rango de 2% -  $CaO$  42%,  $SiO_2$  2% y  $Al_2O_3$  4%, tomará alrededor de 10 minutos.

#### C. Análisis Cualitativo de Compuestos.

El análisis cualitativo de compuestos utiliza sólo la técnica de difracción de rayos X. El análisis ó identificación es llevado a cabo relativamente rápido y convenientemente. Es una herramienta muy útil en la industria in- que no existen otros métodos en muchos casos.

El material, sin embargo, tiene que ser cristalino. Puesto que mucho existe en esta aplicación, el uso de difracción de rayos X es muy amplia-

mente usado. La muestra puede estar en la forma de un bloque, alambre, hoja, varilla, polvo, etc. y no es destruido durante el análisis. Una grabación permanente es proveída para referencia futura.

Mezclas de muchos compuestos pueden ser clasificadas por difracción de rayos X identificados individualmente sin ninguna separación química.

#### D. Análisis Cuantitativo de Compuestos.

El análisis cuantitativo de compuestos utiliza solo el método de difracción de rayos X. Es, excepto en pocos casos, más difícil determinar la cantidad de un compuesto en la mezcla con una precisión y exactitud elevada. Generalmente, una gran cantidad de experiencia y educación es requerida.

Análisis semicuantitativo no es también difícil de realizar, pero debe ser entendido desde el principio que la medida es sólo una aproximación.

#### E. Investigación.

Las técnicas de rayos X han jugado un papel prominente en ambas investigaciones básica y aplicada. La difracción es ampliamente usada; es interesante notar que muchos ganadores del premio Nobel en medicina y química han usado difracción como una herramienta primaria.

Todas las tres técnicas - difracción, emisión y absorción - tienen una contribución importante para hacer, y están siendo usadas en investigación metalúrgica, química, geológica y médica para mencionar unas pocas.

#### Lugares donde se usan Los Instrumentos de Rayos X.

La cantidad de usuarios, de este tipo de equipos es amplia ya que los instrumentos han sido comprados por industrias, universidades, escuelas, centros de investigación, etc., en todo el mundo.



### Consideraciones del Equipo de Rayos X.

A no ser que no se esté familiarizado con los rayos X, la selección de equipo se hace una tarea difícil. En orden a obtener una evaluación completa, es importante ser tan objetivo como sea posible en la evaluación de varios instrumentos competitivos. Las siguientes consideraciones deben ser tomadas en cuenta para la discusión en la selección del equipo que será mas satisfactorio a cumplir una cierta necesidad.

A. El comprador tiene una obligación muy significativa y es establecer la intención para la cual va a ser usado el equipo. Es deseable que se indiquen los planes de rango grande y rango corto para un laboratorio químico de rayos X y que tipo de material será estudiado y analizado.

Con esta información disponible, el fabricante, está en condiciones de recomendar el equipo para ambos objetivos rango largo y rango corto y sugerir un acercamiento para la utilización misma. La selección del equipo se rá sobre esta base. No obstante, en orden a tomar una decisión, es necesario examinar un gran número de pequeños detalles. Estos son evaluados por un factor de peso y adicionados para proveer una base para una decisión.

Enseguida, un número de estos detalles serán considerados para ver los propósitos y saberlos distinguir y evaluar.

#### 1. Integridad.

La integridad realmente consta de dos partes. La primera parte se refiere a la frecuencia de las partes componentes, tales como tubos de rayos X, tubos de vacío, transformadores, cables ó reterolomeres. Durante la vida de la unidad, que será mas de 15 años, la falta de los componentes ocurrirán debido al desgaste normal. Si estos

son excesivas, entonces el uso del equipo es reducido y la productividad es afectada.

La segunda parte se refiere al tiempo perdido, que es el tiempo que al equipo no puede ser usado a causa de fallas y reparaciones. El tiempo perdido, a menudo, es más afectado por la pérdida de tiempo requerido para localizar la fuente de un mal funcionamiento o falla y la reparación real. El equipo de rayos X es diseñado con esta consideración en mente, el tiempo perdido puede ser efectivamente re-ducido.

En general, puede decirse que el equipo que provee fácil acceso a todos los componentes y partes tendrá una baja pérdida de tiempo. Si son obtenibles buenos manuales de instrucción con información su-ficiente de problemas, y el tiempo perdido es también favorablemente disminuido.

## 2. Flexibilidad.

La flexibilidad es una cosa más difícil de definir sobre una base ge-neral.

Significa que uno puede empezar con una unidad básica para un propósito. Posteriormente, pueden ser agregados componentes sin modificaciones o cambios al equipo básico para el uso de otras capaci-dades de los rayos X.

También significa que el equipo puede ser usado con máxima efi-ciencia y, en breve, recibir una variedad de material. Así, la flexi-bilidad está relacionada a intentar el uso del rango corto también -como el rango largo. Ha sido expresada específicamente para cada -

grupo interesado.

### 3. Estabilidad.

La estabilidad es de gran importancia y tiene un efecto considerable sobre la precisión y productividad.

Es frecuentemente expresado en las especificaciones por un valor componente. Sin embargo, cuando están combinadas en un sistema, la inestabilidad total puede ser bastante grande que se anticipa. La especificación propia establecería la estabilidad por un valor mínimo como (por ejemplo, dos horas) y máximo largo (ocho horas o más) para el sistema total.

La estabilidad es dependiente primero sobre el diseño total y selección de las partes y componentes. También es muy dependiente sobre la naturaleza del voltaje de línea suministrado y las fluctuaciones de temperatura en el laboratorio. Las especificaciones usualmente establecen estas condiciones y la estabilidad que puede ser anticipada para ciertas fluctuaciones.

La precisión es reducida si la estabilidad es pobre. El resultado es que una muestra de referencia debe ser medida entre cada vez extra desconocida y una corrección aplicada si ocurre una desviación. Esto significa que solo la mitad del tiempo del instrumento es usado para medidas de muestras desconocidas. La productividad es por consiguiente reducida.

Si la estabilidad es alta, una muestra de referencia puede no ser medida más que una vez cada ocho horas.

### 4. Potencia.

El rango de transformación de potencia y el ejemplo sobre los tubos de rayas X es importante. Mientras más alta sea la potencia total, la mayor flexibilidad y tiempo de análisis resulten ciertos.

La potencia es expresado usualmente,  $h\nu \times m$ , dando vatios.

#### 5. Conveniencia y Facilidad de Operación.

Esto tiene algún efecto sobre la productividad en que si todo es fácilmente accesible, es ahorrado tiempo en la manipulación del equipo.

La evaluación de esta característica es subjetiva y difícil de definir en números.

#### 6. Instalación, Operación e Instrucción Manual.

En orden a evaluar este aspecto, una muestra de manual debe ser enviada por el fabricante. El manual completo es también voluminoso y una muestra es suficiente para formar una idea de su valor.

Después de que el equipo de rayas X ha sido evaluado sobre estos detalles, y quizá sobre otros que pueden ser de interés, los precios deben ser puestos a consideración.

El punto principal no es solamente el precio mismo, sino más bien el valor recibido por el dinero gastado. El equipo menos caro no es necesariamente el menos costoso a operar. El más caro no es necesariamente el mejor para el propósito.

Una forma, que puede ser la más fácil pero no muy concluyente, es determinar la extensión del precio sobre la base de costo para cada sólido del transformador.

Otra forma es tomar todas las diferentes articulaciones y evaluar puntos de cada fabricante. Cada artículo es entonces evaluado de acuerdo a su importancia.

Ho hoy, de hecho, una forma prescrita para hacer una evaluación y lo anterior-

es solo una aproximación sugerida. Otras ventajas que deben ser consideradas son, - por ejemplo:

- 1.- Evitar las partes progresivamente.
- 2.- Mejorar apariencia de producto.
- 3.- Productos conforme a especificaciones.
- 4.- Entrega más rápida.
- 5.- Producción o liberación de esfuerzos.
- 6.- Productividad incrementada.
- 7.- Provechos incrementados.
- 8.- Gastos de mantenimiento disminuidos.
- 9.- Costos de análisis reducidos.
- 10.- Costos de Instalación más bajos.
- 11.- Eficiencia más grande en funcionamiento.
- 12.- Liberación o reducción de obsolescencia.
- 13.- Velocidad más grande en operación.
- 14.- Más exactitud - precisión más grande.
- 15.- Cumplimiento de lo esperado.
- 16.- Suministro de Seguridad.
- 17.- Garantías y Especificaciones.
- 18.- Más durabilidad - uso más grande.
- 19.- Habilidad para operar bajo condiciones adversas.
- 20.- Mano de obra superior.
- 21.- Capacidad de Ingeniería de Diseño.
- 22.- Renombre de suministro.
- 23.- Pruebas de resultados y listas de operación.

### *Exactitud en los Análisis de Rayos X.*

Hay algunos factores que afectan la exactitud en los análisis de rayos X. - Algunos de ellos están a su vez bajo el control del equipo de los Rayos X.

En la medida de los elementos en el mineral, las siguientes factores determinan la exactitud.

- a).- Exactitud vía húmeda en los análisis químicos.
- b).- Especímenes como representativos de una muestra a granel.
- c).- Tamaño de grano, mineralogía y preparación de especímenes.
- d).- Variaciones estadísticas en número de estimación.
- e).- Estabilidad de instrumentos.
- f).- Comprensión del Método de los rayos X y habilidad para interpretar los datos.

Brevemente el procedimiento de Análisis de los Rayos X, es para medir la intensidad de los rayos X emitidos por los elementos de las muestras con concentraciones conocidas.

Partiendo de estas datos, se preparan las curvas de calibración una por cada elemento. Las concentraciones de los elementos de muestras desconocidas se determinan midiendo las intensidades respectivas y encontrando las cantidades respectivas de las curvas de calibración preparadas.

Los puntos que representan las cantidades conocidas de la curva se extenderán a su alrededor. La "cantidad" de lo "aparecido", será en signo de exactitud. Esto puede ser como una medida de exactitud, en los análisis de tres muestras desconocidas.

Es importante darse cuenta como los factores enlistados anteriormente pueden afectar la exactitud en los análisis. Algunos serán más dominantes que otros, algunos pueden controlarse fácilmente y otros con más dificultades; y algunas también un

efecto sobre el tiempo total del análisis. El procedimiento analítico de los rayos X, llevará un acentuado énfasis en la exactitud y el tiempo.

Lo siguiente será una discusión acerca de estas factores, sus efectos y cómo pueden ser controlados y obtener así el método óptimo para el uso de los rayos X por su control, por ejemplo, la retención prima del cemento.

1.- Factores que afectan la exactitud en la preparación de las curvas de calibración y en los análisis subsiguientes.

A.- Los análisis químicos por vía húmeda, se usan como referencia para otros tipos de análisis con instrumentos. Dependiendo del método, el análisis químico tendrá una desviación de la cantidad total presente, la cual, puede variar por ejemplo para el CaO en mezcla de portland prima de 1% absoluto, por un método rápido a  $\pm 0.05\%$  por una lenta y cuidadosa técnica.

B.- Las especímenes usados para los análisis químicos de rayos X provendrán de la misma muestra o granel. A menos que la mezcla del granel sea muy completa, habrá una variación en las concentraciones de los elementos de especímenes o especímenes. Las desviaciones pueden ocurrir entre - 1% al + 0.0% absoluto mucho más largo debido al mal muestreo de granel muy grande.

C.- El tamaño del grano del espécimen la preparación y mineralogía tienen efectos considerables en las intensidades de los rayos X. Estos serán, en su turno, causa de variaciones (desviaciones) en la medida analítica. Por ejemplo si el CaO es analizado, la medida de la muestra con un tamaño de grano del 70% más fino que 100 micras y sólo una pequeña cantidad más fina que 70 micras tendrá una desviación de un tanto como  $\pm 2\%$  CaO; pero el 70% más fino que 74 micras, y sólo una pequeña cantidad más fina  $\pm 0.75\%$ ; y una al 10% más fino que 44 micras  $\pm 0.1\%$ . En cada caso se debe suponerse que las muestras hayan sido preservadas hasta que se hayan estado listas, -

cerca de  $350 \text{ kg/cm}^2$ . ( $5,000 \text{ lb/pp}^2$ ). Si las muestras se empaquetan sin apretar, las desviaciones serán más grandes y los efectos mineralógicos están sujetos al tamaño del grano.

D.- La variación estadística depende del número de la raíz cuadrada de los rayos X (Intensidad de los rayos X); por ejemplo, si la proporción de conteos equivale a 100 conteos p/s y el tiempo a contar es un segundo la desviación será 10 conteos por segundo, por 10 segundos el número total es 1,000 y la desviación 1,000 o 32 conteos (la desviación es 3,2 conteos p/s) y por 100 seg. el total es de 10,000 conteos y la desviación 10,000 ó 100 (la desviación es en conteos p/s. Generalmente la intensidad de los rayos X en la de la curva de calibración se expresa en conteos por seg.) ó (c/s). De lo anterior, se puede ver la desviación de los análisis cuando por las estadísticas será considerablemente reducido, aumentando el tiempo de conteo.

E.- La Estabilidad de los instrumentos dependerá sólo de su diseño y manufactura del producto, pero de cosas tales como las fluctuaciones en la línea de voltaje la temperatura y presión del ambiente y cantidad de gas helio líquido y el volumen del tubo de gas. Entre mejor se controlen estas variaciones mejor será la estabilidad.

A la mayoría de los usuarios les conviene mejor usar muestra estándar, y de vez en cuando medir la intensidad obtenida de lo desconocido. Generalmente, esto es más fácil que tratar de controlar tales las variaciones.

La estabilidad generalmente puede ser como sigue sin aplicación de correctores o controlando las variaciones excesivamente:

0 - 2 hs.-  $\pm 0,1\%$  de intensidad contada

2 - 4 hs.-  $\pm 0,5\%$  de intensidad contada



TABLE A

|    | I             | II            | III          | IV           | V            | VI           | VII          | VIII         |
|----|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| a. | $\pm 1\%$     | $\pm 1\%$     | $\pm 0.1\%$  | $\pm 0.1\%$  | $\pm 0.1\%$  | $\pm 0.1\%$  | $\pm 0.05\%$ | $\pm 0.05\%$ |
| b. | $\pm 1\%$     | $\pm 0.1\%$   | $\pm 0.1\%$  | $\pm 0.1\%$  | $\pm 0.1\%$  | $\pm 0.1\%$  | $\pm 0.1\%$  | $\pm 0.1\%$  |
| c. | $\pm 1\%$     | $\pm 0.25\%$  | $\pm 0.25\%$ | $\pm 0.25\%$ | $\pm 0.25\%$ | $\pm 0.25\%$ | $\pm 0.1\%$  | $\pm 0.25\%$ |
| d. | $\pm 1.73\%$  | $\pm 1.03\%$  | $\pm 0.29\%$ | $\pm 0.29\%$ | $\pm 0.29\%$ | $\pm 0.29\%$ | $\pm 0.15\%$ | $\pm 0.27\%$ |
| e. | $\pm 280$ c/s | $\pm 165$ c/s | $\pm 45$ c/s | $\pm 45$ c/s | $\pm 45$ c/s | $\pm 45$ c/s | $\pm 25$ c/s | $\pm 41$ c/s |
| f. | 5000          | 5000          | 5000         | 5000         | 5000         | 5000         | 5000         | 5000         |
| g. | 1 sec.        | 1 sec.        | 1 sec.       | 10sec.       | 100sec.      | 100sec.      | 100sec.      | 40 sec.      |
| h. | 5000          | 5000          | 5000         | 50,000       | 500,000      | 500,000      | 500,000      | 200,000      |
| i. | $\pm 71$      | $\pm 71$      | $\pm 71$     | $\pm 224$    | $\pm 710$    | $\pm 710$    | $\pm 710$    | $\pm 450$    |
| j. | $\pm 71$ c/s  | $\pm 71$ c/s  | $\pm 71$ c/s | $\pm 22$ c/s | $\pm 7$ c/s  | $\pm 7$ c/s  | $\pm 7$ c/s  | $\pm 11$ c/s |
| k. | $\pm 1\%$     | $\pm 1\%$     | $\pm 1\%$    | $\pm 1\%$    | $\pm 1\%$    | $\pm 0.5\%$  | $\pm 0.1\%$  | $\pm 0.5\%$  |
| l. | $\pm 50$      | $\pm 50$      | $\pm 50$     | $\pm 500$    | $\pm 5000$   | $\pm 2500$   | $\pm 500$    | $\pm 1000$   |
| m. | $\pm 50$ c/s  | $\pm 50$ c/s  | $\pm 50$ c/s | $\pm 50$ c/s | $\pm 50$ c/s | $\pm 25$ c/s | $\pm 5$ c/s  | $\pm 25$ c/s |
| n. | $\pm 293$ c/s | $\pm 187$ c/s | $\pm 97$ c/s | $\pm 71$ c/s | $\pm 66$ c/s | $\pm 52$ c/s | $\pm 26$ c/s | $\pm 49$ c/s |
| o. | $\pm 1.85$    | $\pm 1.20\%$  | $\pm 0.7\%$  | $\pm 0.45\%$ | $\pm 0.40\%$ | $\pm 0.35\%$ | $\pm 0.18\%$ | $\pm 0.3\%$  |

sobre 4 ha. -  $\pm 1\%$  de las intensidades contadas.

Si las condiciones varían intensamente, la estabilidad puede ser menor y conseguirse una estandarización más frecuente. Se recomienda que la temperatura del lugar donde está instalado el equipo, sea controlada y que la línea de fuerza se separe de la planta de fuerza principal. Bajo estas condiciones las intensidades raramente se aplican sólo a pequeñas variaciones.

F.- Con objeto de hacer el mejor uso de la fuerza analítica de los rayos X - que representan, es importante comprender el método de los rayos X y tener la habilidad de interpretar los datos.

La estabilidad del tono de los análisis de rayos X, fue considerado importante - por muchas empresas de equipos electrónicos.

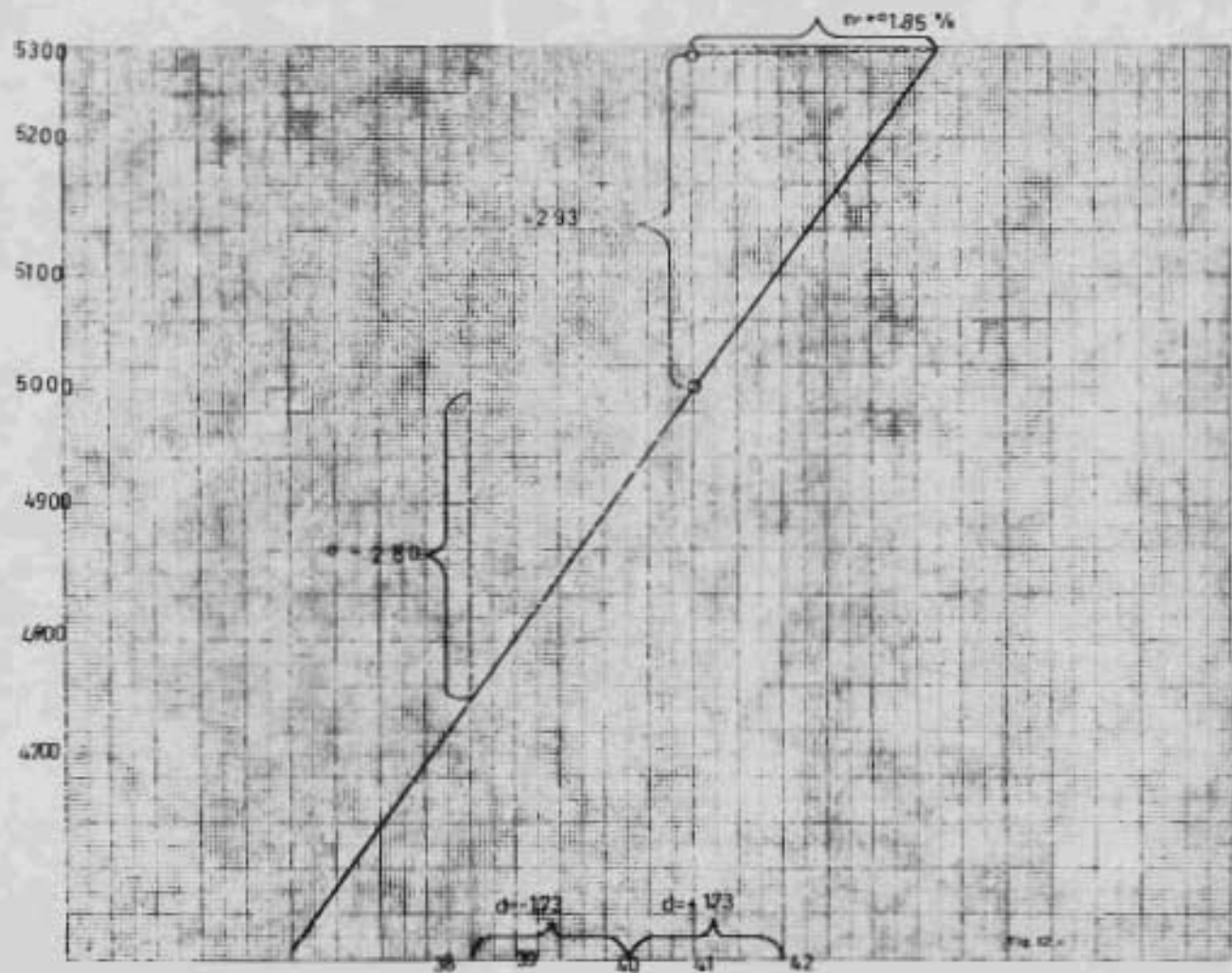
II.- Ejemplos de los efectos que causan desviaciones en el análisis de Cd.

Para ilustrar estos efectos, se enlistan los casos en la Tabla "A".- Los factores varían de un caso a otro. Los resultados de las desviaciones en los análisis del Cd se obtienen de la combinación hipotética de la curva (fig. 12).

#### Definición de Factores en la Tabla A

##### Caso 1.

- a).- Desviación del Cd en los análisis químicos por humedad,  $\pm 1\%$
- b).- Desviación del Cd de muestra a muestra debido a la homogeneidad de la muestra o granel,  $\pm 1\%$
- c).- Desviación del Cd debido al tamaño del grano, mineralogía y preparación de la muestra,  $\pm 1\%$
- d).- Total de la desviación del Cd,  $= a^2 + b^2 + c^2$  ó  $P_1^2 + P_2^2 + P_3^2$   $\therefore$   
 $\sqrt{J} = \pm 1.73\%$
- e).- Total de la desviación del Cd ( $\pm 1.73\%$ ) en términos de cuentas por se-



gundo como es determinado de la curva de calibración.  $\pm 280$  c/s

|  |   |
|--|---|
| f).- Conteos por segundo.  | 5000                                    |
| g).- Tiempo de Conteo  | 1 seg.                                  |
| h).- Número total de conteos   | 5000                                    |
| i).- Variación estadística $h \pm 5000$                                      | $\pm 71$                                |
| j).- Variación estadística en c/s  | $\pm 71$                                |
| k).- Estabilidad del instrumento   | $\pm 1\%$                               |
| l).- Estabilidad del instrumento en conteos totales<br>( $\pm 1\%$ de 5000 ) | $\pm 50$                                |
| m).- Estabilidad del instrumento en términos de conteos<br>por segundo       | $\pm 50$                                |
| n).- Desviación total en conteos por segundo                                 | $\pm 293$                               |
|  | $e^2 + f^2 + n^2 = 280^2 + 71^2 + 50^2$ |
| o).- Desviación total en % de Cd   | $\pm 1,35\%$                            |

Otras cosas en la tabla A, ilustran mejor las prácticas para una exactitud satisfactoria normal.

Con objeto de utilizar el equipo como instrumento analítico rápido y preciso, es necesario que el cuidado y el buen criterio se practiquen.

El tercer caso es uno que representa una exactitud analítica que se puede obtener sin mucha dificultad. Entre mis experiencias torpe, se mejorarán los resultados considerablemente.

III.- Recomendaciones para obtener las calibraciones de las curvas, exactitud satisfactoria y reducción del tiempo.

El objeto de usar los rayos X en los análisis del cemento se sobrentiende, - - será para el control de la mezcla de la materia prima. La razón por la cual se usan

Los rayos X como un instrumento analítico se debe a la alta velocidad con que se obtendrán los datos, porque es más confiable y tiene el 100% de la precisión que los métodos químicos por humedad.

Antes de entrar en detalles sobre las recomendaciones, es necesaria una breve explicación sobre los principales métodos químicos usados en los rayos X.

Un espécimen ubicado en un haz intenso de rayos X emite radiación X, que consiste esencialmente en diferentes longitudes de onda, lo cual es su característica y se puede separar de los otros por medio de un cristal arcángulo. La intensidad de los rayos X es proporcional a la concentración del elemento en una parte del espécimen el cual, emite rayos X que permiten alcanzar el contador.

Para preparar la curva de calibración generalmente se preparan diez muestras diferentes.

a) Deben cubrirse el total del rango de concentración de todos los elementos con objeto que los porcentajes más altos y los más bajos se registren. Por ejemplo: si la concentración de CaO de la muestra prima mezclada entre 35 y 45% una muestra debe tener aproximadamente la cantidad anterior y la otra la última cantidad. El resto entonces estará entre las dos muestras.

b) Cada muestra o granel debe mezclarse completamente así que las desviaciones debidas a las variaciones en las concentraciones de especímenes a especímenes, sean reducidas al mínimo.

c) Se sacan seis especímenes de los curules, se usarán tres en los análisis químicos por humedad y tres para los análisis de los rayos X. Los especímenes tendrán aproximadamente la misma distribución en el tamaño del gramo.

d) El análisis químico se llevará a cabo por medio de un método exacto y cuidadoso, complementado con las siguientes indicaciones:

1.- Los análisis de rayos X deben ser sobre las muestras recibidas con toda la humedad,  $\text{CO}_2$  y otros que puedan ser considerados en una "pérdida por ignición". Las concentraciones reportadas del análisis químico por humedad deben estar sobre la misma base de los rayos X.

2.- El análisis de los rayos X serán de un elemento específico, por ejemplo, - si varios de los otros carbonatos tales como: Sn, Ba, ó el Mg, no se separan del CaD y son reportados con él puede ocurrir un error. Lo mismo sucede si el Ti no es separado del Al.

e) El análisis químico por vía húmeda de los tres especímenes en cada uno de - las diez muestras proveerá los siguientes resultados.

1.- El promedio de concentración de cada elemento en cada muestra para preparar las curvas de calibración.

2.- La desviación debida a la química en sí, mas el mezclado de cada una de las muestras a gravel.

3.- La desviación promedio debida a la química, mas el mezclado de todas las - muestras a gravel.

En este caso es considerado que hay una desviación total en química y mez - clado de  $\pm 0.15\%$  de CaO en las diez muestras a gravel.

f) El resto de los tres especímenes se preparan para la medición por los rayos X. Es conocido que el tamaño del grano, la mineralogía y la preparación de los especímenes, tienen un efecto en la medición de los rayos X. Con objeto de reducir el - efecto de la preparación del espécimen y crear una posible superficie lisa, se reco - mienda que las muestras se prensen.

g) Cada elemento de los tres especímenes serán medidos en la unidad de los rayos X por intervalos de tiempo, los cuales darán una desviación estadística tan pe -

quien como práctico.

(En cemento 40 atg. para CaO, 40 para el  $Fe_2O_3$ , 200 para el  $SiO_2$  y 200 para el  $Al_2O_3$  es lo más conveniente usado).

En las mediciones de los rayos X se obtendrán los siguientes datos.

- 1.- Promedio de la intensidad de los rayos X, para cada elemento en cada muestra o granel.
- 2.- Promedio de desviación para cada elemento en cada muestra o granel.
- 3.- Promedio total de desviación para cada elemento en todas las muestras o granel.

El promedio de intensidad de cada elemento se usará para hacer la calibración de curvas.

1) La estabilidad de los instrumentos, se determinará midiendo los elementos de una muestra estándar por un período de tiempo y determinar la desviación promedio cada dos horas para un promedio total de ocho horas.

Si esta desviación aumenta a  $\pm 33$  conteos por la CaO sobre un período de ocho horas, algunos contribuirán a la desviación estadística. Ya que el total de conteos serán 50,000 por diez segundos, la desviación fue  $\pm 22$  conteos/segundo. La inestabilidad instrumental por consiguiente será de  $2Z^2 + K^2 = 33^2$  ó  $2Z^2 + K^2 = 33^2$ ;  $X = \pm 25$  c/s.

La inestabilidad instrumental sobre el período de tiempo  $\pm 25$  conteos/segundo para la medición del CaO.

1) La calibración de la curva se prepara.

1) La desviación total causada por el tamaño del grano, mineralogía y la proporción del espacieron se determinará primero encontrando al 7% la desviación del CaO en términos de conteos por segundo en los análisis químicos y la muestra. Suponga

mas que es  $\pm 15$  conteos/segundo. De la medida de los rayos X, se ha determinado que la desviación promedio incluyendo todas las facturas, es de  $\pm 52$  unidades/segundo. La desviación causada por la estabilidad instrumental y estadística es  $\pm 33$  conteos/segundo.

La ecuación para determinar la desviación causada por el tamaño del grano, mineralogía y preparación de la muestra  $15^2 + X^2 + 33^2 = 52^2$ ;  $15^2 + X^2 + 33^2 = 52^2$ ;  $X = \pm 36$  c/a

b) Todas las facturas que afectan la exactitud se han determinado, como también la desviación total. Si la exactitud no ha sido suficientemente mejorada ahora es posible decidir sobre que factor se puede mejorar con el menor gasto, reportando los retrojos y la última cantidad de dificultad experimental.

Como guía de lo que se puede esperar en términos de desviación total, en el análisis de los elementos varios en el cemento, lo siguiente puede ser de gran utilidad: CaO al 42%,  $\pm 0.3\%$  absoluto, con un tiempo de 40 seg.; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 3%,  $\pm 0.05\%$  en 40 Seg.; SiO<sub>2</sub> al 13%,  $\pm 0.3\%$  absoluto en 200 seg.; y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 4%,  $\pm 0.1\%$  absoluto en 200 seg.

Los estándares usados en la optación de los rayos X para analizar el cemento se pueden preparar en diferentes formas. Algunas toman una cantidad determinada de Bonato de Lilio y en una muestra de cemento bien analizada y combinadas las dos en una muestra simple. Generalmente se hace en un crisol con un fondo aplastado que se lleva aproximadamente el 3% de cemento y el 97% de Bonato de Lilio. Se calientan hasta que se funde el Bonato de Lilio. Después de esto se enfría; el enfriamiento debe hacerse lentamente para prevenir que la muestra se pinte. De otra forma es, teniendo un galón de oronita prima de cemento analizado y generalmente se hace una muestra estándar que es usada como referencia. La ventaja de esto, es que la muestra siempre estará preparada en la misma forma que el material usado para el análisis actual. Esto es mucho más fácil para preparar y mejorar.



Los que usan este método encuentran que no necesitan material estándar de nuevo durante muchos meses.

A través del mapeamiento sistemático que se ha aprendido, el análisis de los rayos X emplea a un instrumento útil y poderoso en el análisis de la materia prima para cemento, como también otros materiales tales como el clínker y el cemento terminado. Sin embargo, para cada uno de estos materiales se tiene que hacer un mapeamiento sistemático por separado para establecer la exactitud.

Procedimiento de Entrenamiento para Operar Unidades de Difracción de Rayos X, para Análisis de Cemento y Establecimiento de las Curvas de Calibración Iniciales.

Con el establecimiento de la teoría de Análisis de Rayos X y la indicación del equipo, después de haberse preparado las muestras, se establecen las curvas de calibración para un tipo de material tal como materia prima, supervisión de operación y verificación de que las técnicas correctas sean utilizadas.

Anterior a la supervisión, la instalación debe ser completa y el equipo en perfectas condiciones de operación. El equipo para la preparación de muestras debe también ser instalado y encontrarse en condiciones de operación.

La compañía debe de disponer de lo siguiente, antes de la llegada de un instructor.

- 1.- Personal para supervisión y Operación del Equipo.
- 2.- Papel para gráficos de curvas de calibración.
- 3.- Preparación de muestras de materias primas como sigue:

a) Diez muestras para analizar por métodos químicos por vía húmeda. Los resultados de tres diferentes análisis (si es posible, por tres diferentes químicos) pero deben ser obtenibles para establecer la desviación total desde químicos húmedo a inhomogeneidad de muestra a general (variación en composición de muestra a muestra).

También es importante tener el contenido de óxido de titanio analizado separadamente, que de otra forma será incluido con el  $Al_2O_3$  por análisis químico por vía húmeda pero no en la medida de rayos X. El resultado sería una gran discrepancia — entre las medidas de rayos X y vía húmeda. Una concentración irregular de Bario y Estroncio pueden afectar la medida de calcio en una forma similar.

b) Dos grupos de las diez muestras deben ser obtenibles; un grupo teniendo todas las muestras como son recibidas, el otro grupo teniendo todas las muestras en ignición, como son hechas para análisis químico por vía húmeda.

Cada muestra en cada grupo tendría un peso al menos de 1/2 miligramo.

La razón para la solicitud de dos grupos es que si la mineralogía varía mucho, serán observados efectos considerables en la medida de los rayos X. Estos efectos — mostrarán primeramente si hay una mezcla de carbonato de calcio y silicato de calcio en la materia prima. En la ignición, el carbonato es removido y el calcio permanece en la misma forma. La posibilidad de un efecto tal, sería determinada en el tiempo — de la curva de calibración inicial, y si es requerido, la ignición sería una parte — del proceso de preparación de muestra.

La distribución de entrenamiento del personal y el establecimiento de las curvas de calibración inicial será como sigue. Alguna variación en el requerimiento de tiempo ocurrirá. Esto dependerá sobre el personal y la naturaleza de los materiales.

- Primer Día - Discusión sobre la teoría del análisis por emisión de rayos X.  
Demostración del equipo y principios de análisis cualitativo y cuantitativo.
- Segundo Día - Preparación de muestras y demostración sobre los efectos

de las variaciones del tiempo del grupo, sobre las medidas con rayos X.

Demostración sobre la preparación de muestras y los efectos de ignición de muestras, sobre medidas de rayos X.

Tercer Día - Establecimiento de las curvas de calibración usando los dos grupos de muestras.

Cuarto Día - Establecimiento de las curvas de calibración.

Quinto Día - Establecimiento del proceso analítico y condiciones de operación del equipo.

Verificación del entendimiento del uso del equipo y el proceso analítico.

Sexto Día - Serán analizadas muestras desconocidas usando el proceso establecido. Las muestras serán recolectadas del proceso.

Séptimo y Octavo Días - Análisis continuo de muestras desconocidas.

Las muestras de estos días serán también analizadas por métodos de química húmeda para su verificación.

Noventa y Décimo Días - Verificación del análisis de muestras desconocidas y chequeo final de procesos analíticos y equipo.

### Fe D 3

1. Tiempo de salida: 40 segundos.
2. Desviación en el análisis químico por vía húmeda - promedio  $\pm 0.02\%$   
- mínimo  $\pm 0.04\%$
3. Pendiente de la curva -  $0.1\% \pm 200$  cuentas -  
por segundo (cps)
4. Desviación en análisis químico por

via hímdala en contéas por segundo como es obtenido desde la curva de calibración.

- promedio  $\pm 56$  cps.

- máxima  $\pm 112$  cps.

5. Variación estadística igual a raíz cuadrada del tiempo de medida por cps aproximados o contéas totales =

$$\sqrt{40 \times 4,000} = \sqrt{160,000} = \pm 400 \text{ contéas o } \pm 10 \text{ cps} - 1 \text{ sigma}$$

$$\text{o } \pm 20 \text{ cps} - 2 \text{ sigma}$$

6. La variación estadística como es obtenida desde la curva de calibración  $\approx \pm 0,004\%$

7. El término grande de estabilidad es 0,5% o mejor de intensidad - contada como en este caso  $0,005 \times 160,000 \approx \pm 800$  contéas  $\approx \pm 20$  cps

(la estabilidad se refiere a el equipo total)

8. El término grande de estabilidad como es obtenido de la curva de calibración es  $\approx \pm 0,007\%$ .

9. La precisión total de la medida de rayos X es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la variación estadística y estabilidad que

$$\text{es } \sqrt{20^2 \times 25^2} \text{ (2 sigma)} = \pm 25 \text{ cps.}$$

10. La precisión total de la medida de rayos X como es conves

tida a precisión química de la curva de calibración =  $\pm 0,01\%$  2 sigma.

11. Conversión de desviación como es medida desde la desviación total de todas las partidas a lo largo de las curvas de calibración =  $\pm 0,022\%$ .

Si la muestra No. 1 es excluida, es  $\pm 0,015\%$ .

En resumen, la medida de rayos X bajo estas condiciones es tan buena o mejor que la química.

Potencialmente, como es visto de la partida diez, los rayos X son más del doble de buenas que la química química.

Ejemplo de efectos de conteos totales y/o tiempo de medida, estabilidad y la pendiente de la curva sobre el porcentaje de precisión.

Una partida variona y las otras permanecerán constantes.

1. Conteos totales = 40,000 para un tiempo de medida de 10 segundos.

a) Variación estadística =  $\pm 300$  (1 sigma) o 2 sigma  $\pm 40$  cps.

b) Estabilidad  $\pm 0,5\% \pm 20$  cps.

c) Precisión total  $\sqrt{40^2 + 20^2}$  (2 sigma)  $\pm 45$  cps.

d) Precisión desde la curva de calibración (2 sigma)  $\pm 0,018\%$ .

2. Estabilidad  $\pm 1\%$ .

a) Variación estadística (2 sigma)  $\pm 20$  cps.

b) Estabilidad  $0,01 \times 160,000 = \pm 1,600$  conteos o  $\pm 40$  cps.

c) Precisión total  $\sqrt{20^2 + 40^2} =$  (2 sigma)  $\pm 45$  cps.

d) Precisión de la curva de calibración (2 sigma)  $\pm 0,018\%$ .

3. Pendiente de la Curva,  $0,1\% = 140$  cps.

a) Variación estadística (2 sigma)  $\pm 20$  cps.

b) Estabilidad  $\pm 20$  cps.

c) Precisión total (2 sigma)  $\pm 28$  cps.

d) Precisión de una curva de calibración con una pendiente de  
 $0.1\% = 140 \text{ cps} \pm 0.02\% \text{ (2 sigma)}$ .

4. El término grande de estabilidad en  $\pm 0.5\%$ , es fácilmente logrado con cualquier equipo de rayos X moderno y requiere sólo un chequeo cada ocho horas.

La estabilidad más alta puede ser lograda usando una muestra estandarizada cada dos horas. Una estabilidad de  $\pm 0.2\%$  es lograda.

Una precisión de  $\pm 2\%$  cps es lograda ó  $\pm 0.007\% \text{ Fe-57}$  (todas con 2 sigma).

Ejemplo de efectos de conteos totales y/o tiempo de medida, estabilidad y pendiente de la curva sobre el porcentaje de precisión.

1. Conteos Totales = 120,000 para un tiempo de conteo de 10 segundos.

a) Variación estadística (2 sigma)  $\pm 70 \text{ cps}$ .

b) Estabilidad  $\pm 0.5\% \pm 60 \text{ cps}$ .

c) Precisión total  $\sqrt{40^2 \times 20^2}$  (2 sigma)  $\pm 92 \text{ cps}$ .

d) Precisión desde la curva de calibración (2 sigma)  $\pm 0.27\%$

2. Estabilidad  $\pm 1\%$ .

a) Variación estadística (2 sigma)  $\pm 34 \text{ cps}$ .

b) Estabilidad  $0.01 \times 160,000 = 1,600 \text{ conteos} = \pm 120 \text{ cps}$ .

c) Precisión total  $\sqrt{20^2 \times 40^2}$  (2 sigma)  $\pm 124 \text{ cps}$ .

d) Precisión para la curva de calibración (2 sigma)  $\pm 0.37\%$ .

3. Pendiente de la curva  $1\% = 170 \text{ cps}$ .

c) Precisión total (2 sigma)  $\pm 69 \text{ cps}$ .

d) Precisión de una curva de calibración con una pendiente de  
 $0.1\% = 170 \text{ cps}$ , es  $\pm 0.40\% \text{ (2 sigma)}$

4. Estabilidad  $\pm 0,2\%$

c) Precisión total (2 sigma)  $\sqrt{34^2 \times 24^2} \pm 42$  cps.

d) Precisión de una curva de calibración (2 sigma)  $\pm 0,12$  cps.

(cd)

1. Tiempo de medida: 40 segundos.

2. Desviación en análisis químico por vía húmeda - promedio  $\pm 0,10\%$

- Máximo  $\pm 0,19\%$

3. Pendiente de la curva

-  $1\% \approx 340$  cps

4. Desviación en análisis químico por vía

húmeda en conteos por segundo como son obte-

nidos de la curva de calibración

- promedio  $\pm 34$  cps.

- máximo  $\pm 65$  cps.

5. Variación estadística  $\approx$  a raíz cuadrada del tiempo de

medida  $\times$  cps. aproximados o conteos totales  $=$

$\sqrt{480,000} \approx \pm 690$  conteos (1 sigma) o 12 sigma  $\pm 34$  cps.

6. La variación estadística como es obtenida de

la curva de calibración  $\approx$  (2 sigma)  $\pm 0,10\%$ .

7. El término grande de estabilidad es  $\pm 0,5\%$  ó

mejor de la intensidad de conteos como en es-

te caso  $0,5 \times 480,000 \approx \pm 2400$  conteos ó  $\pm 60$  cps.

8. El término grande de estabilidad como es obteni-

do de la curva de calibración  $\approx \pm 0,17\%$ .

9. La precisión total de la medida de rayos X es la raíz cuadrada

de la suma de los cuadrados de la variación estadística y

estabilidad que es  $\sqrt{34^2 \times 60^2}$  (2 sigma)  $\approx \pm 69$  cps.

10. La precisión total de la medida de rayos  $\lambda$  como es convertida a precisión química desde la curva de calibración a (2 sigma)  $\pm 0.20\%$
11. Desviación promedio como es medida de la desviación total de todos los puntos a lo largo de las curvas de calibración  $\pm 0.19\%$   
Eliminación de la muestra No. 7 da  $\pm 0.17\%$ .

Sid<sub>2</sub>

1. Tiempo de salida: 100 segundos.
2. Desviación en análisis químico por vía húmeda - promedio  $\pm 0.06\%$   
- máximo  $\pm 0.09\%$
3. Pendiente de la curva -  $1\% = 135$  cps.
4. Desviación en análisis químico por vía húmeda en conteos por segundo como es obtenido de la curva de calibración - promedio  $\pm 8$  cps.  
- máximo  $\pm 12$  cps.
5. Variación estadística  $\pm$  raíz cuadrada del tiempo de medida por cps aproximados o conteos totales  
 $\sqrt{200,000} = \pm 446$  (1 sigma) ó (2 sigma)  $\pm 10$  cps.
6. La variación estadística como es obtenida de la curva de calibración  $\pm$  (2 sigma)  $\pm 0.074\%$ .
7. El término grande de estabilidad es + 0.5% o mejor de la intensidad de conteo como este caso  $0.005 \times 200,000 = \pm 10,000$  conteos ó  $\pm 10$  cps.
8. El término grande de estabilidad como es obtenido de la curva de calibración  $\pm 0.074\%$
9. Precisión total de la medida de rayos  $\lambda$ , es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la variación estadística y es



estabilidad que es  $\sqrt{10^2 \times 10^2} = (2 \text{ sigma}) \pm 14 \text{ cps.}$

10. La precisión de la medida de rayos X, como es conocida a precisión química de la curva de calibración = (2 sigma)  $\pm 0.10\%$
11. Desviación promedio como es medida de la desviación total de todos los puntos, a lo largo de las curvas de calibración =  $\pm 0.06\%$

Ejemplos de efectos de conteos totales y/o tiempo de medida, estabilidad y la pendiente de la curva sobre el porcentaje de precisión.

1.- Conteos totales = 80,000 como medidas para 40 segundos.

- a) Variación estadística (2 sigma)  $\pm 280$  conteos (1 sigma)  $\pm 14$  cps.  
b) Estabilidad  $\pm 0.5\% = \pm 10$  cps.  
c) Precisión total  $\sqrt{14^2 \times 10^2} = (2 \text{ sigma}) \pm 0.17\%$

2.- Estabilidad  $\pm 1\%$  del total.

- a) Variación estadística (2 sigma)  $\pm 10$  cps.  
b) Estabilidad  $0.01 \times 160,000 = 1,600$  conteos  $\pm 20$  cps.  
c) Precisión total  $\sqrt{10^2 \times 20^2} = (2 \text{ sigma}) \pm 22$  cps.  
d) Precisión desde la curva de calibración (2 sigma)  $\pm 0.16\%$ .

3.- Pendiente de la curva  $1\% = 70$  cps.

- a) Variación estadística (2 sigma)  $\pm 10$  cps.  
b) Estabilidad  $\pm 10$  cps.  
c) Precisión total  $\sqrt{10^2 \times 10^2}$  (2 sigma)  $\pm 14$  cps.  
d) Precisión de una curva de calibración con una pendiente de  $1\% = 70 \text{ cps.} = \pm 0.20\%$  2 sigma.

4.- Estabilidad  $\pm 0.2\%$

- c) Precisión total  $\sqrt{10^2 \times 4^2}$  (2 sigma)  $\pm 11$  cps.  
d) Precisión desde una curva de calibración (2 sigma)  $\pm 0.08\%$

M.D.

- 1.- Tiempo de medida: 100 segundos.
- 2.- Desviación en análisis químico por vía húmeda - promedio  $\pm 0.05\%$   
- mínimo  $\pm 0.09\%$
- 3.- Pendiente de la curva, -  $0.5\% = 88$  cps.
- 4.- Desviación en análisis químico por vía húmeda en conteos por segundo como es obtenida de la curva de calibración - promedio 9 cps.  
- mínimo 16 cps.
- 5.- Variación estadística = raíz cuadrada de tiempo de medida por cps aproximados o conteos totales  
 $\sqrt{70,000} = \pm 264$  conteos (1 sigma) o (2 sigma)  $\pm 6$  cps.
- 6.- Variación estadística como es obtenida de la curva de calibración = (2 sigma)  $\pm 0.035\%$ .
- 7.- El término grande de estabilidad como es obtenido de la curva de calibración =  $\pm 0.02\%$ .
- 8.- El término grande de estabilidad es  $\pm 0.5\%$  o razón de intensidad de conteos como en este caso  $0.5 \times 70,000 = \pm 350$  conteos o  $\pm 4$  cps.
- 9.- Precisión total de la medida de rayos X, es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la variación estadística y estabilidad que es —  
 $\sqrt{6^2 \times 4^2} = (2 \text{ sigma}) \pm 7$  cps.
- 10.- La precisión total de la medida de rayos X como es convertida a precisión química de la curva de calibración = (2 sigma)  $\pm 0.047\%$ .
- 11.- Desviación promedio como es medida de la desviación total de todas las partes, a lo largo de las curvas de calibración =  $\pm 0.06\%$

Ejemplos de curvas de conteos totales y/o tiempo de salida, estabilidad y la pendiente de la curva sobre el porcentaje de precisión.

1.- Conteos totales = 28,000 como son medidas para 40 segundos.

a) Variación estadística  $\pm 160$  conteos (1 sigma) ó (2 sigma)  $\pm 8$  cps.

b) Estabilidad  $\pm 0.5\% \pm 4$  cps.

c) Precisión total  $\sqrt{8^2 \times 4^2}$  (2 sigma)  $\pm 9$  cps.

d) Precisión de la curva de calibración (2 sigma)  $\pm 0.05\%$ .

2.- Estabilidad  $\pm 1\%$ .

a) Variación estadística (2 sigma)  $\pm 6$  cps.

b) Estabilidad  $\pm 700$  conteos o  $\pm 7$  cps.

c) Precisión total  $\sqrt{6^2 \times 7^2}$  (2 sigma)  $\pm 9$  cps.

d) Precisión de la curva de calibración (2 sigma)  $\pm 0.05\%$

3.- Pendiente de la curva 0.5% = 44 cps.

a) Variación estadística (2 sigma)  $\pm 6$  cps.

b) Estabilidad  $\pm 4$  cps.

c) Precisión total (2 sigma)  $\pm 7$  cps.

d) Precisión de la curva de calibración con una pendiente de  
0.5% = 44 cps. =  $\pm 0.08\%$  (2 sigma)

4.- Estabilidad  $\pm 0.2\%$ .

c) Precisión total  $\pm 6$  cps (2 sigma)

d) Precisión de una curva de calibración  $\pm 0.015\%$  (2 sigma).

Composición del Cemento.

El cemento portland es una mezcla de varios compuestos, los cuales se forman por combinación química de las materias primas durante el proceso de calcinación en los hornos. Cuatro de estas mezclas se consideran los principales y consti-

tuyen alrededor del 90 por ciento en peso del cemento. Estos son: silicato tricálcico ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), silicato dicálcico ( $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), aluminato tricálcico ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) y ferroatuminato tetracálcico ( $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). En la industria cementera, con objeto de no utilizar fórmulas químicas complejas, a estos compuestos se les representa con las siguientes fórmulas sencillas:

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| Silicato tricálcico         | $C_3S$ |
| Silicato dicálcico          | $C_2S$ |
| Aluminato tricálcico        | $C_3A$ |
| Ferroatuminato Tetracálcico | $C_4F$ |

El 10 por ciento restante del peso del cemento, lo forman otras constituyentes como el yeso que se agrega al clínker durante la molienda final, y otros que quedan libres durante la calcinación de las materias primas, es decir, elementos que no se alcanzan a combinar en los hornos. Entre éstos se encuentran la cal libre, la magnesita, los álcalis, etc.

Los silicatos son responsables del desarrollo de resistencias del cemento. El silicato tricálcico ( $C_3S$ ) es el mayor contribuyente en las resistencias a todas las edades, principalmente de las resistencias a edades tempranas, hasta los 28 días de curado. A edades mayores el silicato dicálcico ( $C_2S$ ) es el que juega el papel más importante, siendo responsable de las resistencias a períodos de un año y aún más. El aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) contribuye muy poco a la resistencia en cambio genera mucho más calor que una cantidad igual de los otros componentes y es responsable de la variación del volumen del cemento, de la formación de grietas, y es el más vulnerable al ataque de los sulfatos cuando el cemento se encuentra en contacto con aguas o suelos sulfatados.

El orden de generación de calor es  $C_3A$ , le siguen el  $C_3S$ ,  $C_4F$  y finalmente el  $C_2S$ . El

aluminato tetracálcico ( $C_4F$ ) contribuye poco o nada en la resistencia, Tabla 1.-

El yeso (sulfato de calcio) se emplea para regular la acción química del cemento con el agua y controlar el tiempo de fraguado. Si el yeso no se añadiera al -

TABLA 1 - PRINCIPALES COMPUESTOS DEL CEMENTO Y CARACTERÍSTICAS DE CADA UNO.

| Compuesto                    | Fórmula química        | Nomenclatura común | Características   |
|------------------------------|------------------------|--------------------|---|
| Silicato Tricálcico          | $3CaO.SiO_2$           | $C_3S$             | Responsable de las resistencias a primeras edades, hasta los 28 días aproximadamente.   |
| Silicato dicálcico           | $2CaO.SiO_2$           | $C_2S$             | Responsable de las resistencias a edades avanzadas. De 28 días en adelante.   |
| Aluminato Tricálcico         | $3CaO.Al_2O_3$         | $C_3A$             | Genera mucho más calor que una cantidad igual de los otros componentes. Es responsable de la variación de volumen, formación de grietas, ataque a los sulfatos. |
| Ferroaluminato tetracálcico. | $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ | $C_4F$             | Poca influencia en la resistencia.  |

cemento, este fraguaría demasiado rápido haciendo imposible su manejo, o bien fraguaría muy lento, retardando por tanto el endurecimiento del mismo.

Es muy importante dosificar adecuadamente el yeso para lograr un óptimo, ya que su carencia o exceso podría provocar, además de los problemas mencionados, cambios volumétricos en el concreto (contracciones ó dilataciones).

La cal libre u óxido de calcio (CaO), que queda por cocción insuficiente - del clínker, cuando se encuentra en exceso puede dar lugar a dilatación y quebrantamiento de la pasta de cemento o concreto. No se pueden precisar límites exactos para el contenido de cal libre en el cemento portland; sin embargo, en la práctica se ha observado que, para cementos con finuras normales, de unos 3,000 a 3,300  $\text{cm}^2$  /g determinadas por el método ASTM-C-56 ó ASTM C 304, los cementos con un valor en su cal libre superior al 2 por ciento corren el riesgo de sufrir fuertes expansiones.

Debido a la imposibilidad de dar un límite químico preciso, siempre debe hacerse la prueba de expansión del cemento en autoclave, de acuerdo con la norma Mexicana ASTM-C-62 o Norteamericana ASTM C 151. El resultado de esta prueba muestra inmediatamente algún peligro de futura expansión debido a la cal libre.

El óxido de magnesio comúnmente llamado magnesia, aunque en pequeñas cantidades, está presente en todos los cementos portland debido a que en la naturaleza se encuentra acompañado a las calizas en forma de carbonato de magnesio. La magnesia al contrario de la cal, no se combina con los ácidos de las arcillas, sino que permanece en estado libre en el clínker. Como en el caso de la cal, el "apogalo" de la magnesia está acompañado por un aumento en su volumen por lo que existe el peligro de que se presente una expansión retardada si la magnesia se encuentra en cantidades apreciables. La expansión debida a la magnesia es mucho más peligrosa que la de la cal, porque el grado de su desarrollo es muy lento (las primeras manifestaciones pueden ocurrir después de varios años), teniendose además la desventaja de que las pruebas a corto tiempo no proporcionan datos seguros sobre el peligro de tal expansión retardada. Por esto, las normas limitan su contenido a un mínimo de 4 por ciento. Los cementos producidos en México tienen un contenido bajo de esto-

elemento que varía entre 1 y 3 por ciento.

Los álcalis, óxidos de sodio y potasio, de cuando con experiencias realizadas en los Estados Unidos de Norteamérica, son elementos indeseables cuando están presentes en el cemento en alto porcentaje ya que, pueden causar verdaderos trastornos como son dilatación y agrietamiento, acompañado de disminución de resistencia, elasticidad y durabilidad del concreto.

Los álcalis pueden combinarse químicamente con la sílice activa de ciertas rocas y minerales silíceos reactivos de los agregados (ópalo, calcetonia, tridinita, cristobalita, etc.), formando un gel que al hidratarse produce dilatación. Este efecto es notable en cemento que contiene cantidades elevadas de estos elementos. Las Normas Mexicanas lo limitan, cuando se requiere un cemento de bajas álcalis, a 0.60 por ciento máximo, expresado como óxido de sodio (Na<sub>2</sub>O).

Grandes cantidades de estos álcalis pueden causar además ciertas dificultades para regular el tiempo de fraguado. Por último, pueden provocar fraguado falso en el cemento por carbonatación de los mismos.

Estos defectos provocados por los álcalis pueden evitarse empleando agregados en los concretos que no sean reactivos, empleando cementos con bajas álcalis o bien adicionarlos puzolanas. El medio más satisfactorio es la limitación del contenido de álcalis en el cemento.

Otro de los constituyentes menores del cemento portland es el conocido como "residuo insoluble". Este representa una pequeña fracción de cemento formada por una mezcla de óxidos no solubles en ácido clorhídrico, los cuales no intervienen en las propiedades del cemento.

Esta mezcla de óxidos conocida genéricamente como "residuo insoluble" proviene del yeso que se añade al clínker durante su fabricación. Parte del residuo —

insoluble podría provenir también de alguna pequeña fracción de los materiales arcillosos de la mezcla cruda que no alcanzan a combinarse en el horno, los cuales son insolubles en ácido. Como se sabe, solamente después de su combinación con el cal durante el proceso de clinkerización es que llegan estos materiales a ser solubles en ácido.

Por esta razón el residuo insoluble podría servirnos como indicador del grado de perfección de las reacciones que se han llevado a cabo en el horno; sin embargo casi siempre proviene de las impurezas (de tipo arcilloso) contenidas en el yeso que se agrega al clínker. Por constituir una impureza, en el cemento se limita su contenido a 0.75 por ciento máximo.

La "pérdida por ignición" o "pérdida por calcinación", representa el por ciento de pérdida de peso que sufre el cemento después de someterlo a un calentamiento de 1,000 °C. Las sustancias que se pierden a esta temperatura son: agua y bióxido de carbono. El agua proviene en parte, de la suministrada por el yeso, el cual contiene dos moléculas de este elemento y en parte, de la que se absorbe durante la manufactura del cemento. Como ya se dijo, el clínker al salir del horno tiende a absorber humedad atmosférica, y durante su almacenamiento sigue absorbiendo humedad. Por último, el cemento siendo un material higroscópico, si no se tiene cuidado durante su almacenamiento puede también hidratarse parcialmente. El bióxido de carbono ( $CO_2$ ) también se absorbe de la atmósfera.

La pérdida por ignición es una medida de la calidad del cemento, por eso la Norma Mexicana limita su contenido a 3.0 por ciento como máximo, ya que valores mayores pueden provocar efectos adversos sobre el grado de endurecimiento del cemento.

#### TIPOS DE CEMENTO QUE SE FABRICAN EN MEXICO. USOS DE CADA UNO DE ELLOS.

En México se fabrican los siguientes tipos de cementos Portland:



- I - Común o Normal
- II - Modificado
- III - Resistencia Rápida
- IV - De Bajo Calor
- V - De Alta Resistencia a los Sulfatos Blancos.

Portland - Puzolana

Portland - Escoria de Alto Horno (Alto Horno-Portland)

Cemento de Albañilería.

Todos estos cementos, con características especialmente adecuadas para satisfacer las necesidades peculiares de las distintas clases de construcción, se fabrican bajo especificaciones de diversas normas oficiales de calidad.

**TIPO I - Cemento Portland Común.** - Para usos generales en donde no se requieren las propiedades especiales de los otros tipos. Se caracteriza por tener altas resistencias mecánicas y alta generación de calor durante su hidratación. No apto para concreto en masa. Se emplea en construcciones de pavimentos y banquetas, edificios de concreto reforzado, puentes, torques, productos prefabricados, trabajos de mampostería, y para todos los usos del cemento o concreto no sujetos al ataque de suelos o aguas sulfatadas o donde el calor generado por la hidratación del cemento no cause una elevación de temperatura objectionable.

**TIPO II - Cemento Portland Modificado.** - Este cemento presenta características intermedias entre el común por una parte, y el de bajo calor y el resistente a los sulfatos, por la otra. Con características de resistencia similares a las del cemento común, presenta menor calor de hidratación, mayor resistencia a aguas y aguas sulfatadas y es en general adecuado para obras hidráulicas. En México se ha -

empleado con éxito en la construcción de grandes presas. Se emplea también en otras estructuras de tamaño considerable como en grandes muelles, contrafuertes de gran espesor y grandes muros de contención en las cuales es necesario reducir la elevación de la temperatura, especialmente cuando el concreto se coloca en ambiente cálido. En tiempo de frío cuando el calor general es ventajoso, puede ser preferible el cemento tipo I o el tipo III. El cemento tipo II también es adecuado para colocarse en lugares en donde deba tomarse precaución adicional contra el ataque moderado de sulfatos, como en estructuras para drenaje donde las concentraciones de sulfatos en las aguas subterráneas son más altas que las normales, pero no muy severas.

**TIPO III - Cemento Portland de Resistencia Rápida.** - Es el que desarrolla mayor resistencia a primeras edades, así, su resistencia a 7 días es comparable con la del tipo I a 28 días.

Por sus altas resistencias tempranas se emplea cuando se requiere desmoldar pronto, para poner rápidamente el concreto en servicio, en clima frío para reducir el período de protección contra la baja temperatura, y cuando se desean altas resistencias a edades cortas, puede ser más satisfactorio o más económico su empleo que el uso de mezclas ricas con cemento tipo I. Generan mucho calor al hidratarse y a velocidad mayor que el tipo I; al igual que éste tampoco resiste el ataque de los sulfatos. No es apto para concreto en masa, sino para estructuras en donde pueda disiparse rápidamente el calor. Es recomendable para inyecciones por su elevada firmeza, la cual, es bastante más alta que la de los otros tipos de cemento.

**TIPO IV - Cemento Portland de Bajo Calor.** - Genera al hidratarse menos calor que los otros cementos y, a menor velocidad; reduce el agrietamiento que resulta de las grandes elevaciones de temperatura y la contracción consiguiente con la calda-

de la misma. Posee buena resistencia a los sulfatos. El desarrollo de su resistencia mecánica es lento a edades tempranas, pero de igual resistencia a la de los demás cementos a edades avanzadas (6-12 meses). Es especial para usarse en grandes masas de concreto como en presas de gravedad, en donde la elevación de temperatura resultante del calor generado durante su endurecimiento, es un factor crítico.

**TIPO V - Cemento Portland de Alta Resistencia a los Sulfatos.**- Es especial para usarse en construcciones expuestas a la acción severa de los sulfatos. El grado de desarrollo de resistencia puede ser algo más lento en las primeras edades que el del cemento portland común, pero igual o mayor resistencia a edades avanzadas (6-12 meses). Es beneficioso en revestimiento de canales, alcantarillas, túneles, sifones y en general en todo tipo de estructuras que estén en contacto con suelos y aguas subterráneas que contengan sulfatos en concentraciones tales que pudieran causar deterioro del concreto si se empleara otro tipo de cemento. La generación de calor también es baja.

**Cemento Portland Blanco.**- La diferencia de éste respecto a los otros cementos portland radica en su bajo o nulo contenido de óxido férrico, de ahí su color blanco. Su proceso de fabricación es semejante a el de los demás cementos, la diferencia es que las calizas que se emplean como materia prima son nulas en óxido férrico, las arcillas se sustituyen por caolín que es material blanco a base de sílice y óxido de aluminio y muy bajo óxido férrico. Una variante en su fabricación consiste en que los fornos y balsas de los molinos de crudo y acabado están hechos a base de cuarzo y no de acero, con el fin de no contaminar el cemento con rebabas de hierro que podrían proporcionarle color gris. Este cemento tiene mayor aceptación mientras menor sea su contenido de óxido férrico. La Norma Mexicana lo considera clasificado en el tipo I (Común). En general a igual finura desarrolla resisten -

clas mas bajas que el tipo I. Este cemento se emplea generalmente para usos decorativos o arquitectónicos, terrazos, mosaicos, estucos, esculturas, etc., pudiéndose usar también para ciertos tipos de estructuras.

Cemento Portland Puzolana.- Este consiste de una mezcla íntima y uniforme de cemento portland y puzolana, la cual se obtiene a través de la reacción simultánea de clínker portland, puzolana y agua. La puzolana forma del 15 al 30 por ciento de la mezcla total.

Las puzolanas son materiales silíceos o silíceo-aluminosos, que en presencia de humedad reaccionan químicamente con la cal, que se libera durante la hidratación del cemento portland para formar compuestos con propiedades cementantes. Es decir, en esta forma se aprovecha benéficamente la cal que queda como "desperdicio" de los cementos portland y que bajo algunas condiciones de exposición puede llegar a ser perjudicial.

Las puzolanas que pueden emplearse en la manufactura de cementos portland-puzolana, incluyen materiales naturales del tipo de las cenizas volcánicas, pómez, tierra de diatomáceas, esquistos, pizarras, etc; ciertos materiales oxidados por coque y algunos subproductos industriales como las cenizas volantes, algunos tipos de escoria, etc.

Las puzolanas se emplean en los cementos para mejorar su resistencia química, pudiendo producir también algunos efectos benéficos en el concreto como son mejorar la trabajabilidad, reducir la generación de calor y contracción térmica, aumentar la impermeabilidad, mejorar la resistencia al ataque de los sulfatos, reducir la reacción álcali-agregado y reducir la segregación y sangrado.

El cemento portland-puzolana se emplea principalmente en concretos para obras hidráulicas y marítimas.

*Cemento Portland - escoria de alto horno.* - Es el producto que se obtiene — por la rotación simultánea de cilindros portland, escoria granulada de alto horno y yeso. En la elaboración de este cemento se emplea de 30 a 70 por ciento de escoria.

La escoria básica granulada, es el producto no metálico compuesto esencialmente de silicatos y aluminatos cálcicos, procedentes del alto horno empleado en la metalúrgica del hierro. Esta escoria se obtiene por enfriamiento rápido de la masa fundida en agua. La escoria básica granulada, no debe considerarse solamente como una puzolana sino como un verdadero cemento hidráulico, latente o potencial, pero cuya hidratación se requiere la presencia de cal hidratada y yeso. Al igual que las puzolanas, la escoria de alto horno se adiciona al cemento portland para mejorar ciertas propiedades del mismo.

La actividad de la escoria no sólo depende de su composición, sino también de su enfriamiento rápido, que inhibe su cristalización y permite obtener un elevado contenido de material vítreo. La escoria cristalizada a diferencia de la vítreo, no presenta propiedades hidráulicas. El enfriamiento con aire, que es suficiente para el tratamiento de clínker portland a su salida de horno rotatorio, no basta en general para la escoria fundida que sale del alto horno, sino que se requiere enfriarla mediante chorro de agua, o bien dejándola caer a un tanque con agua, o combinando ambos procesos de enfriamiento. El agua de enfriamiento presenta además la ventaja de, que permite eliminar de un 5 a un 10 por ciento de agüfe contenido en la escoria. Dicho agüfe se desprende en parte como gas (hidrógeno sulfurado) y en parte se transforma en sulfuro de calcio que se disuelve en el agua.

Obtenidas las escorias en la forma indicada, deben usarse firmemente junto con el cemento, el cual proporciona la cal que reaccionará con la escoria. Los cementos generalmente alcanzan mayores firmezas que los cementos portland por ser la

escoria sea fábil.

El cemento alto horno portland es especialmente útil en concretos para obras hidráulicas o marítimas, pudiéndose emplear además en cualquier tipo de estructura.

Cemento de Albañilería.- Es el material clásico para ser mezclado con arena fina y agua y producir un mortero plástico para pegar unidades de mampostería como tabiques de arcilla o concreto, bloques de concreto y piedras artificiales o naturales.

Este cemento se obtiene por la molida conjunta de clínker portland, caliza y yeso, pudiéndose emplear además algún aporte incluso de sílice. En vez de caliza pueden utilizarse también los rebros de chimeneas recolectados durante la fabricación del cemento portland.

El cemento de albañilería, es un cemento de tipo hidráulico que cumple con mucha amplitud las más altas especificaciones requeridas en los trabajos de albañilería. La ventaja de este cemento respecto a otros tipos de cementos recomendados para el mismo fin, consiste en su mejor plasticidad, cohesividad, mejor resistencia menores cambios volumétricos y mejor poder de retención de agua, lo que evita que el bloque o tabique seco absorba el agua del mortero y le reste dicho elemento indispensable para que desarrolle toda su resistencia, y además se evita el resquebrajamiento de la mezcla de mortero que de otro modo provocaría contracción y agrietamiento tendiendo a separarse la junta entre tabique y mortero.

Además de los usos arriba mencionados, el cemento de albañilería se utiliza para toda clase de aplanados y para firmes de concreto.

TABLA 2 - EJEMPLO DE COMPOSICIÓN DE LOS 5 TIPOS DE CEMENTO  
PORTLAND

| Compuestos | Tipo I<br>Común | TIPO II<br>Modificado | TIPO III<br>R. rápida | TIPO IV<br>Bajo calor | TIPO V<br>Resist. sul-<br>fatos. |
|------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------|
| $C_3S$     | 48              | 44                    | 51                    | 30                    | 46                               |
| $C_2S$     | 22              | 29                    | 16                    | 46                    | 32                               |
| $C_3A$     | 10              | 6                     | 12                    | 5                     | 3                                |
| $C_4F$     | 8               | 11                    | 7                     | 13                    | 12                               |
| SUMA       | 88              | 90                    | 86                    | 94                    | 93                               |

#### FINURA DEL CEMENTO

La finura del cemento, es un factor que junto con la composición química tie-  
ne influencia definitiva en la mayor parte de las propiedades del cemento, principal-  
mente en lo que se refiere a resistencia Fig. 13.

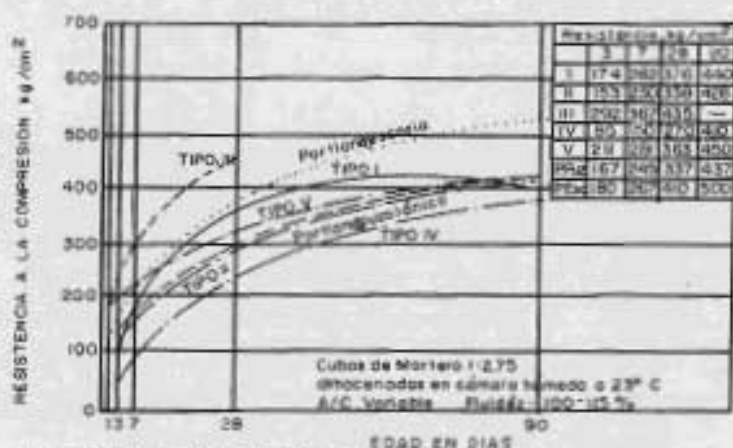


Fig. 13.- Resistencias comparativas de distintos tipos de cemento.

El aumento de la finura incrementa la velocidad de hidratación del cemento - y produce mayor resistencia inicial y más rápida ganancia de esta.

Debido al tamaño extremadamente pequeño (entre 7 y 60 micras) las partículas de cemento más finas no pueden clasificarse en fracciones de distintos tamaños por medio de tamices; se han desarrollado métodos especiales para efectuar determinaciones cuantitativas aproximadas de la distribución de los tamaños. Para este fin son de uso corriente instrumentos como turbidímetros y aparatos de permeabilidad al aire y la medida de la finura se conoce como "superficie específica". Esta es el área total en centímetros cuadrados de la superficie de todas las partículas, supuestas esféricas, contenidas en un gramo de cemento. Esta área es mayor cuando el cemento es más fino. La superficie específica determinada con el aparato de permeabilidad al aire de Plaire varía, para los cementos que no son de resistencia rápida, entre 3,000 y 3,600  $\text{cm}^2/\text{g}$  y para los de resistencia rápida entre 3,800 y 5,000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , siendo los valores promedio 3,200 y 4,200  $\text{cm}^2/\text{g}$  respectivamente.



El efecto de los ciclos "pulsos", es decir, con repetición inferior a la de los valores mencionados, afecta de buena forma las resistencias pueden producirse un exceso de embudo o segregado del agua alcanza la parte superior del concreto debido a la desentratamiento de los áridos antes del fraguado inicial.

Como la finura tiene una influencia definitiva sobre muchos de las propiedades del cemento, al aumentarla se incrementa la resistencia mecánica, particularmente - las resistencias a corta edad, disminuye la expansión en autoclave, aumenta la trabajabilidad y cohesión del concreto, aumenta la impermeabilidad y la resistencia al empalmado y deshielo.

#### FALSO FRAGUADO.

Algunas veces al entrar el cemento en contacto con el agua se advierte inmediatamente en unos cuantos minutos, es decir, mucho antes del tiempo normal de fraguado; este endurecimiento se conoce como fraguado falso prematuro, es decir no es propiomente un fraguado, sino que se produce una rigidez o "entramado" anormal. Cuando esta pasta endurecida se reacciona, su plasticidad se recupera y el proceso de endurecimiento continúa normalmente. Lo anterior lo distingue del verdadero fraguado.

El fraguado falso, es motivado por la deshidratación del yeso de elevada temperatura (mayor de 120°C) producida por la fricción en el interior de las molinos tubulares donde el clínker y el yeso se muelen conjuntamente para producir cemento.

Cuando el cemento entra en contacto con el agua, este yeso deshidratado tiende a tomar su agua que ha perdido, formándose inmediatamente una red de cristales en la masa del cemento, los cuales originan la rigidez arriba mencionada.

El falso fraguado es perjudicial porque le resta trabajabilidad al concreto, disminuye su revestimiento dificultando la limpieza de las mampallonas, canchales, etc., y la colocación y compactación en las formas.

Este falso fraguado puede eliminarse, dejando reposar la mezcla durante unas 4 o 5 minutos después del tiempo de mezclado normal y remezclada de nuevo durante otros 2 ó 3 minutos.

En general, el falso fraguado produce los siguientes efectos indeseables en el concreto:

- 1) alto requerimiento de agua;
- 2) reduce la resistencia;
- 3) reduce la unión entre los agregados o entre el acero de refuerzo y el mortero;
- 4) tendencia al agrietamiento;
- 5) da características de inclusión de aire erráticas.

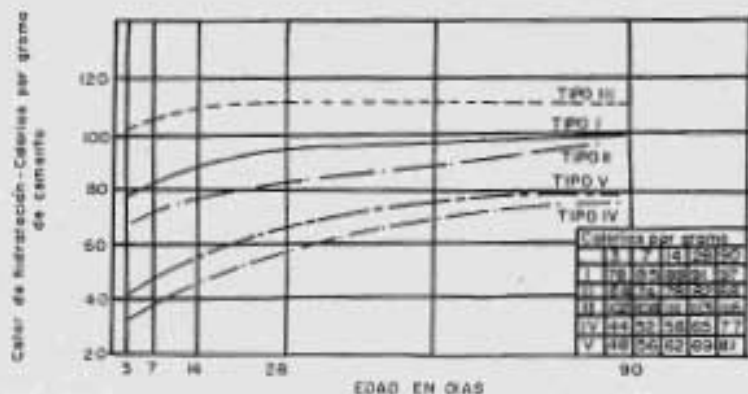


Fig. 14

Calores de hidratación para diferentes tipos de cemento Portland.

### *Hidratación del Cemento, Calor de Hidratación.*

Cuando el cemento se mezcla con el agua, se forma una pasta de consistencia plástica, es decir fácilmente moldeable, pero esto a perder esta propiedad con el tiempo hasta que llega propiamente al estado sólido. Este paso del estado plástico al estado sólido es lo que constituye propiamente el fraguado del cemento, una vez que el cemento ha fraguado comienza entonces a endurecer, esto es, comienza adquirir resistencia mecánica, lo cual se prolonga durante un período indefinido. El fraguado y el endurecimiento se efectúan por medio de una reacción química entre los compuestos del cemento y el agua, la cual recibe el nombre de hidratación.

Durante el proceso de endurecimiento del cemento portland, se produce considerable cantidad de calor por las reacciones de hidratación.

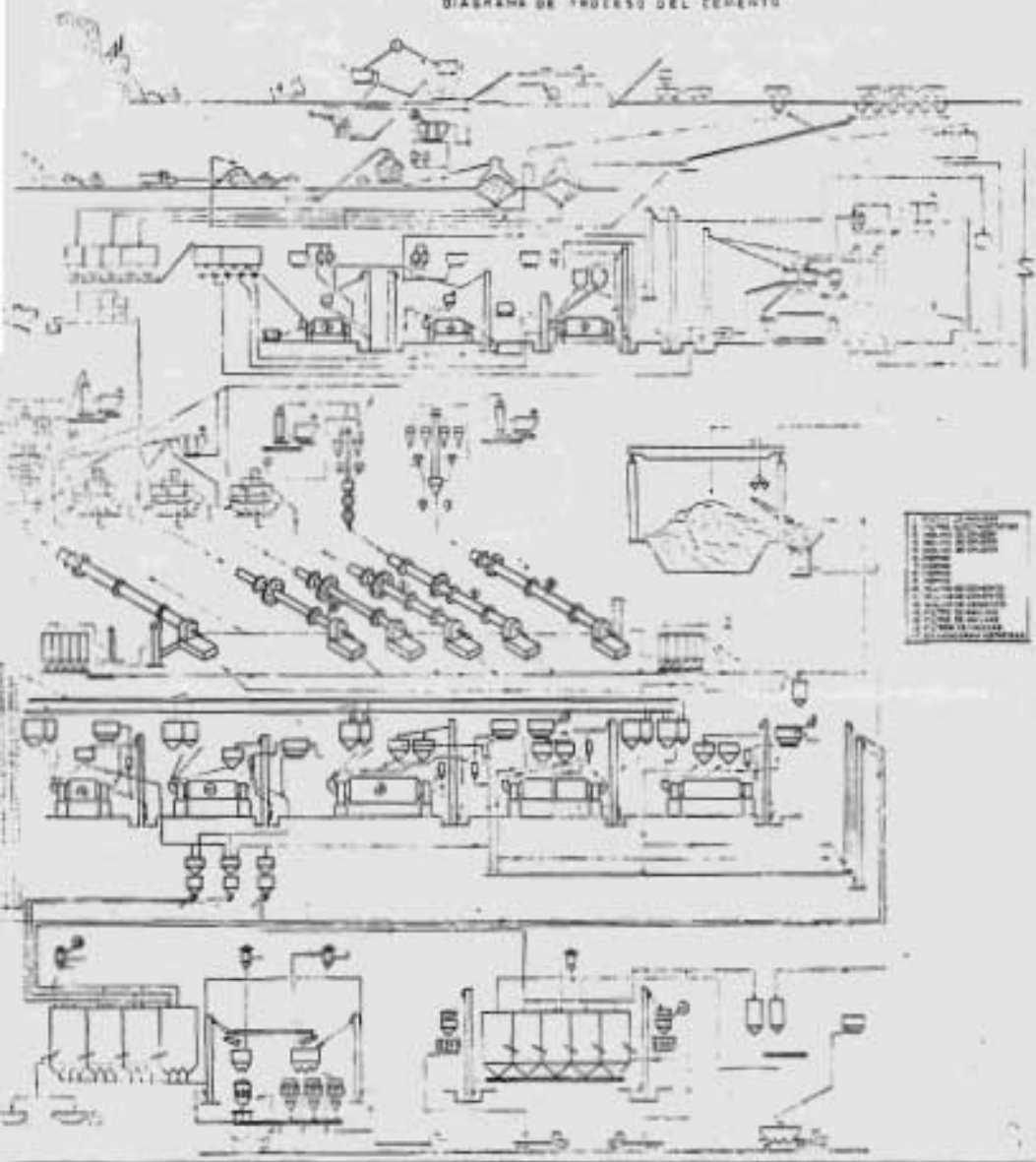
El calor de hidratación del cemento es importante para los técnicos principalmente por la elevación de temperatura que se produce en la masa de concreto. En grandes masas de concreto la conductividad térmica es muy baja, evita la radiación del calor y el concreto puede entonces alcanzar altas temperaturas. Tal elevación de temperatura a menudo es lo suficientemente grande para que cause serios agrietamientos de la estructura debido a la contracción térmica cuando tiene lugar el enfriamiento eventual a la temperatura circundante. Sin embargo, el calor de hidratación es benéfico para los concretos colados en clima frío.

El calor de hidratación varía ampliamente con la composición del cemento. Los cementos que contienen grandes porcentajes de silicato tricálcico ( $C_3S$ ) y aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) desarrollan más calor, Fig. 14. El método más común de medir el calor de hidratación del cemento portland es por medio del calorímetro de Lorch.

Aunque algunas especificaciones para cemento han establecido límites para el calor de hidratación, al técnico en concreto le interesa principalmente conocer la

elevación de temperatura que puede experimentarse en la masa de concreto en dicho caso — factor es importante.

DIAGRAMA DE PROCESO DEL CEMENTO



## IMPORTANCIA DE LA INDUSTRIA DEL CEMENTO EN EL DESARROLLO DEL PAIS.

La gran adaptabilidad del cemento en el ramo de la construcción ha permitido el enorme desarrollo, que esta industria ha tenido en el mundo entero del cual, nuestra República Mexicana no es la excepción.

El concreto, el asbesto, las techales para techumbres y el cada vez más difundido suelo de cemento con los que se construyen obras de gran envergadura con variedad de diseño, siendo materiales cuyo componente principal es el cemento.

Ya que el cemento es la parte activa primordial en este gran número de materiales, debe producirse con esmero ya que, para lograr un mayor rendimiento en la gran variedad de obras, es de interés fluctuar su concentración de acuerdo al objetivo que se persiga. Se tiene una mejor eficiencia de materiales cuando son enfocados lo más directamente posible a las condiciones específicas, o sea, las que prevalecen y construyen se les debe suministrar diferentes tipos de cemento para que al realizar las construcciones se tenga una verdadera eficiencia: menor costo, gran durabilidad, buenas condiciones de servicio, menor retórica, etc. De otra forma solo se satisfarían las condiciones para algunas obras.

Ovviamente que una variedad en clases de cemento, provoca un aumento en costo de fabricación por requerirse unas condiciones de equipo mas distintas y con un control mas riguroso. No obstante este aumento en costos es compensativo a las condiciones del cemento obtenido. En nuestro país ha ido en aumento la producción debido al empuje de la construcción, lo cual, la provoca.

En nuestra República como en muchos otros países, esta industria es una de las mas grandes que se conocen y mediante su rico equipo se producen los diversos tipos de cemento. Para ello las fábricas cuentan con un gran número de hornos

cas en diversas ramas profesionales, cuya labor se conjuga para convertir la materia prima variable en un producto de calidad uniforme, perfectamente controlado, y de acuerdo con las especificaciones estipuladas para el tipo de cemento del que se trate de acuerdo con la norma de la Dirección General de Normas de la Secretaría de Industria y Comercio.

*Breve Historia del Cemento.*— Los materiales cementantes han sido usados desde los albores de la civilización. La famosa Vía Apia, el gran sistema de acueducto y otras estructuras construidas por los romanos, se encuentran aún en excelente estado de conservación.

Los antiguos egipcios usaban un cemento compuesto de yeso calcinado impuro. Los griegos y los romanos usaban caliza y más tarde desarrollaron el cemento puzolánico, moliendo conjuntamente cal y una ceniza volcánica llamada puzolona que se encontró cerca de Pozzuoli, Italia. Los griegos usaron un material similar llamado *tufo* de Santorin obtenido de la isla del mismo nombre. En la siguiente era, vino una declinación general en el conocimiento de los materiales cementantes, regresando a las prácticas antiguas. Las puzolonas fueron olvidadas y los morteros de cal fueron de pobre calidad. Hubo sin embargo, una tendencia gradual hacia el uso de las puzolonas en los siglos XV y XVI. No obstante el uso temprano de estos materiales, se conoció muy poco de su química, y no se hicieron avances sustanciales en la fabricación de materiales cementantes desde el tiempo de los romanos hasta 1796. En este año, John Smeaton, un ingeniero inglés descubrió que cuando se calcinaba una caliza suave impura que contenía cierta proporción de arcilla, podía endurecer bajo el agua así como en el aire en una masa sólida. Este descubrimiento de Smeaton permitió el rápido desarrollo de tales cementos para construcciones de albañilería.

En 1796, Joseph Parker de Northfleet, Inglaterra, obtuvo una patente para la

fabricación de un material cementante que fue conocido como cemento romano por el acatar que presentaba, semejante al de las viejas cermas romanas. Parhen calcinaba ciertas piedras o productos arcillosos "nódulos de arcilla en un horno de cal ordinaria y molía el producto resultante". En 1802 se produjo en Francia un cemento de este tipo, el cual, marcó el comienzo de la industria cementera en este país.

En 1810 Edgar Dobbs de Southwich, Inglaterra, produjo un cemento de caliza y arcilla. En 1813, Vicat en Francia y, en 1822, James Frost en Inglaterra, comenzaron hacer cementos de caliza y arcilla.

En 1824, Joseph Asplin, un albañil inglés, adquirió una patente en Inglaterra para fabricar un cemento perfeccionado, producido por el calentamiento de una mezcla de caliza y arcilla molida el producto resultante hasta convertirlo en un polvo fino. A este polvo le dió el nombre de "Cemento Portland", por la similitud que tiene este cemento endurecido con ciertas canchales de piedra de la Isla de Portland, Inglaterra. Asplin es generalmente reconocido como el inventor del cemento Portland.

Las primeras obras para fabricar cemento portland en Inglaterra fueron establecidas por James Frost en 1825. Las primeras plantas establecidas fuera de Inglaterra se hicieron en Bélgica y Alemania en 1855. En Estados Unidos comenzó a fabricarse cemento portland en 1875 y en México a principios del siglo XX.

Descripción del Proceso.- El proceso desde el punto de vista que nos interesa a nosotros es puramente de control de materiales y no de equipo, aunque las interacciones mutuas obviamente no se pueden evitar.

El proceso se divide en tres secciones básicas normalmente dentro de una fábrica como puede verse en el diagrama 15 y que son: molienda de crudo, clinkerización y molienda de acabado.

Se denomina molienda de crudo, por consideración a que el material no ha pasado



de la sección de hornos, donde sufre la clínherización que es un estado de agrega-  
ción que comprende una hipersensibilización. En esta sección de molinera de crudo  
el material sale de las tolvas de los respectivos almacenes que han sido previa-  
mente llenados por descarga de gondolas que abastecen los materiales o materias pri-  
mas y que son para este departamento: caliza, arcilla, jales y escoria férrea, exis-  
tiendo solo una vía para el total de la fábrica y la cual es yeso.

Entre la descarga de gondolas y el llenado de los almacenes respectivos de ar-  
cilla y jales, ambos materiales son pasados previamente por un sistema de secado —  
quebrado del que salen con una humedad alriva permisible siendo éste, el objetivo —  
principal para evitar la adherencia y encrustamiento en los sistemas de almacenado  
y transporte al igual que en las básculas dosificadoras lo cual, provoca problemas  
de consideración y que no se del todo evitables.

La característica de los materiales que salen de los almacenes respectivos pa-  
ra entrar a la sección de molinos de crudo es que sus estados granulométricos res-  
pectivos son los siguientes:

CALIZA

|             | R     | R     | R     | R     | R     | R     | Paed  |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CRIBA       | 3/4   | 1/2   | 1/4   | 1/8   | T-10  | T-70  | T-70  |
| Ret 5 Kg.   | 130   | 760   | 1030  | 450   | 490   | 1410  | 700   |
| % Ret. ind. | 2.60  | 15.20 | 20.60 | 9.00  | 9.80  | 28.20 | 14.00 |
| % de CaO    | 53.50 | 53.50 | 53.36 | 53.24 | 53.20 | 52.40 | 52.40 |
| % CaO       | 95.50 | 95.50 | 95.3  | 95.10 | 95.00 | 93.6  | 93.60 |

GRANULOMETRÍA DE C/LIZA

|           |           |         |         |         |         |         |        |
|-----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| 22.23 mm. | 19.05 mm. | 15.0 mm | 9.52 mm | 6.35 mm | 4.75 mm | 3.00 mm | 0.2mm. |
| 0.00 %    | 2.2 %     | 19.00 % | 35.3 %  | 53.00%  | 68.5%   | 76.5%   | 88.5 % |

GRANULOMETRÍA REDDA ARCILLA W/S JALES PROPORCIÓN 3 X 2

% RETENIDO

|         |       |       |       |       |      |      |
|---------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Humedad | 22.23 | 19.05 | 15.87 | 15.08 | 6.35 | 4.76 |
| 11.2 %  | 0.00  | 0.00  | 0.5   | 0.5   | 11.0 | 12.0 |

|       |        |        |        |         |
|-------|--------|--------|--------|---------|
| T - 4 | T - 10 | T - 40 | T - 70 | T - 170 |
| 12.0  | 21.5   | 42.0   | 48.5   | 68.5    |

PESOS VOLUMÉTRICOS ARCILLA DE BARCO

|                   |                        |
|-------------------|------------------------|
| Húmeda y Suelta   | 1195 Kg/m <sup>3</sup> |
| Húmeda y Compacta | 1295 Kg/m <sup>3</sup> |
| Seca y Suelta     | 1300 Kg/m <sup>3</sup> |
| Seca y Compacta   | 1330 Kg/m <sup>3</sup> |

PESO VOLUMÉTRICO DE ESCORIA FERRUGA Y JALES

PESO VOLUMÉTRICO DE ESCORIA FERRUGA.

|                                     |                           |
|-------------------------------------|---------------------------|
| Peso Volumétrico Suelta y Húmeda,   | 1,875 Kg/m <sup>3</sup> . |
| Peso Volumétrico Compacto y Húmedo. | 2,175 Kg/m <sup>3</sup> . |
| Peso Volumétrico Suelta y Seco.     | 2,290 Kg/m <sup>3</sup> . |
| Peso Volumétrico Compacto y Seco.   | 2,390 Kg/m <sup>3</sup> . |

La causa ponderante por lo que debe cumplir con esta función, es que si el material para más grueso, la sección de clisurización tiene problemas porque la reacción no se lleva a cabo totalmente por no existir la suficiente área superficial, además los lotes o capas que salgan más gruesas se segregarán, estas secciones cuando es necesario renovarlas por necesidades de servicio, también provocan problemas en la sección de reacción por segregarse en composición y en superficie de reacción. Estas dos son las causas de interés químico aunque existen otras de interés mecánico como son el atascamiento de separadores, defecto en granulada (cuando se lleva a cabo el proceso por medio del sistema húmedo), el cual influye en la reacción, y otras más.

La sección de hipersensibilización no comprende sólo hornos rotatorios, sino también componentes necesarios que forman sistemas como puede verse en la Fig. No. 15 de los cuales por el caso mostrado en dicha figura, que es por sistema seco, comprende entre los más destacados de los hornos, ciclones en la tarra de precalentado, ventiladores ó extractores para hacer el tiro dentro de la cámara, por ó porilla de arriamiento y torre de enfriamiento por evaporación.

En la sección de acabado los sistemas son semejantes a los de crudo; aquí el clínker es molido junto con la proporción correspondiente de yeso según lo indica la norma dependiendo del aluminato triciclético y el tipo que sea. En esta sección se controla en una forma rigurosa la superficie específica  $m^2/g$  por el sistema húmedo, ya que al variar ésta, se tiene cambios de consideración en las propiedades del conglomerado hidráulico.

El análisis espectroquímico mediante fluorescencia de rayos X, es empleado hoy en día en casi una de las tres etapas comprendidas en el proceso, además también en el análisis (al igual que el anterior) cuantitativo de las materias primas que están por entrar al proceso, independientemente de permitir el control secuencial de las seccio-

nes de las canteras de caliza y los bancos de arcilla.

Por lo anteriormente establecido, el cemento portland es un material finamente pulverizado, que al agregarse agua, ya sea solo o mezclado con otros materiales como arena, grava, abasto, etc., tiene la propiedad de fraguar tanto en el aire como en el agua y formar una masa endurecida.

El cemento portland es una clase de cemento hidráulico, el cual como se indicó, proviene de la pulverización fina del producto obtenido por calcinación o fusión incipiente de una mezcla íntima y debidamente proporcionada, de materias arcillosas y calizas, sin mas adición posterior a la calcinación que yeso natural.

Materias Primas.- Las materias primas fundamentales en general para la fabricación del cemento son: la caliza o margas y los materiales arcillosos como el barro o pizarra. La combinación de estos materiales a la elevada temperatura que se tiene en los hornos de calcinación forman los compuestos que constituyen el cemento portland. Además, se pueden emplear otras materias primas para producir cementos especiales para la construcción de grandes masas de concreto, o de obras hidráulicas y marítimas, o para proporcionar resistencia a los sulfatos. Estas materias primas son: material férrico, hematita o escoria de altos hornos rica en óxido férrico, material silíceo, cuarzo, arena, cenizas, o escorias con elevado contenido en sílice.

Otra materia prima importante y esencial para obtener un buen cemento, es el yeso, sulfato de calcio, que sirve para controlar el tiempo de fraguado.

Para optimizar el proceso los materiales se deben de localizar cerca de las fábricas, para disminuir los costos de transporte, pero que se encuentren localizados canteras, bancos de arcilla y miras de hematita juntas es imposible, por lo tanto, las plantas deben localizarse en donde se encuentre el material de mayor consumo, que para este proceso es la caliza, transportándose las demás por ómnibus y camiones y laterales.

directamente por la das siendo previamente triturada.

Los consumos relativos en materias primas pueden variar pero no en una forma considerable, ya que localizadas las bancas las composiciones químicas de éstas varían (contenidos de óxido de calcio, alúmina, alúmina y férrico). El consumo de yeso estará en función de su composición química, pero debe de tener un valor mínimo como norma de comparación, de su concentración en algunos materiales y del tipo de cemento que se pretende elaborar.

Pueden considerarse para cemento portland los siguientes consumos generales - aproximados de materias primas por material crudo 72% de caliza, 15% de arcilla, 6% de material silíceo y 7% de mineral de hierro, pero debe quedar bien establecida que estos no son constantes y que los dos últimos materiales varían para los cementos especiales: un bajo calor de hidratación y resistencia a los sulfatos.

Proceso de Fabricación.- Existen dos métodos para fabricación de cemento portland: Seco y Húmedo.

El proceso Seco es el que generalmente se emplea en nuestro país y tiene las siguientes etapas.

Trituración.- Las materias primas que llegan a la fábrica se trituraron en varias etapas en una serie de máquinas que están adaptadas al tamaño descendente de las partículas en proceso. La reducción de tamaño hasta polvo impalpable.

La primera etapa de trituración se efectúa en quebradoras grandes del tipo de quijal: o rotatoria. La trituración secundaria, que reduce el tamaño a unos 13 mm, se efectúa generalmente en quebradoras de cono rotatorio o de martillos.

Secado.- Una vez triturados y antes de entrar a los molinos, los materiales se introducen a los secadores rotatorios por la parte superior. Estos secadores consisten de largos tubos de acero, ligeramente inclinados, de unos 2 o 3 m de diámetro y

unos 18 a 30 m de largo en cuyo parte inferior entran unas cañerías, que proveen de la combustión del horno, o a flota de un quemador.

*Molienda.*- Una vez que el calor y acción la caliza y el hierro, se clasifican o clasificadamente con básculas automáticas pasando con regularidad a los molinos tubulares que son grandes cilindros horizontales de 2 a 3 m de diámetro y de 7 a 14 m de largo, revestidos con placas de acero además tienen roturas desde 200 hasta 1,400 HP y están divididos en su interior en 2 ó 3 compartimientos por medio de diafragmas.

Para aumentar la eficiencia en la molienda, suele recurrirse a la clasificación por tamaño del material que sale del molino, de tal modo que la parte fina pueda pasar a la siguiente etapa del proceso, y en cambio la que aún está demasiado gruesa, regrese al molino, como anteriormente se indicó por medio de separadores.

Los clasificadores de tamaño se basan en general en los principios de la decantación (ley de Stokes), según la cual, si se tienen partículas sólidas dentro de un fluido las de mayor tamaño se sedimentan con mayor rapidez, separándose en esta forma para regresar al molino. En la industria del cemento los clasificadores de tamaño trabajan con aire y se llaman "separadores de aire".

Al material que sale de los molinos se le denomina también "mezcla cruda" o como se estableció simplemente "crudo".

Actualmente son de uso común los molinos secadores los cuales simultáneamente muelen y secan.

Con este equipo se eliminan los secadores de tubos rotatorios mencionados anteriormente.

*Calcinación.*- Cuando el material crudo sale de los molinos, se envía a los silos de crudo en donde se homogeniza y se mezcla entre sí para obtener una composición siempre uniforme; de esta forma la mezcla que entra a los hornos será siempre de-

la misma calidad.

De los sitios de cruce el material entra a los hornos de calcinación. El horno es la parte fundamental de la fábrica, pues en él se realizan las reacciones químicas que forman los compuestos constituyentes del cemento.

La industria mexicana del cemento emplea exclusivamente hornos rotatorios, - constituidos por grandes cilindros de acero, forrados en su interior con material refractario (de unos 15 cms. de espesor) para resistir las elevadas temperaturas - (hasta de  $1,500^{\circ}\text{C}$ ) que se requieren en la producción del cemento. Los hornos existentes en el país, miden desde 1.80 hasta 6.0 m. de diámetro y desde 90 hasta 120 m. de longitudinal, con capacidad diaria desde 100 hasta 1,800 tons. de material calcinado. Algunas de estos hornos cuentan además, con combinaciones de calor que aprovechan los gases calientes del propio horno para precalentar el material crudo que entra en ellos.

Los hornos presentan una inclinación en relación con la horizontal de aproximadamente  $4\%$ ; los materiales crudos se alimentan por la parte superior y conforme van descendiendo se encuentran con temperaturas más elevadas, hasta llegar al extremo inferior donde se tiene el quemador que, en nuestro país, generalmente trabaja con gas natural o combustóleo.

El largo cilindro que constituye la estructura del horno, está provisto de - llantas metálicas que se apoyan sobre rodillos, y cuenta además con una corona conectada al piñón del motor que lo hace girar.

En el horno de cemento no se funden completamente los materiales, sino que sólo se llega a una semifusión o estado pastoso durante el cual, se forman aglomerados cuya forma se aproxima a la esférica. Estos aglomerados que incluyen los cuatro compuestos principales que forman el cemento portland, se designan con el nom-

bre de "clinker".

La calcinación de las materias primas en el horno *clinker* es muy perfecta para que prácticamente toda la cal libre, u óxido de calcio, producida por la descarboxilación de la caliza, alcance a combinarse con los óxidos de hierro, aluminio y silicio de la arcilla. Si esta operación no fuese tan perfecta, quedaría un residuo de cal libre mayor del 2% que motivaría una expersión desfavorable en la pasta de cemento o concreto. Los hornos bien controlados producen *clinker*, con un contenido de cal libre que no excede de 1,5%.

Enfriamiento.- Antiguamente casi todos los enfriadores de *clinker* estaban constituidos por cilindros de acero inclinados, de 2 m. de diámetro por 20 m. de longitud aproximadamente, en cuyo extremo superior se introducía el *clinker* caliente y se enfriaba al ponerse en contacto con el aire que entraba por el extremo inferior.

En la técnica moderna, el tipo indicado ha sido desplazado por enfriadores de parrilla inclinada, con barras oscilantes sobre las cuales se forma un manto de *clinker* caliente que va descendiendo, enfriándose al contacto con el aire que entra por la parte inferior. Este aire caliente que sale de los enfriadores, se aprovecha para la combustión en los hornos, recuperándose parcialmente el calor del *clinker*.

En seguida se almacena el *clinker* producido en el patio de almacenamiento de materiales, para posteriormente ser molido.

Molienda del cemento.- Del patio de materiales, el *clinker* pasa a los molinos de cemento o molinos de acabado junto con una cantidad de yeso previamente dosificado (5% aproximadamente) en donde se muele a finura muy elevada de 3,000  $\text{cm}^2/\text{g}$  — Puzón en cementos de finura normal hasta 5,00  $\text{cm}^2/\text{g}$  en cementos tipo III (resistencia rápida), como ya se indicó.



Para lograr las finuras indicadas, la molienda conjunta de clínker y yeso, se realiza en general en molinos tubulares similares a los descritos en la molienda de cruas. Para lograr mayor eficiencia en la molienda, conviene clasificar mediante separadores de aire a los materiales: los de mayor tamaño se sedimentan con mayor rapidez y regresan al molino para ser molidos; los granos finos que no se sedimentan son transportados a los silos de almacenamiento.

No obstante que el proceso de transformación termina cuando el cemento sale de los molinos de acabado, quedan aún ciertas maniobras por realizar, como son la conducción del cemento a los silos de almacenamiento, lo cual se realiza a través de bombas de aire tipo Fuller que trabajan a alta velocidad o por medio de bandas de goma, y finalmente su empaque en bolsas de papel, o su carga directa a los carros o cariones talva cuando se entrega a granel.

Proceso húmedo.- El procedimiento de fabricación que se acaba de describir es por vía seca; sin embargo, existe otro procedimiento de fabricación por vía húmeda, el cual difiere del anterior en algunos aspectos. Este procedimiento es utilizado en tres de las fábricas actualmente instaladas en México.

La arcilla no se tritura sino se descarga en un molino de nastrillos que la desmenuza y la mezcla con agua para producir una lechada bastante fluida (65% de agua) que se bombea a través de un tubo de 15 cm. de diámetro aproximadamente hasta descargarla en un tanque de concreto provisto de agitadores. Esta lechada que se dosifica junto con la caliza previamente triturada se alimenta a los molinos de crudo donde se añade agua para facilitar la molienda, murejo, control y neplado de los materiales, en cambio representa un mayor consumo de combustible para evaporar el agua en el horno.

De los molinos, el crudo pasa a unos tringones conectores y de ahí a otras mez-

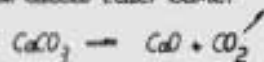
cladores, de donde a su vez pasa al horno. En este proceso el secado se realiza en el horno; para hacerlo más eficiente y desmenujar debidamente las arcillas de polvo crudo, se cuenta con un sistema de cadenas que se mueven lentamente conforme gira el horno (3/4 a 1 rpm. aproximadamente).

Los siguientes pasos de la fabricación son iguales a los que se siguen en el proceso por vía seca.

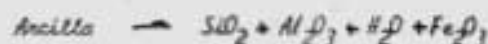
En cada caso y según las condiciones existentes, materias primas, agua disponible, etc., el fabricante debe apreciar y comparar debidamente las ventajas e inconvenientes de ambos procesos y optar por el que más le convenga.

Siendo la calcinación en las hornos la parte medular de la fabricación del cemento, conviene conocer aunque sea en forma breve, las reacciones que se llevan a cabo dentro de él para formar los distintos compuestos que forman al clínker.

En el primer tramo del horno, es decir, el más cercano a la entrada del material crudo, éste se calienta a unas 700°C aproximadamente (zona de calentamiento), en seguida se descompone la caliza a una temperatura de unas 900°C, desprendiéndose gas carbónico que es arrastrado hacia la chimenea, de donde sale junto con los gases de combustión, quedando óxido de calcio (cal) libre:

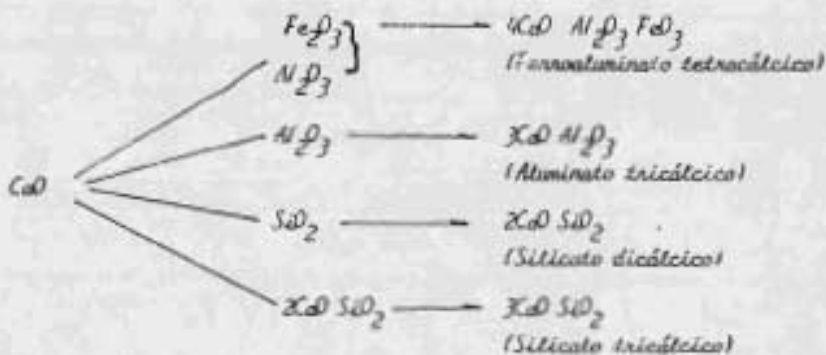


En la siguiente zona del horno se efectúa la descomposición de la arcilla en sus óxidos principales: sílice, alúmina y óxido férrico, desprendiéndose también su agua de hidratación:



comenzando la combinación de la cal (CaO) proveniente de la caliza con los óxidos de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para formar primero, el silicoaluminato tetracálcico y enseguida el aluminato tricálcico; esto se efectúa a 1,250°C aproximadamente.

Posteriormente se efectúa la combinación de la cal (CaO) con la sílica (SiO<sub>2</sub>) formando el silicato dicálcico, el cual en presencia de más cal, forma el silicato tricálcico.



entre las 1,250°C y 1,500°C se efectúa la sinterización. En este punto se funde aproximadamente de 20 a 30 por ciento de la masa.

Como se señaló antes, en el horno no se alcanza una fusión completa, sino sólo una sinterización o estado pastoso, durante el cual se forman aglomerados de cristales y vidrios cálcicos, de forma aproximadamente esférica y con un diámetro que varía de 0.5 hasta unas 4 cm., que se conocen con el nombre de clínker. Este clínker se muele finamente con una cierta cantidad de yeso (5% aproximadamente) para producir el cemento, lo cual ya se estableció.

#### La Industria Mexicana del Cemento.

La industria fabricante de cemento continúa siendo una de las actividades primordiales para el desarrollo económico de México, puesto que constituye una de las materias primas básicas para la construcción de obras de infraestructura que permiten el desenvolvimiento de sectores productivos vitales para el país, tales como el agrícola, industrial y comercial.

Por otro lado, se pretende que la industria cementera cuente siempre con una capacidad suficiente para exportar o absorber aumentos excesivos de demanda, habiendo realizado cuantiosas inversiones en terminales de carga y distribución, así como en transporte marítimo especializado, lo que ha permitido incrementar en forma importante las exportaciones de cemento.

Para lograr los propósitos anteriores la industria nacional cementera dispone, hasta principios del año de 1976, de 28 unidades productoras, las cuales 25 se encuentran constituidas como sociedades anónimas y las otras tres como sociedades cooperativas, estas se localizan, en su mayoría, en zonas cercanas a los centros masivos de consumo, tales como Monterrey, Guadalajara y la ciudad de México, con sus áreas de influencia; pero en términos generales, cualquier punto de la República puede ser abastecido en un radio de 400 Kms. de una planta fabricante de cemento.

La ubicación de las plantas cementeras, puede verse en el mapa que se presenta.



## La Industria Mexicana del Cemento

*Capacidad Instalada y Producción de la Industria.*

Cómo es característico en esta rama industrial, la capacidad de producción instalada se ha visto incrementada en una proporción superior al incremento de la demanda nacional, manifestando un crecimiento en la década 1966-1975, de un 160.6% al pasar de 5'236,500 Tons. a 13'654,500 Tons., registrando un aumento anual de 11.4% en dicho período.

En el cuadro siguiente puede verse también el incremento de 13.3% de 1974 a 1975, al elevarse la capacidad de producción instalada de 12'049,500 Tons. a 13'654,500 Tons. respectivamente o sean 1'605,000 Tons. en números absolutos.

En lo que se refiere a la producción de cemento en el período que se analiza, se observa en el cuadro No. 2, un aumento en la producción de 140.5% al obtener en 1975 un total de 11'611,958 Tons. y en 1966 un total de 4'828,348 Tons. lo cual presenta un incremento medio anual de 10.35%.

En el análisis del último año, se tiene que la producción aumentó en 1'017,040 toneladas en números absolutos, lo que significa el 9.6% en números relativos, habiendo logrado una producción promedio de 414,713 Tons., entre las 28 plantas productoras.

**CAPACIDAD PRODUCTIVA INSTALADA**

(Toneladas)

| Años | No. de Plantas | Capacidad Total | Incremento % | Capacidad Promedio | Incremento % |
|------|----------------|-----------------|--------------|--------------------|--------------|
| 1966 | 24             | 5'236,500       | -0-          | 218,188            | -0-          |
| 1967 | 25             | 6'139,000       | 21.0         | 253,560            | 16.2         |
| 1968 | 26             | 7'206,000       | 13.7         | 277,153            | 9.3          |
| 1969 | 27             | 8'034,000       | 11.5         | 297,555            | 7.4          |
| 1970 | 27             | 8'034,000       | -0-          | 297,555            | -0-          |
| 1971 | 27             | 8'877,000       | 10.5         | 328,777            | 10.5         |
| 1972 | 28             | 9'664,500       | 8.9          | 345,160            | 5.0          |
| 1973 | 28             | 11'629,500      | 20.3         | 515,332            | 20.3         |
| 1974 | 28             | 12'049,500      | 3.6          | 430,339            | 3.6          |
| 1975 | 28             | 13'654,500      | 13.3         | 487,660            | 13.3         |
|      |                | Promedio        | 11.4         | Promedio           | 9.5          |

nas, lo cual representa el 8.4% del incremento medio anual.

Por lo que se refiere a la distribución del producto, al tipo de envase que sigue predominando es el papel, el cual está fabricado especialmente para preservar el producto y facilitar el manejo, principalmente para los consumidores en pequeña escala.

En 1975 el 79.5% de la producción de cemento fue vendida en sacos de papel y el 20.5% fue distribuido a granel.

El medio de transporte que tuvo mayor aceptación para distribuir el cemento fue el camión, que movió el 78.8% de la producción, posteriormente el ferrocarril con - 21.6% y el 0.4% restante por la vía marítima.

Lo anterior, como ya se ha comentado, se debe a las distancias mínimas que se tienen que recorrer por la buena ubicación de las plantas y la facilidad de manejo del producto en sacos o a granel.

### PRODUCCION

(Toneladas)

| Años | No. de Plantas | Producción Total | Incremento % | Producción Promedio | Incremento % |
|------|----------------|------------------|--------------|---------------------|--------------|
| 1966 | 24             | 4'328,348        | 0            | 201,181             | 0            |
| 1967 | 25             | 5'544,237        | 14.8         | 221,769             | 10.2         |
| 1968 | 26             | 6'008,327        | 8.3          | 231,089             | 4.2          |
| 1969 | 27             | 6'673,571        | 11.0         | 247,169             | 6.9          |
| 1970 | 27             | 7'179,981        | 7.5          | 265,925             | 7.5          |
| 1971 | 27             | 7'362,419        | 2.5          | 272,682             | 2.5          |
| 1972 | 28             | 8'602,196        | 16.8         | 307,321             | 12.6         |
| 1973 | 28             | 9'743,175        | 13.2         | 347,970             | 13.2         |
| 1974 | 28             | 10'599,918       | 8.7          | 378,389             | 8.7          |
| 1975 | 28             | 11'611,958       | 9.6          | 414,713             | 9.6          |
|      |                | Promedio         | 10.3         | Promedio            | 3.4          |

Cuadro No. 2

En cuanto al tamaño de la planta, por capacidad producida instalada, en el cual

do No. 3 puede verse la forma en que se encuentran agrupadas las empresas, lo cual refleja un incremento constante en sus ampliaciones, al variar el porcentaje de plantas con capacidades menores a 300,000 Tons. anuales.

En el cuadro mencionado se observa que 15 empresas tienen capacidad hasta 300,000 Tons. anuales, que representan el 20.1% de la capacidad instalada de la industria que es de 13'654,500 Tons. anuales., 9 empresas con capacidad superior a 300,000 Tons., sin exceder de 900,000 Tons., que significan el 32.0% de dicha capacidad instalada y cuatro empresas, con capacidad mayor a 900,000 Tons., que representan el 41.9% de la capacidad instalada.

El análisis anterior confirma que el abastecimiento del mercado interno, será generado por ampliaciones de las empresas en las plantas ya existentes y no por nuevas unidades, debido a la localización geográfica de las empresas.

#### Capacidad Productiva Aprovechada.

La producción creciente de cemento en México refleja uno de los índices del desarrollo económico, debido principalmente al programa de obras públicas y habitacionales en los cuales, el cemento tiene un alto grado de participación a un costo menor en relación a otros materiales.

Lo anterior ha originado que los directivos de la industria cementera programen adecuadamente sus inversiones para aumentar la capacidad productiva instalada, a efecto de no crear escasez del producto.

Dadas las características del proceso de producción, la industria requiere del mismo tiempo disponible para operar, por lo que se puede decir que trabaja 24 horas diarias durante 300 días al año, y la diferencia la utiliza para efectuar las reparaciones necesarias en sus instalaciones.

Es por esto que en esta actividad industrial, el aprovechamiento de la capaci-



CUADRO No. 3

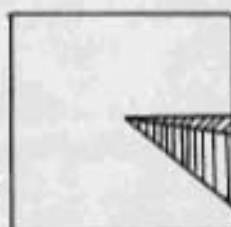


CAPACIDAD 75.0 MILLARES DE TONS.

0.6%

CAPACIDAD 1,300.5 MILLARES DE TONS.

HASTA 100 MILLARES DE TONS.  
1 PLANTA



3.5%

DE 101 A 200 MILLARES DE TONS.  
3 PLANTAS



CAPACIDAD 1,565.0 MILLARES DE TONS.

10.1%

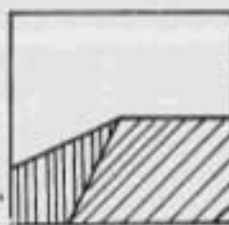
CAPACIDAD 1,660.0 MILLARES DE TONS.

DE 201 A 300 MILLARES DE TONS.  
5 PLANTAS



12.3%

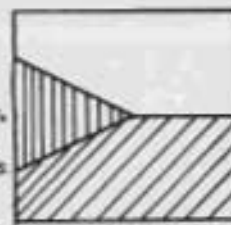
DE 301 A 500 MILLARES DE TONS.  
4 PLANTAS



12.4%

CAPACIDAD 1,719.0 MILLARES DE TONS.

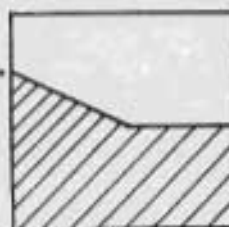
DE 501 A 700 MILLARES DE TONS.  
3 PLANTAS



13.1%

CAPACIDAD 1,785.0 MILLARES DE TONS.

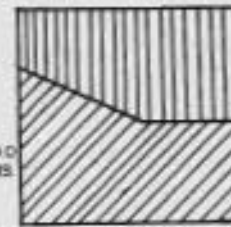
DE 701 A 900 MILLARES DE TONS.  
2 PLANTAS



6.0%

CAPACIDAD 0.0 MILLARES DE TONS.

DE 901 A 1,100 MILLARES DE TONS.  
0 PLANTAS



4.9%

CAPACIDAD 5,730.0 MILLARES DE TONS.

DE 1,101 MILLARES DE TONS. EN ADELANTE  
4 PLANTAS

del productiva es muy elevado, pudiendo verse en el cuadro No. 4, que en el período 1966-1975 la capacidad promedio aprovechada fué de 86.4%, inferior a la registrada en el período 1965-1974, que fué de 86.7%, lo cual se justifica, porque las empresas en sus ampliaciones han utilizado equipos que permiten lograr una mayor eficiencia.

En el mismo cuadro puede apreciarse que la capacidad aprovechada más alta se registró en 1966, con el 92.2% y la mínima en 1971 con 83.0%.

Se estima que en un futuro próximo, la capacidad instalada aprovechada será de un 84% en promedio, no obstante que se sigue utilizando las 24 horas del día de labor en 300 días promedio al año.

CUADRO No. 4



*Consumo Aparente.*

Hasta el año de 1975, el consumo aparente ha sido casi en su totalidad por la producción nacional, y se han realizado operaciones de exportación que han permitido mantener un saldo favorable a partir de 1968, en relación a las importaciones realizadas.

En el cuadro No. 5, puede verse que las importaciones han mantenido un nivel casi constante a partir de 1966, observándose un incremento notable en 1975, pero que solo representa el 1% del consumo nacional aparente, y por otra parte, la mayor proporción de 117,000 toneladas se refieren a clínker importado al Estado de Baja California para la fabricación de cemento y una pequeña parte es de cemento del tipo ligado aluminoso, para frecuencias ultrarrápidas.

CONSUMO NACIONAL APARENTE

(Toneladas)

| Años | Producción | Importación | Exportación | Aparente   | Incremento Anual % |
|------|------------|-------------|-------------|------------|--------------------|
| 1966 | 4'828,348  | 3,131       | 1           | 4'831,478  | 0                  |
| 1967 | 5'544,237  | 2,056       | 500         | 5'545,793  | 14.78              |
| 1968 | 6'008,327  | 2,573       | 33,347      | 5'977,553  | 7.78               |
| 1969 | 6'673,571  | 3,054       | 55,369      | 6'621,256  | 10.76              |
| 1970 | 7'179,981  | 3,449       | 97,837      | 7'085,930  | 7.01               |
| 1971 | 7'362,419  | 3,896       | 158,708     | 7'207,607  | 1.71               |
| 1972 | 8'602,196  | 2,609       | 267,070     | 8'337,735  | 15.67              |
| 1973 | 9'743,175  | 1,370       | 168,668     | 9'575,877  | 14.85              |
| 1974 | 10'994,918 | 3,249       | 196,096     | 10'402,071 | 8.63               |
| 1975 | 11'611,958 | 117,000     | 207,769     | 11'521,189 | 10.76              |

Tasa media anual de crecimiento 10.2%

Cuadro No. 5

La tendencia que presenta el consumo aparente es fuertemente ascendente, mostrando una tasa de incremento medio anual de 10.2%, en el periodo 1966-1975 re-

registrando el aumento más importante en 1972, con el 15.67% y el más pequeño en 1971 con 1.77% en relación al año precedente, respectivamente.

*Ventas de Cemento Gris.*

Las ventas de cemento van paralelas al volumen de producción de cemento, aún cuando el volumen producido de clínker puede ser mayor que el del cemento, observándose en el cuadro No. 6, el incremento de las ventas registrado en el decenio 1966 - 1975 que es del 10.3%, y del 9.6% en 1975 respecto a 1974.

Por lo que respecta a la variación de los precios, se tiene que éstos han aumentado a una tasa promedio del 17.7% en el período en cuestión.

Es importante comentar que la diferencia entre ambas tasas, se debe a los problemas inflacionarios que se presentaron mundialmente a partir de 1971, pues si se observan los años anteriores, las variaciones eran muy similares, tanto en toneladas vendidas como el valor de las mismas; inclusive, el valor de las ventas era ligeramente menor, debido a que el aumento de costos había sido absorbido en cierta proporción por las empresas fabricantes.

VENTAS

| Años | Toneladas  | Incremento % | Valor de las Ventas (Millones de Pesos) | Incremento % |
|------|------------|--------------|---|--------------|
| 1966 | 4'800,592  | 0            | 1'151.2                                 | 0            |
| 1967 | 5'488,134  | 14.2         | 1'336.2                                 | 16.0         |
| 1968 | 5'993,342  | 9.3          | 1'508.6                                 | 12.0         |
| 1969 | 6'658,000  | 10.9         | 1'588.3                                 | 5.2          |
| 1970 | 7'126,035  | 7.0          | 1'692.1                                 | 6.5          |
| 1971 | 7'372,000  | 3.4          | 1'739.3                                 | 2.7          |
| 1972 | 7'597,563  | 16.6         | 2'304.7                                 | 32.5         |
| 1973 | 9'743,175  | 13.3         | 2'924.4                                 | 26.9         |
| 1974 | 10'594,918 | 8.7          | 3'830.9                                 | 31.0         |
| 1975 | 11'611,958 | 9.6          | 4'877.0                                 | 27.3         |
|      | Promedio   | 10.3         | Promedio                                | 17.7         |

Cuadro No. 6

Sin embargo ante el alto costo que representaría la maquinaria a precios actuales, fué imposible seguir manteniendo el precio a niveles tan bajos, debido a que impediría a la industria mantener los recursos necesarios para la reposición de equipos.

#### *Distribución Geográfica del Consumo.*

La tendencia de la distribución geográfica del consumo de cemento, se ha mantenido muy similar a la del año de 1974, no obstante que en términos generales es irregular debido a que dicho consumo depende de las obras que realiza el Gobierno Federal en función de las necesidades que cada entidad federativa tiene.

Sin embargo, esta similitud en 1975 con relación a 1974, puede deberse a que finalizó el programa que se había trazado el anterior gabinete en funciones.

En el cuadro No. 7, puede observarse el consumo efectuado por Estados en el periodo 1967-1975.

Los principales Estados que intervinieron en consumir las mayores cantidades de cemento, fueron el Distrito Federal con el 18.6%, Estado de México 12.3%, Jalisco — 6.4%, Nuevo León 6.0%, Veracruz 5.7%, Guanajuato 4.2% y Baja California Norte con — 4.1%.

Estas siete entidades absorbieron en total 56.7% del consumo nacional aparente-estimado para 1975.

#### *Inversiones en la Industria del Cemento.*

El incremento del precio de la maquinaria en los últimos cinco años, no ha sido obstáculo para que la industria fabricante de cemento limite sus inversiones para satisfacer la creciente demanda nacional, la cual se ha desarrollado en forma paralela a otros sectores básicos como el petróleo, petroquímica, sidería y generación de energía eléctrica.

En el cuadro No.8 puede verse que en el decenio 1966-1975, la inversión creció-

CUADRO 7

## Distribución Geográfica del Consumo de Cemento Gris en Toneladas

| Entidad Federativa | 1967      | 1968      | 1969      | 1970      | 1971      | 1972      | 1973      | 1974       | 1975       |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| Aguascalientes     | 41,536    | 61,368    | 69,368    | 69,058    | 72,904    | 70,208    | 79,527    | 92,838     | 102,538    |
| Baja Calif. Sur    | 37,105    | 26,985    | 41,905    | 26,431    | 19,581    | 22,206    | 77,853    | 51,672     | 55,303     |
| Baja Calif. Norte  | 123,482   | 118,512   | 173,433   | 207,095   | 162,038   | 175,177   | 263,774   | 427,863    | 472,369    |
| Campeche           | 16,125    | 18,280    | 14,016    | 12,863    | 22,145    | 23,752    | 42,696    | 55,682     | 59,910     |
| Coahuila           | 165,314   | 136,683   | 172,325   | 156,170   | 161,702   | 196,997   | 230,437   | 264,460    | 291,486    |
| Colima             | 42,113    | 43,608    | 51,872    | 62,890    | 48,772    | 66,556    | 75,630    | 66,183     | 71,431     |
| Chiapas            | 82,549    | 57,842    | 66,374    | 77,395    | 97,746    | 125,607   | 150,628   | 181,474    | 199,317    |
| Chihuahua          | 167,718   | 148,990   | 185,586   | 202,135   | 200,372   | 236,100   | 303,164   | 304,387    | 335,267    |
| Distrito Federal   | 2'631,402 | 2'687,095 | 2,779,705 | 2'801,428 | 2'751,535 | 2'910,414 | 2'007,956 | 2'942,565  | 2,149,854  |
| Durango            | 62,689    | 98,421    | 87,010    | 100,054   | 107,947   | 98,373    | 125,009   | 136,639    | 149,775    |
| Guajuato           | 175,675   | 191,040   | 235,374   | 247,231   | 297,554   | 331,633   | 286,932   | 446,872    | 493,107    |
| Guerrero           | 56,922    | 117,188   | 152,786   | 172,158   | 188,406   | 208,854   | 295,744   | 271,238    | 298,399    |
| Hidalgo            | 110,571   | 113,853   | 85,270    | 86,254    | 116,123   | 194,893   | 199,554   | 221,883    | 244,240    |
| Jalisco            | 294,251   | 389,159   | 303,671   | 438,102   | 308,848   | 481,904   | 566,474   | 675,268    | 746,573    |
| México             | 445,248   | 531,006   | 514,324   | 532,230   | 616,177   | 815,003   | 1'220,140 | 1'288,701  | 1'425,171  |
| Nichoacán          | 108,049   | 129,744   | 173,060   | 261,731   | 294,647   | 308,333   | 394,828   | 399,436    | 440,109    |
| Norelos            | 75,439    | 95,477    | 114,789   | 104,581   | 167,739   | 180,275   | 157,957   | 135,144    | 147,471    |
| Nayarit            | 30,013    | 25,293    | 32,654    | 39,118    | 78,718    | 71,351    | 54,065    | 65,205     | 70,229     |
| Nuevo León         | 371,832   | 393,295   | 458,345   | 529,963   | 446,546   | 517,802   | 644,770   | 628,288    | 694,728    |
| Oaxaca             | 55,990    | 92,785    | 175,825   | 193,721   | 205,245   | 209,692   | 148,782   | 164,264    | 175,731    |
| Puebla             | 172,087   | 208,587   | 227,741   | 257,749   | 232,385   | 271,499   | 321,217   | 335,106    | 369,830    |
| Querétaro          | 72,236    | 110,163   | 156,994   | 139,965   | 128,910   | 124,727   | 118,981   | 125,298    | 137,102    |
| Quintana Roo       | 4,567     | 3,097     | 12,430    | 6,514     | 17,321    | 12,917    | 33,262    | 71,495     | 77,192     |
| San Luis Potosí    | 83,979    | 110,638   | 116,440   | 108,877   | 106,373   | 116,300   | 172,320   | 174,587    | 191,252    |
| Sinaloa            | 164,685   | 172,135   | 173,891   | 182,678   | 212,281   | 269,288   | 264,679   | 306,577    | 337,571    |
| Sonora             | 153,774   | 134,815   | 145,784   | 162,005   | 162,634   | 191,655   | 267,839   | 264,308    | 291,486    |
| Tabasco            | 52,641    | 64,411    | 65,784    | 85,874    | 133,002   | 93,619    | 111,919   | 118,807    | 130,185    |
| Tamaulipas         | 194,088   | 216,514   | 284,443   | 275,597   | 170,441   | 302,704   | 335,166   | 362,627    | 399,785    |
| Tlaxcala           | 27,432    | 29,054    | 41,868    | 36,944    | 42,951    | 48,831    | 87,643    | 76,974     | 82,353     |
| Veracruz           | 341,538   | 354,226   | 386,474   | 408,913   | 408,003   | 489,110   | 490,943   | 528,805    | 534,124    |
| Yucatán            | 53,002    | 65,573    | 68,015    | 67,127    | 72,164    | 88,242    | 65,414    | 171,551    | 187,795    |
| Zacatecas          | 33,759    | 31,615    | 53,598    | 43,409    | 46,399    | 83,399    | 80,310    | 95,874     | 104,843    |
|                    | 5'545,793 | 5'977,553 | 6'621,256 | 7'085,930 | 7'207,607 | 8'337,735 | 9'575,877 | 10'402,071 | 11'521,185 |

en un 318,3%, lo que muestra el gran esfuerzo que han tenido que realizar los inversionistas de la rama, para mantener el ritmo requerido por la demanda de este producto.

Este notable crecimiento en la tasa de inversión, ha sido motivado por el problema inflacionario que priva actualmente a nivel mundial, originando una elevación en los precios de la maquinaria la cual, es factor determinante en el costo del producto debido a que esta actividad depende en un alto grado de equipo mecanizado, dadas las características del proceso de producción.

En un análisis de las cifras del cuadro No. 8, se tiene que en 1966 eran necesarios 583 pesos para producir una tonelada de cemento y para 1975 fueron necesarios 1,012 pesos, o sea un 73% más que en el año de referencia.

En la anterior estimación, se está incluyendo la inversión acumulada que no se ha visto afectada por aumentos de precios, por lo que calculando el aumento real de la producción e inversión, entre 1974 y 1975, nos muestra que la inversión necesaria es de 1,876 pesos por tonelada producida.

#### *Contaminación Ambiental*

Dentro de inversiones de la empresa se tiene un renglón bastante fuerte, que - aún cuando no interviene directamente en la producción, sí ayuda al bienestar social.

La industria del cemento es una actividad que, debido a los materiales que utiliza caliza, arcilla, y yeso - emite una gran cantidad de polvos que se mantienen en la atmósfera y son esparcidos por el aire en grandes áreas cercanas a la planta fabricante.

Al ser cuando el polvo expulsado por la calcinación del cemento, no es tóxico, sí representa una gran molestia para los habitantes de la zona; por esta razón, la industria cementera atendió de inmediato al llamado de la Secretaría de Salubridad y -

Asistencia para abatir la contaminación ambiental.

*Inversión por Tonelada Producida*

| <i>Años</i> | <i>Producción</i> | <i>Inversión</i><br>(Millones de Pesos) | <i>Pesos x Ton.</i> | <i>Variación</i><br><i>Porcentual</i> |
|-------------|-------------------|---|---------------------|---------------------------------------|
| 1966        | 4'828,348         | 2,810.0                                 | 583                 | 100                                   |
| 1967        | 5'544,237         | 3,474.9                                 | 623                 | 106                                   |
| 1968        | 6'008,327         | 3,975.1                                 | 662                 | 113                                   |
| 1969        | 6'673,571         | 4,499.5                                 | 674                 | 115                                   |
| 1970        | 7'179,981         | 4,693.4                                 | 659                 | 112                                   |
| 1971        | 7'362,419         | 5,145.8                                 | 691                 | 119                                   |
| 1972        | 8'602,196         | 5,828.3                                 | 677                 | 116                                   |
| 1973        | 9'743,175         | 7,920.8                                 | 813                 | 139                                   |
| 1974        | 10'554,918        | 9,845.8                                 | 929                 | 159                                   |
| 1975        | 11'611,958        | 11,753.8                                | 1,012               | 173                                   |

*Cuadro No. 8*

Para lograr lo anterior, ha sido necesario llevar a cabo un programa de cuantiosas inversiones, las cuales se prevén serán de 441.0 millones de pesos a precios actuales, de los cuales ya se han invertido 390.5 millones de pesos, o sea el 88.6% del total. Para los próximos dos años se invertirá el 11.4% restante, o sean 50 millones de pesos.

En el cuadro No. 9, podrán observarse las inversiones realizadas por las empresas privadas, así como las que se encuentran programadas, no incluyendo a las empresas cooperativas, en virtud de que se desconocen las cifras relativas a dichas empresas. Estas mismas cantidades no representan inversiones restructurales, y aún cuando son altamente necesarias, ocasionan fuertes aumentos en los costos por depreciación, operación y mantenimiento.

Para llevar a cabo este programa de inversiones la industria ha tenido que superar diversos problemas en la selección del equipo más apropiado, ya que tienen que aplicarse de acuerdo con los metalúrgicos que exigen los distintos sistemas de producción de cemento, los cuales requieren de instalaciones diferentes para el control at-



maférico.

Las sistemas de recolección de polvo más usuales son: cámaras de sedimentación, centrífugas, secos o ciclones, hincado o levadores de aire, bolsas o sacos, y precipitadores electrostáticos.

### I N V E R S I O N

(Millones de Pesos)

|                               | Realizada    | Por Realizar | Total        |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 1. Anhuac (Barrionetas)       | 47.3         | - 0 -        | - 0 -        |
| 2. Anhuac (Tamín)             | 7.8          | - 0 -        | 7.8          |
| 3. Apasco                     | 29.5         | 4.5          | 29.0         |
| 4. Atoyac                     | 11.5         | - 0 -        | 11.5         |
| 5. De Acapulco                | 6.3          | - 0 -        | 6.3          |
| 6. De Chihuahua               | 7.0          | 0.4          | 7.4          |
| 7. De Chihuahua (Cd. Juárez)  | 6.0          | 2.0          | 8.0          |
| 8. Del Norte                  | 2.1          | - 0 -        | 2.1          |
| 9. Del Pacífico               | - 0 -        | 20.0         | 20.0         |
| 10. Guadalajara               | 25.3         | - 0 -        | 25.3         |
| 11. Naya (Baja)               | 16.0         | - 0 -        | 16.0         |
| 12. Guadalajara (California)  | 8.1          | - 0 -        | 8.1          |
| 13. Naya Mérida               | 12.1         | - 0 -        | 12.1         |
| 14. Mexicanos (Nynsterrey)    | 49.7         | - 0 -        | 49.7         |
| 15. Mexicanos (Tonroán)       | 13.6         | - 0 -        | 13.6         |
| 16. Mexicanos (Valles)        | 8.3          | - 0 -        | 8.3          |
| 17. Portland Blanco de México | 4.3          | - 0 -        | 4.3          |
| 18. Portland Boctezuma        | 4.0          | 0.5          | 4.5          |
| 19. Portland Nacional         | - 0 -        | 10.0         | 10.0         |
| 20. Sinaloa                   | 8.9          | 8.0          | 16.9         |
| 21. Taltca (Atotonilco)       | 23.7         | 5.1          | 28.8         |
| 22. Taltca (Mixcoac)          | 27.4         | - 0 -        | 27.4         |
| 23. Taltca (Ridalgo)          | 35.8         | - 0 -        | 35.8         |
| 24. Taltca (Zapotitlán)       | 22.0         | - 0 -        | 22.0         |
| 25. Veracruz                  | 18.8         | - 0 -        | 18.8         |
| <b>T o t a l:</b>             | <b>390.5</b> | <b>50.5</b>  | <b>441.0</b> |

Cuadro No. 9

PRODUCCION DE CEMENTO PORTLAND GRIS EN MEXICO DURANTE EL PRIMER SEMESTRE DE 1976

|             | Enero   | Febrero | Marzo     | Abril     | Mayo      | Junio     | 1er. Semestre 1976 |
|-------------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------|
| ACAPULCO    | 15,616  | 15,108  | 17,550    | 15,244    | 13,634    | 13,090    | 90,282             |
| AMAHUAC     | 106,520 | 110,270 | 127,700   | 128,000   | 138,350   | 140,040   | 750,880            |
| APASEO      | 82,569  | 87,623  | 99,403    | 90,384    | 101,570   | 83,960    | 545,509            |
| ATOTONILCO  | 65,390  | 68,746  | 87,618    | 70,534    | 87,163    | 97,563    | 477,014            |
| CALIFORNIA  | 27,472  | 23,685  | 27,937    | 33,137    | 39,046    | 29,987    | 181,264            |
| CRUZ AZUL   | 81,530  | 79,270  | 81,610    | 79,010    | 84,300    | 81,490    | 487,210            |
| CUERNAVACA  | 13,570  | 12,869  | 15,042    | 13,998    | 15,099    | 13,771    | 84,348             |
| CHIHUAHUA   | 16,308  | 20,109  | 21,671    | 21,392    | 22,816    | 18,816    | 121,114            |
| GUADALAJARA | 40,654  | 37,663  | 42,519    | 37,245    | 51,862    | 44,384    | 254,327            |
| HERNANDEZ   | 4,895   | 6,241   | 8,507     | 9,794     | 9,024     | 7,627     | 46,088             |
| HIDALGO     | 20,352  | 20,776  | 22,450    | 21,942    | 21,624    | 22,790    | 129,934            |
| HORNILLOS   | 31,722  | 27,033  | 37,076    | 31,233    | 31,660    | 31,713    | 190,837            |
| JUAREZ      | 6,389   | 5,876   | 9,843     | 10,109    | 9,364     | 9,522     | 51,103             |
| LAGUNAS     | 38,742  | 43,100  | 43,415    | 39,308    | 40,105    | 36,436    | 241,106            |
| LEON        | 34,701  | 39,414  | 48,821    | 46,750    | 42,618    | 40,026    | 251,330            |
| NAZATLAN    | 10,413  | 11,932  | 13,222    | 14,249    | 14,117    | 14,200    | 78,133             |
| MERIDA      | 15,503  | 16,772  | 16,849    | 18,094    | 17,298    | 17,753    | 102,269            |
| MICHOAC     | 24,717  | 21,403  | 20,025    | 16,013    | 19,025    | 16,821    | 118,004            |
| MONTERREY   | 78,489  | 78,920  | 84,080    | 80,160    | 85,910    | 82,875    | 490,434            |
| NORTE       | 11,732  | 12,367  | 11,375    | 12,662    | 13,115    | 13,357    | 75,208             |
| ORIZABA     | 26,890  | 29,802  | 44,911    | 35,147    | 43,513    | 50,572    | 230,835            |
| PIERLA      | 13,700  | 10,700  | 13,910    | 14,220    | 14,760    | 13,280    | 80,570             |
| TAMUJ       | 77,152  | 59,886  | 80,283    | 101,430   | 101,939   | 87,708    | 508,388            |
| TOLTECA     | 26,000  | 36,019  | 44,300    | 48,000    | 29,500    | 47,137    | 230,956            |
| TORREON     | 28,270  | 22,910  | 27,590    | 29,570    | 34,400    | 26,400    | 169,140            |
| VALLES      | 14,038  | 13,888  | 14,336    | 15,041    | 15,909    | 11,890    | 85,102             |
| VITO        | 0,000   | 0,000   | 0,000     | 0,000     | 0,000     | 0,000     | 0,000              |
| ZAPOTILCO   | 52,834  | 48,785  | 33,205    | 44,283    | 56,369    | 40,018    | 275,594            |
|             | 965,568 | 961,167 | 1'095,990 | 1'075,949 | 1'154,080 | 1'094,226 | 6'346,980          |

PRODUCCION DE CEMENTO PORTLAND GRIS EN MEXICO DURANTE EL SEGUNDO SEMESTRE  
DE 1976

|             | Julio         | Agosto        | Septiembre    | Octubre       | Noviembre   | Diciembre   | Ido. Semestre<br>1976 |
|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------|-------------|-----------------------|
| ACAPULCO    | 15,723.170    | 14,936.400    | 14,975.600    | 15,941.270    | 14,425.300  | 15,765.000  | 91,766.740            |
| AMNHUAC     | 144,780.000   | 119,370.000   | 122,722.000   | 117,806.000   | 90,000.000  | 99,506.000  | 694,178.000           |
| APASCO      | 106,900.000   | 93,050.000    | 90,640.000    | 97,770.000    | 93,210.000  | 79,150.000  | 560,720.000           |
| ATOTOMILCO  | 92,505.000    | 87,020.000    | 89,185.000    | 61,435.000    | 65,953.000  | 81,299.000  | 477,397.000           |
| CALI FORNIA | 39,154.000    | 34,426.000    | 23,451.000    | 26,582.000    | 20,925.000  | 20,395.000  | 164,933.000           |
| CRUZ AZUL   | 77,900.000    | 81,750.000    | 79,320.000    | 82,600.000    | 76,830.000  | 78,750.000  | 377,150.000           |
| CIERNAYACA  | 14,276.400    | 15,264.550    | 12,832.550    | 13,513.750    | 11,356.450  | 12,183.850  | 79,427.550            |
| DHINAHUA    | 23,599.060    | 22,096.320    | 24,822.060    | 18,716.615    | 19,474.600  | 19,850.195  | 128,558.850           |
| GUADALAJARA | 44,076.000    | 44,063.000    | 44,688.000    | 47,000.000    | 42,261.000  | 48,358.000  | 270,446.000           |
| HERMOSILLO  | 8,821.000     | 9,399.000     | 6,522.000     | 7,212.000     | 7,652.000   | 11,061.000  | 50,667.000            |
| HIDALGO     | 20,564.000    | 19,292.000    | 23,108.000    | 22,048.000    | 23,638.000  | 24,380.000  | 133,030.000           |
| HORNILLOS   | 35,587.000    | 28,188.000    | 32,175.000    | 33,238.000    | 31,164.000  | 26,807.000  | 187,159.000           |
| JUAREZ      | 10,500.000    | 9,895.985     | 10,717.000    | 9,718.800     | 9,084.150   | 8,127.900   | 58,043.835            |
| LAGUNAS     | 37,538.000    | 38,929.000    | 39,280.000    | 40,035.000    | 29,104.000  | 32,090.000  | 216,976.000           |
| LEON        | 37,519.083    | 36,736.460    | 43,580.796    | 43,422.017    | 34,604.034  | 46,088.930  | 241,957.320           |
| NAZATLAN    | 14,987.000    | 12,261.000    | 12,791.000    | 12,210.000    | 13,805.000  | 13,874.000  | 79,928.000            |
| NERUDA      | 17,424.000    | 16,034.000    | 17,611.000    | 18,274.000    | 15,813.000  | 16,560.000  | 101,716.000           |
| NIJCOCAC    | 12,832.000    | 16,462.000    | 17,160.000    | 12,603.000    | 17,722.000  | 6,288.000   | 83,067.000            |
| MONTERREY   | 77,265.000    | 86,330.000    | 80,300.000    | 81,245.000    | 63,120.000  | 66,870.000  | 455,131.000           |
| NORTE       | 13,025.490    | 11,961.130    | 12,084.240    | 11,927.140    | 7,170.820   | 8,065.660   | 64,234.480            |
| ORIZABA     | 45,885.000    | 45,947.000    | 43,122.000    | 38,071.000    | 46,255.000  | 35,102.000  | 254,382.000           |
| PIERLA      | 14,380.000    | 14,400.000    | 14,050.000    | 13,430.000    | 12,540.000  | 12,460.000  | 81,240.000            |
| TAMUIN      | 52,815.000    | 50,645.000    | 118,907.000   | 116,733.000   | 115,113.000 | 110,152.000 | 606,265.000           |
| TOLTECA     | 39,600.000    | 32,500.000    | 38,600.000    | 25,500.000    | 29,210.000  | 23,345.000  | 188,755.000           |
| TONOSON     | 34,805.000    | 27,185.000    | 35,270.000    | 30,775.000    | 28,140.000  | 20,530.000  | 184,705.000           |
| VILLES      | 13,184.000    | 14,640.000    | 12,896.000    | 12,064.005    | 12,912.000  | 14,560.000  | 80,256.005            |
| VITO        | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.000       | 0.000       | 0.000                 |
| ZAPOTILTEC  | 48,853.000    | 47,609.000    | 33,717.000    | 40,475.000    | 27,529.000  | 24,662.000  | 222,845.000           |
|             | 1'094,458.203 | 1'077,390.845 | 1'034,427.246 | 1'050,399.557 | 959,011.354 | 964,260.535 | 6'134,928.280         |

PRODUCCION DE CEMENTO PORTLAND GRIS EN MEXICO DURANTE EL PRIMER SEMESTRE  
DE 1977

| EMPRESAS:   | Enero   | Febrero | Marzo     | Abril     | Mayo      | Junio     | 1er. Semestre 1977 |
|-------------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------|
| ACAPULCO    | 15,018  | 13,895  | 16,429    | 14,258    | 15,350    | 14,916    | 89,906             |
| AMAHUAC     | 94,417  | 94,230  | 124,410   | 95,380    | 114,000   | 114,000   | 638,437            |
| APASCO      | 72,400  | 76,880  | 88,840    | 83,950    | 102,940   | 108,630   | 533,630            |
| ATOTOMILCO  | 99,580  | 108,227 | 104,008   | 81,535    | 104,872   | 97,016    | 595,238            |
| CALIFORNIA  | 20,956  | 17,532  | 22,073    | 24,300    | 24,358    | 27,603    | 136,822            |
| CRUZ AZUL   | 85,570  | 81,930  | 84,510    | 82,080    | 88,030    | 85,380    | 507,500            |
| CUERNAVACA  | 13,093  | 13,804  | 14,869    | 13,021    | 14,944    | 12,278    | 82,009             |
| CHIHUAHUA   | 21,673  | 18,599  | 23,034    | 22,536    | 23,030    | 25,286    | 134,158            |
| GUADALAJARA | 45,993  | 39,496  | 37,668    | 36,908    | 40,909    | 43,101    | 244,065            |
| HERNANDEZ   | 6,821   | 6,108   | 6,315     | 6,503     | 7,767     | 7,376     | 40,890             |
| HIDALGO     | 22,896  | 22,154  | 24,486    | 23,744    | 18,762    | 21,624    | 133,666            |
| HORNILLOS   | 22,411  | 38,219  | 38,248    | 29,846    | 41,264    | 38,274    | 208,262            |
| JIGARZ      | 6,925   | 8,213   | 10,125    | 9,443     | 12,009    | 7,420     | 54,135             |
| LAGUNAS     | 35,207  | 40,843  | 44,835    | 43,339    | 47,776    | 46,559    | 258,559            |
| LEON        | 35,742  | 32,086  | 42,760    | 40,427    | 43,776    | 40,041    | 234,831            |
| NAZATLAN    | 11,621  | 13,365  | 10,365    | 13,920    | 13,110    | 7,818     | 70,799             |
| NERUDA      | 17,869  | 16,802  | 17,693    | 16,758    | 18,470    | 19,088    | 106,680            |
| MIXCOAC     | 8,834   | 4,480   | 7,876     | 12,404    | 16,833    | 16,473    | 66,900             |
| MONTERREY   | 63,120  | 72,800  | 81,860    | 80,850    | 86,060    | 81,190    | 465,930            |
| NORTE       | 5,502   | 5,839   | 10,756    | 10,331    | 11,284    | 13,377    | 57,089             |
| ORIZABA     | 32,075  | 31,482  | 41,947    | 43,060    | 55,964    | 53,148    | 257,677            |
| PUEBLA      | 13,060  | 11,515  | 12,290    | 11,730    | 14,310    | 13,340    | 78,245             |
| TAMUIN      | 108,436 | 83,292  | 113,348   | 95,325    | 91,860    | 106,460   | 598,721            |
| TOLTECA     | 12,438  | 8,130   | 33,400    | 36,450    | 43,883    | 38,698    | 172,951            |
| TORREON     | 29,345  | 35,740  | 33,535    | 29,200    | 33,250    | 32,115    | 193,185            |
| VALLES      | 15,468  | 15,273  | 18,930    | 17,617    | 18,254    | 14,397    | 99,939             |
| VITO        | 0,000   | 0,000   | 0,000     | 0,000     | 0,000     | 0,000     | 0,000              |
| ZAPOTILTE   | 29,555  | 39,217  | 48,535    | 41,600    | 55,039    | 47,647    | 261,573            |
|             | 946,075 | 950,140 | 1'113,745 | 1'016,555 | 1'158,084 | 1'135,238 | 6'319,837          |

PRODUCCION DE CEMENTO GRIS SOLIDO DURANTE EL MES DE JULIO DE 1977.

|             |                      |
|-------------|----------------------|
| AGUILCO     | 15,675.200           |
| AHUAC       | 124,600.000          |
| APISCO      | 121,900.000          |
| ATOTONILCO  | 96,099.000           |
| CALIFORNIA  | 23,284.000           |
| CRUZ AZUL   | 88,380.000           |
| CUERNAVACA  | 13,809.750           |
| CHIHUAHUA   | 21,853.346           |
| GUADALAJARA | 43,076.000           |
| HERNANDEZ   | 4,184.000            |
| HIDALGO     | 23,214.000           |
| HORNILLOS   | 30,409.000           |
| JUAREZ      | 12,013.000           |
| LAGUNAS     | 42,380.000           |
| LEON        | 40,806.875           |
| MAZATLAN    | 11,530.000           |
| MERIDA      | 18,887.000           |
| MEXCOAC     | 16,833.000           |
| MONTERRREY  | 88,975.000           |
| NOITE       | 14,949.000           |
| ORIZABA     | 63,907.000           |
| PUEBLA      | 14,000.000           |
| TAMUIN      | 90,567.000           |
| TOLTECA     | 39,949.000           |
| TORREON     | 26,930.000           |
| VALLES      | 13,867.000           |
| VITO        | 0.000                |
| ZAPOTILCO   | 50,273.000           |
|             | <hr/>                |
|             | <u>1'152,671.171</u> |

LOS DIFERENTES PUNTOS DE CONTROL PARA OBTENER UN CEMENTO DE BUENA CALIDAD

*Condiciones para el Sistema Cemento.*

Debido a que la composición exacta del cemento Portland no es conocida con certeza, pero la experiencia práctica ha demostrado que el cemento ideal es por lo general uno de los cuales la cal, sílica y alúmina están presentes en proporción tal para formar los siguientes compuestos:

$3Ca \cdot SiO_2$  Silicato tricálcico.

$2CaSiO_2$  Silicato dicálcico.

$3Ca \cdot Al_2O_3$  Aluminato tricálcico.

$4Ca \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  Ferro aluminato tetracálcico.

$5Ca \cdot Al_2O_3$  Aluminato pentacálcico el cual se forma ocasionalmente encontrándose además compuestos secundarios y en menor proporción.

$MgO$  Magnesita.

$Fe_2O_3$  Óxido de hierro

$CaO$  Óxido de calcio al estado libre es decir sin combinar.

El  $MgO$  y  $Fe_2O_3$  se encuentran siempre presentes en la forma libre, es decir, no combinados pero como la magnesita es básica y el óxido de hierro actúa como un radical ácido pueden balancearse uno a otro.

$Na_2O$  Óxido de sodio

$K_2O$  Óxido de potasio.

$SO_3$  Anhídrido sulfúrico.

Para poder alcanzar la formación de nuestros compuestos principales, nuestra materia prima se debe seleccionar en base a que los elementos principales que contenga nuestra materia prima, sean fuentes de  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  principalmente y en una

concentración considerable.

En un clínker ideal encontramos teóricamente que en la formación del silicato tricálcico, la relación en peso para la obtención de este compuesto entre la cal y la sílica es una constante.

$$\frac{\%CaO}{\%SiO_2} = 2.8 \quad \text{ó} \quad \%CaO = 2.8 \%SiO_2$$

Lo mismo tenemos para la formación del aluminato tricálcico a partir de cal y alúmina

$$\frac{\%CaO}{\%Al_2O_3} = 1.65 \quad \text{ó} \quad \%CaO = 1.65 \%Al_2O_3$$

y en idéntica forma para el ferroatuminato tetracálcico.

$$\frac{\%CaO}{\%Fe_2O_3} = 0.85 \quad \text{ó} \quad \%CaO = 0.85 \%Fe_2O_3$$

de tal modo que podemos concluir:

Que el valor teórico mínimo de cal encontrado en un clínker ideal viene representado por la ecuación.

$$\%CaO \text{ mínimo teórico} = 2.8 \times \%SiO_2 + 1.65 \times \%Al_2O_3 + 0.85 \times \%Fe_2O_3$$

Pero en la realidad es imposible moler un crudo tan fino para lograr obtener una mezcla perfectamente homogénea con una superficie de contacto muy grande para lograr obtener una reacción completa entre el calcio, la sílica, alúmina y óxido férrico, motivo por el cual estos valores constantes sufren una variación, la que prácticamente se ha encontrado que el valor de CaO mínimo permisible en el cemento portland después de deducir el CaO necesario para combinar con  $SO_3$  está dado por la ecuación:

$$CaO \text{ Mínimo} = 2.8 \%SiO_2 + 1.1 \%Al_2O_3 + 0.70 \%Fe_2O_3$$

expresado en por ciento.

$$\%CaO \text{ mínimo} = 2.8 \%SiO_2 + 1.1 \%Al_2O_3 + 0.7 \%Fe_2O_3$$

Pero siempre es más conveniente expresar el contenido de CaO actual, que contiene un cemento como un porcentaje del valor máximo obteniéndose así:

$$\frac{\text{CaO actual}}{\text{CaO Máximo}} \times 100 = \% \text{CaO Saturado} = C.S.$$

Obteniéndose finalmente:

$$C.S. = \frac{\% \text{CaO} - 0.7 \times \% \text{SO}_3}{2.8 \times \% \text{SiO}_2 + 1.1 \times \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7 \times \% \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Indicándonos este valor de C.S. el grado de combinación que existe entre el CaO y los demás componentes del crudo, siendo una propiedad importante ya que este índice es responsable en forma directa de las resistencias mecánicas que nuestro cemento puede tener.

Además de este módulo o índice de cal de saturación, podemos tener otros módulos los cuales, los definiremos mediante las relaciones siguientes:

$$M.S. = \text{Módulo de Sílice} = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$M.A. = \text{Módulo de Alúmina} = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

este módulo de alúmina es también conocido como relación de fundentes.

Para lograr tener un alto grado de control de calidad del material crudo, y haciendo un análisis de las variables que podemos tener se puede notar que:

$$M = \text{Número de componentes} = \text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 = 4$$

$$N = \text{Número de relaciones} = M.S., M.A., C.S. = 3$$

$$F = \text{Número de grados de libertad del sistema}$$

seremos que:

$$F = M - N + 2$$

$$F = 4 - 3 + 2 = 3$$



$F = 3$  grados de libertad del sistema,

lo cual significa que debemos fijar 3 variables para poder tener definido el sistema y poder obtener un óptimo en control del material crudo, por lo tanto estas variables son el M.S., M.A., y la C.S., variables que se fijan de acuerdo a las necesidades de cada planta y al grado de calidad del cemento que se desea obtener.

Sometiendo esta mezcla al proceso de molienda, para lograr un polvo fino y asegurar una área grande de contacto para que se puedan efectuar las reacciones correspondientes en los hornos de calcinación.

### ESPECIFICACIONES

#### Especificaciones Químicas.

Los cementos a los que se ha estado haciendo referencia deben satisfacer los requisitos que se anotan en la Tabla 1, de acuerdo con su tipo:

TABLA 1 Especificaciones químicas

| COMPUESTOS Y CARACTERÍSTICAS  | T I P O |      |      |      |      |
|---|---------|------|------|------|------|
|   | I       | II   | III  | IV   | V    |
| Oxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), mín %  | -       | 21.0 | -    | -    | -    |
| Oxido de aluminio, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mín %   | -       | 6.0  | -    | -    | -    |
| Oxido férrico, ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), mín %   | -       | 6.0  | -    | 6.5  | -    |
| Oxido de magnesio, ( $\text{MgO}$ ), mín %  | 5.0     | 5.0  | 5.0  | 5.0  | 5.0  |
| Arbúcnido sulfúrico, ( $\text{SO}_3$ ), mín %<br>Cuando ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) es 38% o menor   | 3.0     | 3.0  | 3.5  | 2.3  | 2.3  |
| Cuando ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) es mayor de 8%  | 3.5     | -    | 4.5  | -    | -    |
| Pérdida de calcinación, mín %   | 3.0     | 3.0  | 3.0  | 3.0  | 3.0  |
| Residuo insoluble, mín %  | 0.75    | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 |
| Silicato tricálcico ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ), mín %  | -       | -    | -    | 35   | -    |
| Silicato dicálcico ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), mín %   | -       | -    | -    | 40   | -    |
| Aluminato tricálcico ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), mín %  | -       | 8    | 15   | 7    | 5    |
| Alumino ferrito tetracálcico más dos veces el aluminato tricálcico<br>( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )<br>ó solución vítrea ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) mín % | -       | -    | -    | -    | 30.0 |

El hecho de limitar los valores químicos expresarlos como compuestos potenciales calculados no necesariamente, implica que los ácidos estén presentes efectivo o total

ante formando esos compuestos.

Para los cálculos de los compuestos, el por ciento de  $\text{CaO}$  será el resultado de restar el por ciento de Óxido de calcio libre al por ciento de Óxido de Calcio total y el por ciento de Óxido de Silicio será el resultado de restar, el por ciento de Óxido de Silicio total, el por ciento de residuo insoluble.

Cuando la relación de los porcentajes de óxido de aluminio a óxido férrico es de 0.64 o mayor, los porcentajes de silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y aluminoferrita tetra-cálcica, deben calcularse en la siguiente forma:

$$\text{Silicato tricálcico } (C_3S) = 14.071 \times \% \text{ CaO} - 17.600 \times \% \text{ SiO}_2 - 16.710 \times \% \text{ Al}_2\text{O}_3 - 11.430 \times \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 12.852 \times \% \text{ SO}_2$$

$$\text{Silicato dicálcico } (C_2S) = 12.167 \times \% \text{ SiO}_2 - 10.7544 \times \% C_3S$$

$$\text{Aluminato tricálcico } (C_3A) = 12.650 \times \% \text{ Al}_2\text{O}_3 - 11.692 \times \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{Aluminoferrita tetra-cálcica } (C_4F) = 13.093 \times \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

Cuando la relación de los porcentajes de óxido de aluminio a óxido férrico es menor de 0.64, se forma una solución sólida de aluminoferrita cálcica, la cual se expresa en la siguiente forma:  $\text{sol}(C_4F + C_3F)$ . El porcentaje de esta solución sólida y el del silicato tricálcico deben calcularse de la forma siguiente:

$$\text{sol}(C_4F + C_3F) = 12.100 \times \% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 11.702 \times \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{Silicato tricálcico } (C_3S) = 14.071 \times \% \text{ CaO} - 17.600 \times \% \text{ SiO}_2 - (4.479 \times \% \text{ Al}_2\text{O}_3 - 12.859 \times \% \text{ Fe}_2\text{O}_3) - 12.852 \times \% \text{ SO}_2$$

En los cementos con esta composición no se encontrará presente el aluminato tricálcico.

El silicato dicálcico se calcula en la forma indicada anteriormente.

En el cálculo del  $C_3A$ , los valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  deberán expresarse con aproximación de 0.01%.

En el cálculo de los otros compuestos, los bridos determinados se expresarán con aproximación de 0,1%.

Los valores del  $C_3A$  y de la  $C_3F + 2C_3A$  deberán expresarse con aproximación de 0,1%. Los valores de los otros compuestos deberán expresarse con aproximación de 1%.

#### Especificaciones Químicas Opcionales.

Los requisitos opcionales de la Tabla 2 serán aplicables sólo en el caso de que el comprador así lo especifique, considerándose entonces el cemento como especial y sujeto a previo acuerdo entre comprador y fabricante.

TABLA 2 - Especificaciones químicas opcionales.

| Característica   | TIPO |      |      |      |      | Observaciones                             |
|--|------|------|------|------|------|---|
|  | I    | II   | III  | IV   | V    |   |
| Aluminato tricálcico<br>( $K_2O \cdot Al_2O_3$ ), Mm. %  | -    | -    | 8    | -    | -    | Para resistencia moderada a los sulfatos. |
| Aluminato tricálcico,<br>( $K_2O \cdot Al_2O_3$ ), Mm. % | -    | -    | 5    | -    | -    | Para alta resistencia a los sulfatos.     |
| Suma de silicato tricálcico y aluminato tricálcico Mm. % | -    | 58   | -    | -    | -    | Para calor de hidratación moderado.       |
| Alcalis totales ( $Na_2O + 0,658 K_2O$ ), Mm. %          | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | Cemento de bajo contenido de álcalis.     |

Este valor límite, se aplica cuando se requiere calor de hidratación moderado y no se solicite la determinación del calor de hidratación.

#### Especificaciones Físicas.

El cemento a que se refiere este trabajo, debe satisfacer los requisitos que se están en la Tabla 3, de acuerdo con su tipo.

TABLA 3 - Especificaciones Físicas

| Características   | Tipo |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|
|   | I    | II   | III  | IV   | V    |
| Finura, superficie específica, $\text{cm}^2/\text{g}$ .<br>Ángulo de porosidad al aire, mín.  | 2800 | 2800 | —    | 2800 | 2800 |
| Sonidad, (prueba de hacheteo)<br>Expansión mínima en %  | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| Tiempo de fraguado<br>Método Vicat:<br>Fraguado inicial en minutos, no menor de   | 45   | 45   | 45   | 45   | 45   |
| Fraguado final en horas, no más de  | 8    | 8    | 8    | 8    | 8    |
| Resistencia a la compresión, $\text{kgf/cm}^2$ .<br>En cubos de mortero 1:2.75 en peso -<br>(arena graduada estándar),<br>relación agua/cemento constante 0.485<br>Valores mínimos: |      |      |      |      |      |
| a los 24  | —    | —    | 130  | —    | —    |
| a los 3 días  | 130  | 105  | 250  | —    | 85   |
| a los 7 días  | 200  | 175  | —    | 70   | 155  |
| a los 28 días   | —    | —    | —    | 175  | 210  |

La resistencia a la compresión a cualquier edad deberá ser mayor que la correspondiente a la edad inmediata precedente.

#### Especificaciones físicas opcionales.

Los requisitos opcionales de la Tabla 4 serán aplicables sólo en el caso de que el comprador así lo especifique, considerándose entonces el cemento como especial y sujeto a previo acuerdo entre comprador y fabricante.

## ANEXO 4 - Especificaciones Físicas Opcionales

| Características                            | TIPO |    |     |    |    |
|--|------|----|-----|----|----|
|  | I    | II | III | IV | V  |
| Fraguado falso penetración final, mínimo % | 50   | 50 | 50  | 50 | 50 |
| Calor de hidratación:                      |      |    |     |    |    |
| A los 7 días, en cal/g. Máx.               | -    | 70 | -   | 60 | -  |
| A los 28 días, en cal/g. Máx.              | -    | 80 | -   | 70 | -  |

El método de determinación que deberá seguirse será el de pasta de cemento.

Cuando se especifique calores de hidratación, no deberá especificarse la suma de silicato tricálcico y aluminato tricálcico, y en el caso de que se especifique - cualquiera de estos dos límites, los valores de resistencias para este cemento deberán reducirse al 80% de los valores indicados en el cuadro de especificaciones físicas.

## Muestras.

El cemento se debe muestrear de acuerdo con lo indicado en la Norma Oficial Mexicana D.G.N.-C- 130 en vigor, "Muestras de Cementos Hidráulicos".

## MÉTODOS DE PRUEBA

Los métodos de prueba para la comprobación de las especificaciones de esta Norma, se encuentran establecidos en las Normas Oficiales Mexicanas vigentes DGN - C - 131; DGN - C - 56; DGN - C - 62; DGN - C - 59; DGN - 61; DGN - C - 132; DGN - C - 151,

## Informe.

El informe de los resultados obtenidas en las diferentes pruebas efectuadas al cemento, se debe hacer dentro de los límites de tiempo siguientes.

|                               |          |
|-------------------------------|----------|
| Para las pruebas de 24 horas: | 5 días.  |
| Para las pruebas de 3 días:   | 8 días.  |
| Para las pruebas de 7 días:   | 12 días. |
| Para las pruebas de 28 días:  | 33 días. |

El cemento puede ser rechazado, si no cumple con todo lo especificado en esta Tesis.

El cemento que no cumple con la prueba de sonidad en autoclave, podrá aceptarse si en una repetición con una nueva muestra efectuada dentro de los 28 días siguientes a la prueba inicial, satisface dicho requisito. La prueba provisional del cemento en la fábrica, no priva al comprador del derecho de rechazarlo si al efectuar la repetición de la prueba, esta no cumple la especificación a que se hace referencia.

#### MARCADO, ENVASADO Y AVANCEMENTO.

##### Markado.

Cuando el cemento se entregue en sacos, se deben indicar claramente en éstos los siguientes datos: el nombre del producto, la marca registrada, el nombre o símbolo del fabricante, la ubicación de la planta, el tipo de cemento, el contenido neto en kilogramos, la Leyenda HECHO EN MEXICO y, cuando la Secretaría de Industria y Comercio lo autorice, el "Sello Oficial de Garantía".

Cuando el cemento se entregue a granel, las notas de embarque deben contener los datos de identificación que se indican en el párrafo anterior.

##### Envasado.

Cuando el cemento se envase en sacos, el contenido neto de cada saco de cemento debe ser de 50 kg. con una tolerancia de  $\pm$  750 g.

previa autorización de la Secretaría de Industria y Comercio, el cemento se po-

debe envasarse en sacos de capacidad diferente a la indicada en el párrafo anterior y - la tolerancia en el peso, de acuerdo con la Ley, será fijada en dicha autorización.

#### *Almacenamiento.*

Los depósitos que se utilizan para el almacenamiento del Cemento Portland, deben estar construidos de tal forma que la calidad del producto en ellos almacenado, no se deteriore por la acción de la intemperie, y deben tener fácil acceso para la inspección y el muestreo.

#### *APENDICE.*

##### *Recomendaciones para el manejo y almacenamiento del cemento.*

El cemento puede sufrir alteraciones en su calidad, debido a su almacenamiento y manejo, por lo que se recomienda que se vuelva a probar si se nota alguna irregularidad.

En combinación con lo anteriormente establecido, se encuentra en la sección denominada "de crudo" (molienda primaria) como punto de importancia para tener un cemento de buena calidad, debe tenerse un correcto funcionamiento de los separadores y una estabilización del sistema.

En el silo de almacenamiento es conveniente evitar al máximo segregaciones, y si existiese tratar de compensarlas.

En la sección de hornos, las consideraciones principales después de la estabilización del sistema es una buena operación y no tener fallas mecánicas que lo desestabilicen.

A la salida del horno es importante mantener la temperatura más baja posible - del clínker para evitar los denominados "espachos" de molino (molienda secundaria final), que no es más que una adhesión del material al sistema moliendo.



En la molinaria secundaria por sección de acabado es primordial mantener las condiciones apropiadas de los separadores, conjuntamente con la estabilización del sistema, y si es necesario estar cambiando condiciones de separadores para obtener la superficie específica deseada.

En el punto final o sea en los silos de almacenamiento, es conveniente también evitar las segregaciones y la humedad del cemento, porque ésta le afecta en sus condiciones de resistencia esperada y aquellas en obtener un producto de calidad constante.

Tanto en la práctica de los laboratorios industriales como en los de investigación, es por todos conceptos convenientes realizar las inevitables operaciones analíticas en el menor tiempo posible. En los laboratorios de fábricas como consecuencia del riguroso control de las materias primas, productos intermedios y productos terminados en el cual, condiciona en todo momento la calidad de éstos, y la buena marcha del proceso de fabricación.

Concretamente en la industria del cemento, son muchas las operaciones analíticas que hoy que llevar a cabo con gran frecuencia, y de una manera continua para conseguir un estricto control de los materiales y conocer en cada momento del proceso de la fabricación, su composición, a fin de introducir las debidas correcciones en el transcurso del proceso y poder obtener un producto de excelente calidad.

La fluorescencia de rayos X aplicada a la industria del cemento como una técnica de análisis químico a diferencia de otras técnicas, nos resuelve prácticamente el problema del control de calidad en la fabricación del cemento, obteniéndose un producto de una excelente y constante calidad, debido a que presenta las siguientes ventajas:

1. Con respecto a los métodos químicos:

- 1.- Rapidez.
- 2.- Simplicidad, por lo cual existe menor error humano.
- 3.- No son necesarias separaciones químicas.
- 4.- En general, la muestra se conserva.
- 5.- Se utilizan pequeñas cantidades de muestras.
- 6.- Es independiente de la combinación química.

7.- Es independiente del estado físico.

8.- Presenta facilidad en los análisis en los cuales por métodos químicos presentan cierto grado de dificultad.

En general la técnica mediante la fluorescencia de rayos X, presenta exactitud, precisión y reproducibilidad en menor tiempo comparado con los métodos químicos tradicionales, debido a que en éstos se presentan jornadas largas y laboriosas de tiempo así como también, costosas por la naturaleza de los reactivos empleadas; - no siendo así para la fluorescencia de rayos X, que presenta bajos costos de mantenimiento y un precio de análisis aproximado de \$ 5.00 por muestra.

II Con respecto a la espectrografía de emisión del visible y ultravioleta.

1.- Simplicidad del espectro de rayos X y menor interferencia espectral.

2.- Diversa variedad de caminos para minimizar o eliminar interferencias espectrales.

3.- Relativa independencia en el número de líneas a partir de las condiciones de excitación.

4.- Relativa independencia de intensidad relativa de líneas a partir de las condiciones de excitación.

5.- Condiciones de excitación más fácilmente controladas.

6.- Longitud de onda e intensidades medidas directamente.

7.- No es necesario procesos fotográficos ni medidas densitométricas.

8.- Útil, principalmente en análisis de constituyentes con concentraciones menores de 0.00%.

9.- Técnicas de solución aplicadas más rápidamente.

En general la técnica mediante fluorescencia de rayos X, puede ser ejecutada por operadores de preparación normal sin que requieran una especial ni superior a - a la precisa, para practicar los métodos de espectrografía de emisión del visible y ultravioleta.

Por todas las características anteriores, la fluorescencia de rayos X; tiene una amplia aplicación en laboratorios tanto de fábricas como de ensayo de materiales y en investigación de nuevos productos.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- "The Scattering of X-Ray as Particles", A. Compton; *American Journal Physics*, 29 Págs. 817 (1961) U.S.A.
- 2.- "Early Studies in X-Ray Crystallography" A. Hall y C. Burdick; *Physica Today*, Octubre 1958, págs. 18 U.S.A.
- 3.- "Fundamental University Physics" Munro - Finer; Addison-Wesley Publishing - Company. Págs. 734, 738; 952-927; 1967. U.S.A.
- 4.- "Instrumenta News", Sabina Stavin; The Perkin - Elmer Corporation. Vol. 26, No. 1; Págs. 2, 3, 4, 5; Spring - Summer 1976. U. S. A.
- 5.- "Fuller Company".
- 6.- "CAVICEM - Anuario 1975", Ing. Gordon A. Payne; Págs. 7, 9-17; Cámara Nacional del Cemento. Octubre 1976. Méx.
- 7.- "Cemento Portland; fabricación, propiedades y empleo", Asencio Aguilar Córdón; INCYC; Págs. 5-13; 16, 19, 20, 23. 1969. Méx.
- 8.- "Industrial Product Sales Export", R.G. Edholm; General Electric. Various Artículos. Febrero 25, 1964. U.S.A.
- 9.- "The Chemistry of Cement and Concrete", Lee F.H. y G.H. Desch; Edward Arnold (Publishers) Ltd. Págs. 297-298. 1956 England.
10. Gypsum and Anhydrite in Portland Cement"; Hansen W.C. y J.S. Offutt; United - States Gypsum Publication, Págs. 57-58. 1962. U.S.A.
- 11.- "Handbook of X-Rays" Emmett F. Kaelble. Mc. Graw-Hill Book Company. Págs. 30-31 a 30-3; 31-a 31-20; 1967. U.S.A.
- 12.- A.S.T.M. C.190. 1976.
- 13.- "X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry", H.A. Liebhafsky, H.G. Pfeiffer, E.H. Winslow and P.D. Zanony; New York; 1960, Library of Congress - Catalog, Card Number 60-10319.
- 14.- Birks L.S. & Prohse E.J. X-rays lighten the analytical load; *Analytical Chemistry*; 30; 19A-22-A, 24A-26A, 28-A, 30A. 1958.
- 15.- Birks L.S. Prohse E.J. & Faldman H. Fluorescent X-ray spectroscopy; *Analytical Chemistry* 25; 5; 692-697 (1953); *Analco (Reprint)* 3; 44-49 1956.
- 16.- Fine S. & Hurdon C.F.; X-Ray crystal absorption and emission energies in Nev; *Nuclonica*; 13; 36-37. 1955.

- 17.- Dr. nat. nat. Theodor Knöfel; *Experimenta Unimed with Multichannel X-Ray Spectrometer in the Cement Industry*; Siemens; July 1967.
- 18.- K. Töpel, H.J. Marshall, W. Spich; *Sequential X-Ray Spectrometer NRS1 for X-Ray*
- 19.- *Fluorescence Analysis of the Elements F to U*; Siemens, July 1967.
- 20.- *Multichannel X-Ray Spectrometer NRS 2 for Process Automation*; Siemens; January 1969.
- 21.- *A.S.T.M. Symposium on X-Ray Spectrographic Analysis*; Special Technical Publication. 157 pag. 68. 1954.
- 22.- G.R. Clark, E.R. Hunt, C.M. Davis; *Determination of Sulfur in Fuel Oil by X-Ray Spectrography*. *Spectroclínica Acta* 15. 302 Report of Meeting. 1959.
- 23.- V. Koclik & K. Töpel. *Report on investigations of slags and cements by means of the Siemens vacuum spectral analysis equipment*; Siemens AG; special publications SH 820; Eg.; 1960.
- 24.- F. Claesse; *Accurate X-Ray Fluorescence Analysis without Internal Standard*. - - Department of Mines; Quebec; Report No. 327.
- 25.- P.A. ROH and B. CALGHERY, *Journal Applied Physics*; 23; 427-433; 1952.