INSTITUTO NACIONAL DE SILICOSIS

CONVENIO ENTRE LA ADMINISTRACIÓN GENERAL DEL ESTADO (MINISTERIO DE INDUSTRIA, TURISMO Y COMERCIO; SECRETARÍA DE ESTADO DE ENERGÍA) Y EL SERVICIO DE SALUD DEL PRINCIPADO DE ASTURIAS SOBRE FINANCIACIÓN A FAVOR DEL INSTITUTO NACIONAL DE SILICOSIS PARA EL DESARROLLO DE ACTIVIDADES EN EL ÁMBITO REGLAMENTARIO DE LA SEGURIDAD MINERA (26 de octubre de 2011)

DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE SUSTANCIAS MINERALES EN MUESTRAS A GRANEL

RESUMEN

ÍNDICE

1 Introducción 3

2 Objetivo 4

3 Conclusiones.....5

1 Introducción

Actualmente el laboratorio del Departamento Técnico del Instituto Nacional de Silicosis lleva a cabo la identificación y análisis semicuantitativo de fases cristalinas presentes en muestras a granel o “bulk”, y la determinación del contenido de sílice cristalina, mediante su procedimiento interno INS-IT32 “Instrucción de trabajo para el análisis de muestras “bulk”: identificación de minerales y determinación de fracción respirable y SiO_2.”

El análisis semicuantitativo se lleva a cabo empleando únicamente las intensidades de las reflexiones más intensas de cada fase (RIR = Relative Intensity Ratio), lo cual implica el conocimiento exacto de todas las fases cristalinas presentes en la muestra y la ausencia de material amorfo en la misma para la obtención de resultados fiables. Por otro lado, el hecho de emplear para la cuantificación sólo una línea de difracción por fase cristalina imposibilita llevar a cabo este tipo de análisis cuando estas reflexiones se encuentran interferidas por otras pertenecientes a sustancias minerales presentes en la misma muestra.

La determinación de sílice cristalina se lleva a cabo mediante una calibración externa con empleo de un estándar interno, la cual proporciona resultados fiables pero con tiempos de análisis muy elevados, tanto por la medición instrumental de muestras y patrones como por la preparación de la muestra en sí misma, y el consumo de patrones o materiales de referencia de coste elevado. Este tipo de determinación no sólo es aplicable a la sílice cristalina, sino a otras sustancias minerales, pero requiere el disponer de un patrón del analito a cuantificar perfectamente caracterizado, lo cual no siempre es posible.

Para solucionar este tipo de problemas se pretende poner a punto una metodología de análisis cuantitativo, no limitada a la sílice cristalina sino a cualquier sustancia mineral, basada en análisis “Rietveld”. Las ventajas de esta metodología son:

a) Las constantes de calibración se toman de la bibliografía, principalmente de las bases de datos cristalográficas existentes.

b) Se opera con todas las reflexiones del difractograma.

c) Se minimizan los efectos de orientación preferencial al considerar todos los tipos de reflexiones, pudiendo llevarse a cabo un refinado de las variables que influyen en este efecto mediante un proceso de ajuste incluido en el propio análisis.

d) Es posible llevar a cabo un refinamiento de los parámetros de forma de pico y estructura cristalina para ajustarse a las características físicas y químicas de cada fase.

2 Objetivo

Se pretende poner a punto una metodología analítica para la determinación de fases minerales en muestras a granel ("bulk") basada en el análisis Rietveld. En este informe se presenta un estudio comparativo de los resultados de los análisis semicuantitativos en muestras mineralógicas utilizando el método "Matrix–Flushing" [1], conforme al procedimiento de ensayo del Laboratorio del Departamento Técnico del INS (INS-IT32), con la determinación cuantitativa de fases cristalinas establecida mediante el método de Rietveld [2]. Este proyecto de investigación fue realizado en colaboración con la Unidad de Difracción de Rayos X de los Servicios Científicos de la Universidad de Oviedo (Prof. Jesús A. Blanco Rodríguez y Dr. David Martínez Blanco). El método Rietveld persigue el afinamiento de un modelo estructural propuesto mediante el ajuste global por mínimos cuadrados del difractograma medido. Dado el elevado número de parámetros a determinar y las dependencias no lineales de la intensidad calculada respecto a estos parámetros, es condición necesaria disponer de información de partida buena que conduzca a la *verdadera* solución del ajuste.

Este enunciado conlleva a disponer de la máxima información relativa al experimento, como son: características del difractómetro, preparación y montaje de la muestra, composición de la misma, número y detalles de la estructura cristalina de *todas* las fases que componen la muestra, etc.; de modo que el método de Rietveld debiera ser habitualmente el último paso en el análisis de los diagramas de difracción de polvo. Finalmente, y dado su propósito de *ajuste global* del difractograma, este método resulta ser el más fiable y preciso para determinar el porcentaje de fases mineralógicas en muestras en polvo, permitiendo incluso

corregir graves inconvenientes que impiden el uso de otros métodos de análisis, como son: la presencia de ordenes preferenciales de la muestra, variaciones composicionales en las fases cristalinas, determinación de la cantidad de material amorfo,….

3 Conclusiones

Mediante el método de Rietveld hemos logrado completar, con la suficiente fiabilidad, el análisis cuantitativo de fases mineralógicas de 24 muestras. En el resto de las 41 composiciones no ha sido posibles alcanzar un resultado aceptable al no disponer de modelos estructurales capaces de ajustar correctamente el difractograma. En dicho afinamiento estructural fue preciso utilizar u obtener información previa detallada, no sólo una estructura cristalina similar a la de todas las fases mineralógicas presentes en cada muestra, sino también las características del montaje de la misma y la óptica del difractómetro empleada.

Una vez completada esta condición, el método de Rietveld permite obtener resultados precisos del porcentaje de fases cristalinas presentes en cada muestra. Las determinaciones resultan ser cualitativamente similares (en ordenamiento por cantidad) a las obtenidas en el estudio mediante el método RIR en la mayoría de las muestras. No obstante, los valores obtenidos difieren en prácticamente en todas las composiciones (exceptuando las fases que prácticamente son monofásicas) a causa de diversos factores, como son: el solapamiento de picos, problemas de absorción, orden preferencial originado durante el propio montaje de la muestra, variaciones composicionales, interpretación de las fases cristalinas insegura, etc.

A diferencia del análisis semicuantitativo, el método de Rietveld puede considerar y estudiar estas alteraciones. En este sentido, hemos sido capaces, además, de proponer una interpretación del difractograma diferente al reflejado en otros informes (muestras M009 y M029). Sin embargo, dado que muchos de los minerales *problemático*s son minoritarios y sus parámetros estructurales son similares a otras fases propuestas, no es posible sólo con el análisis de los difractogramas discernir entre ellos. Un estudio complementario mediante otras técnicas como, por ejemplo, un simple análisis químico elemental, EDAX, podría

corroborar los modelos estructurales planteados y/o, incluso, ofrecer otro tipo de interpretaciones más completas.

Por tanto, como conclusión final, se ha desarrollado un método de análisis de muestras minerales basado en el análisis Rietveld cuyas prestaciones analíticas, en términos de exactitud, precisión y selectividad, son considerablemente mejores que las obtenidas con el procedimiento de ensayo INS-IT32 [1]. Este método puede ser aplicado en aquellos casos en los que se disponga de un modelo estructural adecuado para todas las fases minerales presentes en la muestra.