

EL METODO DE LA INTENSIDAD ABSOLUTA POR FLUORESCENCIA
DE RAYOS X PARA EL ANALISIS CUANTITATIVO DE
ELEMENTOS PESADOS

Octavio Cano Corona* y Laura Pastrana de Rivera
Instituto de Física, Universidad Nacional de México
(Recibido: 15 Abril 1962)

RESUMEN

In ordinary quantitative elementary chemical analyses by X-ray fluorescence, the concentration of an element in a given sample, is derived on the basis of the measured fluorescent intensity emitted by its atoms. Such a procedure has a fundamental drawback that limits its applications to a large extent, namely: the fact that the measured intensity is not a function (for most of the cases) of the concentration of the element, but it depends, to a high degree, on the properties of absorption, for X-rays, of the whole sample.

A very simple mathematical expression which has been called "the absolute intensity" is derived in this paper. The starting point is a simple theoretical formu-

*Asesor Técnico de la Comisión Nacional de Energía Nuclear de México.

la for the fluorescent intensity which is measured with the spectrograph for an element in a given sample.

The absolute intensity is equal to the product of the measured fluorescent intensity by the sum of two absorption coefficients; these latter can be determined by the spectrograph itself.

A very interesting property of the absolute intensity is due the fact, that a proportionality does exist, between the concentration of the element in the sample, and the above mentioned intensity, and that such a relationship is practically independent of the absorption properties.

This result has been proved experimentally and theoretically to be true; and it is illustrated by applying it to several quantitative determinations of uranium in synthetic samples. These analyses give result that imply relative errors less than 10% of the true values.

Another important feature of the absolute intensity method is that it may be applied using previously determined data but without employing standard samples. The obtained precision is similar to the above mentioned one.

I INTRODUCCION

El método de análisis químico cuantitativo por fluorescencia de rayos X, (1,2) tiene objeto evaluar la concentración de un elemento contenido en una muestra dada, con base en mediciones de la intensidad de la radiación fluorescente, emitida por los átomos del mismo elemento.

Se logra la emisión fluorescente de los átomos de la muestra, sometiéndola a la acción de la radiación X de un tubo que emite una gran parte de la energía de rayos X, en el espectro continuo. La radiación fluorescente es analizada, por el fenómeno de difracción, mediante un cristal adecuado. Una vez separada dicha radiación en los diversos haces producidos por los elementos, la intensidad de uno de los primeros, se mide mediante un tubo detector apropiado que se asocia a un sistema contador. El número que resulta de dicha medición se hace corresponder a la concentración del elemento en la muestra de que se trata.

Con el nombre de espectrógrafo de rayos X (1,3) se conoce el aparato comercial diseñado para efectuar análisis químicos cualitativos y cuantitativos. De dicho instrumento hay en el mercado diversas variantes producidas por otras tantas compañías, pero siempre se basan en el principio arriba señalado.

La figura 1.1 es un diagrama del espectrógrafo de rayos X Phillips, propiedad del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, empleado por los autores en la elaboración del presente trabajo.

La fuente de rayos X primarios es un tubo de alta intensidad, con anticátodo de tungsteno, cuya máxima capacidad de operación es de 1 Kw., es decir: 50 Kv. a 20 ma.

Con el objeto de formar con la radiación primaria un haz de rayos paralelos, se le hace atravesar por un tubo (colimador) que contiene placas metálicas delgadas, paralelas a su eje.

La muestra se halla en forma de un polvo fino, homogéneo, cuyas partículas son menores de 150 micras y se encuentra contenida en un portamuestras cilíndrico

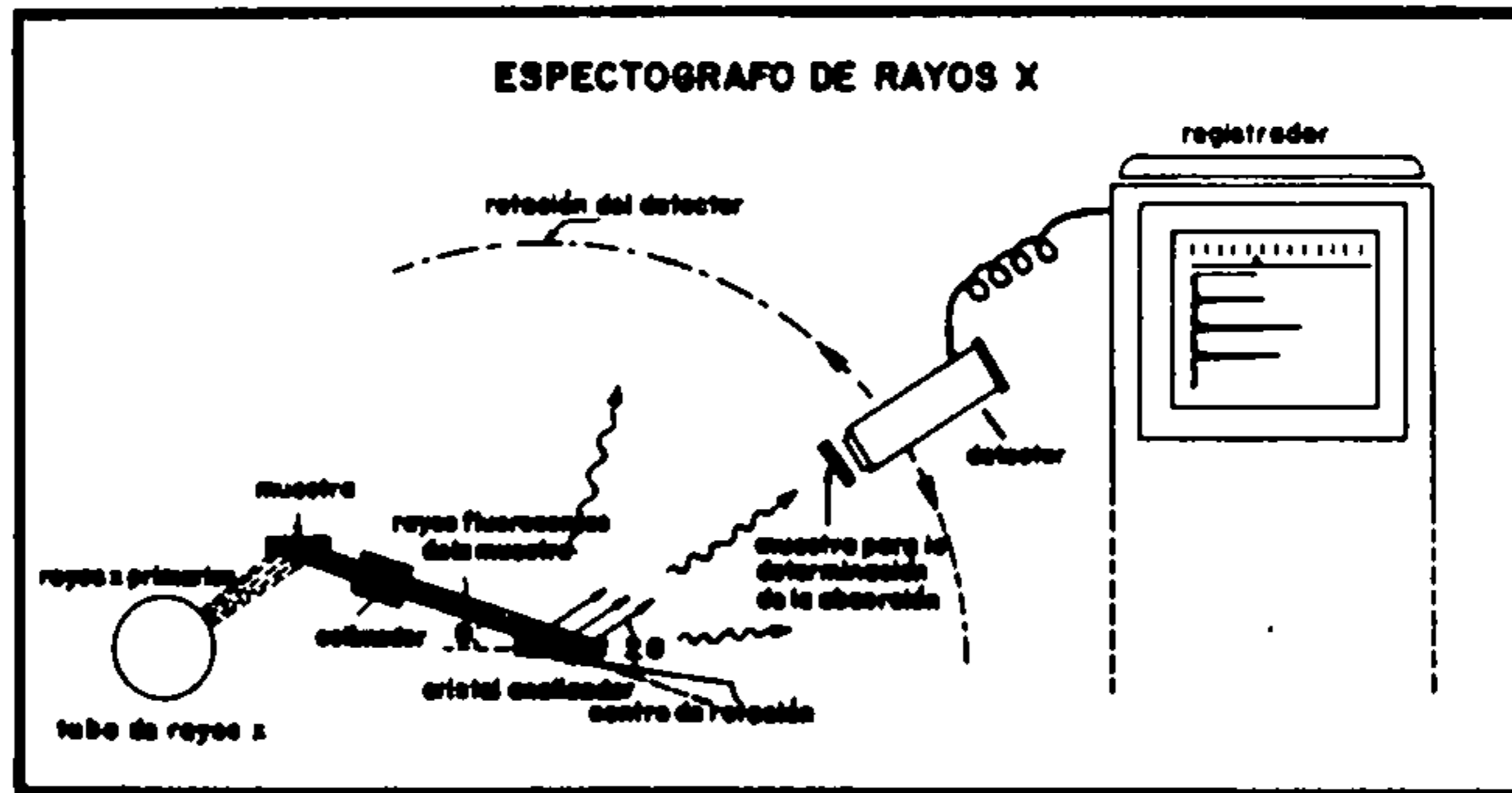


Figura I.1 Diagrama de un espectrógrafo de rayos X

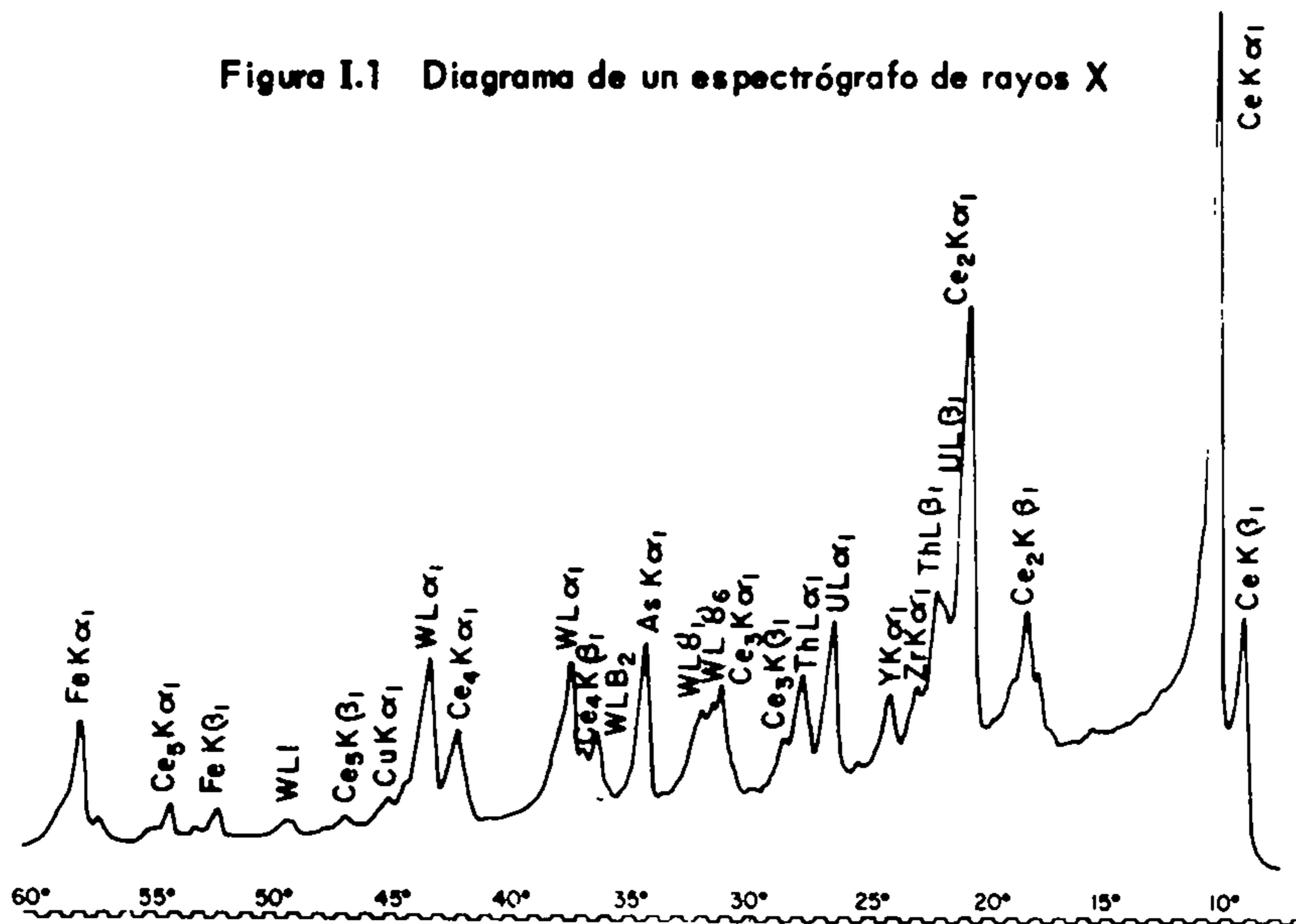


Figura I.2 Gráfica obtenida por fluorescencia de rayos X. Anticátodo de W. Excitación: 44 Kv. y 14 ma. Cristal analizador de LiF. Muestra: cerianita radiactiva de "Cañón Colorado", Sierra de Bermejillo, Estado de Durango, México.

cuyo diámetro interior es de 32 mm. Este tiene en la base, una ventana rectangular cubierta por una delgadísima hoja de mailar que da al polvo el sostén físico necesario. El mailar es un material de aspecto semejante al celofán, muy resistente a la tensión mecánica y cuya absorción para la radiación X es despreciable.

Los rayos X del tubo excitador penetran a la muestra a través de la ventana de mailar y provocan la emisión de rayos X característicos fluorescentes, de los átomos irradiados. Esta radiación, una vez colimada, se hace incidir sobre un cristal de fluoruro de litio, el que como ya se dijo antes, conforme a la propiedad de difracción, analiza la radiación fluorescente; es decir, refleja con diferentes ángulos los diversos haces de longitudes de onda. Estos haces son recibidos, sucesivamente, por un tubo detector adecuado, el que puede ser, dependiendo de la radiación de que se trate, de centelleo, geiger o proporcional de flujo.

Asociado a un sistema de registro automático, el contador valora las intensidades de los diversos haces, ya en la forma de una gráfica (ver la fig. 1.2) o bien registra el total de pulsos que tienen lugar en un tiempo dado.

El cristal analizador, que es de dimensiones aproximadas de $7 \times 2 \times 0.5$ cms., gira sobre un eje que pasa por el centro de su cara superior y es perpendicular al plano de la Fig. 1.1, su operación se explica mediante la ley de Bragg, cuya expresión es la siguiente:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (1.1)$$

En la que d representa la distancia interplanar de la familia de planos de la red del cristal que es paralela a la cara de mayor área del mismo. Dicha distancia la cual es característica del cristal, tiene un valor preciso y es por consiguiente una constante en la ecuación (1.1). El ángulo θ está determinado por la dirección del haz fluorescente y el plano del cristal; n es el orden de la difracción. Si se tiene $n = 1$, la ecuación (1.1) da un valor de λ para cada valor de θ . Para $n = 2$ se tendrá también un valor de λ tocante a cada ángulo θ . Concretando, el haz correspondiente a la línea $K\alpha_1$ del cobre se presentará con un ángulo θ_1 , para $n = 1$; con un ángulo θ_2 para $n = 2$, etc., hasta el valor máximo de n dado por la relación $n = \frac{2d}{\lambda}$, derivada de la ecuación (1.1).

El cristal se halla fijado sobre el eje de un goniómetro, éste tiene un medidor automático que permite leer fácilmente el ángulo 2θ , o sea el que se forma entre las direcciones del haz fluorescente y el haz difractado por el cristal. Ver la Fig. (1.1).

Coordinado con el movimiento giratorio del cristal, el tubo detector gira también sobre el mismo eje de manera de mantener siempre un ángulo, que es también igual a θ , entre la dirección del eje del cilindro del detector y el plano del cristal; por esa razón el detector recibe siempre los rayos difractados.

En la literatura (4,5) de esta especialidad, se encuentra información sobre las características y ventajas de los diferentes; tubos excitadores, de los cristales analizadores, así como de los tubos detectores que pueden ser utilizados.

Equipo empleado. Los autores utilizaron un tubo excitador de alta intensidad, con anticátodo de tungsteno y tubo detector de centelleo; como analizador usaron un cristal de fluoruro de litio y operaron la unidad generadora normalmente en las condiciones de excitación de 40Kv y 20ma.

II ANALISIS QUIMICO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

II.1.- *Análisis Cualitativo.*

Este análisis se hace mediante la gráfica obtenida con el espectrógrafo; el máximo de cada pico se le asigna un ángulo 2θ , contado a partir del ángulo con el que se inicia la gráfica, ver la Fig. I.2. Este dato se obtiene por lectura directa tomada en el contador automático de ángulos 2θ , del goniómetro. Los elementos de la muestra que dan lugar a los picos, se determinan mediante tablas (6), las cuales contienen los valores de los ángulos 2θ que corresponden, para un cristal analizador determinado, a los distintos órdenes de difracción de las principales longitudes de onda de los elementos.

La Fig. I.2 es la gráfica correspondiente del mineral cerianita uranífera, el cual contiene Ce, U, Th, Y, As y Fe. No todos los elementos pueden registrarse mediante el espectrógrafo. A medida que la radiación fluorescente del elemento se hace menos penetrante, su observación y medida se hacen cada vez más difíciles, ya porque se absorba en el aire, o bien porque se pierda en la ventana del tubo detector. El elemento de menor peso atómico que puede ser identificado mediante el espectrógrafo es el Na ($Z = 11$).

Cuando se quiere obtener el mejor registro de la radiación fluorescente de un elemento, es menester escoger: el tubo excitador, el cristal analizador y el tubo detector a fin de que sean los más adecuados; ya que las radiaciones fluorescentes de los elementos, por tener energías diferentes, requiere para su mejor observación distintos aditamentos apropiados (5).

Las condiciones en las que los autores emplearon el espectrógrafo son las adecuadas para el análisis de los elementos más pesados, es decir, aquéllos cuya secuencia creciente de números atómicos se inicia con el cromo Cr ($Z = 24$) termina con uranio U ($Z = 92$).

II.2. Análisis Cuantitativo.

La determinación cuantitativa de la concentración de un elemento en una muestra dada, es decir su análisis cuantitativo, no se hace de manera directa; esto se debe a que la intensidad fluorescente que se mide para el elemento, no depende solamente de su concentración, sino que también es función de las propiedades de absorción de todos los átomos de la muestra, tanto para la radiación primaria, como para la fluorescente emitida por el elemento en cuestión.

Esta dependencia entre la intensidad fluorescente medida para un elemento y las características de absorción de la muestra en su totalidad, se conoce en la literatura con el nombre de "el efecto de la matriz".

La palabra matriz designa en este caso, el conjunto de todos los elementos constituyentes de la muestra con la sola excepción del elemento cuyo análisis se considera.

Para aclarar el efecto de la matriz considérese la Fig. II.1. Los círculos grandes en las partes (a) y (b) representan una sección amplificada de dos muestras, las cuales contienen el mismo elemento en la forma del mismo compuesto, pero en distintas matrices.

Los círculos pequeños representan las partículas de las muestras, éstas se suponen del mismo tamaño, por simplicidad.

Concéntrase la atención en la partícula P que en ambos casos es idéntica y tiene la misma posición geométrica en el portamuestras. La contribución de la radiación producida por los átomos de la partícula P de la radiación fluorescente de la muestra, dependerá de dos aspectos: primero, de cómo es absorbida, en su trayectoria dentro de la muestra, aquella parte de la radiación primaria que va a excitar la emisión fluorescente de los átomos de la partícula P, la radiación de ellos será proporcional a la intensidad que reciba; y segundo, de la manera como se pierde, también por absorción en su camino de salida, la radiación fluorescente de dichos átomos.

Si la propiedad de absorción de las partículas de las muestras se supone proporcional al grado de ennegrecimiento de los círculos, es evidente que la contribución a la radiación fluorescente total de los átomos de la partícula P, será mayor en el caso (a) que en el (b).

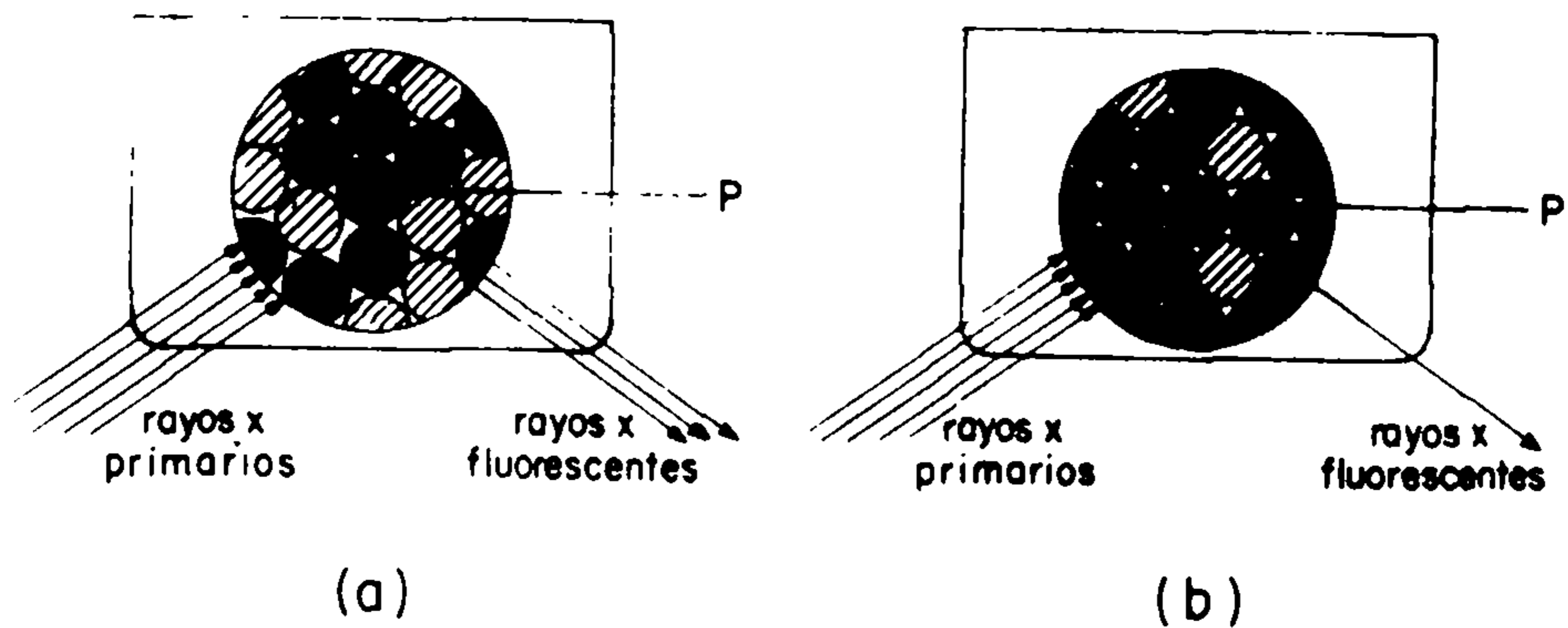


Figura II.1 Ilustración para explicar el efecto de la matriz

III EL EFECTO DE LA MATRIZ

III.1 *Intensidad Relativa.*

Para lograr la mejor constancia en los resultados de la determinación de la intensidad fluorescente de un elemento determinado, es preferible adoptar una medida relativa para dicha intensidad: la intensidad relativa, que se designa por I_r y se define por la expresión siguiente:

$$I_r = \frac{I}{I_p} \times 1000 \quad (\text{III.1})$$

En ella, I representa el número de pulsos contados por el tubo detector, por segundo, por encima de la radiación de fondo, para la muestra en cuestión, cuando el detector y el cristal analizador están convenientemente dispuestos para recibir el máximo de la línea de radiación fluorescente del elemento escogida para el análisis. I_p es la Intensidad correspondiente a un compuesto sencillo, tal como un óxido químicamente puro del elemento analizado, obtenida en las mismas condiciones de excitación de la unidad generadora y en igual posición angular en las que se logra la medida de I . El factor 1000 se introduce a fin de evitar el empleo de números decimales.

III.2 *Coefficiente de Absorción de Masa*

Este número se emplea para caracterizar la propiedad de absorción de una sustancia dada para un haz monocromático de rayos X. Se representa por μ^* . Su valor lo da la expresión:

$$I = I_0 e^{-\mu^* m} \quad (\text{III.2})$$

en donde I_0 representa la intensidad de los rayos X que inciden sobre el material; e es la base de los logaritmos neperianos; I es la intensidad de los rayos X que

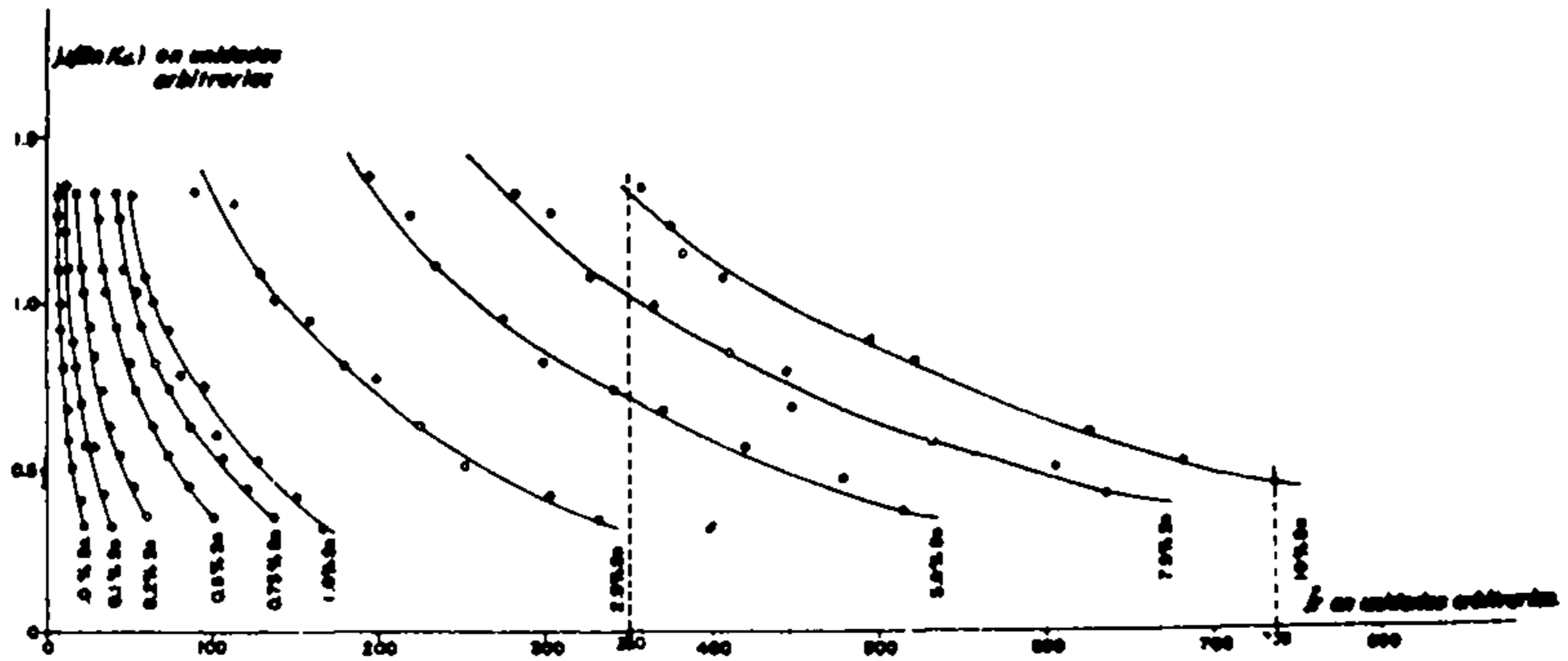


Figura III.1 Relación entre el coeficiente de absorción de masa μ , para $K\alpha$ del Sr y la intensidad relativa I_r para muestras que contienen la misma cantidad de Sr , pero distintas proporciones de cuarzo y Fe y hierro.

atraviesan la misma muestra y m es la masa de la substancia atravesada.

Más adelante se tratará con mayor extensión, lo relativo al coeficiente de absorción de masa, y se describirá el procedimiento empleado para valorarlo mediante el espectrógrafo de rayos X.

La figura III.1 ilustra el efecto de la matriz, en ella se relacionan los valores de la intensidad relativa con los del coeficiente de absorción de masa, determinado para la radiación $K\alpha$ del estaño de un conjunto de muestras que contienen dicho elemento en forma de SnO_2 y también cuarzo y hierro. Estas muestras están agrupadas en 10 colecciones, cada una de las cuales contiene la misma cantidad de estaño a las concentraciones de: 0.0, 0.1, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0%. Los integrantes de cada grupo difieren entre sí por su contenido de cuarzo y de hierro. Este último varía en proporciones crecientes de 5.0%, desde 0.0% hasta el 50%.

Sobre cada una de las muestras indicadas, se hicieron determinaciones de los valores del coeficiente de absorción de masa y de la intensidad I_f , ellos están representados en la gráfica de la figura III.1.

Los puntos correspondientes a las muestras que tienen la misma concentración del elemento estaño, se conectaron en dicha gráfica mediante curvas.

El valor escogido para el símbolo I_p de la ecuación (III.1), es el de la intensidad producida por el óxido estánico (SnO_2).

Adviértase por una parte, que las muestras con el mismo contenido del 10.0% de Sn exhiben intensidades I_f , que varían desde aproximadamente 350 unidades, para la que contiene el 50.0% de Fe, hasta 738 unidades a que da lugar aquélla cuyo contenido de Fe es de 0.0%. Por la otra, que la misma intensidad I_f de 350 unidades puede corresponder, aproximadamente, a muestras que contienen: 2.5, 5.0, 7.5 y 10.0% de Sn. Esto demuestra lo que anteriormente se dijo, esto es: que la intensidad fluorescente medida para un elemento contenido en una muestra dada, no es función solamente de su concentración, sino que depende de la estructura de la matriz de la muestra.

El efecto de la matriz se hace también evidente al considerar las figuras III.2 y III.3, que dan los valores de I_f con relación del porcentaje del elemento pa-

ra muestras que contienen U o Cē en forma respectivamente de UO_3 y CeO_2 mezclados con Li_2CO_3 ; obsérvese que la intensidad relativa se hace rápidamente asintótica respecto a la concentración. Particularmente en el caso del cerio la intensidad relativa que se obtiene, para las mezclas que tienen desde el 40.0% hasta el 81.0% de este elemento, tiene el mismo valor.

III.3 Solución al Problema de la Matriz.

Como fácilmente se comprenderá, el efecto de la matriz dificulta el empleo del método de fluorescencia para las determinaciones cuantitativas; de ahí que varios investigadores (7,8) han propuesto soluciones para dicho problema. La que aquí se presenta ha sido denominada: *método de la intensidad absoluta*. Este se basa en una fórmula teórica para la intensidad fluorescente, la que se mide para un elemento determinado en una muestra dada, y a partir de ella, se deduce una expresión la cual se ha designado como la *intensidad absoluta*, que depende de datos obtenidos experimentalmente por medio del espectrógrafo. La intensidad absoluta resulta ser una función lineal de la concentración del elemento en la muestra y es a la vez bastante insensible al efecto de la matriz.

Como consecuencia importante de este enfoque del problema, se llega a un método que permite obtener resultados cuantitativos *sin el empleo de patrones*.

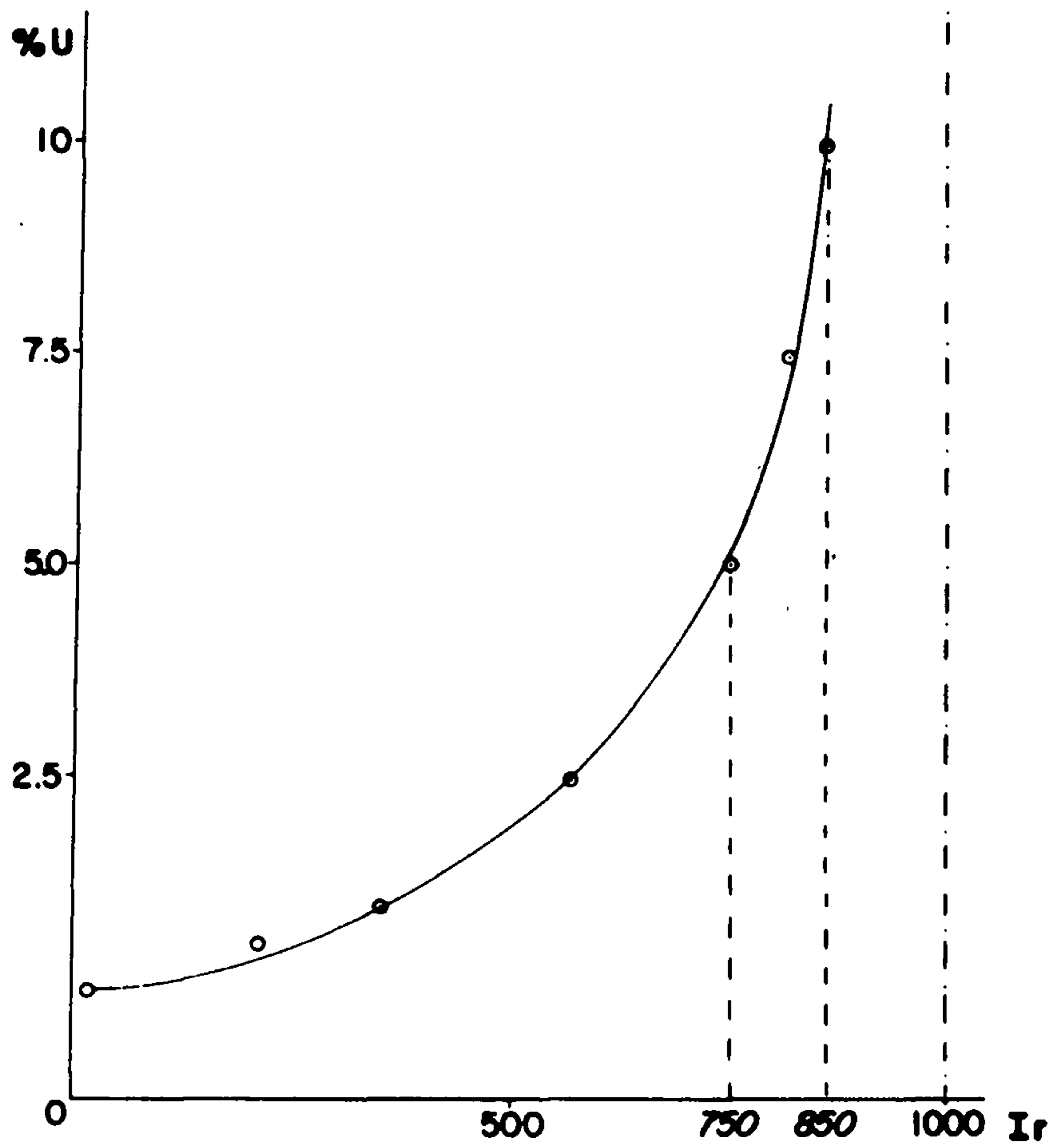


Figura III.2 Relación entre la intensidad relativa I_r y el porcentaje de U, en muestras preparadas con UO_3 y Li_2CO_3 .

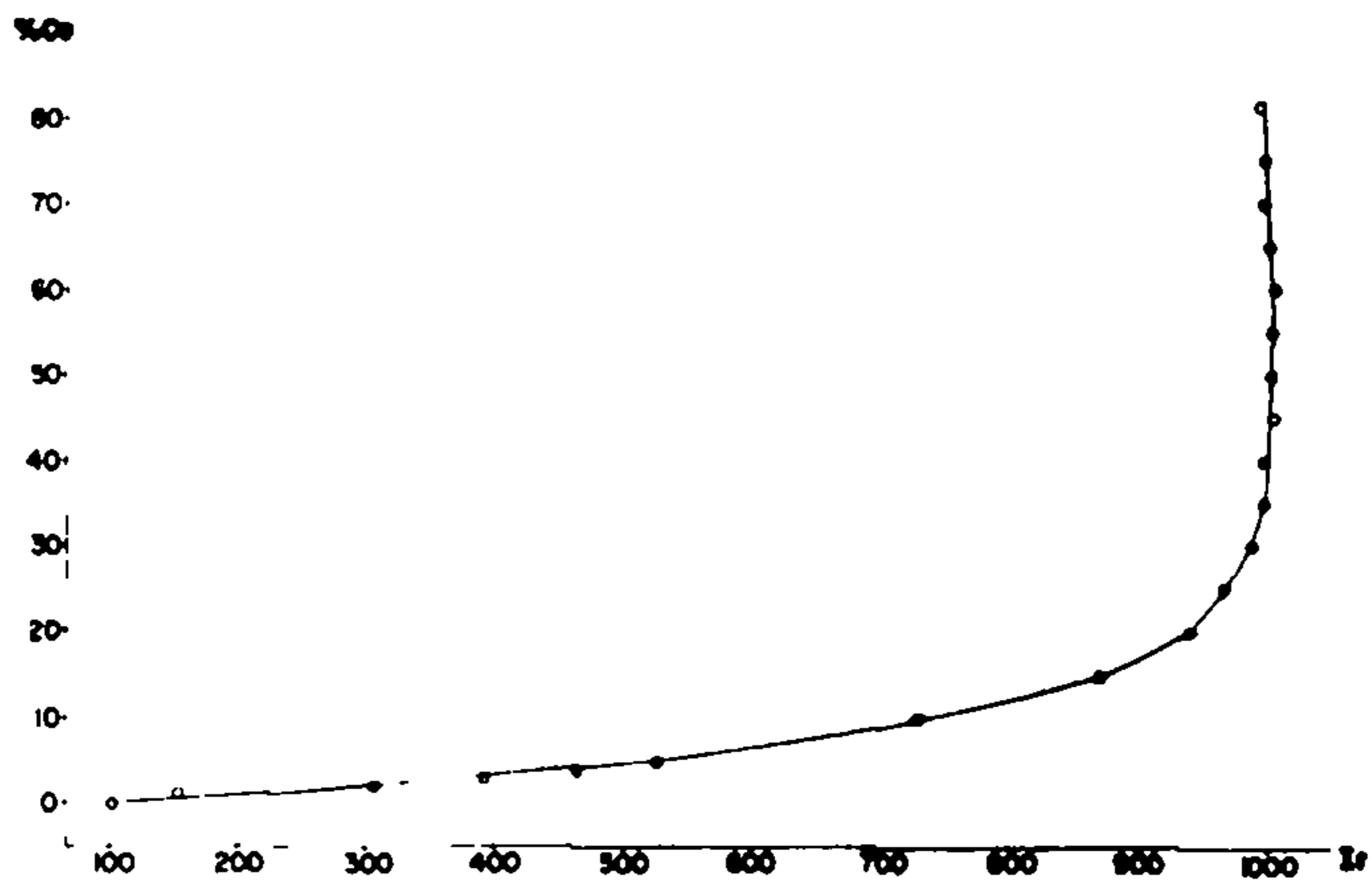


Figura III.3 Gráfica que relaciona los valores de k respecto a la concentración de Ce de un conjunto de muestras que son mezclas de CoO_2 y Li_2CO_3 .

IV EL METODO DE LA INTENSIDAD ABSOLUTA

IV.1 Derivación Teórica de la Intensidad Absoluta

H.J. Beattie y R.M. Brissey (9) hacen el cálculo teórico de la expresión para la intensidad fluorescente que se mide con un espectrógrafo de rayos X, para la radiación emitida por el elemento a , contenido en una muestra dada. La fórmula obtenida es la siguiente:

$$I_a = \frac{I'_0 Q_a A N_a d\omega}{\mu'_{ea} \alpha + \mu'_{fa} \csc \phi} \quad (\text{IV.1})$$

En ella, I'_0 representa el valor adquirido por la función $I(\lambda)$ de la distribución de las intensidades en el espectro de la radiación excitadora, para la longitud de onda de la arista de absorción λ_a del elemento a , es decir: $I'_0 = I(\lambda_a)$; Q_a es la probabilidad de excitación de la radiación fluorescente del elemento a considerado; A es el área de la muestra que se expone a la radiación primaria; N_a es el número de átomos del elemento a , por unidad de volumen, contenidos en la muestra; $d\omega$ es el ángulo sólido que limita el haz de radiación fluorescente producido por la muestra el que, al ser difractado por el cristal analizador, entra en el tubo contador. μ'_{ea} es el coeficiente lineal de absorción de la muestra para la radiación primaria; α es un factor geométrico relacionado con el ángulo con el que el haz de radiación primaria incide sobre la muestra; dicho haz tiene forma semejante a un cono truncado inclinado, cuya base menor coincide con una región del área focal del tubo de rayos X y su base mayor está apoyada sobre el plano de la muestra. Si designamos por ζ el ángulo formado entre la recta definida por el eje del cono y el plano de la muestra, entonces $\alpha \doteq \csc \zeta$; μ'_{fa} representa el coeficiente lineal de absorción de la muestra para la radiación fluorescente del elemento a considerado. El ángulo ϕ es el definido por la dirección del ángulo sólido $d\omega$ y el plano de la muestra.

Para que los átomos del elemento a emitan la radiación fluorescente que se emplea para el análisis del propio elemento, tienen que haber absorbido previamente radiación comprendida en una estrecha banda de longitudes de onda, la cual incluye a la de la arista de absorción del nivel de energía involucrado en el proceso de emisión. De suerte que de toda la radiación excitadora que recibe la muestra, sólo aquella comprendida en dicha banda tendrá importancia para la emisión fluorescente. Por ese hecho, se va a reinterpretar el significado del símbolo $\mu'ea$ como el coeficiente de absorción lineal de la muestra para la radiación con longitud de onda igual a la de la arista de absorción del nivel de energía relacionado con la emisión fluorescente considerada.

En la fórmula IV.1 N_a representa el número de átomos del elemento a contenidos en la unidad de volumen de la muestra; sin embargo, para lo que sigue es conveniente introducir el término C_a con el significado del porcentaje en peso, del elemento a en la misma. Para ese fin, $C_a = \frac{N_a}{\rho F}$ en donde ρ representa la densidad de la muestra y por tanto $\frac{N_a}{\rho}$, el número de átomos por unidad de peso, en ella, y

$$F = \frac{\text{número de avogadro}}{\text{peso atómico de } a \times 100}$$

Si se substituye en (III.1) se tiene:

$$I_a = \frac{I_0 Q_a A F C_a d\omega}{\frac{\mu'ea}{\rho} \alpha + \frac{\mu'fa}{\rho} \csc \phi}$$

Las expresiones $\frac{\mu'ea}{\rho}$ y $\frac{\mu'fa}{\rho}$, resultan ser respectivamente, los coeficientes de absorción de masa para la longitud de onda de la arista de absorción y para la radiación fluorescente del elemento a . Dichos coeficientes serán denotados, correspondientemente por: μ^*ea y μ^*fa y entonces se tendrá:

$$I_a = \frac{I_0 Q_a A F C_a d\omega}{\mu^*ea \alpha + \mu^*fa \csc \phi} \quad (IV.2)$$

Si aplicamos ahora la fórmula (IV.2) al elemento a , puro o bien a uno de sus óxidos se tendrá:

$$I_P = \frac{I_0 Q_a A F C_a d\omega}{\mu_{eP}^* a + \mu_{fP}^* \csc \phi}$$

Excepto por los valores de C_P , μ_{eP}^* y μ_{fP}^* , todas las demás literales en esta expresión tienen los mismos valores que en la ecuación IV.2, ya que dependen de propiedades atómicas del elemento a , o de condiciones de operación del espectrógrafo, las cuales no han variado.

Por la fórmula (III.1):

$$\frac{I_r}{1000} = \frac{I_a}{I_P} = \frac{\mu_{eP}^* a + \mu_{fP}^* \csc \phi C_a}{\mu_{e_a}^* a + \mu_{f_a}^* \csc \phi C_P}$$

Para el espectrógrafo Philips:

$$a \pm \csc \zeta = \csc \phi$$

$$\therefore \frac{I_r}{1000} = \frac{\mu_{eP}^* + \mu_{fP}^*}{\mu_{e_a}^* + \mu_{f_a}^*} \frac{C_a}{C_P}$$

El número 1000 se omite aquí por simplicidad, pero habrá de tomarse en cuenta al efectuar determinaciones numéricas.

$$\therefore I_r (\mu_{e_a}^* + \mu_{f_a}^*) = \left(\frac{\mu_{eP}^*}{C_P} + \frac{\mu_{fP}^*}{C_P} \right) C_a \quad (\text{IV.3})$$

Los términos $\frac{\mu_{eP}^*}{C_P}$ y $\frac{\mu_{fP}^*}{C_P}$, son respectivamente los coeficientes de absorción de masa del compuesto de a , por unidad de porcentaje del mismo elemento a en dicho compuesto, para la radiación de la arista de absorción y la radiación fluorescente del elemento ya citado. Estos coeficientes se designarán en lo que sigue, con el nombre de *coeficientes de absorción de masa específicos*. Sus valores son característicos del átomo del elemento a y son constantes.

Si se escribe:

$$\frac{\mu_{eP}^*}{C_P} + \frac{\mu_{fP}^*}{C_P} = K$$

Y se define la intensidad absoluta para la radiación del elemento de una muestra dada como:

$$I_A = h (\mu_{e\alpha}^* + \mu_{f\alpha}^*) \quad (\text{IV.4})$$

y si por otra parte se toma $C\alpha = C$, la ecuación IV.3 puede escribirse:

$$I_A = KC \quad (\text{IV.5})$$

Es ésta la relación lineal entre la intensidad absoluta y la concentración, a la que antes se había hecho referencia.

Si para el elemento α , se pudiera conocer el valor de $K = \frac{\mu_{eP}^*}{C_P} + \frac{\mu_{fP}^*}{C_P}$, la fórmula (IV.3) daría un método de análisis cuantitativo sin empleo de patrones. Posteriormente se abordará este último punto con mayor extensión.

V COEFICIENTES DE ABSORCIÓN DE MASA

V.1 Medición de los Coeficientes de Absorción de Masa

La determinación del coeficiente de absorción de masa puede obtenerse mediante el espectrógrafo, haciendo que un haz de rayos X monocromático atraviese una porción pulverizada de la muestra y midiendo con el tubo detector, tanto la intensidad del haz incidente sobre la misma, como la del haz que la atraviesa.

El cálculo del coeficiente de absorción de masa se hace con base en la ecuación de absorción:

$$I = I_0 e^{-\mu^* m}$$

en la cual, como quedó dicho con anterioridad, I_0 representa la intensidad del haz de radiación incidente sobre la muestra, I la intensidad del haz que la atraviesa; e es la base de los logaritmos neperianos, μ^* el coeficiente de absorción de masa y m la masa de muestra que es atravesada. En la práctica no se determina el valor del coeficiente μ^* , sino que como se verá más adelante, sólo se logra determinar un número que es proporcional al mismo coeficiente, el cual será conocido también como coeficiente de absorción de masa, y designado mediante la misma notación salvo la omisión del asterisco (*).

Para obtener el haz de rayos X monocromático se pone en el portamuestras del espectrógrafo un elemento químico o bien un compuesto sencillo de él, tal como un óxido y fijando el ángulo adecuado para el cristal analizador, se separa la línea $K\alpha$ o $L\alpha_1$ emitida por el elemento en cuestión. De esta manera se puede obtener un haz monocromático con la línea de emisión del elemento para el cual se realiza el análisis y hacer la determinación de los coeficientes de absorción de masa μ_{fe} y μ_{fp} ; o bien hacerla para la radiación de un elemento que tenga su línea de emisión muy cercana a la arista de absorción del elemento considerado; y en ese caso, el haz de rayos X permite obtener los valores de μ_{ee} y de μ_{ep} . Ade-

lante se considerarán ejemplos de aplicación de este procedimiento.

Pulverizada y debidamente homogenizada, la muestra se acomoda llenando completamente la ventana rectangular de una placa planoparalela de hierro: las dimensiones de dicha ventana son $16 \times 14 \times 2$ mm.; véase el área rectangular S de la Figura V.1. El polvo queda ahí comprimido y es sostenido físicamente por una hoja de mailar que tapa uno de los lados de la ventana. Adviértase la posición de la muestra para determinar la absorción en la Fig. I.1.

La placa forma parte de los aditamentos del espectrógrafo y fué diseñada por el fabricante con el fin de limitar el haz de radiación fluorescente recibido por el tubo contador; su posición queda fijamente determinada frente al tubo porque entra en unos rieles que la colocan con su plano, perpendicular al eje del tubo, y con su centro sobre el mismo eje.

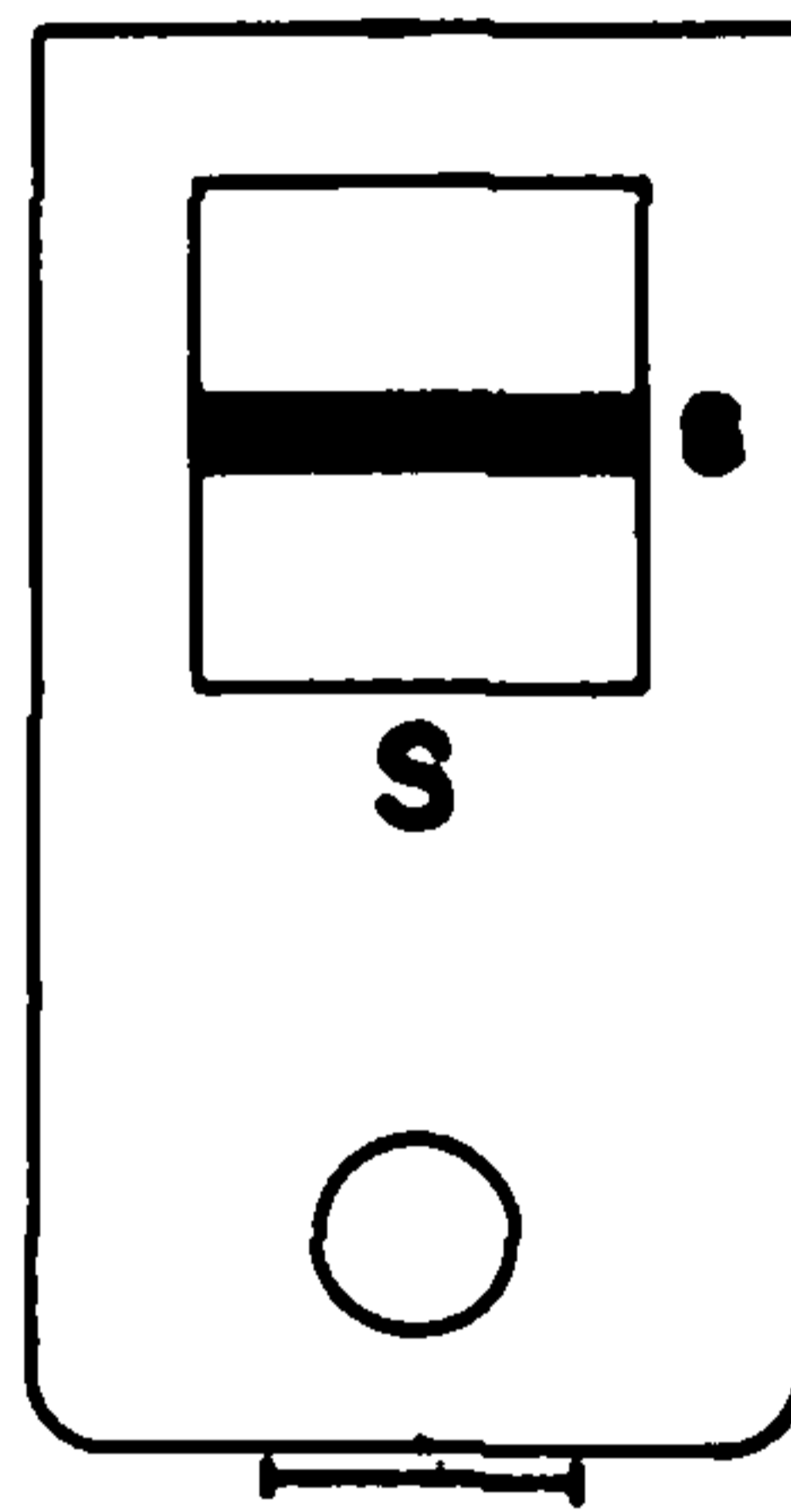
Si se quiere determinar, por ejemplo, el coeficiente $\mu_{f\alpha}$ es decir, el de una muestra dada para una de las radiaciones fluorescentes características del elemento α , se coloca en el portamuestras del espectrógrafo, el elemento α , o bien un compuesto sencillo del mismo, tal como un óxido. La unidad generadora se opera a condiciones elevadas de excitación de 40 a 50 Kv y 20 ma, y se fija el ángulo en el goniómetro del cristal analizador para que el tubo tome la línea deseada.

En estas determinaciones se emplea el tubo detector de centelleo porque él permite realizar mediciones de altas intensidades sin saturación apreciable.

Con el portamuestras vacío, puesto en su posición correspondiente frente al tubo, se hacen varios conteos por intervalos de 1 min. cada uno, y a partir de ellos, se calcula el valor de la intensidad fluorescente I_0 de la ecuación (III.2), la cual se expresa en pulsos/seg.

La muestra cuya absorción se quiere determinar, se coloca en la ventana de la placa portamuestras y se hacen dos determinaciones de la intensidad que la atraviesa, el promedio de esas dos mediciones, expresado también en pulsos/seg., constituye el valor de I de la fórmula (III.2).

Las mediciones de I_0 e I se realizan en idénticas condiciones tanto de excitación de la unidad generadora como de la posición angular del goniómetro del cristal analizador.



1 cm.

Figura V.1 Diagrama del portamuestras empleado para determinar los coeficientes de absorción de masa

El material contenido en la placa portamuestras se pesa para determinar su masa, la cual se expresa por la literal M . En la fórmula (III.2) el símbolo m representa la masa atravesada por el haz de rayos X la cual no puede determinarse por no conocerse de manera precisa la sección del haz incidente sobre la muestra. De la ecuación (III.2) resulta:

$$\text{Ln } I = -\mu^* m (\text{Ln } I_0)$$

$$\therefore \mu^* = -\frac{1}{m} \text{Ln} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (\text{V.2})$$

Si ρ es la densidad del polvo en el portamuestras, S el área de la ventana del mismo, s la sección del haz de rayos X, véase la Fig. V.1, y t el espesor del portamuestras, se tendrá:

$$M = \rho S t$$

$$m = \rho s t$$

$$\therefore m = \frac{s}{S} M$$

Si se substituye este valor de m en la ecuación (V.2) y se expresa ésta en términos de logaritmos de base 10 resulta:

$$\mu^* = \left[\frac{S}{s} (\text{Ln } 10) \right] \left[-\frac{1}{M} \log \frac{I}{I_0} \right] = G \mu$$

En la cual G tiene el valor dado por:

$$G = \frac{S}{s} (\text{Ln } 10) \quad \text{y}$$

$$\mu = -\frac{1}{M} \log \frac{I}{I_0} \quad (\text{V.3})$$

Este es el valor del coeficiente de absorción de masa que se emplea en el presente trabajo ya que depende de valores que se determinan mediante el espectrógrafo. Puede usarse en substitución de los coeficientes μ^* de la ecuación IV.3, puesto que se elimina de sus dos miembros el factor multiplicativo C que relaciona ambos coeficientes.

En lo que sigue, cuando se mencione el coeficiente de absorción de masa, se estará refiriendo al valor calculado mediante la ecuación (V.3). Los mismos valores de los coeficientes μ serán obtenidos por los operadores que emplean el espectrógrafo usado por los autores. Y en el caso de utilizar un aparato de distinta geometría, bastaría repetir algunas de las determinaciones citadas en el presente trabajo y por ese procedimiento determinar el factor de cambio entre los valores que aquí se obtienen y los que resulten de emplear un espectrógrafo distinto.

V.2 Reconsideración del Procedimiento para Determinar los Coeficientes de Absorción de Masa. Empleo del Analizador de Altura de Pulsos.

En la fórmula (V.3) usada para determinar los coeficientes de absorción de masa, se supone que la intensidad de radiación I que atraviesa a la muestra está constituida por la misma longitud de onda que forma el haz monocromático incidente I_0 ; ésto estrictamente no acontece, puesto que dicho haz se modifica al atravesar la muestra en virtud de la fluorescencia, el efecto Compton, etc. Todos ellos causan pérdida de energía o alargamiento de la longitud de onda asociada a los fotones incidentes; de suerte que a menos de emplear algún método para separar el efecto de la parte modificada de la radiación que atraviesa a la muestra, se estará haciendo una determinación errónea del coeficiente de absorción. Al tomar el valor de la intensidad I igual al total de la intensidad que atraviesa la muestra, se obtendrá un valor de μ menor que el verdadero.

Este efecto será aún más marcado en las determinaciones de los coeficientes de absorción μ_{ea} y $\frac{\mu_{aP}}{C_D}$ porque en este caso la radiación incidente que se emplea tiene longitud de onda igual a la de la arista de absorción del elemento a presente en la muestra, y será por tanto enérgicamente absorbida y emitida como radiación fluorescente característica del mismo elemento, con longitud de onda mayor que la incidente.

Para este caso, el aditamento de análisis de altura de pulsos incluido en el circuito contador del espectrógrafo, permite algunas veces eliminar una buena parte de la radiación modificada. Pues basta fijar el umbral del analizador lo suficientemente alto para inhibir la detección de los pulsos producidos por los fotones de baja energía de la radiación modificada fluorescente.

Debe encontrarse una posición para el umbral del discriminador en la que se evite lo suficiente el registro de la radiación modificada y no se debilite demasiado el conteo de fotones correspondiente al incidente.

V.3. Determinación Experimental de los valores de μ_{ea} , μ_{fa} , $\frac{\mu_{eP}}{C_P}$ y $\frac{\mu_{fE}}{C_P}$

Para verificar la validez de los resultados de la teoría de la sección correspondiente, se realizaron aplicaciones de la misma al Pb y al U.

Con ese fin se prepararon muestras mezclando PbO_2 y UO_3 con Li_2CO_3 para obtener muestras cuyo contenido de Pb y U fuera respectivamente de: 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 y 10.0%.

En ambos casos la línea del espectro de fluorescencia del elemento empleada fué La_1 . Esta tiene lugar en virtud de la transición entre los niveles M_V y L_{III} del átomo, según la expresión:

$$L_{III} - M_V$$

Debe por tanto considerarse la energía asociada al nivel L_{III} para la determinación de los coeficientes μ_{ea} y $\frac{\mu_{eP}}{C_P}$.

TABLA I

ELEMENTO	LINEAS	ENERGIA (KeV)
As	Ka_1	10.543
Pb	La_1	10.549
Se	Ka_1	11.221
Br	Ka_1	11.923
Pb	L_{IIIabs}	13.044
Rb	Ka_1	13.339
Sr	Ka_1	14.164
Y	Ka_1	14.957
Zr	Ka_1	15.771

TABLA II

ELEMENTO	LINEAS	ENERGIA (KeV)
U	$L\alpha_1$	13.613
Sr	$K\alpha_1$	14.164
Zr	$K\alpha_1$	15.774
Nb	$K\alpha_1$	16.614
U	L_{IIIabs}	17.163
Mo	$K\alpha_1$	17.478
Ag	$K\alpha_1$	22.162

Las tablas I y II muestran algunos elementos cuyas líneas $K\alpha_1$ o $L\alpha_1$ tienen energías cercanas a la del nivel L_{III} del átomo correspondiente. Véase en las mismas que los elementos cuya línea de emisión está más cercana a la del nivel mencionado son: para el Pb el Rb, y para el U el Mo. De suerte que el Rb y el Mo serán empleados como fuentes de radiación para determinar los valores de los coeficientes μ_{ea} y $\frac{\mu_{eP}}{C_P}$ de dichos elementos, mientras que los de μ_{fa} y $\frac{\mu_{fP}}{C_P}$ resultarán del uso de radiación de Pb y U.

Para los conjuntos de muestras de PbO_2 y UO_3 citados anteriormente, se efectuaron valoraciones de dichos coeficientes, por el procedimiento antes descrito y con la aplicación de la fórmula (V.3). Los valores de I_0 para la misma, se tomaron iguales a las intensidades producidas por el PbO_2 , UO_3 , $RbCl$ y MoO_3 adecuadas para cada caso.

Se efectuaron dos clases de determinaciones del coeficiente de absorción, una con el empleo del discriminador de altura de pulsos, y la otra sin el uso del mismo.

La posición del umbral del discriminador de altura de pulsos se fijó de dos maneras, a saber: para la determinación de los valores de μ_{fa} , es decir, aquéllos que resultan de usar como radiación la $PbL\alpha_1$ para las muestras con Pb y la $UL\alpha_1$ para las de U, el umbral se puso de tal modo que la intensidad medida con el discriminador incluido en el circuito para el PbO_2 y el UO_3 , resultara respectivamente

igual a la mitad de la intensidad que los mismos óxidos producen sin el empleo del discriminador. En la evaluación de μ_{ea} el criterio escogido para la posición de dicho umbral fué el de que la intensidad medida para las líneas $PbLa_1$ y ULa_1 del PbO_2 y del UO_3 se redujeron correspondientemente a un valor comprendido entre un décimo y un veinteavo de la magnitud de la intensidad que tiene lugar, para los mismos compuestos, sin la utilización del discriminador.

De manera que el valor obtenido con el empleo del discriminador, "con discriminación", es el que resulta de emplear los valores de I_0 e I , medidos con el discriminador incluído en el circuito. Y los valores de los coeficientes, "sin discriminación" son los obtenidos a partir de los mismos valores determinados sin el uso del discriminador.

Las figuras V.2 y V.3 muestran respectivamente las relaciones entre los valores del coeficiente μ_{fa} y los porcentajes correspondientes de Pb o U, obtenidos en ambos casos para la línea La_1 con discriminación y sin ella. Se ve en dichas figuras que los puntos en cada caso resultan alineados y que los valores de los coeficientes, correspondientes a cada elemento, se encuentran a lo largo de rectas prácticamente paralelas.

De la consideración de estas gráficas se ve que la concentración creciente del elemento en cuestión, no modifica de manera apreciable, la calidad de la radiación que ha atravesado a la muestra, y por tanto el empleo del analizador de altura de pulsos será innecesario en este caso. De ahí que los valores que se tomarán para μ_{fa} , serán los obtenidos sin el empleo de dicho aditamento. Y el valor del coeficiente específico μ_{fp}/C_p se obtendrá calculando el valor de μ_{fa}/C (%) en la recta "sin discriminación". Es decir:

$$\frac{\mu_{fp}}{C_p} = \frac{\Delta \mu_{fa}}{\Delta C(\%)} \quad (V.4)$$

Considérense ahora las figuras V.4 y V.5 las cuales muestran los valores de los coeficientes que se obtienen con radiación $RbK\alpha$ para las muestras de Pb, y $MoK\alpha$ para las de U, con discriminación y sin ella. Nótese que en este caso las rectas correspondientes a cada elemento, no son paralelas y que la razón

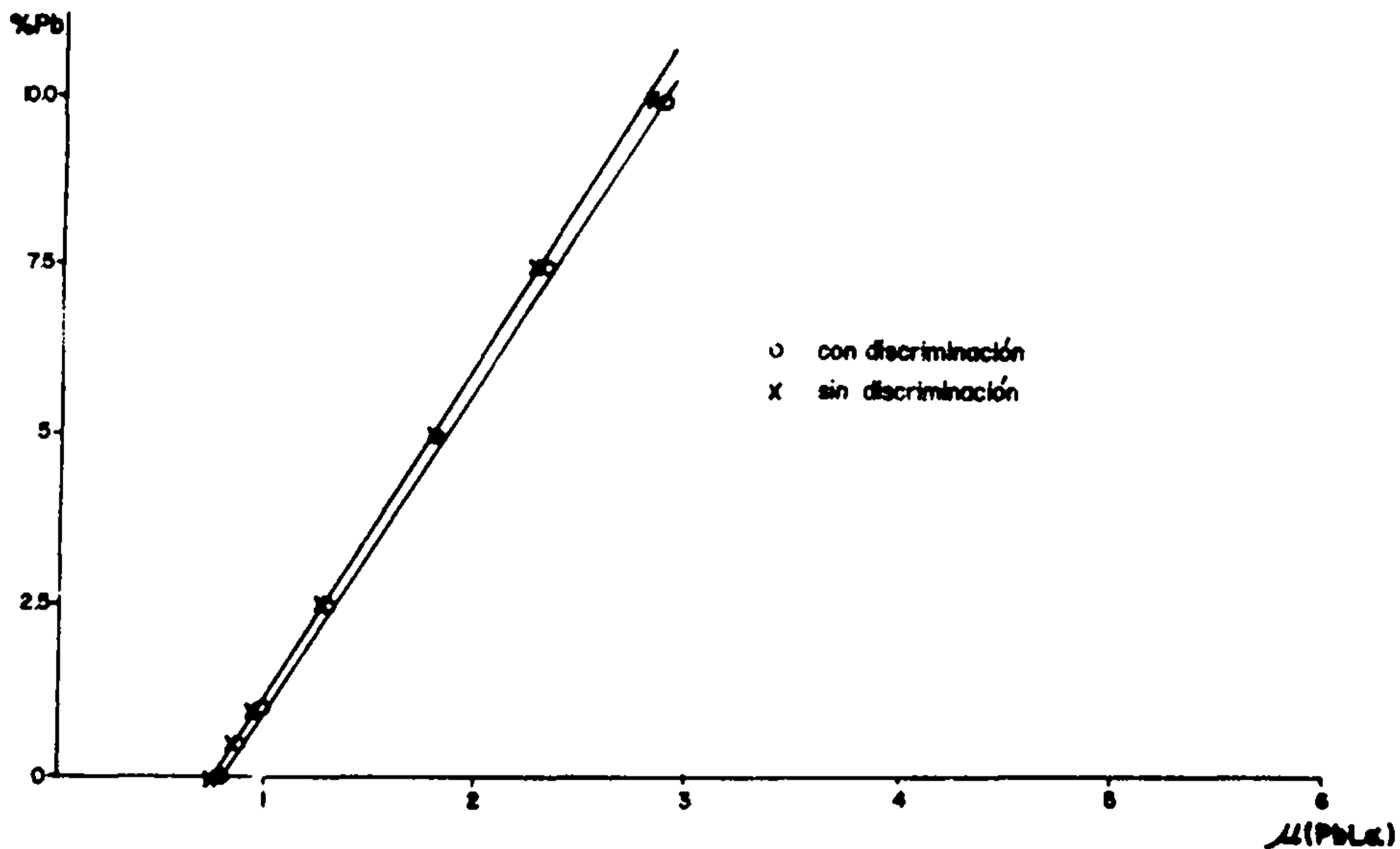


Figura V.2 Relaciones obtenidas con el empleo del discriminador de altura de pulsos y sin él, entre el valor del coeficiente de absorción μ_{fa} para la radiación $L\alpha_1$ del Pb, y el % de Pb de la muestra.

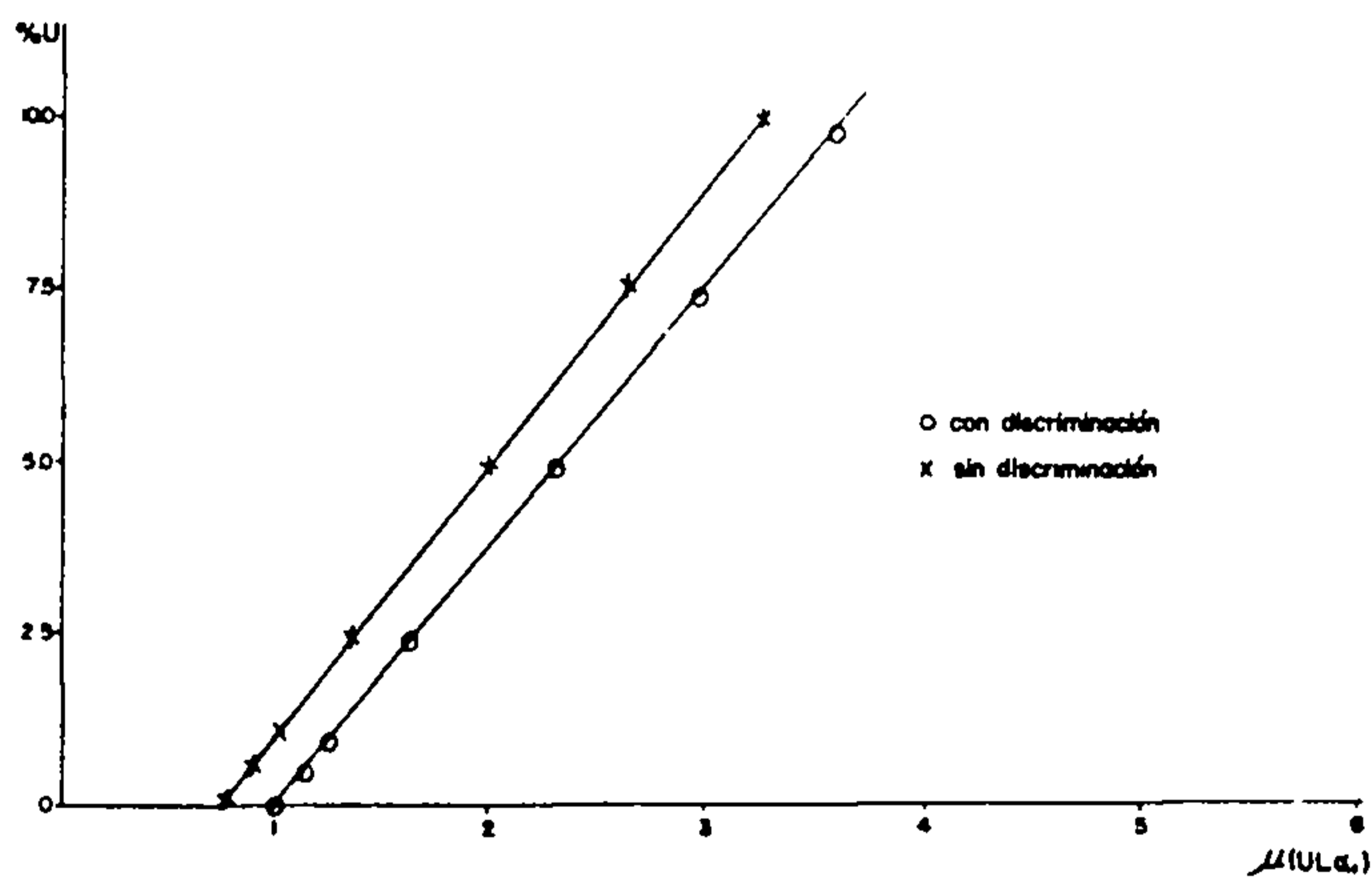


Figura V.3 Relaciones, obtenidas con el empleo del discriminador de altura de pulsos y sin él, entre el valor del coeficiente de absorción μ_{fa} para la radiación $L\alpha_1$ del U, y el porcentaje de U contenido en la muestra.

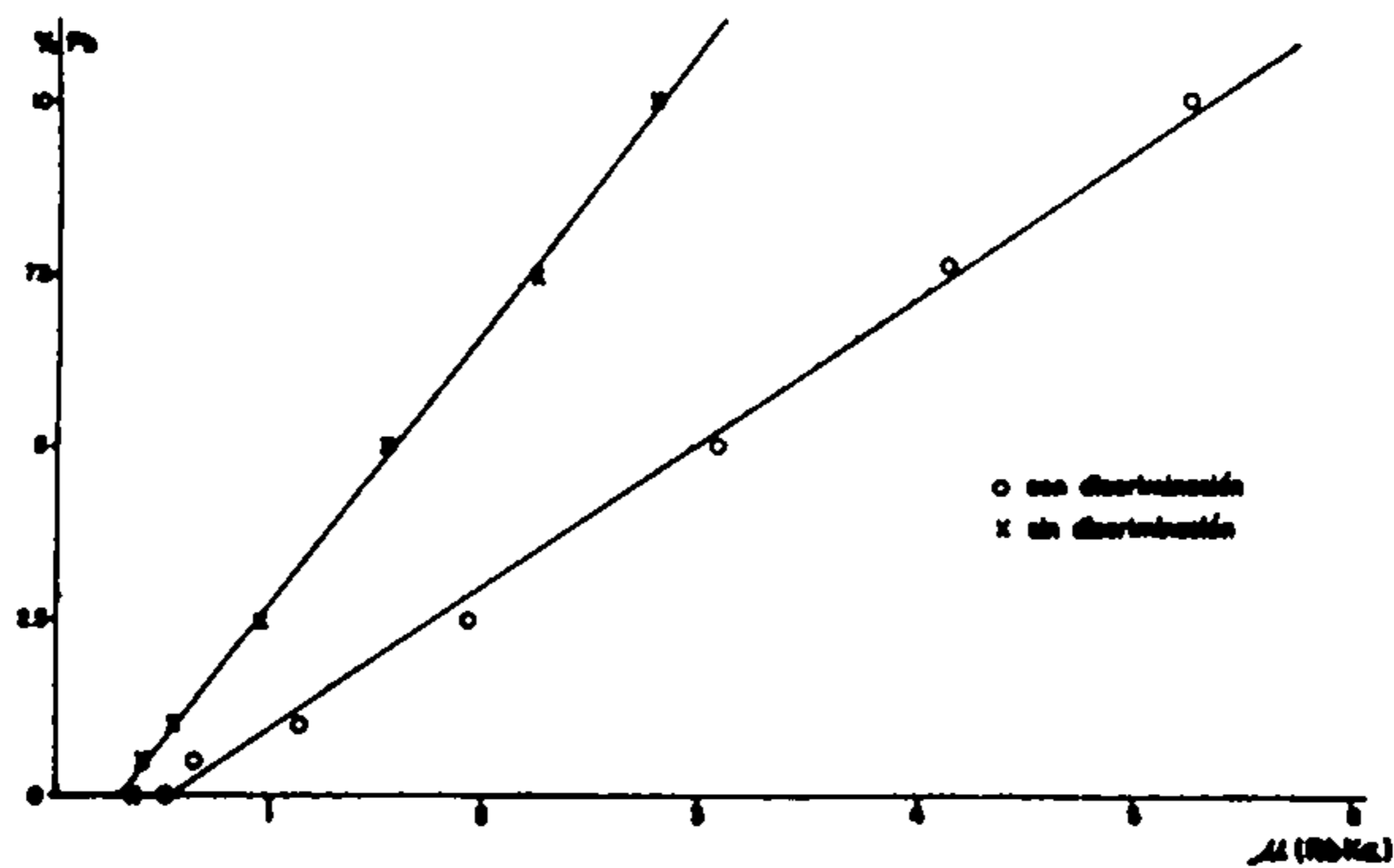


Figura V.4 Relación entre los valores de los coeficientes de absorción μ y el % de Pb, obtenidos para la línea $K\alpha$ del Rb, con el empleo del discriminador de altura de pulsos y sin él.

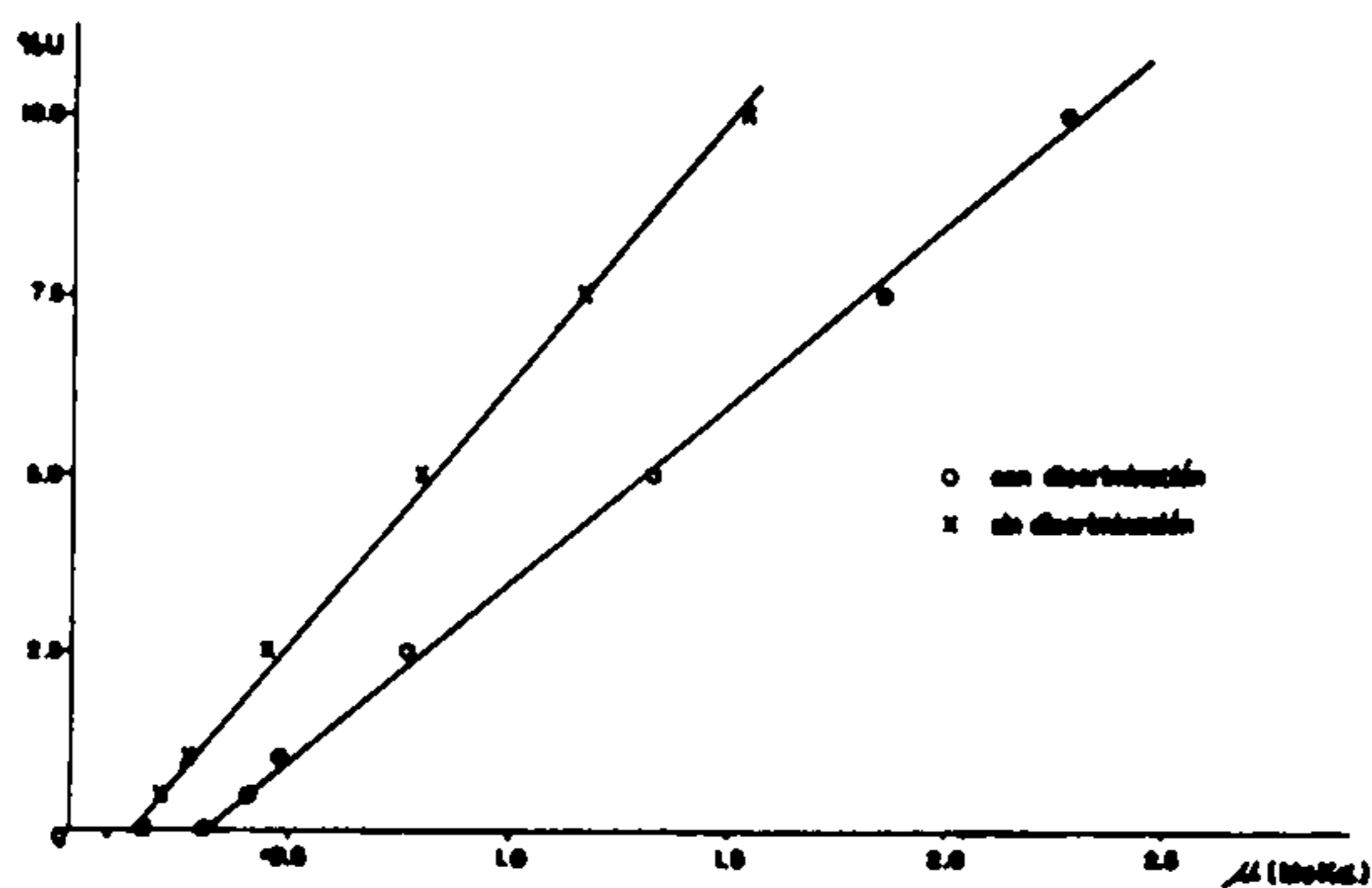


Figura V.5 Relación entre los valores de los coeficientes de absorción μ y el porcentaje de U obtenidos para la línea $K\alpha$ del Mo, con el empleo del discriminador de altura de pulsos y sin él.

$\frac{\Delta \mu_{ea}}{\Delta C (\%)}$ es mayor para el caso en que se aplica el discriminador.

Este hecho ilustra el efecto señalado al final de la sección V.2 el cuales: que cuando no se elimina del conteo la radiación modificada, se llega a un valor del coeficiente de absorción menor que el verdadero. Resulta pues más adecuado tomar para los valores de los coeficientes μ_{ea} los que se obtienen con discriminación y determinar el valor del coeficiente específico $\frac{\mu_{eP}}{C_P}$ como la razón $\frac{\Delta \mu_{ea}}{C (\%)}$ calculado sobre la recta "con discriminación" de las figuras mencionadas.

En las gráficas V.6 y V.7 aparecen los valores de los coeficientes específicos $\frac{\mu_{eP}}{C_P}$ con discriminación y sin ella, que se han determinado a partir de rectas semejantes a las de las figuras V.4 y V.5. Los de la V.6, resultan para las muestras que contienen Pb cuando se emplean las radiaciones de los elementos que aparecen en la Tabla I. Los de la V.7 son los correspondientes a las muestras de U, obtenidas para las radiaciones de los elementos de la Tabla II. Nótese en ellas la presencia distinta de la arista de absorción del nivel L_{III} del correspondiente elemento.

V.4 Aplicación de la Fórmula de la Intensidad Absoluta. Cuantificación sin el Empleo de Patrones

A partir de los valores determinados experimentalmente de los coeficientes μ_{ea} , μ_{eP} , $\frac{\mu_{eP}}{C_P}$ y $\frac{\mu_{JP}}{C_{P'}}$, se puede comprobar la validez de la fórmula (IV.3) de la sección IV.1.

Ello se hace determinando el valor de K de la ecuación (IV.5) de dos maneras independientes y comparando los resultados. La primera mediante la fórmula

$$K = \frac{\mu_{eP}}{C_P} + \frac{\mu_{JP}}{C_{P'}} \quad \text{y la segunda por} \quad \frac{\Delta I_A}{\Delta C (\%)}$$

calculado para la recta que resulta de graficar los valores de I_A , de la ecuación IV.5 de la sección IV.1, respecto al porcentaje del elemento contenido en un conjunto de muestras.

Como ilustración considérese la figura V.8, que muestra la dependencia de I_A respecto de la concentración de uranio del grupo de muestras preparadas a partir de UO_3 en cuarzo. En dicha figura se ve que la recta no pasa por el origen y que

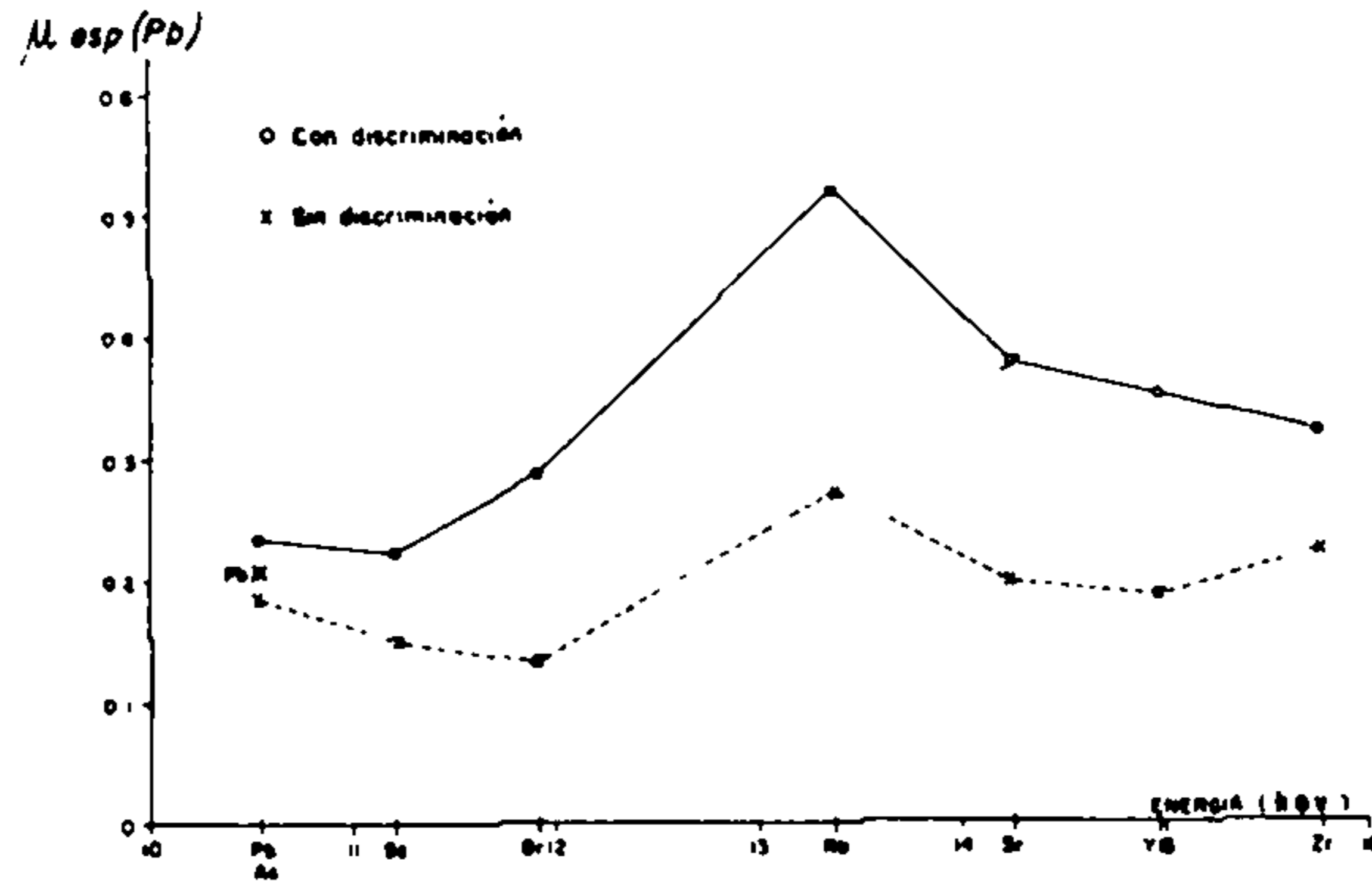


Figura V.6 Valores de los coeficientes de absorción de masa específicos $\frac{\mu_{\text{mas}}}{C_p}$, obtenidos para el conjunto de muestras preparadas con PbO_2 y Li_2CO_3 . Para las radiaciones de los elementos de la Tabla I, con discriminación y sin ella.

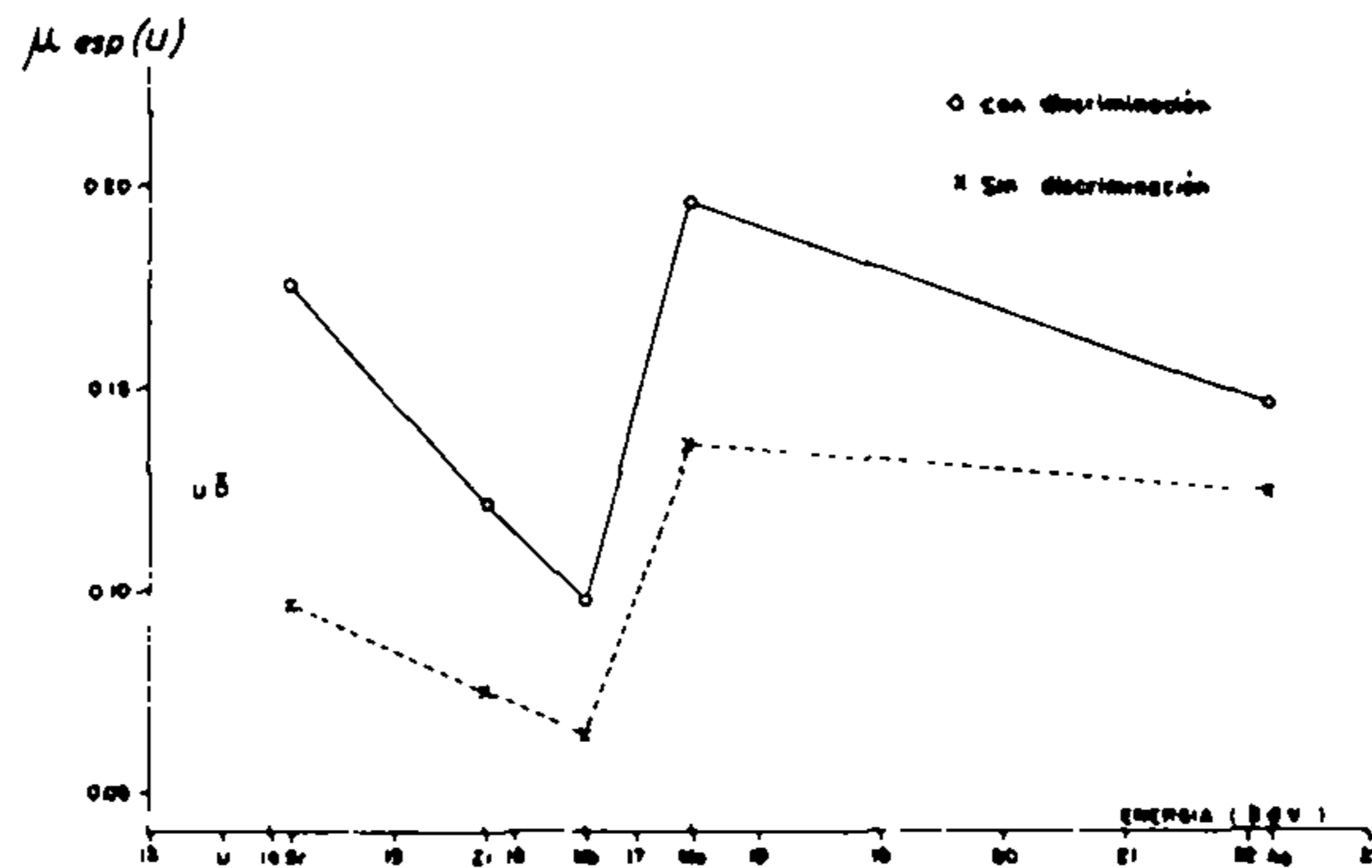


Figura V.7 Valores de los coeficientes de absorción de masa específicos $\frac{\mu_{\text{mas}}}{C_p}$, obtenidos para el conjunto de muestras de UO_3 en Li_2CO_3 . Para las radiaciones de los elementos de la Tabla II, con discriminación y sin ella.

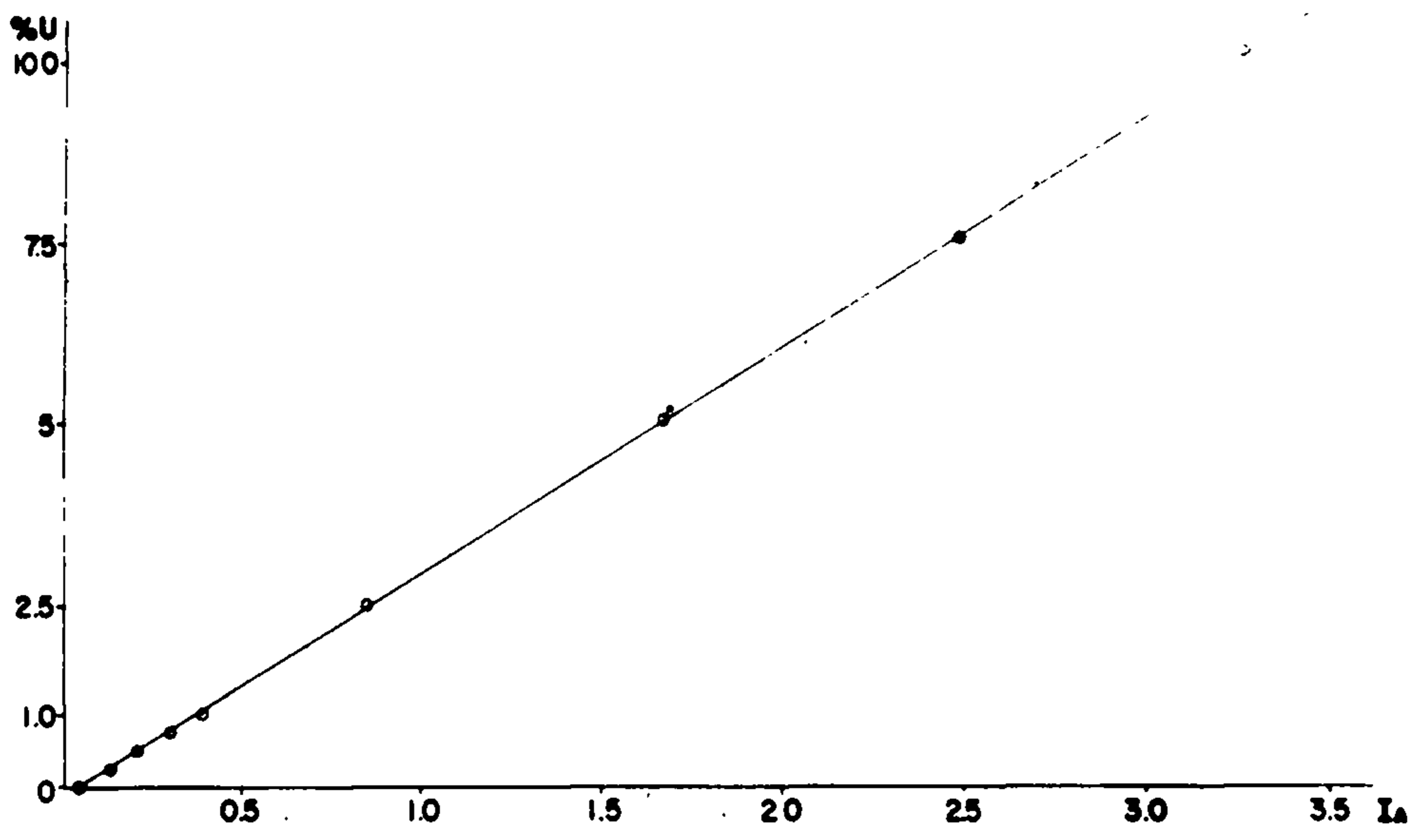


Figura V.8 I_A vs % U para un conjunto de muestras preparadas con UO_3 y cuarzo.
Curva analítica "empírica".

su ecuación no corresponde, por tanto, a la (IV.5), que es la de una recta que pasa por el origen. Ello se debe a que el valor de tr involucrado en el de I_A , utilizado en la preparación de la gráfica, se tomó para el valor de I , la intensidad total medida por el detector, sin restar la radiación de fondo. Para tomar ésta en consideración se designará por $(I_A)_0$ la intensidad relativa correspondiente a la radiación de fondo, y por $(\mu_{es} + \mu_{fs})_0$ la suma de los coeficientes de absorción cuantificados para la muestra con el 0.0% U. La intensidad absoluta de la radiación de fondo resulta entonces:

$$(I_A)_0 = (\mu_{es} + \mu_{fs})_0 (I)_0$$

con esta terminología la ecuación de la recta de la Fig. (V.8) se escribe:

$$I_A - (I_A)_0 = K C a$$

En donde I_A significa, en este caso, la radiación total medida por el detector. Esta ecuación es compatible con la IV.5 en la que I_A denota la intensidad absoluta neta.

El valor de $\frac{\Delta I_A}{\Delta C (\%)} = K$, calculado de dicha gráfica, aparece en la quinta columna y cuarto renglón de la tabla III y es 0.34. Mientras que el valor de K , obtenido por la aplicación de la ecuación (IV.5), aparece en la misma tabla a la derecha del anterior y es 0.33.

En las mismas columnas de la tabla de referencia aparecen los 2 valores obtenidos de K por los dos procedimientos señalados, para las muestras que contienen Pb y U respectivamente, citadas en la sección V.3.

Como ya con anterioridad fue indicado, la fórmula V.3 permite realizar determinaciones cuantitativas sin el empleo de patrones. Esto debe entenderse en el sentido de que no se utilizarán muestras estándar para comparar sus intensidades y absorciones con las correspondientes de las muestras problema. El procedimiento implicará, sin embargo, conocer el valor de $K = \frac{\mu_{eP}}{C_P} + \frac{\mu_{fP}}{C_P}$ para el elemento cuyo análisis se considere.

TABLA III

Elemento	$\frac{\mu_{eP}}{C_P}$	$K' = \frac{\mu_{fP}}{C_P}$	$K' = \frac{I'A}{C(\%)}$	$K = \frac{I_A}{C(\%)}$	$K = \frac{\mu_{fa}}{C_P} + \frac{\mu_{ea}}{C_P}$	Dif.	% error relativo	$\Delta\mu_{es}$	$\Delta\mu_{fa}$
PbLi ₂ CO ₃	0.48	0.25	0.24	0.70	0.73	0.03	4	5.3-0.51	2.87-0.79
ULi ₂ CO ₃	0.19	0.13	0.13	0.33	0.32	0.01	3	2.26-0.31	1.52-0.79
U _{cuarzo}	0.22	0.11	0.15	0.34	0.33	0.01	3	3.24-1.00	2.61-1.52

Sería muy deseable por tanto, conocer los valores de K correspondientes a numerosos elementos determinados para condiciones estandarizadas del espectrógrafo, ya que eso permitiría la aplicación del método cuantitativo sin el empleo de patrones.

Para ilustrar este método cuantitativo, véase la figura V.9 en la que aparece una recta construída a partir del valor de la constante $K = \frac{\mu_e P}{C_P} + \frac{\mu_f P}{C_P}$, para los valores de los coeficientes específicos determinados para las muestras de UO_3 en Li_2CO_3 ya mencionadas. La recta se construye con dicho valor de K y se escoge el cuarzo para fijar el de $(I_A)_Q$.

La ecuación de la recta queda entonces: $I_A - (I_A)_Q = K (\%U)$ en donde I_A nuevamente representa la intensidad absoluta total e $(I_A)_Q$ la intensidad absoluta medida para el cuarzo. La curva analítica de la Fig V.8 se designará como "curva empírica" mientras que la de la Fig. V.9 como "curva teórica".

TABLA IV

MUESTRA % PREPARACION	DATOS OBTENIDOS EN LA CURVA TEORICA		DATOS OBTENIDOS EN LA CURVA EMPIRICA	
	% Encon- trado-	Error Re- lativo	% Encon- trado	Error Re- lativo
2.0	2.06	3	2.0	0
1.8	1.94	8	1.8	0
1.6	1.62	1	1.63	2
1.4	1.44	2	1.44	2
1.2	1.19	1	1.18	2
1.0	1.06	6	1.0	0
0.8	0.82	3	0.81	1
0.6	0.63	5	0.61	1
0.4	0.38	5	0.41	2
0.2	0.19	5	0.18	10
PROMEDIO DE % DE ERROR RELATIVO		4		2

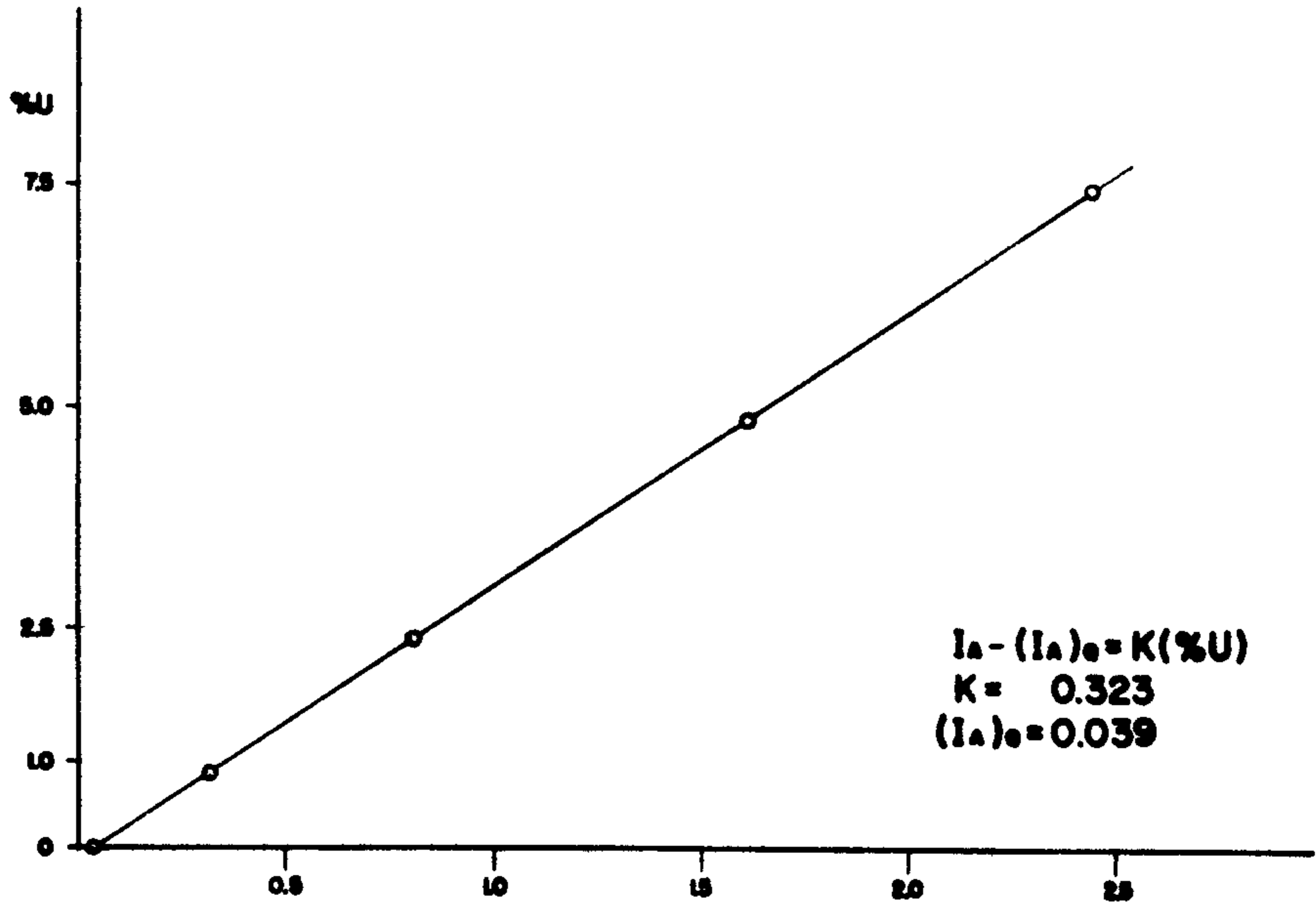


Figura V.9 Curva analítica, "teórica", de I_A vs % U construída a partir del valor de $K = \frac{\mu_{eP}}{C_P} + \frac{\mu_{fP}}{C_P}$ y el valor de I_A correspondiente al cuarzo $(I_A)_0$.

La tabla IV contiene los resultados obtenidos para la cuantificación por U, con el empleo respectivamente de la curva teórica y empírica para un conjunto de muestras artificiales preparadas con UO_3 y cuarzo. Para hacer crecer la absorción de las mismas, se agregó a cada una 1.8% de cada uno de los siguientes elementos: Th, Pb, Cu, Mn y Ca; mediante los compuestos siguientes: ThO_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuO , KMnO_4 y CaO .

VI SIMPLIFICACION DEL METODO DE LA INTENSIDAD ABSOLUTA

VI.1 Modificación de la Fórmula de la Intensidad Absoluta.

El método de la intensidad absoluta es aplicable de manera aproximada, aún en aquellos casos, en los que no puede encontrarse el elemento que emita radiación de la misma longitud de onda de la arista de absorción del elemento sujeto a análisis; es decir, cuando no se pueden determinar los coeficientes μ_{ea} y $\frac{\mu_{eP}}{C_P}$.

Las figuras VI.1 y VI.2 muestran la relación entre μ_{ea} y μ_{fa} para las muestras de PbO_2 y UO_3 en Li_2CO_3 a las cuales se ha venido haciendo referencia. Se ve en ellas que existe entre los valores de ambos coeficientes correspondientes a la misma concentración del elemento, una relación lineal la cual es independiente de la concentración del elemento en la muestra, es decir:

$$\mu_{fa} = q \mu_{ea} + \delta$$

en donde q es una constante y $\delta = (\mu_{fa})_0 - q(\mu_{ea})_0$ en donde $(\mu_{fa})_0$ y $(\mu_{ea})_0$ son los valores de los coeficientes para la muestra en el 0.0% del elemento.

La relación:

$$\mu_{fP} = q \mu_{eP} + \delta$$

será también válida.

Y si se hace la aproximación de considerar $\delta = 0$ se tendrá entonces:

$$\mu_{fa} = q \mu_{ea} \quad (VI.1)$$

$$\mu_{fP} = q \mu_{eP} \quad (VI.2)$$

Mediante estas ecuaciones pueden eliminarse los valores de μ_{ea} y $\frac{\mu_{eP}}{C_P}$ de la ecuación (IV.3), resultando la expresión:

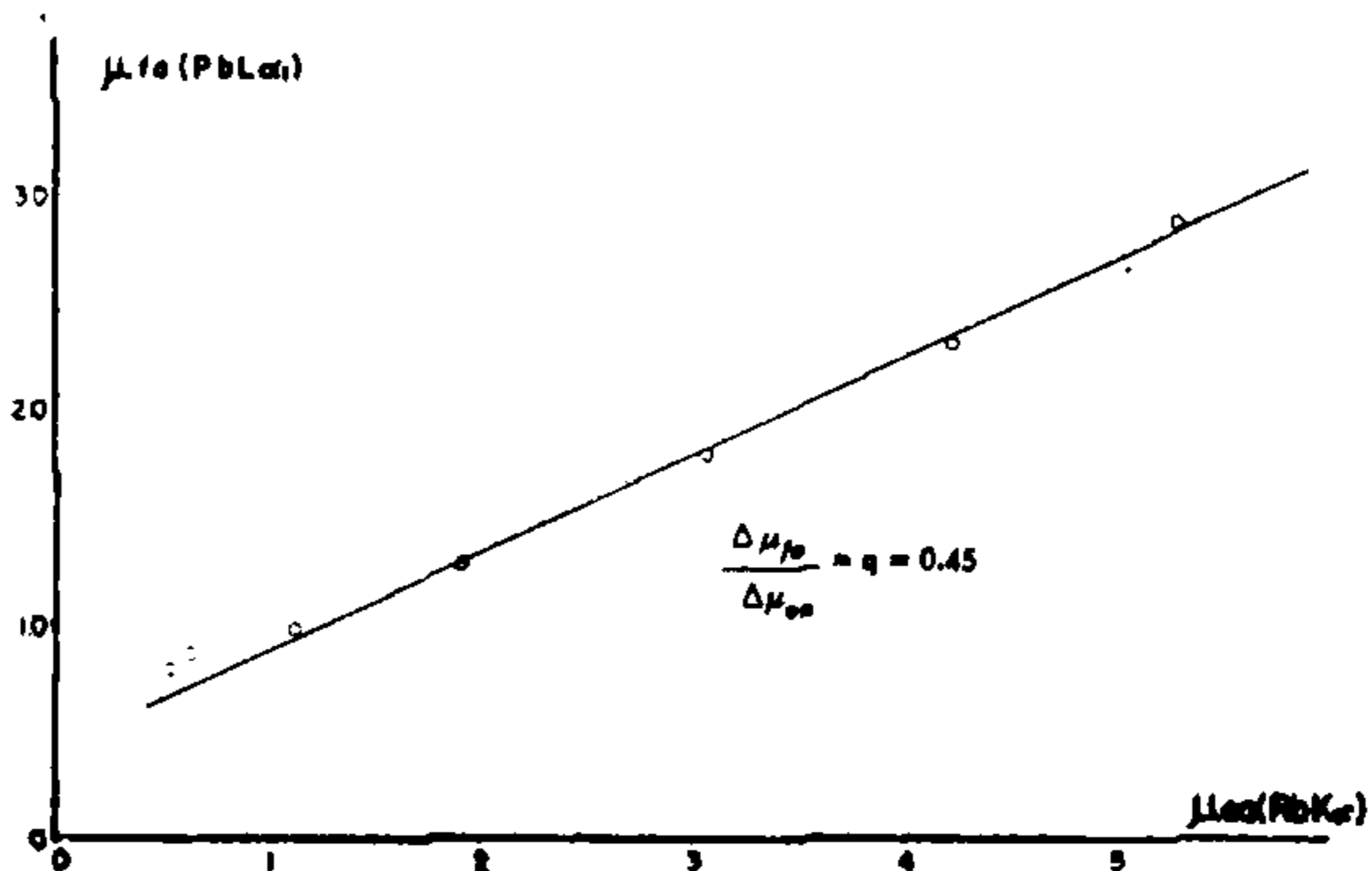


Figura VI.1.- Relación entre μ_{La1} y μ_{fe} para el conjunto de muestras de PbO_2 en Li_2CO_3 .

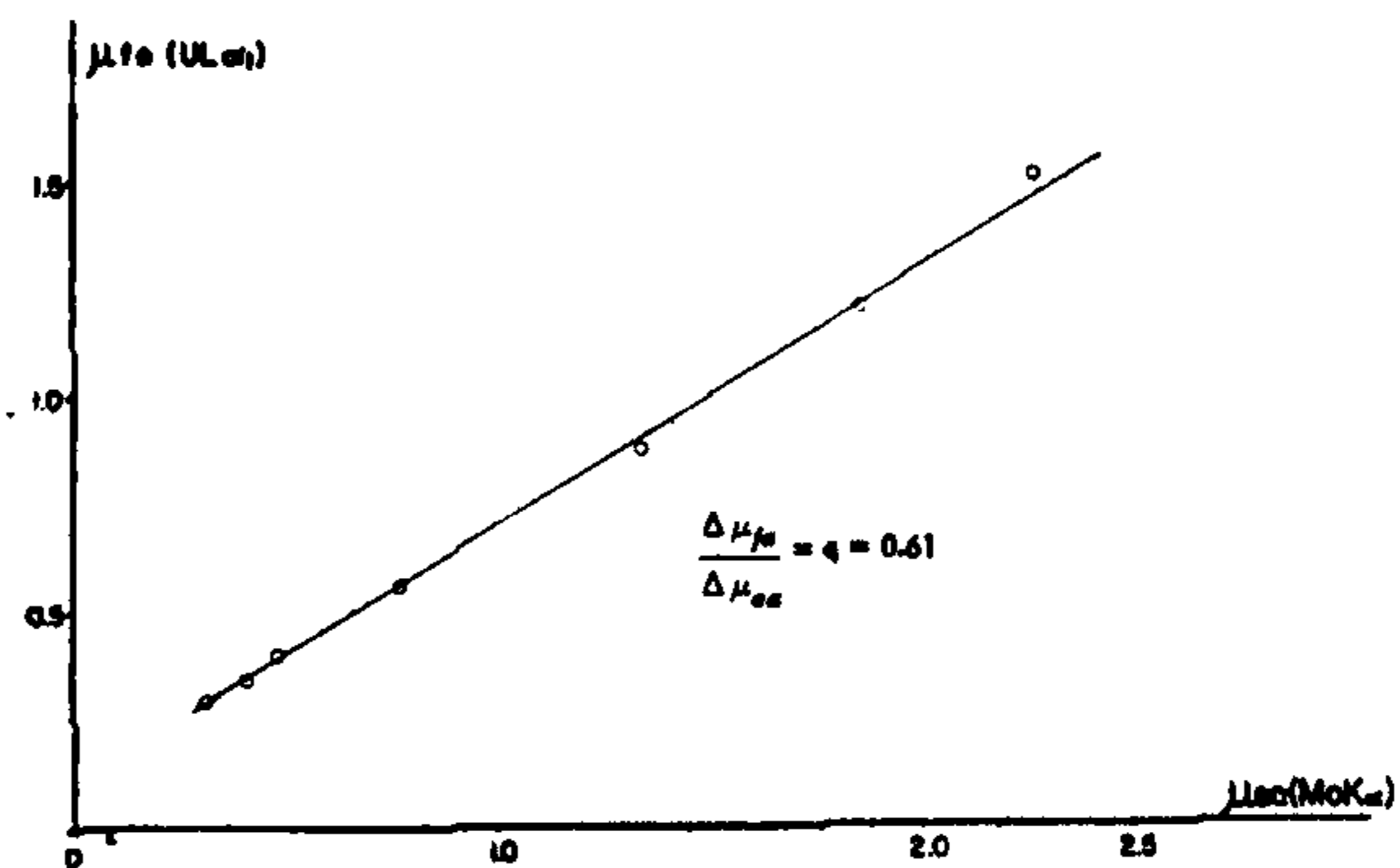


Figura VI.2 Relación entre μ_{La1} y μ_{fe} para el conjunto de muestras de UO_3 en Li_2CO_3 .

$$I'_A = I r \mu_{fa} = \frac{\mu_{fP}}{C_P} Ca \quad (\text{VI.3})$$

En la que el producto $I r \mu_{fa}$, el cual será designado como la *intensidad absoluta simplificada*, se ha representado por I'_A . La ecuación (VI.3) se conocerá como la de la intensidad absoluta simplificada y el método cuantitativo que la emplea, será el *método de la intensidad absoluta simplificada*.

La ecuación (VI.3) puede escribirse como $I'_A = K' C \dots$ (VI.4).

Si se toma $K' = \frac{\mu_{fa}}{C_P}$ y $Ca = C$.

La suposición de considerar el valor de $\delta = 0$ será más válida a medida que el número atómico del elemento, sujeto a análisis, crece. Esto se pone en evidencia mediante las figuras (VI.3) y (VI.4) en las que se muestra respectivamente la variación, con relación a la energía, del coeficiente de absorción específico para el cuarzo (SiO_2) y para el trióxido de aluminio (Al_2O_3), es decir: $\frac{\Delta \mu}{\%(\text{SiO}_2)}$ y $\frac{\Delta \mu}{\%(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ determinados sobre mezclas de los respectivos óxidos con Li_2CO_3 , a los porcentajes: 0., 25., 50., 75., y 100. %.

A lo largo del eje de las abscisas (energías) de las gráficas mencionadas, se han anotado los elementos cuyas radiaciones $K\alpha_0$ $L\alpha_1$ se emplearon en la determinación.

En las mismas Fig. (VI.4) y (VI.5) se muestran los valores de δ calculados para el Pb y para el U. Los valores numéricos aparecen a continuación:

Para el Al_2O_3 :

$$\begin{aligned} \delta (\text{Pb}) &= \mu_{fa} - q \mu_{ea} = \mu_{(\text{Pb})} - 0.45 \mu_{(\text{Rb})} = \\ &= 1.98 - 0.45 \times 0.87 = \\ &= 1.98 - 0.39 = 1.59 \quad \gamma \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta (\text{U}) &= \mu_{fa} - q \mu_{ea} = \mu_{(\text{U})} - 0.61 \mu_{(\text{Mo})} = \\ &= 0.78 - 0.61 \times 0.3 = \\ &= 0.78 - 0.18 = 0.60 \end{aligned}$$

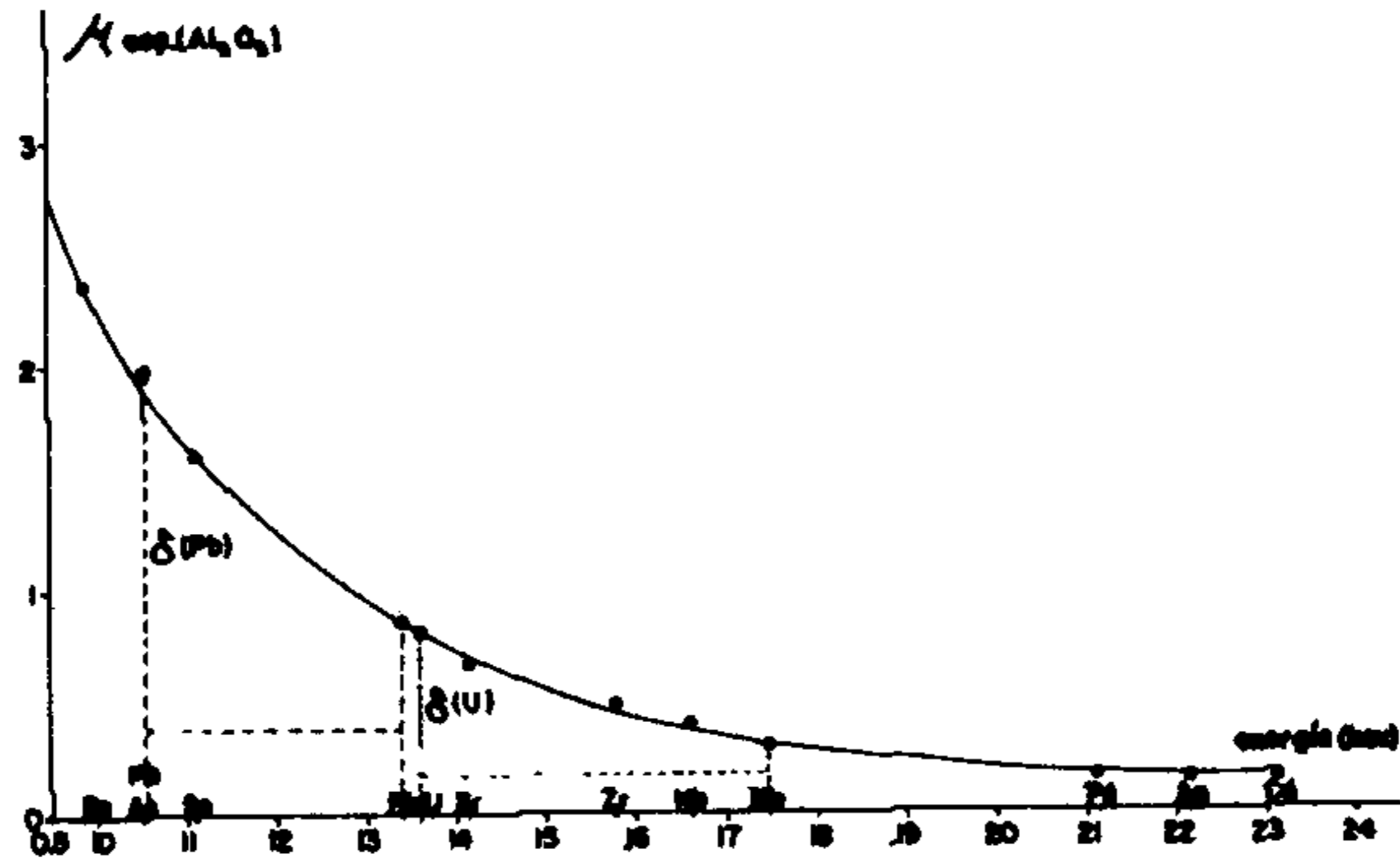


Fig. VI.3 Variación del coeficiente de absorción de masa específico del Al_2O_3 respecto de la energía de la radiación empleada.

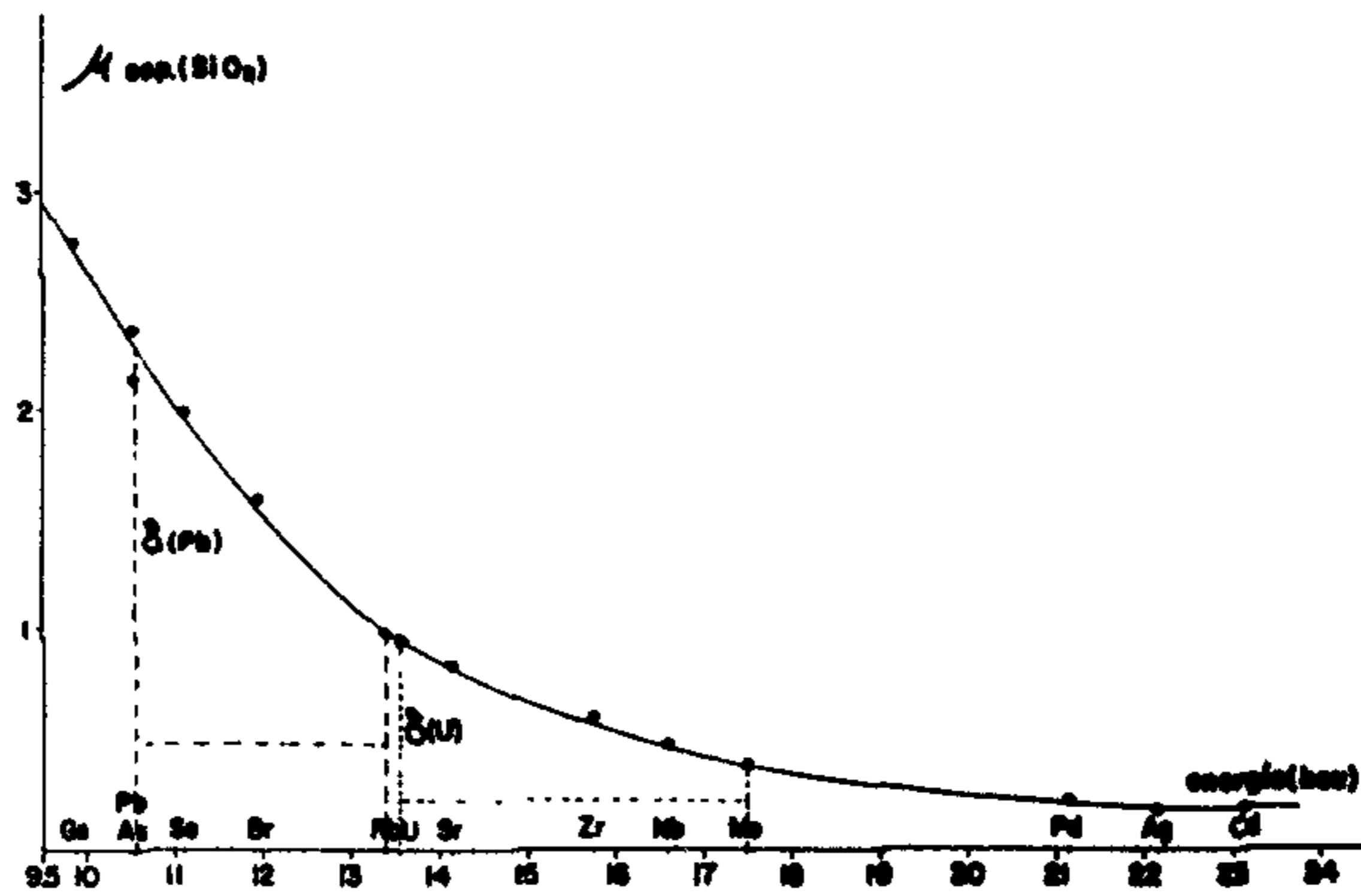


Figura VI.4 Variación del coeficiente de absorción de masa específico del SiO_2 respecto de la energía de la radiación empleada.

Para el $\text{SiO}_2 =$

$$\delta(\text{Pb}) = 2.35 - 0.44 = 1.91$$

$$\delta(\text{U}) = 0.98 - 0.23 = 0.75$$

La fórmula VI.3 permitiría realizar cuantificaciones sin el empleo de patrones, cuando se conociera el valor del coeficiente específico $\frac{\mu_{fP}}{C_P}$.

En las columnas 3 y 4 de la tabla III, aparecen los valores de dicho coeficiente calculado por los procedimientos a saber: uno de ellos, a partir de la recta μ_{fa} vs $C(\%)$, mediante la expresión $\frac{\Delta \mu_{fa}}{\Delta C(\%)}$, y el otro, con el empleo de la recta empírica I'_A vs $C(\%)$, para las muestras de PbO_2 en Li_2CO_3 y las de UO_3 en esta misma sal y en cuarzo. En las columnas 9 y 10 de la mencionada Tabla III, aparecen escritos los intervalos de variación, para los conjuntos de muestras correspondientes de los coeficientes de absorción μ_{fa} y μ_{ea} , con el objeto de hacer resaltar que la semejanza de los valores comparados persiste, aunque los mencionados coeficientes de absorción son distintos.

VI.2 Aplicación de la Fórmula Simplificada de la Intensidad Absoluta.

Para este objeto se prepararon cuatro conjuntos de muestras a partir de UO_3 , cuarzo y cantidades crecientes de una mezcla de compuestos de Pb, Th, Cu, Mn y Ca (los ya mencionados en la Sección V.4), de tal manera que al primer conjunto se le agregó la cantidad correspondiente de los compuestos para que la concentración de cada uno de los elementos fuera de 0.3%, y los demás conjuntos respectivamente: 0.6, 1.5 y 1.8%. Esto se hizo con el propósito de hacer variar el coeficiente de absorción de los diversos conjuntos.

El contenido de U de las muestras de cada grupo fué de: 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0%.

En la figura VI.5, aparece la relación entre el porcentaje de concentración de U y la intensidad relativa para las muestras de los cuatro conjuntos. En este caso, se tomó para calcular la intensidad relativa I_r , el valor I_P correspondiente a la intensidad que produce el U_3O_8 .

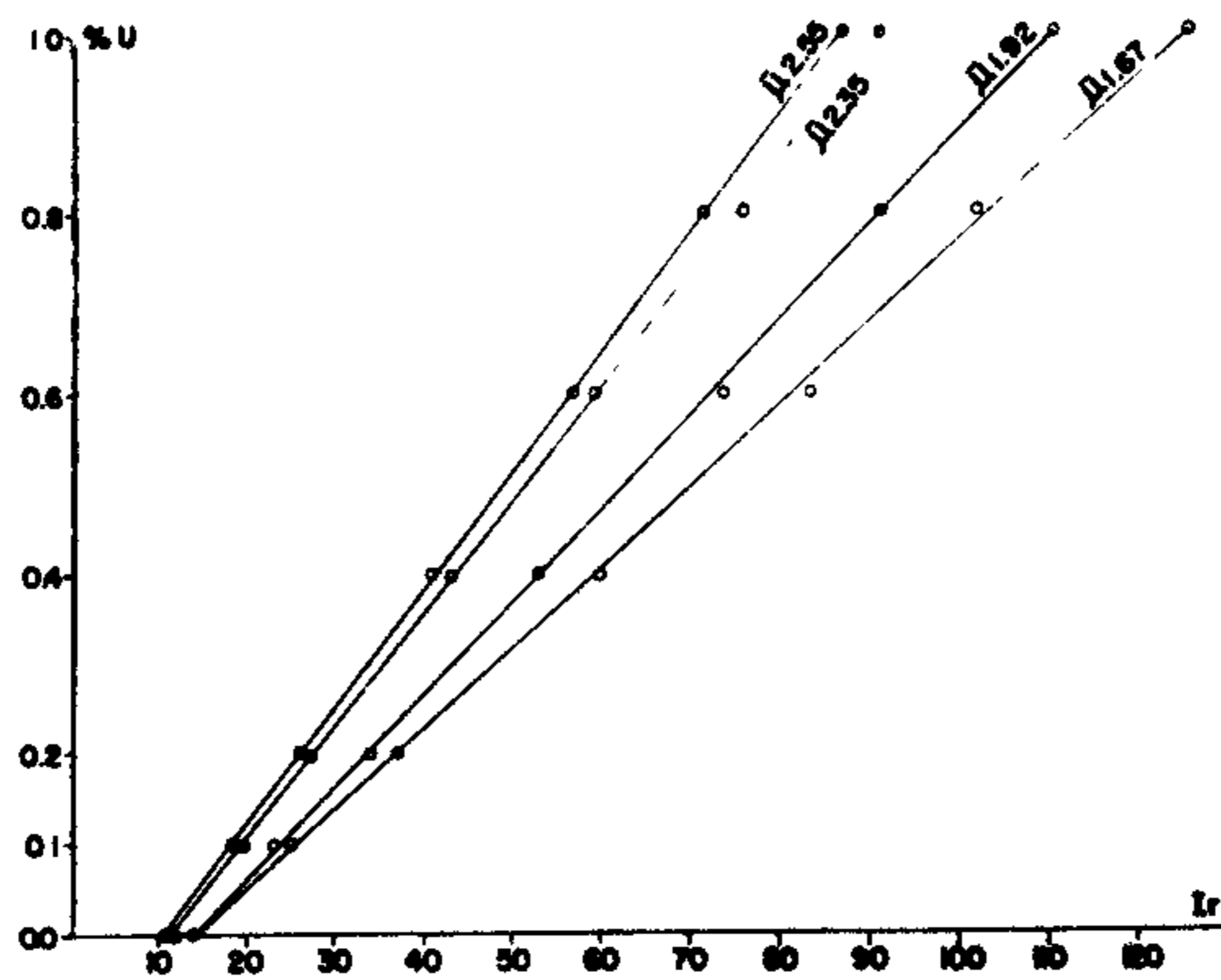


Figura VI.5

Relación entre la intensidad relativa I_r , y el % de U para cuatro conjuntos de muestras de diferentes matrices. Los valores $\bar{\mu}$ anotados sobre las rectas, son los promedios de los valores de $\mu_{f_{es}}$ para cada conjunto.

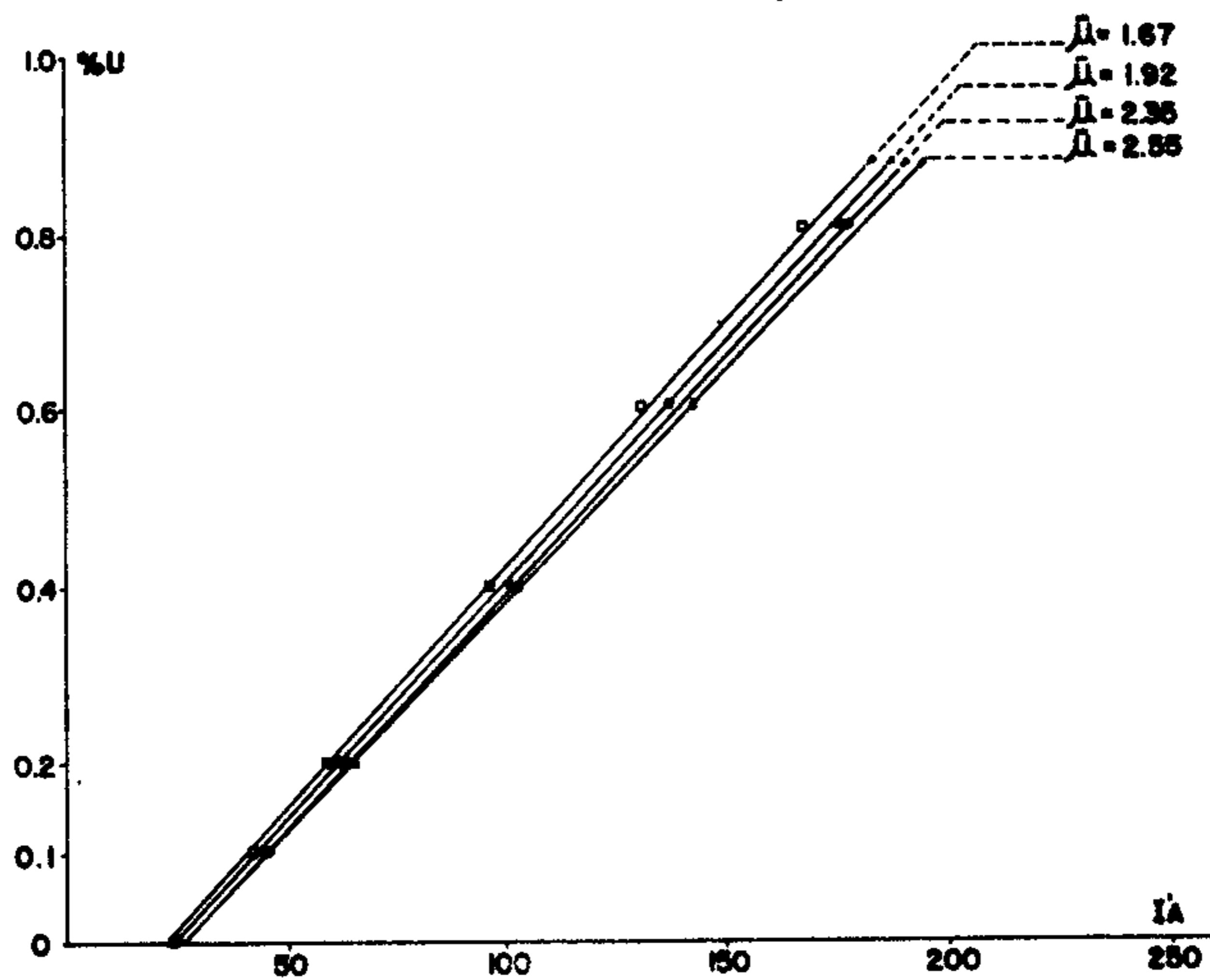


Figura VI.6

Relación entre la intensidad absoluta simplificada I'_A y el % de U, para cuatro conjuntos de muestras en diferentes matrices. Los valores de $\bar{\mu}$ anotados sobre las rectas, son los promedios de los valores de $\mu_{f_{es}}$ para cada conjunto.

El valor de $\bar{\mu}$ escrito sobre cada recta, es el promedio de los valores de los coeficientes μ_{fa} , determinados para las muestras del respectivo conjunto. Este valor promedio, como era de esperarse, crece con la concentración de los elementos agregados al cuarzo.

Por otra parte, en la Fig. VI.6 se han graficado los valores de I'_A obtenidos para las muestras respecto de las correspondientes concentraciones de U. Nótese que los valores de I'_A se encuentran sobre rectas más próximas entre sí, que las de la Fig. VI.5.

En la Fig. VI.7 se han expresado los valores promedios de I'_A para las muestras que tienen la misma concentración de U respecto a dicha concentración. Los puntos aparecen a lo largo de una línea recta cuya ecuación puede escribirse así:

$$I'_A - (I'_A)_0 = K' C(\%) \quad (\text{VI.5})$$

En donde I'_A representa la intensidad absoluta simplificada total, medida por el tubo detector, para una muestra dada; $(I'_A)_0$, es la intensidad absoluta simplificada para la muestra que no contiene U.

La ecuación (VI.5) se hace corresponder con la (VI.4) si se tiene en cuenta que K' es aproximadamente igual a $\frac{\mu_{fP}}{C_P}$. Su valor determinado a partir de la Fig. (VI.7) es 0.18 y los valores de $\frac{\mu_{fP}}{C_P}$ correspondientes al U en Li_2CO_3 y cuarzo respectivamente, son: 0.13 y 0.11; por otra parte, mientras que en la ecuación (VI.5) I'_A representa la intensidad absoluta simplificada total, e $(I'_A)_0$, la de la muestra de contenido 0% de U, el mismo símbolo I'_A , en la ecuación (VI.4) denota la intensidad absoluta simplificada neta, es decir, aquella a la cual se ha restado la contribución de la radiación de fondo.

La gráfica de la Fig. VI.7 fué empleada para cuantificar el contenido de U, de cuatro muestras que se prepararon a partir de un mineral estándar de la A.E.C. (American Energy Commission) con el 4% de U; se mezclaron diversas proporciones del patrón con cuarzo para obtener muestras de menor concentración de U.

Los resultados de dichos análisis aparecen en la Tabla V.

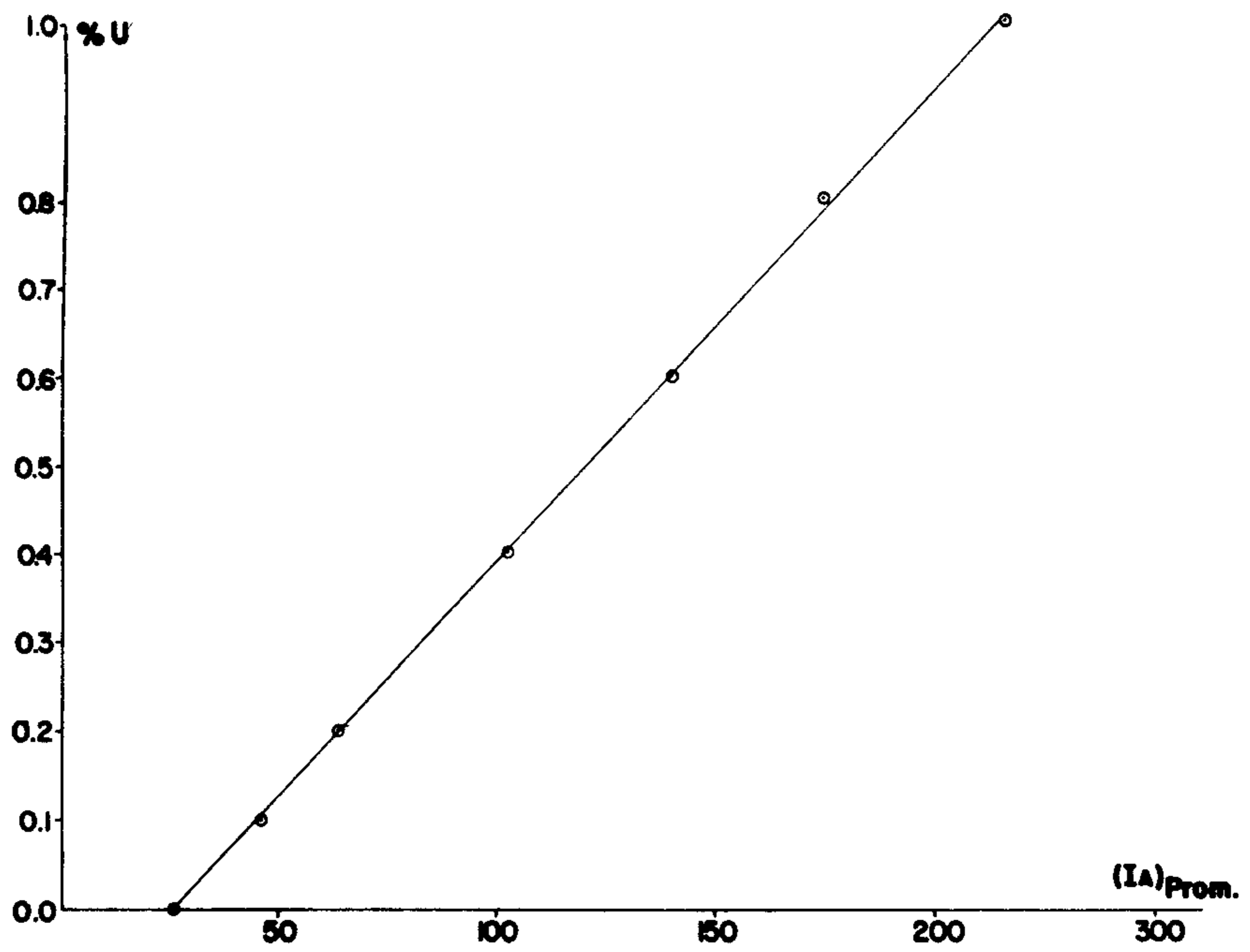


Figura VI.7 Relación entre $(I'_A)_{Prom}$ y el $\% U$.

TABLA V

RESULTADOS DEL ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X, OBTENIDOS MEDIANTE LA GRAFICA %U VS I'_A PROMEDIO; PARA MUESTRAS PREPARADAS A PARTIR DE UN PATRON DE MINERAL DE URANIO DE LA A. E. C.

Núm.	μ_{fa}	%(A.E.C.) de preparación	% U	Dife- rencia	% de error rela- tivo.
1	1.16	1.0	0.95	0.05	5.0
2	1.10	0.8	0.83	0.03	3.7
3	0.90	0.6	0.56	0.04	6.6
4	0.75	0.4	0.35	0.05	12.5

Promedio: 7.0%

VII CONCLUSIONES

1. Para las determinaciones cuantitativas por fluorescencia de rayos X, se ha demostrado teórica y experimentalmente en el presente trabajo, que si además de emplear el dato de la intensidad fluorescente se involucran valores de coeficientes de absorción, los que son determinables mediante el espectrógrafo, se cancela en buena parte, el efecto de la matriz.

El método de la intensidad absoluta es simple, ya que la muestra no requiere ninguna preparación especial y es rápido, porque el análisis de un elemento empleando la fórmula empírica de la intensidad absoluta simplificada, toma como máximo, veinte minutos a un operador que labore solo, a condiciones normales de trabajo.

Los ejemplos que se presentan demuestran que el error relativo en la determinación puede mantenerse menor que el 10%.

2. Las magnitudes que intervienen en las ecuaciones III.1 y V.4 que se emplean para el análisis, dependen de las siguientes razones de intensidades: I_r de $\frac{I}{I_p}$ y μ de $\frac{I}{I_0}$; esto constituye una ventaja, porque de esa manera se reduce la contribución, al error total en el análisis, de los errores parciales que se originan por variaciones del sistema eléctrico y pequeños desajustes geométricos del espectrógrafo.

3. La validez del método de la intensidad absoluta ha sido probado para el Pb ($Z = 82$) y el U ($Z = 92$). Se espera por tanto, que también será útil para aquellos elementos cuyos números atómicos están comprendidos entre 82 y 92.

Puesto que en los casos antes citados, se empleó la línea $L\alpha_1$ para realizar el análisis, la prueba también alcanzará a los elementos comprendidos entre el As ($Z = 33$) y el Rb ($Z = 37$), los que emiten en sus líneas $K\alpha$ fotones de energías semejantes a las de las líneas $L\alpha_1$ de los elementos comprendidos entre el Pb y U,

respectivamente. No se ve ninguna razón por la cual el método no fuera también aplicable a los elementos cuyas líneas $K\alpha$ tienen mayor energía, es decir: los comprendidos entre el Rb ($Z = 37$) y el Ce ($Z = 58$). La secuencia termina con este elemento porque es el de mayor número atómico, cuya emisión $K\alpha$ es observable mediante el espectrógrafo en las condiciones de operación empleadas.

4. Por otra parte, a medida que la energía de la radiación fluorescente decrece, la determinación del coeficiente de absorción de masa, por el procedimiento aquí descrito, se hace cada vez más difícil porque se requiere mayor cantidad de intensidad para atravesar una masa considerable de material, y además la sensibilidad del tubo de centelleo decrece con la energía del fotón.

Para extender la aplicación del método, se requeriría contar con un tubo de rayos X de anticátodo intercambiable y usarlo como fuente de radiación monocromática variable para las determinaciones de absorción.

5. El método no fué probado para los casos en los que hay efectos importantes entre los elementos, ellos que pueden ser: de debilitamiento de la radiación fluorescente del elemento en cuestión o de refuerzo de la misma. El primer caso se presenta cuando hay elemento en la matriz con absorción característica para la radiación fluorescente del elemento que interesa, o bien para aquella parte de la radiación primaria incidente que excita la emisión de dicho elemento. El segundo tiene lugar cuando uno de los elementos de la matriz emite la radiación que el elemento en cuestión, absorbe en el proceso de emisión fluorescente.

6. Se ha mostrado el hecho de que si se conocen los valores de los factores de proporcionalidad $K = \frac{\mu_{eP}}{C_P} + \frac{\mu_{fP}}{C_P}$ o $K' = \frac{\mu_{fP}}{C_P}$ de las ecuaciones III.1 y V.3 para un elemento, se puede a partir de ellos trazar la curva analítica que permite efectuar determinaciones cuantitativas sin el empleo de patrones.

Sería por tanto muy conveniente conocer dichos factores para un gran número de elementos y establecer sus respectivas relaciones empíricas con el correspondiente número atómico Z , es decir: $K(Z)$ y $K'(Z)$. A partir de las cuales se podrán calcular, por interpolación, los valores de dichos factores para los elementos que son muy escasos en la naturaleza, por ejemplo para el Ra.

NOTA. El método de la intensidad absoluta es útil para cancelar los efectos de absorción de la matriz. No será sin embargo aplicable en aquellos casos en que la intensidad fluorescente del elemento en la muestra en consideración, depende de la estructura cristalina en la que el mismo elemento se encuentra asociado en el sólido.

Para tales casos, los autores han encontrado que lo más conveniente de hacer es fundir las muestras y los patrones, en bórax, en la relación en peso de 1:10 y aplicar el procedimiento a las fusiones el método de la intensidad absoluta.

Los autores agradecen a la Srta. Quím. Gloria Ayala Rojas, de la Comisión Nacional de la Energía Nuclear, la ayuda prestada en la elaboración del manuscrito del presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. L.S. Birks, X-Ray Spectrochemical Analysis Interscience, New York (1959).
2. Guinier, A. Rev. Universelle des Mines, 9ième série, 18 No. 4 (1961) 143.
3. de Vries, J.L.. Rev. Universelle des Mines 9ième série, 18 No. 4 (1961) 173.
4. Lambert, M.C.. Norelco Reporter VI (1959) 37.
5. Griffoul, R.. Rev. Universelle des Mines 9ième série, 18 No. 4 (1961) 158.
6. Powers, M.C.. X-Ray Fluorescent Spectrometer Conversion Tables Element to Two-Theta. Published by Philips Electronics, Inc. Instrument Division. Mount Vernon, N.Y. (1957).
7. Claisse, Fernand.. Norelco Reporter III (1957) 3.
8. Sherman, Jacob. Proceedings of the 6th anual Conference on Industrial Applications of X-Ray Analysis. Denver Research Institute. University of Denver, Denver, Colorado (1957).
9. Beattie, H.J. and Brissey, R.M. Anal. Chem., 26, 980 (1954).
10. Fine, S. and Hedee, C.F.. Morelco Reporter III (1957) 113.