

## CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL E ELEMENTAL DE TRES FASES DUN MATERIAL EXPLOSIVO

Informe elaborado a petición de XXX XXX S.L.

**Palabras clave:**

*·Explosivo, Análisis Elemental, XRF, Pirotecnia*

**Informe realizado por:**

*Unidade de rayos X*

*Sección de Fluorescencia de rayos X*

## INDICE

1. Datos básicos
  - a. Análises requeridad
  - b. Solicitante
2. Mostras
3. Metodoloxía
  - a. Técnicas utilizadas
    - i. Espectrometría de Fluorescencia de raios X
    - ii. Difractometría de raios X de Po Cristalino
4. Resultados
  - a. Espectrometría de Fluorescencia de raios X
  - b. Difractometría de raios X de Po Cristalino

Conclusións

## Datos Básicos

### 1. Análises requeridas

Caracterización composicional e elemental de tres fases dun material explosivo. Evaluación de impurezas e comparación cos datos composicionais da ficha dos produtos (XXX<sup>®</sup>).

### 2. Solicitante

D XXX (XXX@XXX.com), que proporciona ós Servizos de Fluorescencia e Po Cristalino (Unidade de Raios X, RIAIDT, USC) unha mostra de varios gramos das XXX fases do explosivo, con data de XX de XXX de 2006.

### 3. Mostras

As mostras recibidas son tres: *Aluminio*, *Xofre* e *XXX*. O estado físico é Po de grao fino a moi fino. Nas figuras 1, 2 e 3 pódese ver unha fotografía das mesmas, na que se aprecia a súa cor e textura.

### 4. Datos analíticos de contraste

A empresa facilita as fichas técnicas dos produtos comerciais (XXX), que se resumen a continuación:

*Potassium XXX*

Purity: 99,31 %

Moisture: 0,016 %

Chlorides (as KCl): 0,035 %

Chlorates (as KClO<sub>3</sub>): 0,017 %

Fineness (Through 150UM). 99,85 %

*XXX Standar Pyro 5413 H SUPER*

Apparent density: 0,67 Kg/l

Metalic content: 84 %

Sieve on 45 microns: 99 %

*Sulphur (Xofre)*

Non se facilitan datos do mesmo



Figura 1: Fotografías das mostras XXX



Figura 2: Fotografías XXX



Figura 3: Fotografías das mostras de XXX

## Metodoloxía

### 1. Técnicas Utilizadas

#### *Espectrometría de Fluorescencia de Raios X de Enerxía Dispersiva*

Esta técnica permítenos identificar e tamén cuantificar os elementos químicos presentes nunha mostra dun modo preciso e practicamente sen necesidade de pretratamentos. O valor que se obtén é o contido total de elemento, sen ter en conta o seu estado químico (oxidación, enlaces, cristalinidade...). O fundamento teórico baséase na excitación que sobre os orbitais electrónicos internos dos átomos producen os Raios X que inciden na mostra, provocando excitacións electrónicas e posteriores regresos ó estado normal cunha conseguinte liberación de enerxía en forma de Raios X, característica de cada tipo atómico, o que permite discernir entre os diferentes elementos químicos. A intensidade é proporcional á cantidade de elemento presente na mostra, polo que podemos coñecer a súa concentración.

O equipo utilizado é un Espectrómetro de manufactura *USC-Dr. XXX XXX* con tubo emisor de Raios X con ánodo de Molibdeno e un detector semiconductor –refrixerado en nitróxeno líquido- de Silicio-Litio. O equipo está calibrado para mostras inorgánicas (matrices Si-Al-O) e orgánicas (matrices C-N-H-O) con patróns e estándares internacionais (NIST: *National Institute of Standards and Technology*).

Os elementos químicos detectados son todos os comprendidos na Táboa periódica entre o número atómico do Magnesio (Mg: 12) e do Uranio (U: 92). Isto abarca a tódolos Metais Pesados de maior interese, a excepción do Cadmio (Cd) e o Molibdeno (Mo) que non son visibles ca lonxitude de onda de emisión do ánodo deste equipo.

## *Difractometría de Raios X de Po Cristalino*

Esta técnica permítenos identificar as fases cristalinas ou ben os minerais dunha mostra. Un composto químico pode cristalizar en diferentes sistemas. Por esta técnica non só se identifica ó composto senón tamén o modo no que cristalizou. As fases amorfas non se detectan, contribuíndo tan só a incrementar o ruído de fondo en forma de bandas anchas. O fundamento teórico baséase no fenómeno de difracción dos haces de Raios X cando inciden sobre unha estrutura cristalina. Os raios saen difractados en determinadas direccións e dun modo característico segundo o modo no que cristalice o composto. Estes raios difractados son recollidos nun difractograma no que temos picos que serán característicos de cada tipo de composto. A difracción de Raios X de Po Cristalino permítenos obter a “pegada dixital” dun determinado composto ou mineral, poidendo así identificalo e en ocasións cuantificalo. Deste modo podemos detectar fases maioritarias e impurezas presentes ata unha determinada concentración.

O equipo utilizado nestas medidas é un Difractómetro Philips PW1710 con goniómetro vertical PW1820/00 de xeometría Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$ , xerador con tubo cerámico de 2.2 Kw, ánodo de Cu tipo PW 2773/00, detector proporcional PW1711/10 e monocromador de grafito PW1752/00). O tempo de medida foi de 2 segundos por paso, suficiente para obter unha boa relación intensidade /ruído.

### 2. Tratamento da Mostra

Non se necesita realizar ningún pretratamento da mostra. En ambas técnicas o polvo de granulometría de fina a moi fina (ideal <100-50 micras) é o estado óptimo para levar a cabo a análise. En Difracción utilízase da orde de uns 100-200 mg e en Fluorescencia de Raios X, uns 500-1000 mg. Ambas técnicas son non destructivas.

## Resultados

### 1. Espectrometría de Fluorescencia de Raios X de Enerxía Dispersiva

Na táboa 1 preséntase os resultados da análise elemental cuantitativa das tres mostras. Recóllense tanto os valores dos elementos maioritarios coma os elementos traza e metais pesados. Indícanse as fases maioritarias con XXX e os valores cuantificados, en porcentajes (%) e en ppm (partes por millón: miligramos/Kilogramo). Indícanse os límites de detección e as unidades de expresión en cada caso.

Táboa 1: Análise cuantitativa de metais pesados e outros elementos químicos das tres fases do explosivo. XXX: elemento maioritario; -: non detectado (non presente ou inferior ó límite de detección).

mostra	Al	S	Cl.	K	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Zr	Pb
Aluminio	XXX	-	-	-	0,20	50	9	30	169	-	-	6	11
Perclorato			XXX	XXX	-	-	-	-	-	33	6	-	-
Xofre	-	XXX	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
u	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
l.d.				0,05	0,001	5	3	2	1	0,5	0,3	0,2	1

A mostra XXX confírmase que é básicamente Aluminio (Al), indicado por tres X na táboa (XXX: elemento maioritario) pero posúe impurezas de Ferro (Fe), Níquel (Ni), cobre (Cu), Cinc (Zn), Galio (Ga), Zirconio (Zr) e Plomo (Pb), iso sí en moi baixas concentracións da orde das unidades a decenas de ppm (partes por millón: mg/Kg). Nas figuras 4 e 5 temos os espectros de esta mostra na que se aprecian dun modo máis visual a presenza dos elementos químicos mencionados anteriormente.

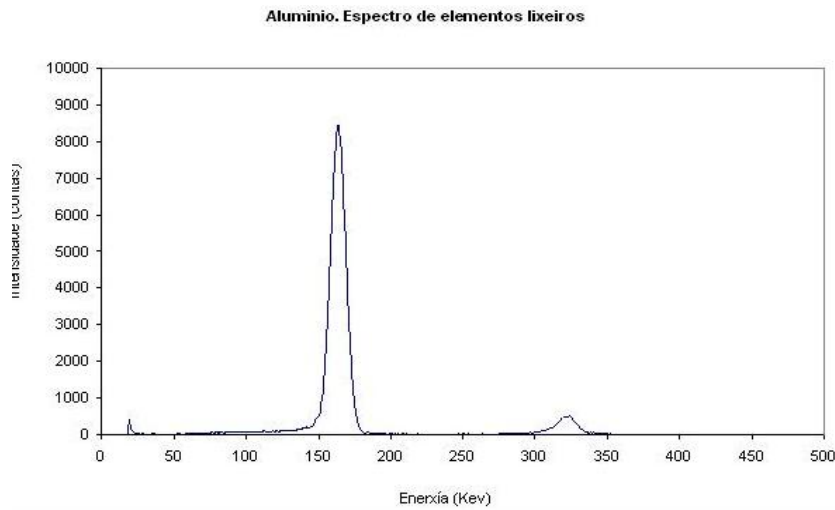


Figura 4: Espectro da mostra XXX. Análise de elementos lixeiros.

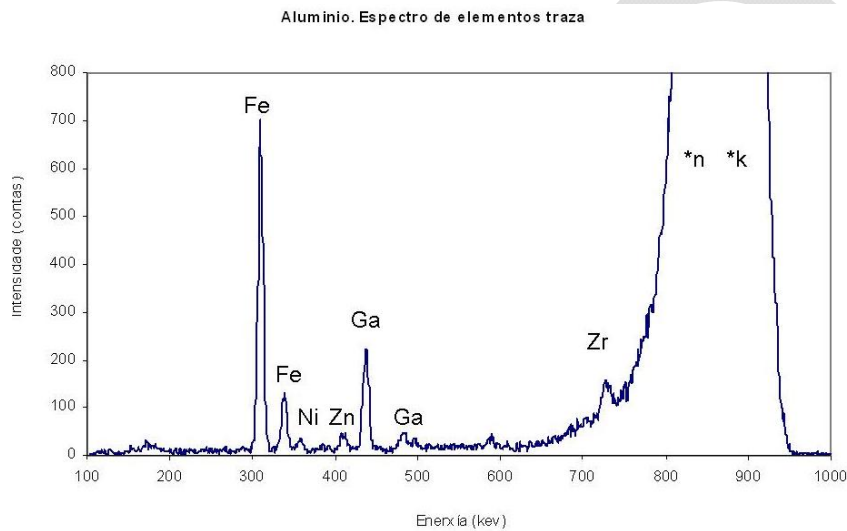


Figura 5: Espectro da mostra XXX. Análise de elementos traza.

A mostra XXX (segundo na táboa 1), é maioritariamente XXX (S), nunha fase moi pura que unicamente contén como impureza unha cantidade mínima de Ferro (Fe) nun 0,01 %. Na figura 6 temos o espectro de elementos lixeiros do xofre, apreciase o pico do mesmo. Na figura 7 vemos o espectro dos elementos traza no que non se aprecia ningunha contaminación, a excepción do Ferro, que non se indica debido á baixa concentración na que aparece.



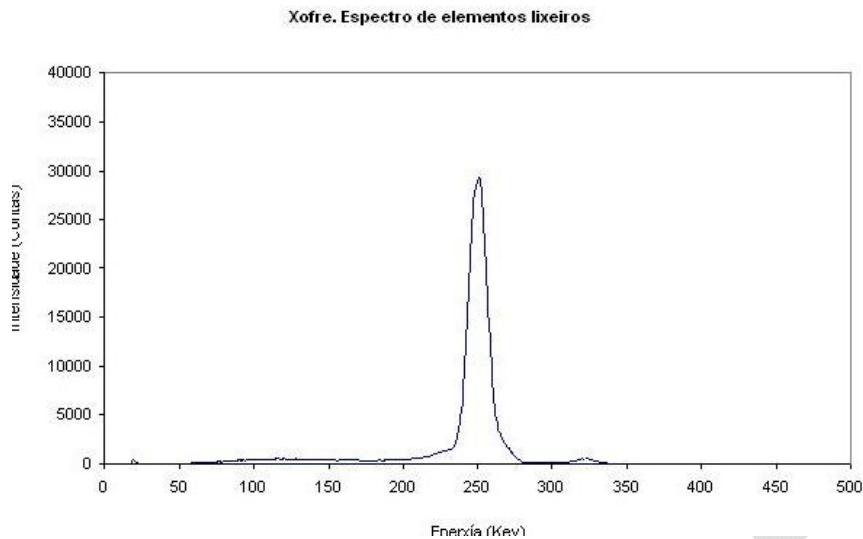


Figura 6: Espectro da mostra XXX. Análise de elementos lixeiros.

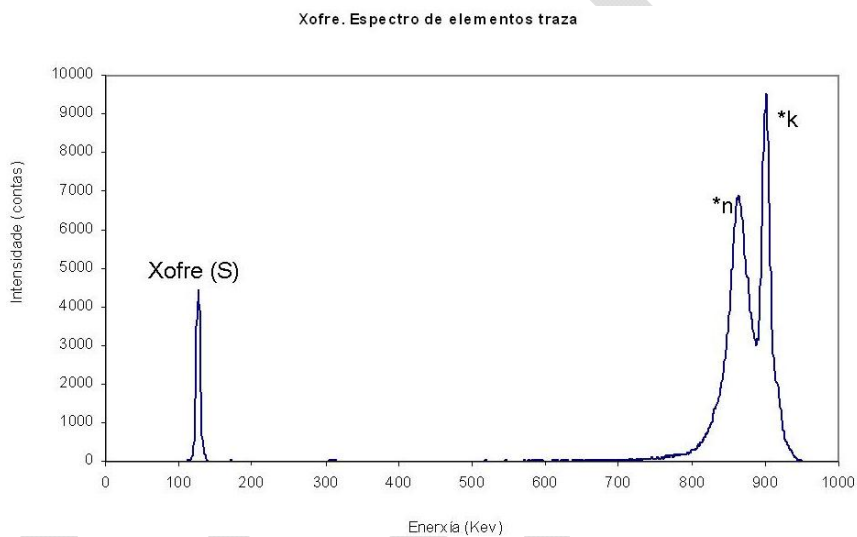


Figura 7: Espectro da mostra Xofre. Análise de elementos traza.

Volvendo de novo á taboa 1, na que temos os resultados cuantitativos da análise elemental, temos os datos da mostra *Perclorato*. Apreciamos coma o Cloro (Cl) e o Potasio (K) son os elementos maioritarios. Non detectamos Osíxeno (O), que non é posible nesta técnica. Non podemos distinguir en que forma química se combinan, pero sí podemos afirmar que é potásico ese composto de cloro. Detéctase tamén como elementos traza ó Bromo (Br) e ó Rubidio (Rb), algo lóxico, xa que é moi frecuente que cando temos altas cantidades de Cloro se presenten trazas de Bromo e cando hai altas cantidades de Potasio é tamén frecuente a presenza de Rubidio. Na figura 8 temos o espectro elemental do Cloro (Cl). Na figura 9 observamos o espectro de elementos traza desta mostra, na que tamén aparecen os picos de Cloro e Potasio.

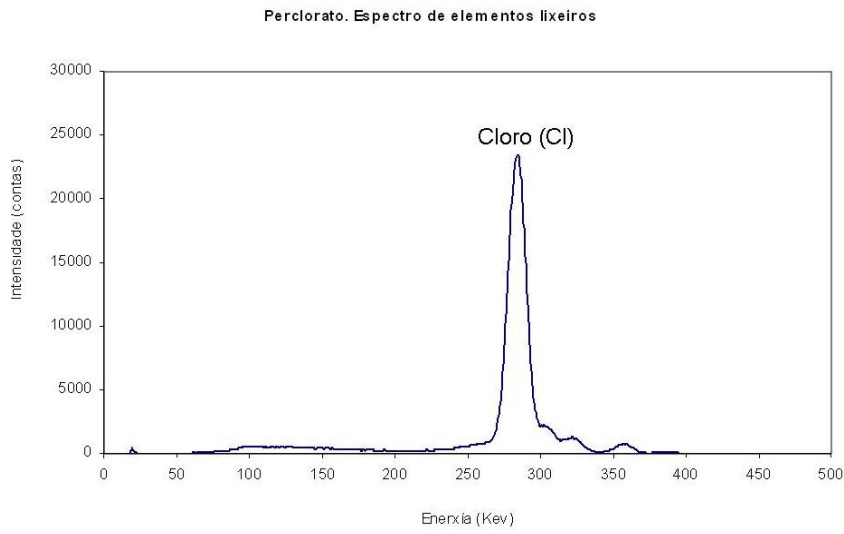


Figura 8: Espectro da mostra XXX. Análise de elementos lixeiros.

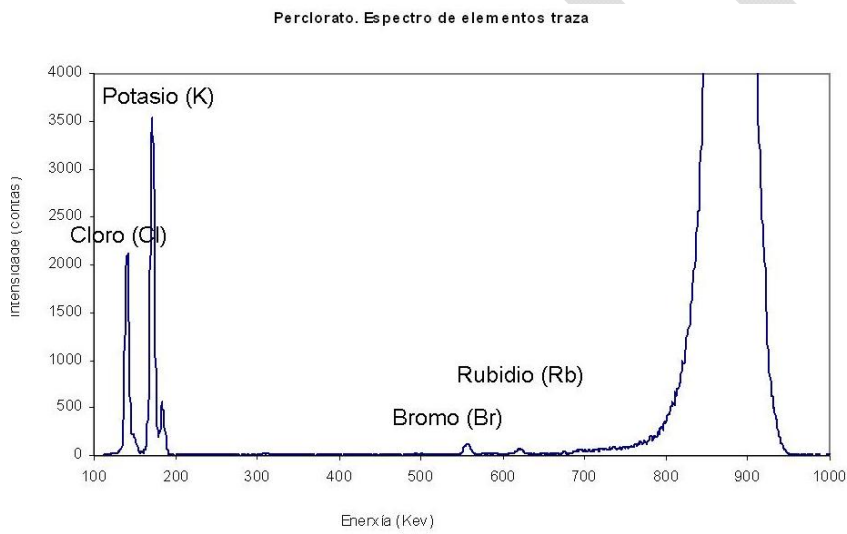


Figura 9: Espectro da mostra XXX. Análise de elementos traza.

## 2. Difractometría de Raios X de Po Cristalino

A través desta técnica, complementaria da anterior, identificamos as fases químicas que están presentes na mostra. Xa non se trata de ver elementos químicos, senón compostos. No caso do ámbito xeolóxico falaríamos de minerais. É imprescindible que sexan fases cristalinas, que que é un requisito fundamental para se detectados por esta técnica.

Nas figura 10, 11, 12 e 13 temos os difractogramas das mesmas tres mostras, *XXX*, *Xofre* e *XXX* (a figura 13 é un detalle do difractograma do *Perclorato*). No caso do *XXX* vemos como tódolos picos que aparecen corresponden á fase Aluminio metal (Al), que é a forma esperada. Non se detecta nengunha impureza, salvo os elementos químicos detectados en Fluorescencia e que non se detectan aquí polas súas baixas concentracións.

En canto ó *XXX*, acontece algo similar. Vemos máis picos, pero correspondense á fase de Xofre elemental (S8). Detectamos únicamente dous picos que non coinciden con ningún outro dos contrastados cas bases de datos disponibles na Unidade, e que en vista a que na análise elemental non se detecta máis que ferro, é posible que se trate dalgún sulfuro ou sulfato de ferro. Non podemos, sen embargo aseguralo con certeza. Únicamente podemos indicar que a conentración desta fase minoritaria é moi baixa.

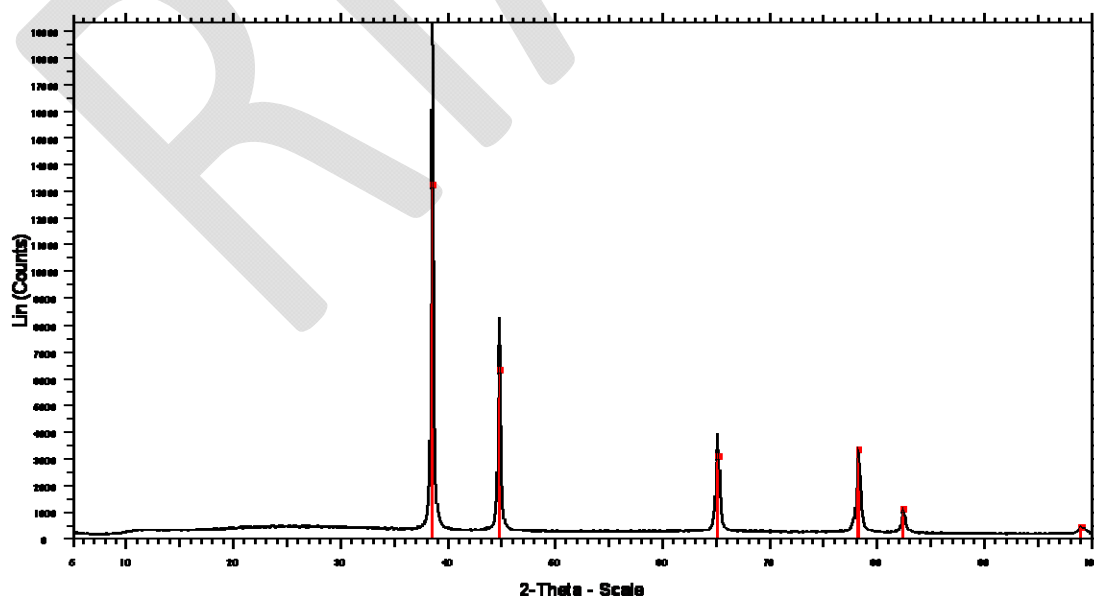


Figura 10: Difractograma de la muestra XXX. En vermello, patrón da mostra XXX.

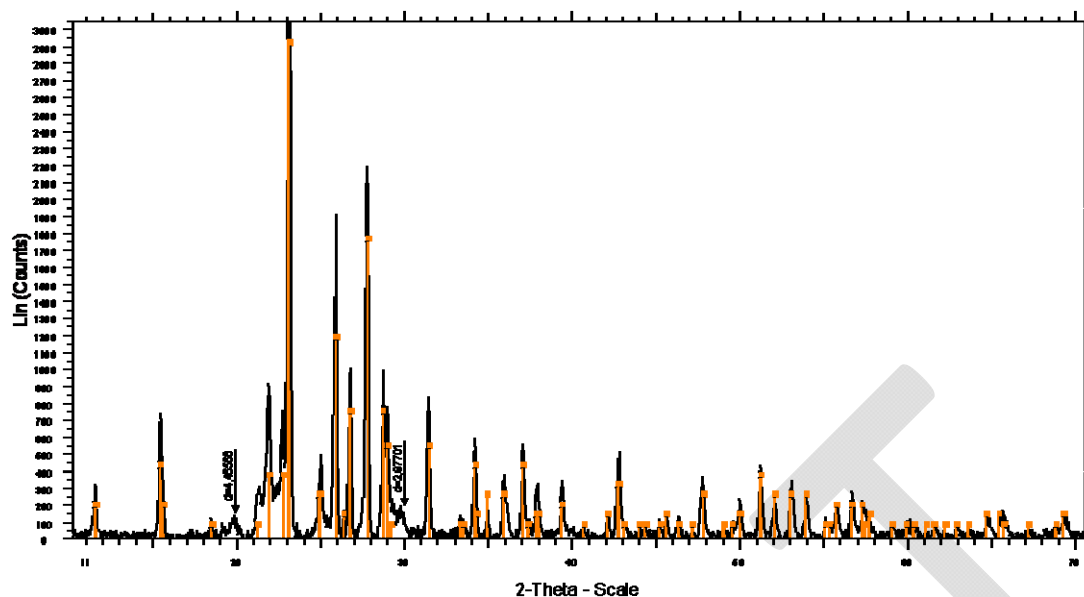


Figura 11: Difractograma da mostra Xofre. En laranxa, patrón do XXX elemental. Indícanse dous picos para os que non se atopa ningún patrón coincidente.

Finalizamos ca análise Difractométrica da mostra XXX, recollida nas figuras 12 e 13 (esta última é un detalle). Comprobamos como o composto maioritario é o Perclorato Potásico que era o esperado. No difractograma de detalle vemos como hai unha serie de pequenos picos non coincidentes que son debidos a outra fase presente. Despois de cotexalos con todos os patróns das bases de datos, non atopamos ningunha coincidencia, polo que sabemos que hai unha fase en moi baixa proporción pero sen poder asegurar cal. Non se pode concretar por esta técnica. Nas fichas de seguridade aportadas polo solicitante, indican a presenza de baixas cantidades de cloruros de potasio e cloratos. Evaluamos tamén a presenza destes compostos na mostra. En canto ós cloruros é posible que sí estén presente, pero os seus principais picos de difracción coinciden con outros do Perclorato polo que non podemos afirmar taxativamente a súa presenza. No caso dos XXX, sí se detectan uns pequenos picos, que mencionamos antes e que sí se corresponden con cloratos. É moi difícil cuantificar a súa cantidade debido ó pequeno tamaño dos picos, pero sí confirmamos a súa presenza en cantidades moi inferiores ó 1 %. En contraste ca análise de Fluorescencia, vemos que non hai metais pesados nen outros elementos presentes nesta mostra, o que fai indicar que calqueira pico minoritario identificado presente na mostra ten que ser debido a algunha fase de hidratación dos compostos presentes.

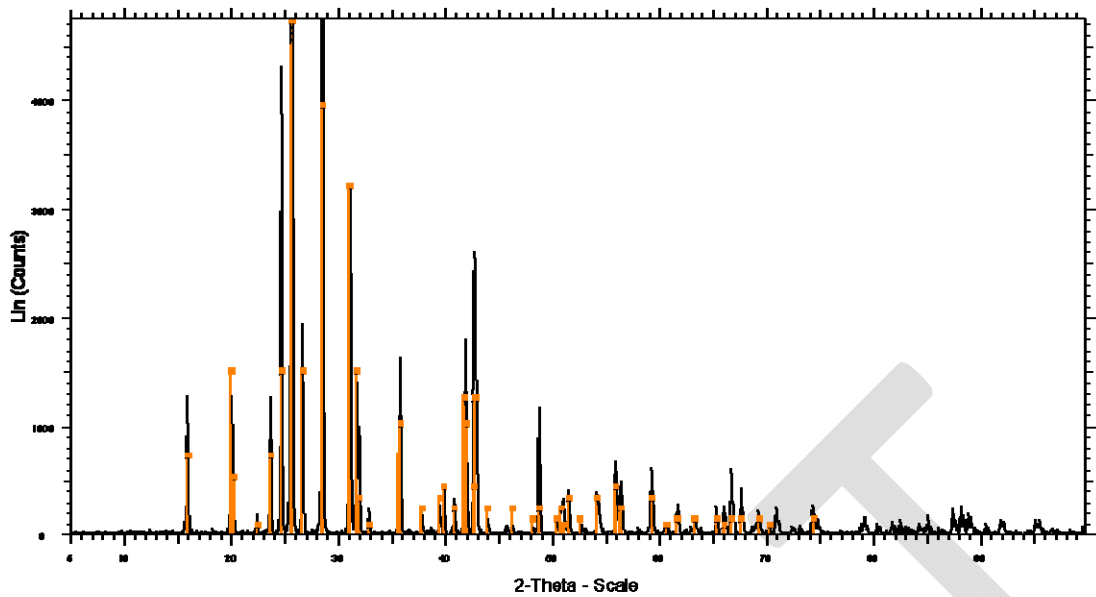


Figura 12: Difractograma da mostra XXX. En laranxa, patrón do anión XXX.

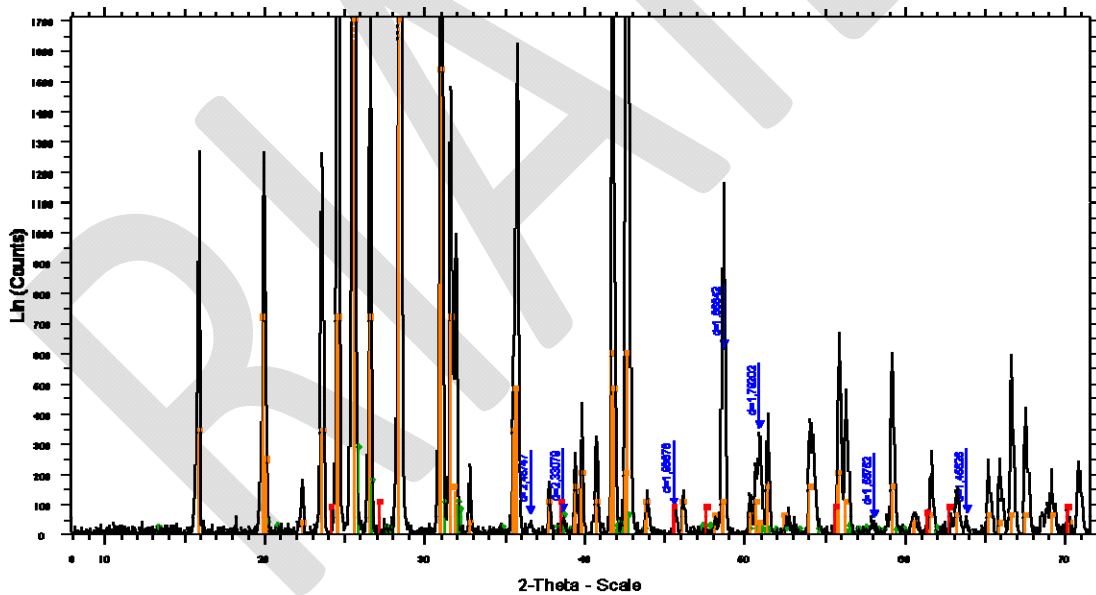


Figura 13: Difractograma da mostra XXX, detalle. En verde, clorato de potasio; En vermello, cloruros. Indícase en azul os picos que non presentan coincidencia total.

## Conclusións

En vista dos resultados obtidos podemos resumir o seguinte:

1. A mostra XXX é Aluminio (Al) metal en po incluíndo impurezas en moi baixas concentracións (partes por millón) de outros metais coma Ferro, Níquel, Cobre, Zinc, Galio, XXX. Habitual noutras mostras de aluminio metálicas analizadas na Unidade.
2. A mostra XXX está composta por XXX elemental, altamente puro incluíndo únicamente unha pequena impureza de Ferro que probablemente cristalize como sulfuro ou sulfato de ferro en cantidades practicamente inapreciables.
3. A mostra XXX é básicamente XXX potásico. Existe un compoñente minoritario (menor de 0,5 %) de XXX potásico, sen poder concretar máis debido á baixa proporción na que se atopa. É posible a presenza dunha pequena porcentaxe de cloruro potásico pero por solapamento de picos é imposible aseguralo. Non hai impurezas metálicas nin de elementos traza, salvo Bromo e Rubidio que eran perfectamente esperables. É posible que exista algún grado de hidratación lixeiro nalgún dos compoñentes desta mostra.

Santiago, a XX de XXX de 2006

**Servizos de Fluorescencia de Raios X e de Po Cristalino**

Unidade de Raios X

**RIAITD (Rede de Infraestructuras de Apoio á Investigación e ó Desenvolvemento Tecnolóxico)**

Universidade de Santiago de Compostela