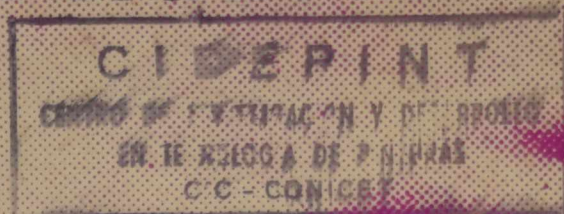


III SEMINARIO DE ANALISIS POR TECNICAS DE RAYOS X SARX III



Resúmenes

LA PLATA, OCTUBRE DE 1980

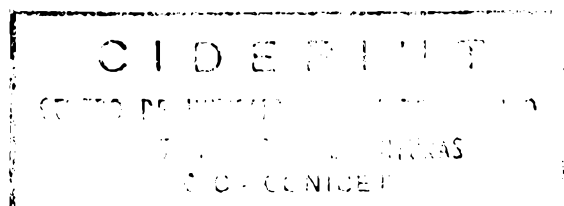


provincia de buenos aires
comisión de
investigaciones científicas

III SEMINARIO DE ANALISIS POR TECNICAS DE RAYOS X SARX III

Resúmenes

LA PLATA, OCTUBRE DE 1980



provincia de buenos aires
comisión de
investigaciones científicas
calle 526 entre 10 y 11 - 1900 La Plata
teléfonos: 43795 217374 49581

19.
C62
s/inv.

CIDEPINT
Documentación Científica
Inventario N.º *M sur*
Fecha *3 / 1 / 1983*

AUTORIDADES DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

GOBERNADOR

D. Jorge Rubén Aguado

MINISTRO DE GOBIERNO

Dr. Gastón Horacio Pérez Izquierdo

MINISTRO DE ECONOMIA

Dr. Pedro Pou

MINISTRO DE OBRAS PUBLICAS

Ing. Civ. Carlos María Benaglia

MINISTRO DE EDUCACION

Dr. Julio Raúl Lascano

MINISTRO DE SALUD

Dr. Guillermo Baez

MINISTRO DE ASUNTOS AGRARIOS

Ing. Agr. Víctor Hugo Santirso

AUTORIDADES DE LA CIC DIRECTORIO

PRESIDENTE

Dr. Juan José Gagliardino

VICEPRESIDENTE

Dr. Alejandro Jorge Arvía

DIRECTORES

Dr. Horacio H. Camacho

Dr. Jorge H. Z. Comín

Dr. Juan M. Dellacha

SECRETARIO

Dr. Horacio Anibal Renom

ASESOR HONORARIO DEL SEÑOR PRESIDENTE

Dr. Sadi Ubaldo Rifé

RELACIONES DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCION BINARIA, PARA EL CASO DE ABSORCION PURA, CON LA ENERGÍA, EL NUMERO ATOMICO Y LA GEOMETRIA.

Lic. Alberto Riveros
IMAF - Universidad Nacional de Córdoba

En las ecuaciones empíricas que se usan en el análisis por Fluorescencia de Rayos X (AFRX) intervienen coeficientes de interacción binaria que tienen en cuenta de acuerdo a las circunstancias la absorción de la matriz (absorción pura) y/o el reforzamiento producido por los elementos que acompañan el elemento de interés (reforsamiento). Estos coeficientes dependen: de la energía de excitación, de los números atómicos de los elementos que intervienen y de la geometría, presentada por los ángulos de incidencia de la radiación excitadora y de salida de la radiación fluorescente.

En este trabajo se intenta mostrar estas dependencias para el caso de los coeficientes de absorción pura y que representan a muestras excitadas con radiaciones monocromática.

La observación de estas dependencias funcionales permiten predecir comportamiento de estos coeficientes para el caso de excitación policromática.

INTRODUCCION

Las ecuaciones empíricas que relacionan la intensidad fluorescente del elemento de interés con las concentraciones de los distintos elementos que componen una muestra, son lineales en los coeficientes de interacción binaria (). Estos coeficientes representan los efectos que ejerce un elemento sobre el otro en una matriz binaria, los cuales pueden ser de dos tipos:

- i) Absorción pura
- ii) Absorción mas reforzamiento

El primer caso se cumple si los R-X característicos emitidos por el elemento que acompaña al de interés, no excitan el borde de absorción que corresponde a la línea observada. Cuando esto ocurre estamos en presencia del segundo efecto.

Dado un par de elementos, i-j, los coeficientes de interacción binaria dependerán de la energía de excitación, de los números atómicos Z_i y Z_j y de la geometría G (entendiéndose por ésta a los ángulos de incidencia de la radiación excitadora y de salida de la radiación fluorescente).

El objetivo de este trabajo es estudiar estas dependencias en el caso de absorción pura.

DESARROLLO

La ecuación que relaciona la intensidad fluorescente con la concentración para una muestra binaria, en la que la radiación característica del elemento de interés solo está sujeto a efectos de absorción, puede ser expresada como:

$$(C/R)_i = 1 + A_{ij}C_j \quad (1)$$

donde: C_i y C_j son las concentraciones de los elementos i y j respectivamente.

R_i es la intensidad del elemento i en la muestra analizada relativa a la intensidad del elemento i puro.

A_{ij} representa la interacción del elemento j sobre el elemen

to de interés i .

Para el caso de excitación monocromática el coeficiente A_{ij} tiene una expresión simple en función de los coeficientes de absorción másicos μ de los elementos de la matriz:

$$A_{ij} = \frac{\mu_i(\lambda) \operatorname{cosec} \varphi_1 + \mu_j(\lambda_i) \operatorname{cosec} \varphi_2}{\mu_j(\lambda) \operatorname{cosec} \varphi_1 + \mu_i(\lambda_i) \operatorname{cosec} \varphi_2} - 1 \quad (2)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, λ_i es la longitud de onda de la radiación fluorescente del elemento i y φ_1, φ_2 son los ángulos de incidencia y salida respectivamente.

La ecuación (1) puede ser deducida a partir de parámetros fundamentales, para excitación monocromática, efectuado solamente la aproximación de despreciar la contribución a la intensidad fluorescente producida por dispersión de la radiación incidente y fluorescente (). Esta aproximación no producirá errores significativos si la energía de excitación está próxima al borde de absorción del elemento de interés y si el Z entre este y el elemento que lo acompaña no es demasiado grande (). Por lo tanto para nuestro propósito bastará con estudiar el comportamiento de la ecuación (2) cuando varíen la energía de excitación los números atómicos Z_i y Z_j y la geometría G .

Para obtener estas relaciones funcionales tenemos dos caminos a seguir:

- i) Usar las expresiones teóricas de los coeficientes de absorción másicos ()
- ii) Buscar una función de ajuste a los datos que se obtienen de la ecuación (2) cuando variamos λ, Z_i, Z_j y G .

Si elegimos el primer camino nos encontramos con expresiones de secciones eficaces fotoeléctricas muy complejas, a las que además hay que agregarles las secciones eficaces de dispersión Compton y coherente para cada uno de los coeficientes μ que figuran en la ecuación (2).

Parece más atinado optar por el segundo camino y elegir una base de funciones adecuadas para representar la función de ajuste. Esta base puede estar constituida en principio por un producto de funciones con cada una de las cuales satisfaciendo condi-

ciones características del dominio de definición de su variable independiente. Estas condiciones se podrían obtener de un estudio previo de la superficie definida por la función $A_{ij}(\lambda, Z_i, Z_j, G)$ y de la topología del espacio definido por las variables (λ, Z_i, Z_j, G) .

Sin embargo este análisis no es simple, por lo que en este trabajo nos limitaremos a estudiar la función $A_{ij}(\lambda, Z_i, Z_j, G)$ en términos de cada una de las variables cuando mantenemos las otras constantes.

Dependencia con la energía de excitación: Estudiaremos la variación de A_{ij} con la longitud de onda λ de la radiación incidente, en el rango $0.1\text{Å} \leq \lambda \leq \lambda_{ab}^q$ (i) (donde q indica la línea observada del elemento i).

Si tomamos la ecuación (2) y calculamos A_{ij} para diferentes λ , usando las expresiones dadas por Mc Master y otros () para los coeficientes de absorción másicos, se obtienen curvas suaves como se pueden observar para algunos pares de elementos en fig. I y II. En la fig. III también se ha graficado A_{ij} vs λ , pero para el caso especial en que la radiación característica observada no excite el borde k del elemento j .

Luego de varios intentos de ajustes se encontró que la mejor relación funcional entre A_{ij} y λ es:

$$A_{ij}(\lambda) = \sum_{n=0}^4 \alpha_n \lambda^n \quad (3)$$

donde los coeficientes dependen de Z_i, Z_j y G .

Este polinomio ajusta bastante bien los valores generados con la ecuación (2), asegurando por lo general la tercera cifra significativa. En tabla I pueden observarse ajustes para algunos pares de elementos.

Dependencia con Z_j : Si mantenemos fija la energía y el número atómico del elemento de interés Z_i , podemos ver como varía A_{ij} (dado por la ecuación (2) cuando cambiamos el elemento que acompaña al elemento de interés. En fig. IV observamos A_{ij} vs Z_j usando como parámetro la energía. Un polinomio de segundo grado provee un buen ajuste a estas curvas.

$$A_{ij}(Z_j) = \sum_{n=0}^2 \rho_n Z_j^n \quad (4)$$

Los coeficientes son funciones de Z_i , λ y G . En la tabla II podemos observar los valores calculados para algunos casos con las ecuaciones (2) y (4). Las coincidencias son aceptables, aunque notamos pequeñas divergencias para valores de Z_j en el rango 20 Z_j 30.

Dependencia con Z_i : Podemos observar la dependencia de A_{ij} con el n° atómico Z_i del elemento de interés si fijamos la energía, los ángulos φ_1 φ_2 y mantenemos constante el n° atómico Z_j del elemento que lo acompaña. Figura V muestra A_{ij} vs Z_i .

Para ajustar esta curva se hicieron varios intentos no pudiéndose lograr un ajuste similar al alcanzado en los otros casos.

Un polinomio de cuarto grado en Z_i es el que se eligió como el más adecuado a pesar de que presenta divergencia mayores que para el caso anterior en el rango de 20 Z_i 30.

La función de ajustes es

$$A_{ij} = \sum_{n=0}^4 \gamma_n Z_i^n \quad (5)$$

donde los coeficientes γ_n son funciones de Z_i , λ y G .

La tabla III contiene valores calculados y ajustados de A_{ij} vs Z_i .

Dependencia con la geometría. Los coeficientes A_{ij} dependen del ángulo de incidencia de la radiación de excitación y de salida de la radiación fluorescente como puede observarse en ecuación 2. Si fijamos λ , Z_i y Z_j , los coeficientes de esta ecuación permanecerán constantes y A_{ij} cambiará cuando varíe φ_1 y/o φ_2 .

Si definimos como Γ al cociente entre las cosecantes de φ_2 y φ_1 podemos graficar A_{ij}^{-1} vs Γ fig. VI y observar que para Γ comprendidos entre 0 y 1.2 la dependencia es casi lineal. Esto es equivalente a efectuar un desarrollo en serie de Taylor y quedarse con los dos primeros términos.

$$\frac{1}{A_{ij}} = a + b\Gamma \quad (6)$$

los coeficientes a y b son funciones de Z_i , Z , y λ .

En fig. VI se observa también que esta dependencia lineal es más precisa cuando la energía crece.

COMENTARIOS FINALES

En este trabajo se analizaron más de cuatrocientos pares de elementos con el objeto de poder generalizar las dependencias arriba mencionadas.

Algunos resultados que consideramos interesantes son:

- 1) Los coeficientes de interacción binaria, para el caso de absorción pura, son independientes de la energía cuando $Z_{ij} = |Z_i - Z_j|$ es pequeño, ($\sim 1, 2$ ó 3 dependiendo del número atómico Z_i), siempre que el borde de absorción k del elemento j no sea excitado por la línea observada del elemento i .
Se puede decir que A_{ij} es negativo si $Z_{ij} > 0$ y positivo si $Z_{ij} < 0$ y su módulo está comprendido entre 10^{-1} y 10^{-2} .
- 2) Cuando $Z_{ij} \gtrsim 20$ el coeficiente A_{ij} es prácticamente independiente de la longitud de onda y esta no-dependencia es aún más pronunciada dentro del rango de interés para AFRX. El signo de A_{ij} es siempre negativo para las energías involucradas en AFRX, y su valor se aproxima a -1 para valores de ΔZ_{ij} mayores que 20 . Además, por la suave dependencia que muestra A_{ij} con la longitud de onda, se puede predecir que si irradiamos con espectropolicromático una muestra con esta característica en sus números atómicos, la "longitud de onda efectiva" será independiente de la concentración.
- 3) Si $3 < \Delta Z_{ij} < 10$, A_{ij} será siempre positivo y su módulo es próximo a la unidad para energías cercanas al borde de absorción del elemento de interés i .
- 4) Para $10 \lesssim \Delta Z_{ij} \lesssim 20$, A_{ij} puede tomar valores positivos y negativos dependiendo de la energía de excitación.

- 5) La dependencia de A_{ij}^{-1} con la geometría puede considerarse lineal a pesar de no serlo en todo el dominio, ya que en esta zona de linealidad están todas las geometrías comúnmente usadas en AFRX.
Esta relación funcional podría permitir comparar coeficientes medidos en distintos equipos.
- 6) En la dependencia de A_{ij} con los números atómicos Z_i y Z_j se nota una discrepancia en rango de $20 \leq Z \leq 30$ siendo más marcada para el caso de Z_i . No se puede precisar a que se debe este efecto aunque podríamos arriesgar una opinión al respecto; si observamos la tabla periódica podemos ver que justamente estos elementos comienzan en $Z = 20$ llenando el nivel 3 d luego que los elementos anteriores $Z = 18$ y $Z = 19$ llenaron el nivel 4s. Este cambio en la configuración electrónica podría ser la causa de las discrepancias observadas.
- 7) Sería interesante obtener un número suficiente de datos para estudiar la superficie definida por $A_{ij}(\lambda, Z_i, Z_j, G)$ y estudiar la configuración del espacio definido por las variables independientes. Esto podría ser un buen punto de partida para intentar un ajuste de A_{ij} vs (λ, Z_i, Z_j, G) .

AGRADECIMIENTOS: Agradezco la colaboración prestada por la Sta.

Mónica Brunetto y los Sres. Juan Manuel Martínez y Mario Díaz quienes confeccionaron gráficos y tablas, como así también participaron en las tareas de computación que demandó este trabajo.

TABLA I

λ A°	E (Kev)	A_{zn-co} calc.ecuac.2	A_{zn-co} Ajustado	A_{Fe-o} calc.ecuac.2	A_{Fe-o} Ajustado	A_{Mo-cu} calc.ecuac.2	A_{Mo-cu} Ajustado
1.25	9.918	0.989374	0,99900	-0,855442	-0,85552		
1.00	12.397	1.57357	1.57000	-0,814687	-0,81475		
0.80	15.497	2.28691	2.29942	-0,773825	-0,77377		
0.60	20.662	3.20906	3.20711	-0,732058	-0,732900	1.18781	1.18799
0,40	30.994	4.11066	4.10469	-0,700144	-0,700073	2.31759	2.31902
0,30	41.425	4.42951	4.43079	-0,690577	-0,690000	3.12715	3.12413
0,20	61.987	4.61915	4.62012	-0,685351	-0,685878	3.89225	3.89301
0,10	123.97	4.69591	4.68022	-0,683526	-0,685966	4.32598	4.31944

TABLA II

λ	Z_i	Z_j	$A_{sn,j}$ calc.ecuac.2	$A_{sn,j}$ Ajustado
0,4	50	44	0,9428	0,9474
	50	32	-0,1350	-0,1358
	50	25	-0,5664	-0,5616
	50	22	-0,6874	-0,6976
	50	12	-0,9448	-0,9495
0,30	50	40	1.0717	1.0674
	50	27	-0,2575	-0,2531
	50	21	-0,6293	-0,6318
	50	13	-0,9064	-0,9105
	50	8	-0,9703	-0,9622

λ	Z_i	Z_j	A_{zn-j} calc.ecuac.2	$A_{zn,j}$ Ajustado
1,15	30	28	1.3960	1.3760
	30	27	1.1875	1.1792
	30	26	0,9772	0,9911
	30	24	0,6120	0,64015
	30	22	0,2934	0,3242
	30	20	0,0868	0,0422
	30	17	-0,3115	-0,3164
	30	14	-0,5939	-0,5979
	30	12	-0,7479	-0,7426
	30	8	-0,9323	-0,9292

TABLA III

λ Å	Z_i	Z_i	A_i, Na Calc. ecuac. 2	A_i, Na Ajustado
0.4	11	15	4.16211	4.14606
	11	18	2.10249	2.041439
	11	20	0.91981	1.09565
	11	22	0.47232	0.43097
	11	26	-0.21127	-0.30280
	11	30	-0.55682	-0.57737
	11	32	-0.64200	-0.63884
	11	34	-0.72687	-0.68561
	11	37	-0.81552	-0.76353
	11	42	-0.90303	-0.95150
	11	50	-0.95776	-0.95108

REFERENCIAS

- 1.- Rasberry S.D. and Heinrich K.F.J., *Analytical Chemistry*, vol. 46 N°1 (1974).
- 2.- Riveros A., Bonetto R., Fernández J. y Mainardi R. - *Análisis por Fluorescencia de Rayos X*, vol. II (1978).
- 3.- Mainardi R., Fernandez J., Bonetto R., Riveros A., aceptado para ser publicado en abril de 1981 en *X-Ray Spectro*.
- 4.- Keith H.D. and Loomis, *X-Ray Spectrom*. 7, 225 (1978).
- 5.- Martínez, J.M., Riveros A., *Correcciones por Sacttering (Compton y Coherente)*. En el método de Parámetros Fundamentales.
- 6.- Pratt, Akiva Ron, Tseng, *Reviews of Modern Physics*, vol 45, N°2 (1973).
- 7.- D. Evans, "The Atomic Nuclus".
- 8.- McMaster, Kerr del Grande, Mallett, Hubbell, Report Lawrence Livermore Laboratory, UCRL 50174.

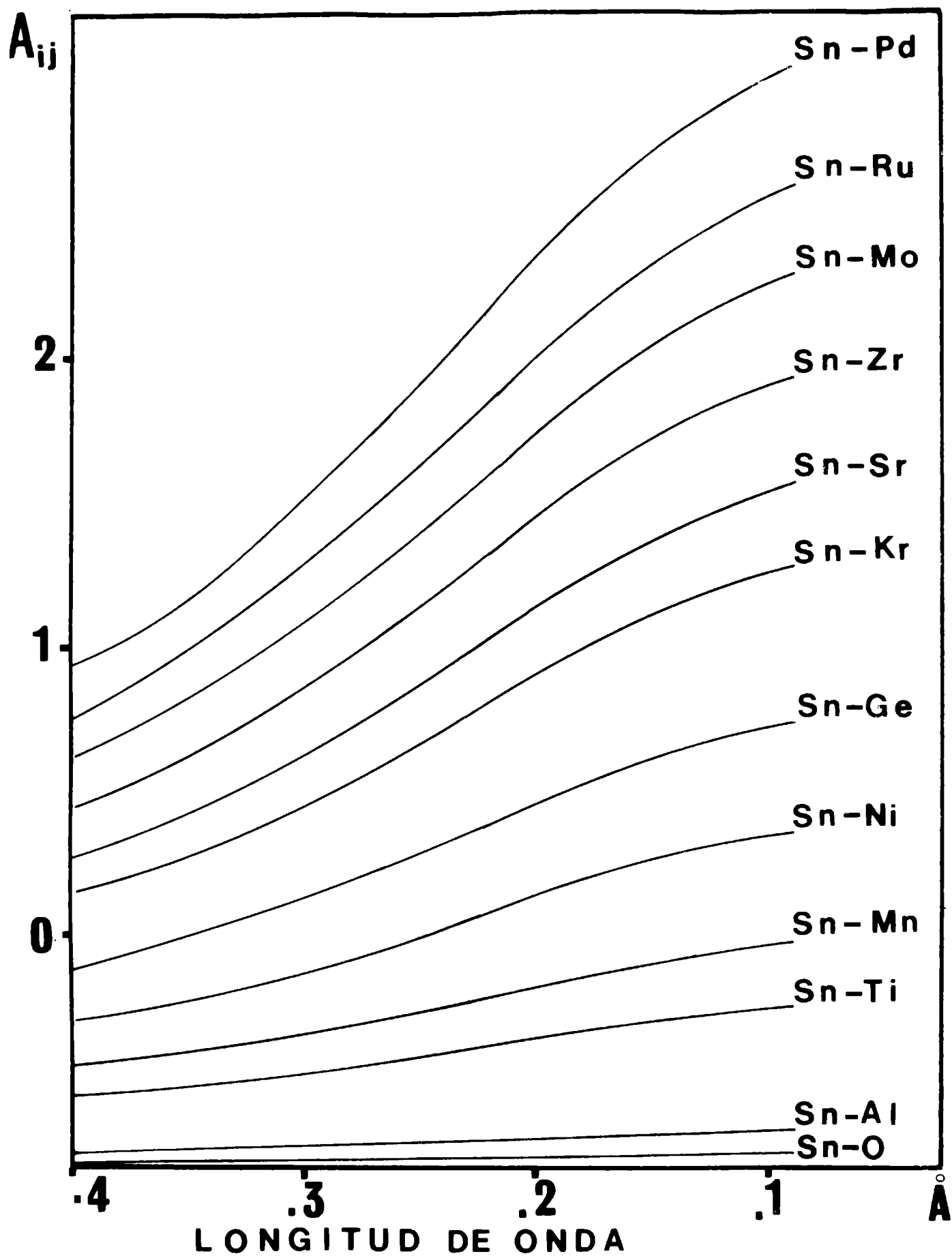


FIG. I

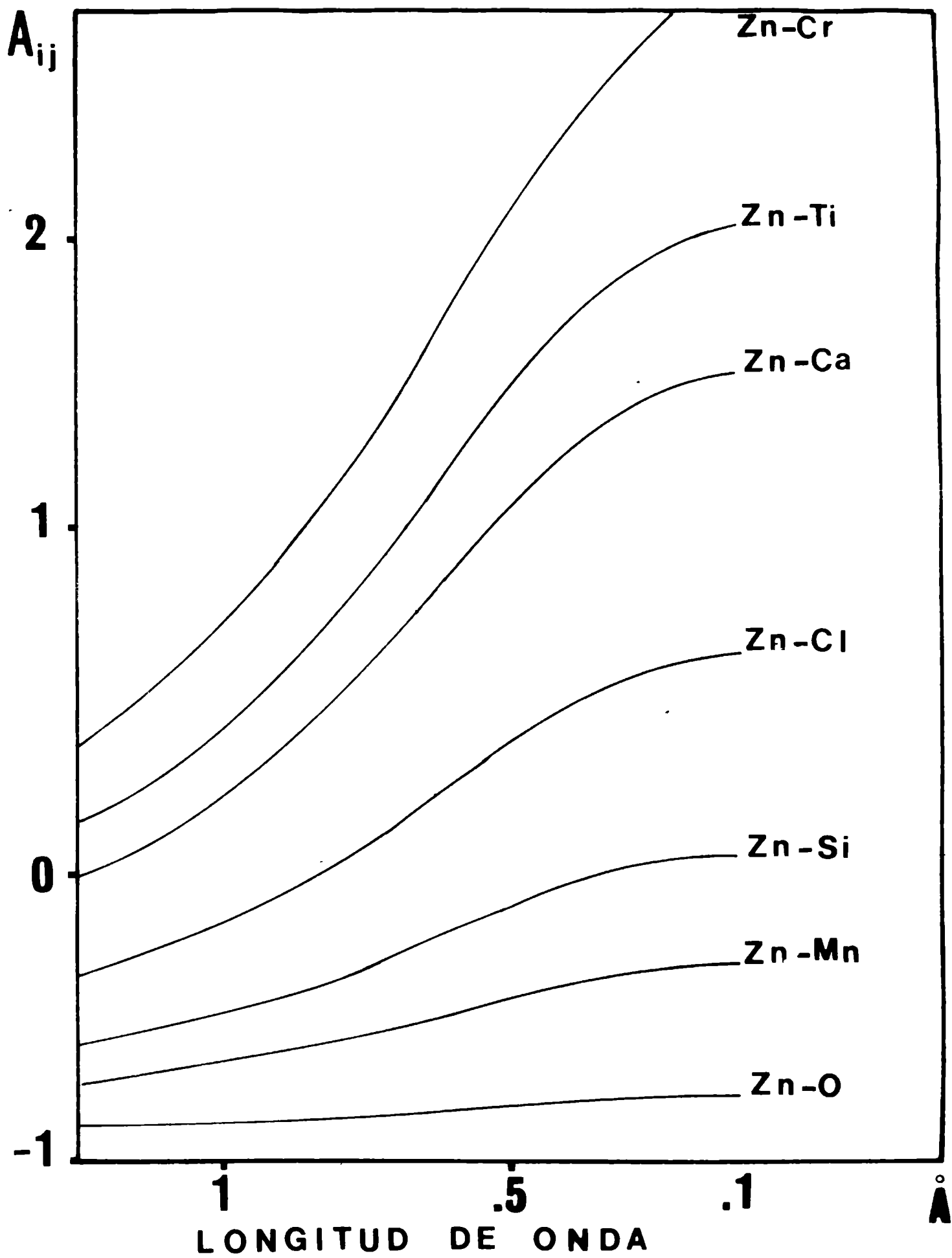
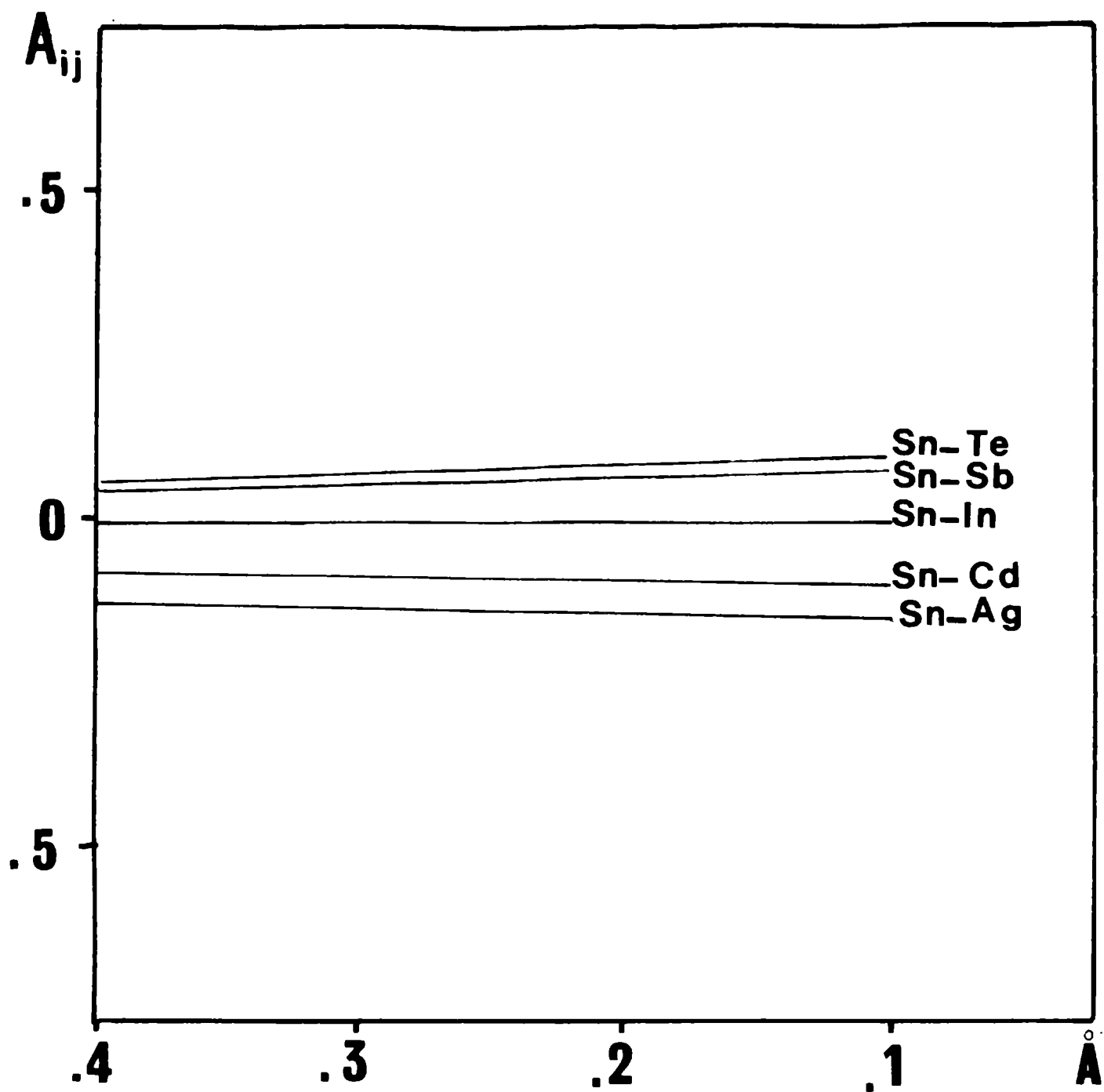


FIG. II



LONGITUD DE ONDA
FIG. III

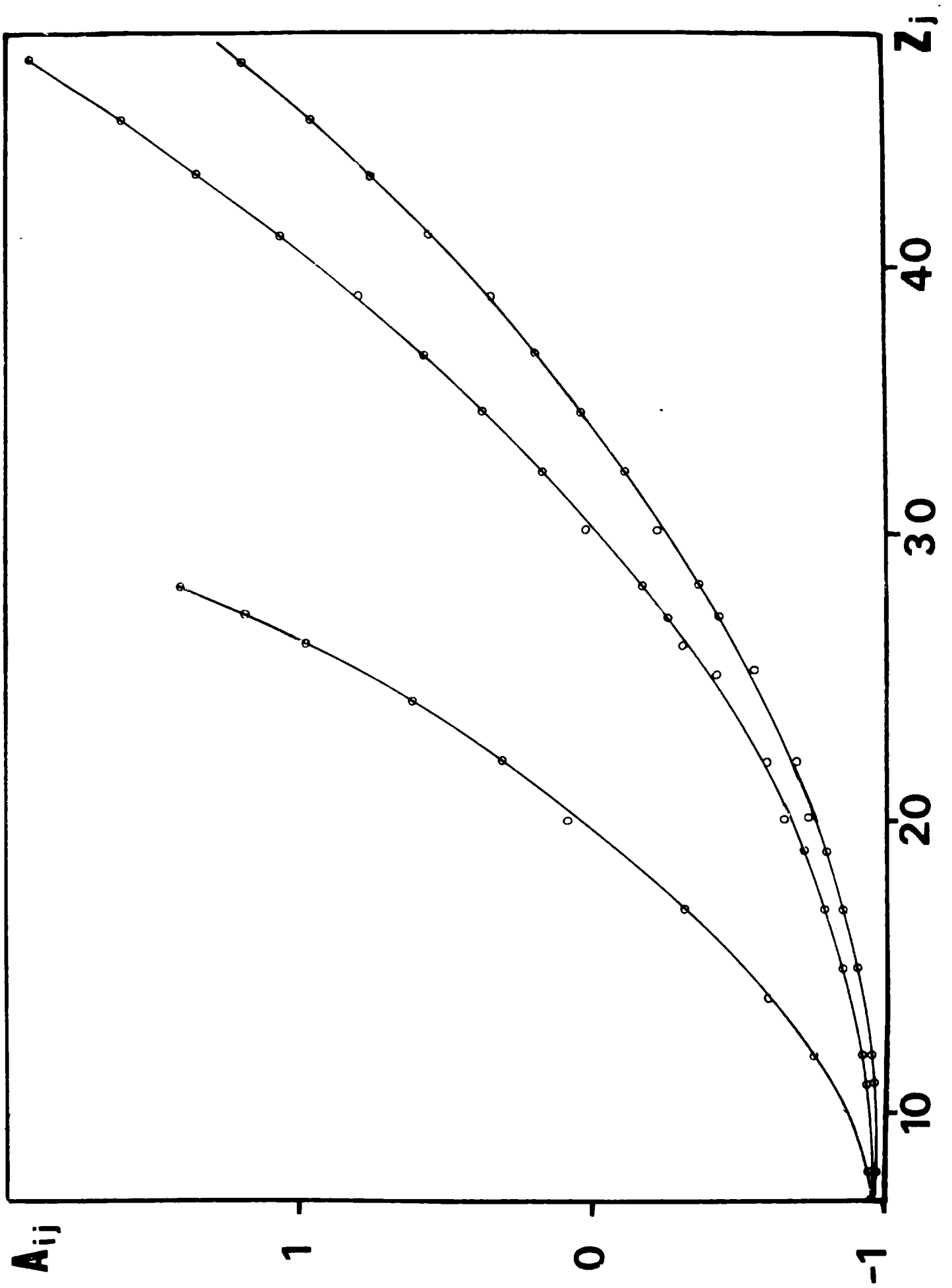


FIG. IV

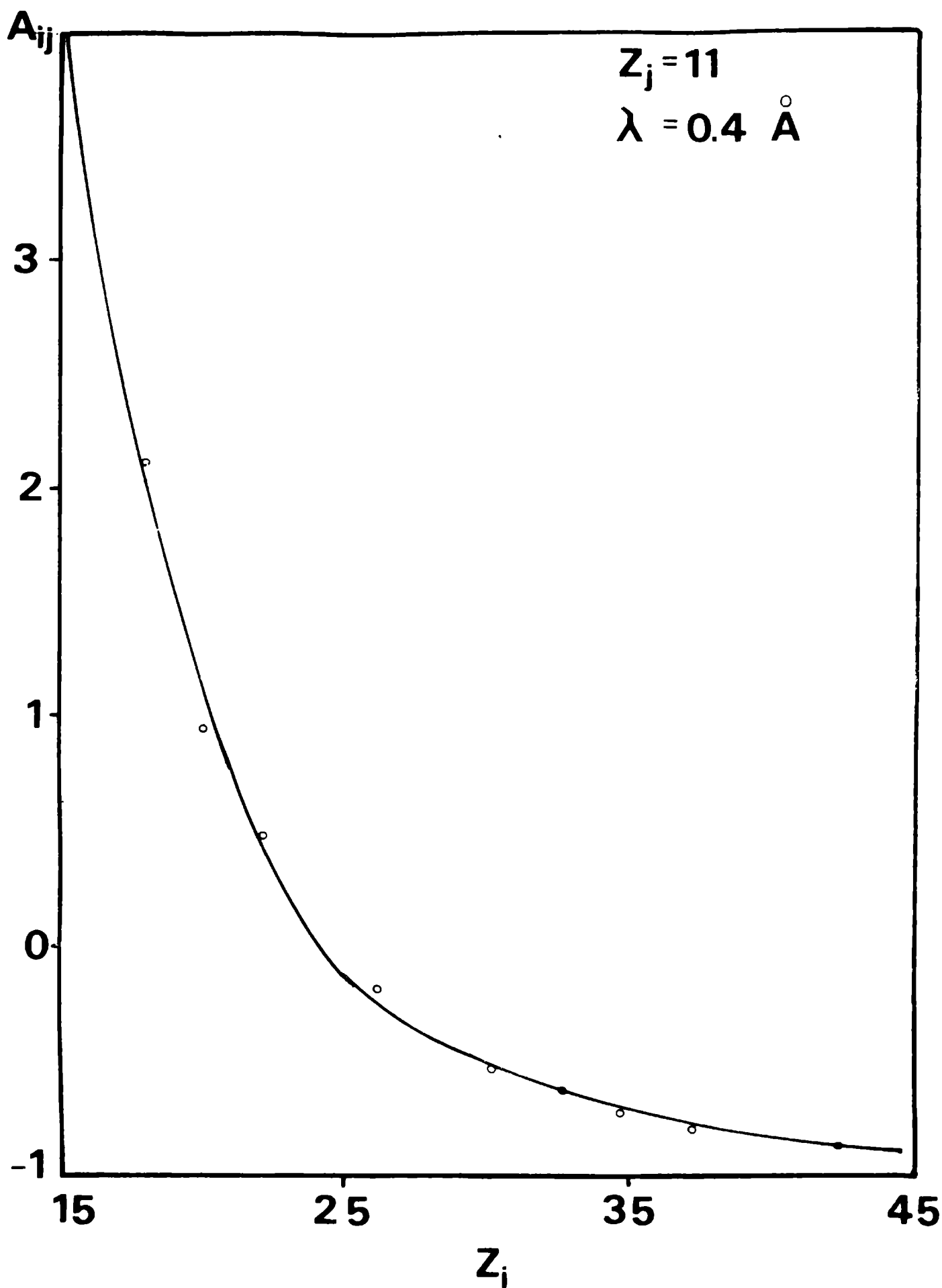


FIG. V

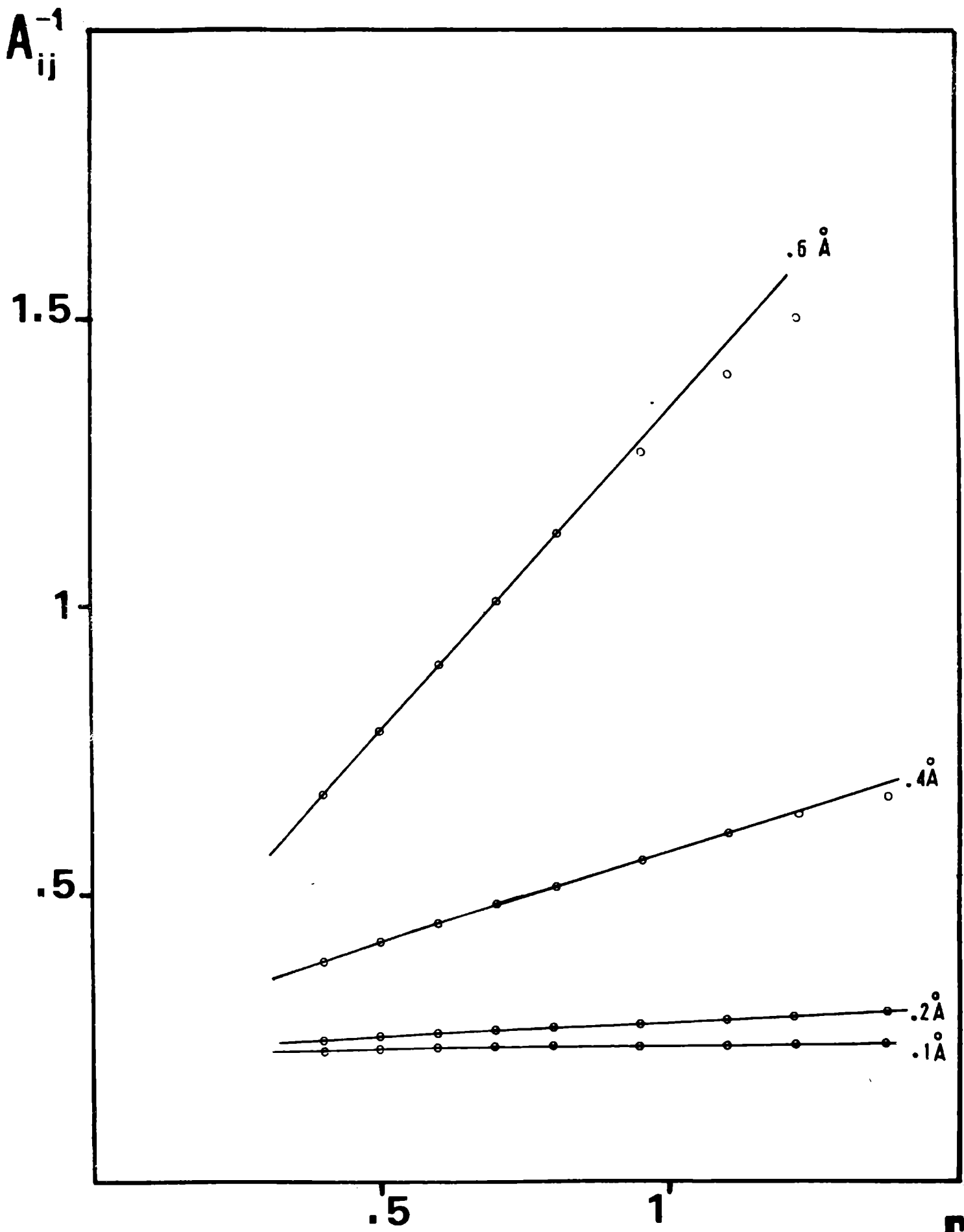


FIG. VI

EL ESPECTRO POLICROMATICO DE UN TUBO DE RAYOS X Y LOS COEFICIENTES DE INTERACCION BINARIA

Rita D. Bonetto - Alberto Riveros

I.M.A.F. - Universidad Nacional de Córdoba

RESUMEN

Cuando se irradia una muestra con espectro policromático, los coeficientes de interacción binaria para matrices de absorción pura, presentan en primera aproximación, una dependencia lineal con la concentración, mientras que los que corresponden a matrices de reforzamiento mantienen la misma dependencia que para el caso de excitación monocromática.

En este trabajo, se intenta mostrar que influencia tiene el espectro policromático sobre los coeficientes de interacción binaria y como se reduce esta influencia cuando el espectro del tubo es filtrado.

Usando datos de los coeficientes de interacción para radiación monocromática y los valores de los mismos para excitación policromática obtenidos en este trabajo, se pueden predecir valores para la longitud de onda efectiva para muestras binarias y multicomponentes.

Mediante ciertas reglas se pueden calcular los coeficientes de interacción que luego pueden ser usados en el "METODO DE COEFICIENTES DIFERENCIALES-DELTA" de Claisse. (5)

INTRODUCCION

En el análisis de muestras por el método de fluorescencia de Rayos X, es de primordial interés la precisión en sus resultados obtenidos, tanto como la rapidez y menor costo posible en dicha tarea.

Los métodos empíricos o semiempíricos ocupan hoy un lugar muy importante en la búsqueda de dichas condiciones, siendo el de Rasberry y Heinrich (1) uno de los que mayor popularidad ha alcanzado en este tipo de tratamiento del problema.

En la actualidad existen algunas versiones mejoradas con las que se alcanza mayor precisión a cambio, algunas veces, de un requerimiento mayor en el número de estándares. (2)

El principal problema que tiene este método es la obtención y medición de los estándares necesarios para conocer en cada análisis, el valor de los parámetros que componen la ecuación.

Durante los últimos años se ha estado trabajando en la posibilidad de obviar el uso de estos estándares mediante el método de parámetros fundamentales, habiéndose logrado algún éxito al respecto.

El objetivo de este trabajo es estudiar una forma de determinar los coeficientes de interacción binaria para absorción pura, sin necesidad de contar con estándares. Para ello se analizaron numéricamente varias muestras, utilizando el método de parámetros fundamentales y los espectros policromáticos de cinco tubos de Rayos X, obtenidos por Gilfrich y otros (3) como radiación excitadora. Se han tomado como ángulos de incidencia y salida de la radiación 63° y 33° respectivamente, sin que esto quite generalidad al problema.

El análisis de los resultados obtenidos permitirán realizar más adelante, algunos comentarios realmente interesantes.

DESARROLLO

La relación entre la intensidad relativa fluorescente R_i del elemento i en una muestra binaria, y la concentración C_i de dicho elemento, cuando el mismo presenta efectos de absorción pura, puede ser expresada por:

$$R_i = \frac{C_i}{1 + A_{ij} (1 - C_i)} \quad (1)$$

Esta ecuación es exacta para el caso de excitación monocromática, y A_{ij} representa la interacción del elemento j sobre el elemento analizado i , siendo una constante independiente de la concentración.

Si la excitación es policromática A_{ij} en general es una función de la concentración y del espectro de excitación. En la figura 1 se pueden ver algunos casos típicos de la dependencia del coeficiente A_{ij} con la concentración.

El tubo de Cu también provoca una variación similar, pero no ha sido incluido en el gráfico pues la curva que provee, para el ejemplo elegido, coincide prácticamente con la correspondiente al tubo de Rh.

Luego de un estudio exhaustivo de las muchas muestras analizadas se observa:

- 1) El coeficiente de interacción binaria A_{ij} es una constante si la diferencia entre los números atómicos de los elementos que componen la muestra es muy chico. Por muy chico se entiende un ΔZ tal que la línea K_{α} del elemento de interés no excite el borde K_{ab} del otro elemento. La constancia del coeficiente A_{ij} en este caso es razonable, ya que la matriz se comporta como una muestra pura, pues los dos elementos presentan efectos similares a la radiación incidente.
- 2) Si la diferencia entre los números atómicos de los dos elementos es muy grande, $\Delta Z \gg 20$, A_{ij} también es constante. Nuevamente este caso se trataría como una muestra pura, pero diluida en el elemento liviano, de tal manera que una mayor o menor concentración de dicho elemento no afectará los resultados. La figura 2 muestra esta dependencia para algunas de las muestras analizadas que cumplen con cualquiera de las dos condiciones anteriores.
- 3) Para el caso en que $K \leq \Delta Z \leq 20$, con $K=1,2,3$, dependiendo de cual sea el número de elementos que satisfacen la restricción impuesta en el punto 1, se tiene que en general el coeficiente A_{ij} es una función cuadrática de la concentración. No obstante no se comete demasiado error si se hace un ajuste lineal

(figura 3).

En la tabla 1 se puede ver un ejemplo del ajuste a los datos calculados con parámetros fundamentales, para ambos casos (lineal y cuadrático), así como la variación relativa porcentual para los dos ajustes.

Observando ambos ajustes cabe preguntarse que precisión requerimos en la determinación de A_{ij} , es decir, cómo se traduce un error en la determinación de este coeficiente cuando se calculan concentraciones. A fin de responder esta pregunta escribamos el valor de C_i , a partir de ecuación 1 en la forma:

$$C_i = \frac{R_i (A_{ij} + 1)}{R_i A_{ij} + 1}$$

y ahora miremos la variación relativa:

$$\frac{\Delta C_i}{C_i} = \frac{A_{ij} (R_i A_{ij} + 1) + R_i A_{ij} (A_{ij} + 1) \frac{\Delta A_{ij}}{A_{ij}}}{(R_i A_{ij} + 1) (A_{ij} + 1)} \quad (2)$$

Cabe destacar que en la obtención de ecuación 2 se ha supuesto que R_i carece de error; esto es razonable pues lo que se pretende ver es como influye una variación de A_{ij} en el valor de concentración obtenido. El considerar también el error en R_i enmascararía el objetivo planteado anteriormente.

Por otro lado se supone impuesta la condición $C_i + C_j = 1$, con lo cual ambas concentraciones se verán afectadas por el error que acarrea el A_{ij} .

El estudio de un número suficiente de casos permite concluir que la influencia de la precisión del coeficiente A_{ij} en las concentraciones depende del módulo de A_{ij} , siendo más significativo para las concentraciones chicas. Por ejemplo, si $A_{ij} \ll .1$ un error del 11% en su determinación se traduce en un 1% al estimar concentraciones chicas. A medida que A_{ij} aumenta disminuye el error permitido en dicho coeficiente para producir la misma variación en C_i .

Las figuras 4 y 5 permiten observar la variación porcentual

de A_{ij} requerida para producir errores del 1% o del 5% respectivamente en los valores de C_i . Se han graficado a título ilustrativo las curvas correspondientes a $C_i = .1$, $C_i = .5$ y $C_i = .9$, pues ellas son representativas de las zonas de bajas, medianas y altas concentraciones respectivamente.

Vemos entonces que un error del 1% en el valor de A_{ij} no producirá grandes variaciones en los valores de las concentraciones excepto para A_{ij} grandes.

Observando los gráficos 1, 2 y 3 surge la siguiente pregunta: es factible encontrar una longitud de onda efectiva λ_{ef} que reemplace al espectro del tubo, manteniendo un error en el coeficiente A_{ij} menor del 1%?,. Para contestar esta pregunta hay que analizar distintos casos que se presentan:

a) ΔZ muy chicos o ΔZ muy grandes: Tal como se predice en el trabajo de Riveros (4) en estos casos el coeficiente A_{ij} será una constante independiente de la concentración, pues no presenta una variación con la energía. Una consecuencia de esto es lo observado en los puntos 1) y 2).

Por lo tanto la longitud de onda efectiva será independiente del tubo de excitación y de la concentración, sólo dependerá del número atómico del elemento de interés. Esto se cumple (dentro del 1% de error en el valor de A_{ij}) ya sea que la línea del tubo excite o no al elemento de interés, para todos los casos analizados por nosotros.

Se ha encontrado que la longitud de onda efectiva en este caso es una función lineal del número atómico del elemento de interés Z_i , respondiendo a la siguiente ecuación.

$$\lambda_{ef} = .0097 Z_i + .371$$

b) $K \leq \Delta Z \leq 20$: En estos casos se plantean dos posibilidades, o filtrar el espectro tratando de monocromatizar el haz incidente o estudiar la forma funcional de la longitud de onda efectiva para espectro ni filtrado.

El primer caso funciona bien con un filtrado común si el borde de absorción del elemento de interés no se encuentra muy cerca de la línea del tubo. Por ejemplo se obtienen buenos resultados para muestras Ti-X, o Zn-X excitadas con tubos de Rh o Mo,

donde X es cualquier elemento tal que cumple con la condición impuesta para este caso a los ΔZ .

Los filtros pensados para estos dos tubos se hicieron teniendo en cuenta que se pretende aumentar la relación entre las líneas K_{α} y K_{β} en un factor 100 mínimo, y reducir en el mayor porcentaje posible la zona de baja energía.

Luego de algunas pruebas se optó por un filtro compuesto de $10 \mu\text{m}$ de Cu y $70 \mu\text{m}$ de Ru para el tubo de Rh; y $10 \mu\text{m}$ de Cr y $120 \mu\text{m}$ de Zr para el de Mo.

La figura 6 muestra los coeficientes A_{ij} cuando el espectro del tubo ha sido filtrado.

Para los casos en que el elemento de interés en una muestra binaria presenta un Z_i cercano al Z del elemento que constituye el anticátodo del tubo de Rayos X, como por ejemplo Mo-X excitado con tubo de Rh con el mismo filtro que para el caso anterior; o Ti-X excitado con tubo de Cu filtrado con $10 \mu\text{m}$ de Al y $25 \mu\text{m}$ de Ni, los resultados no mejoran los que se obtienen con tubo no filtrado. Conviene entonces en estos casos no filtrar. En aquellos casos en que filtrando el espectro de excitación se consigue un A_{ij} constante, la longitud de onda efectiva toma un valor bastante cercano a la correspondiente a la línea del tubo en cuestión. Para las muestras analizadas en este trabajo y los tubos de Rh y Mo se encuentra que ella toma el valor:

$$\lambda_{ef} \approx .96 \lambda_{K_{\alpha} \text{ tubo}}$$

La segunda alternativa planteada arroja como resultado que, para el caso de tubo no filtrado la longitud de onda efectiva es una función cuadrática de la concentración:

$$\lambda_{ef} = \sum_{n=0}^{\infty} \beta_n C_i^n$$

MUESTRA: Zn-Ni - TUBO: Rh		MUESTRA: Mo-Se - TUBO: Rh								
C _i	Val. Calc.	Aj. cuad. Val. Ajust.	ΔA/A%	Aj. lin. Val. Ajust.	ΔA/A%	Val. Calc.	Aj. cuad. Val. Ajust.	ΔA/A%	Aj. lin. Val. Ajust.	ΔA/A%
.9	2.38692	2.380995	.25	2.357946	1.2	.692353	.69186007	.07	.68867	.5
.8	2.33846	2.342584	.18	2.33682	.07	.684479	.68478597	.04	.68399	.07
.7	2.30404	2.30911	.2	2.3157	.5	.677956	.678396	.06	.6793	.2
.6	2.2782	2.28058	.1	2.29457	.7	.67245	.6726904	.04	.67463	.3
.5	2.25803	2.256984	.05	2.27345	.6	.667731	.667669	.009	.66995	.3
.4	2.24181	2.23833	.15	2.25232	.5	.663636	.6633317	.04	.66527	.2
.3	2.22847	2.224615	.2	2.2312	.1	.660044	.659679	.05	.66059	.08
.2	2.2173	2.215839	.06	2.21008	.3	.656866	.65670987	.02	.65591	.1
.1	2.20781	2.212002	.2	2.18895	.8	.654032	.6544253	.06	.65123	.4

λ vs C_i

MUESTRA: MO-Y ; TUBO: Rh		MUESTRA: Zn-Ti ; TUBO: RH			MUESTRA: Ti-Cl ; TUBO: W				
C _i	Val. Calc.	Val. Ajust.	Δλ/λ%	Val. Calc.	Val. Ajust.	Δλ/λ%	Val. Calc.	Val. Ajust.	Δλ/λ%
.9	.542126	.54239070	.05	.84287	.843315	.05	1.39969	1.4006826	.07
.8	.544819	.544643945	.03	.85184	.85158	.03	1.41103	1.41036	.05
.7	.5468636	.546630588	.04	.8596	.85916	.05	1.41986	1.419004	.06
.6	.548466	.54835063	.02	.86628	.86606	.025	1.427042	1.426612	.03
.5	.5497627	.549304079	.007	.8722	.87227	.008	1.433029	1.433186	.01
.4	.550831	.55099092	.03	.8775	.87779	.03	1.438132	1.438724	.04
.3	.551731	.55191117	.04	.88231	.88263	.04	1.442551	1.443227	.04
.2	.55249	.55256482	.01	.88664	.88678	.016	1.446426	1.446696	.02
.1	.55315	.55295187	.03	.8906	.89024	.04	1.449863	1.449129	.05

TABLA 3

Coefficientes de ajuste de la función $\lambda = \sum_{n=0}^2 \beta_n x^n$

MUESTRA: Zn-X - TUBO: Rh			MUESTRA: Zn-X - TUBO: W				
X	β_0	β_1	β_2	X	β_0	β_1	β_2
Si	.8906600	-.0908100	.0314040	Si	1.0499450	-.1216350	.0396670
Ti	.8930200	-.0243501	-.0343090	Ti	1.0533751	-.0291751	-.0524170
Cr	.8925058	-.0118121	-.0445170	Cr	1.0528212	-.0122263	-.0641329
Co	.8921260	.00299270	-.0550781	Co	1.0529826	.0066259	-.0770054
Ni	.8927600	.00677001	-.0573050	Ni	1.0544150	.0114170	-.0797279

MUESTRA: Mo-X - TUBO: W			MUESTRA: Ti-X - TUBO: Rh				
X	β_0	β_1	β_2	X	β_0	β_1	β_2
Ni	.4823729	-.0095856	-.0040285	Mg	1.5530622	-.0973917	-.0335102
Cu	.4824781	-.0089378	-.0046207	Al	1.5684993	-.1086272	-.0160460
Se	.4828647	-.0042837	-.0086457	Si	1.5659189	-.0657602	-.0743753
Sr	.4828286	-.0013155	-.0109717	Cl	1.5670800	-.0160720	-.1137010
Y	.4869484	-.0003043	-.0116557	Ca	1.5649276	.02732472	-.1412129

ΔZ de los elementos de la matriz	Características de la excitación	uso de filtro	Característica de A_{ij}	λ_{ef}
ΔZ grandes $\Delta Z \geq 20$	Se pueden excitar con cualquier tubo	No	Constantes No dependen del tubo ni del filtrado	$\lambda = .0097 Z_i + .371$
ΔZ chicos $\Delta Z \approx 1,2,3$				
Z intern. $K \geq 20$	La energía de la K_{α} del tubo que excita al elemento de interés está próximo al borde K_{ab} de éste.	No	$A_{ij} = \sum_{n=0}^{\infty} \gamma_n C_i^n$	$\lambda = \sum_{n=0}^{\infty} \beta_n C_i^n$
	La energía de la K_{α} del tubo que excita al elemento de interés está lejos del borde K_{ab} de éste	Si	Constante dependen del tubo	$\lambda = .96 \lambda_q$ (tubo)
	La energía de la K_{α} del tubo no excita al elemento de interés	No	$A_{ij} = \sum_{n=0}^{\infty} \gamma_n C_i^n$	$= \sum_{n=0}^{\infty} C_i^n$

A título ilustrativo la tabla 2 muestra ejemplos de ajustes logrados con esta expresión, mientras que en la tabla 3 se pueden ver los coeficientes de la función de ajuste para varios casos estudiados, ya sea variando la muestra o el espectro de excitación.

Estos coeficientes dependen del tubo y del número atómico de los elementos de la matriz. Sería interesante poder encontrar esta relación ya que de esta manera quedaría perfectamente especificada la longitud de onda afectiva para estos casos. El cuadro siguiente resume las condiciones de excitación, características de A_{ij} y λ_{ef} , para los diferentes casos posibles de interacción entre elementos que componen una muestra binaria y presentan efectos de absorción pura.

Tener en cuenta las consideraciones manifestadas anteriormente nos permiten alcanzar valores precisos de A_{ij} . Pero no siempre es posible hacerlo estrictamente, y de esa manera se obtienen valores sólo aproximados. En este caso se puede recurrir al método de los coeficientes diferenciales de Claisse y otro (5) que no requieren de una gran precisión en la determinación de los coeficientes de interacción binaria, y asegura una mejora de un orden de magnitud en la precisión de las concentraciones, respecto de los métodos empíricos tradicionales.

Para algunos ejemplos analizados se encontró que, mientras un error del 1% en el valor de A_{ij} provoca un error en las concentraciones de .1% con el método empírico; con el método de los coeficientes se puede cometer un error del 25% en A_{ij} y en algunos casos mayor aún, para provocar el mismo error de .1% en los valores de concentraciones analizadas.

Lógicamente el método, que basa su efectividad en el uso de un patrón cuyas características sean similares ($\approx 1\%$) a la de la muestra a analizar, tiene una utilidad un tanto limitada, tal vez a trabajos de control de calidad, pues no siempre es posible contar con un patrón que reúna aquella condición. Los resultados obtenidos con el método de Claisse (5) no resultan muy buenos cuando el patrón utilizado presenta valores de concentraciones bastante diferentes a los de la muestra a analizar.

Claisse aplicó su idea a las ecuaciones de Rasberry y Heinrich, Lachance y Trail, Claisse y Quintin, y una extensión a dos nuevas ecuaciones (26) puede verse en el apéndice.

DISCUSION FINAL

Podemos decir como último comentario que, en el caso de muestras que presentan efectos de absorción pura, los coeficientes de interacción binaria pueden ser conocidos con bastante precisión. Para ello no es necesario realizar medición alguna de estándares; estas pueden ser reemplazadas a través del cálculo teórico utilizando parámetros fundamentales y los espectros de Gilfrich y otros (3).

Para aquellos casos en que no se cuenta con las posibilidades para hacerlo de esta forma, podrán utilizarse para el cálculo de los A_{ij} , los valores de λ_{ef} obtenidos para cada caso particular, según el tratamiento explicado anteriormente.

Si la precisión en el A_{ij} no es suficiente para obtener buenos valores de concentración, entonces un método alternativo, el de Claisse y otro (5), permite mejorar la precisión en los valores C_i en un orden de magnitud utilizando ese valor de A_{ij} .

APENDICE

Cálculo de los coeficientes σ

La expresión de $(C/R)_i$ para un elemento i en la muestra en la versión modificada de la ecuación de Raspberry y Heinrich (1), dada por Riveros y otros (6) es:

$$\left(\frac{C}{R}\right)_i = 1 + \sum_{i \neq j} \frac{a_{ij} C_j}{1+C_i} + \sum_{i \neq j} \frac{b_{ij} C_j C_i}{1+C_i} + \sum_{i \neq j} \frac{d_{ij} C_j C_i^2}{1+C_i} \quad (A1)$$

que puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$C_i = R_i \left\{ 1 + \sum_{i \neq j} \frac{a_{ij} C_j}{1+C_i} + \sum_{i \neq j} \frac{b_{ij} C_j C_i}{1+C_i} + \sum_{i \neq j} \frac{d_{ij} C_j C_i^2}{1+C_i} \right\} \quad (A1.1)$$

donde:

$$R_i = I_i \text{ (muestra)} / I_i^\circ \text{ (elemento puro)}$$

La composición de la muestra puede referirse a la del estándar por:

$$C_j = C_j^* + \Delta C_j$$

Reemplazando esta expresión en A1.1. escribiendo C_i^* en la forma en que se escribió C_i en A1.1 y haciendo el cociente entre las dos expresiones resultantes, se obtiene:

$$C_i = C_i^{ap} \left\{ 1 + (\delta_1 - 1) \delta_i \Delta C_i + \delta_i \sum_{i \neq j} \delta_j \Delta C_j \right\}$$

donde:

$$C_i^{ap} = \frac{I_i}{I_i^*} C_i^*$$

$$\delta_i = \frac{1}{1 + C_i^*}$$

$$\delta_1 = F_1 \left(\sum_{i \neq j} b_{ij} C_j^* + 2 \sum_{i \neq j} d_{ij} C_i^* C_j^* - 1 \right)$$

$$\delta_j = F_1 (a_{ij} + b_{ij} C_i^* + d_{ij} C_i^{*2})$$

$$F_1 = \left(\frac{C_i^*}{R} \right)^{-1}$$

y se tomó $\frac{1}{1 + C_i^* + \Delta C_i} = \frac{1}{1 + C_i^*} = \frac{C_i^*}{(1 + C_i^*)^2}$, haciendo uso

de la aproximación en serie de Taylor de dicho término.

La expresión deducida teóricamente en el trabajo de Mainardi y otros (2) está da por :

$$\left(\frac{C}{R} \right)_i = 1 + \sum_{i \neq j} A_{ij} C_i + \sum_{i \neq j} \frac{B_{ij} C_j}{\gamma_{ij} + C_i} \quad (A2)$$

Esta expresión difiere de la de Rasberry y Heinrich en el parámetro δ'_{ij} , por lo tanto la obtención de los coeficientes es inmediata. Siguiendo el mismo procedimiento que para el caso anterior se llega a:

$$C_i = C_i^{ap} \left(1 + \delta_i \Delta C_i + \sum_{i \neq j} \delta_j \Delta C_j + \sum_{i \neq j} \delta_j^1 \Delta C_j \right)$$

donde:

$$\delta_i = -F_2 \sum_{i \neq j} \frac{B_{ij} C_j^*}{(\delta_{ij} + C_i^*)^2}$$

$$\delta_j = F_2 A_{ij} : \quad \delta_j^1 : \frac{F_2 B_{ij}}{\delta_{ij} + C_i^*}$$

$$\rightarrow F_2 = \left(1 + \sum_{i \neq j} A_{ij} C_i + \sum_{i \neq j} \frac{B_{ij}}{\delta_{ij} + C_i^*} C_j^* \right)^{-1}$$

REFERENCIAS

- 1.- RASBERRY S.D. and HEINRICH K.F."J", Analytical Chemistry - VOL 46 -N°1 (1974).
- 2.- MAINARDI R.T., FERNANDEZ J., BONETTO R.D. , RIVEROS J.A., "A Theoretical procedure to determine coefficients from Rasberry-Heinrich calibration curve in XRF Spectroscopy." Aceptado para ser publicado en abril de 1981 en X-Ray Spectrometry.
- 3.- GILFRICH J.V., BURKHALTER P.G., WHITLOCK R.R., WARDEN E.S., BIRKS L.S., Analytical Chemistry, Vol 43, N°7 (1971).
- 4.- RIVEROS J.A., "Relaciones de los coeficientes de interacción binaria para el caso de absorción pura, con la energía, el número atómico y la geometría". Presentado en el III Seminario de Análisis por Técnicas de Rayos X. La Plata (1980).
- 5.- CLAISSE F., TRAN PHUC THINH, Analytical Chemistry -Vol 51- N°7 (1979).
- 6.- RIVEROS J.A., BONETTO R.D., FERNANDEZ J. y MAINARDI R.T., Análisis por Fluorescencia de Rayos X - VOL 2 - (1979).

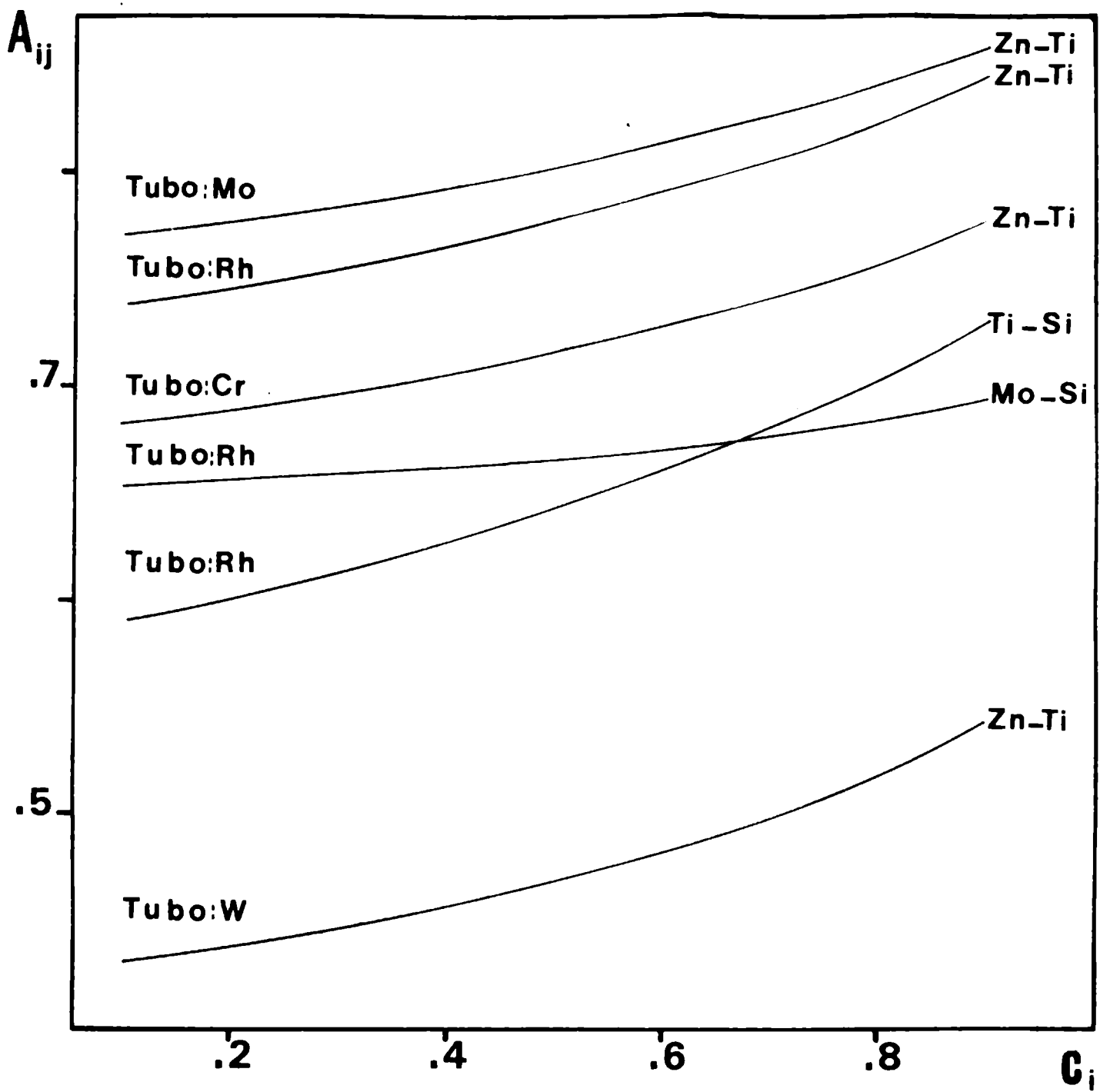


FIG.1

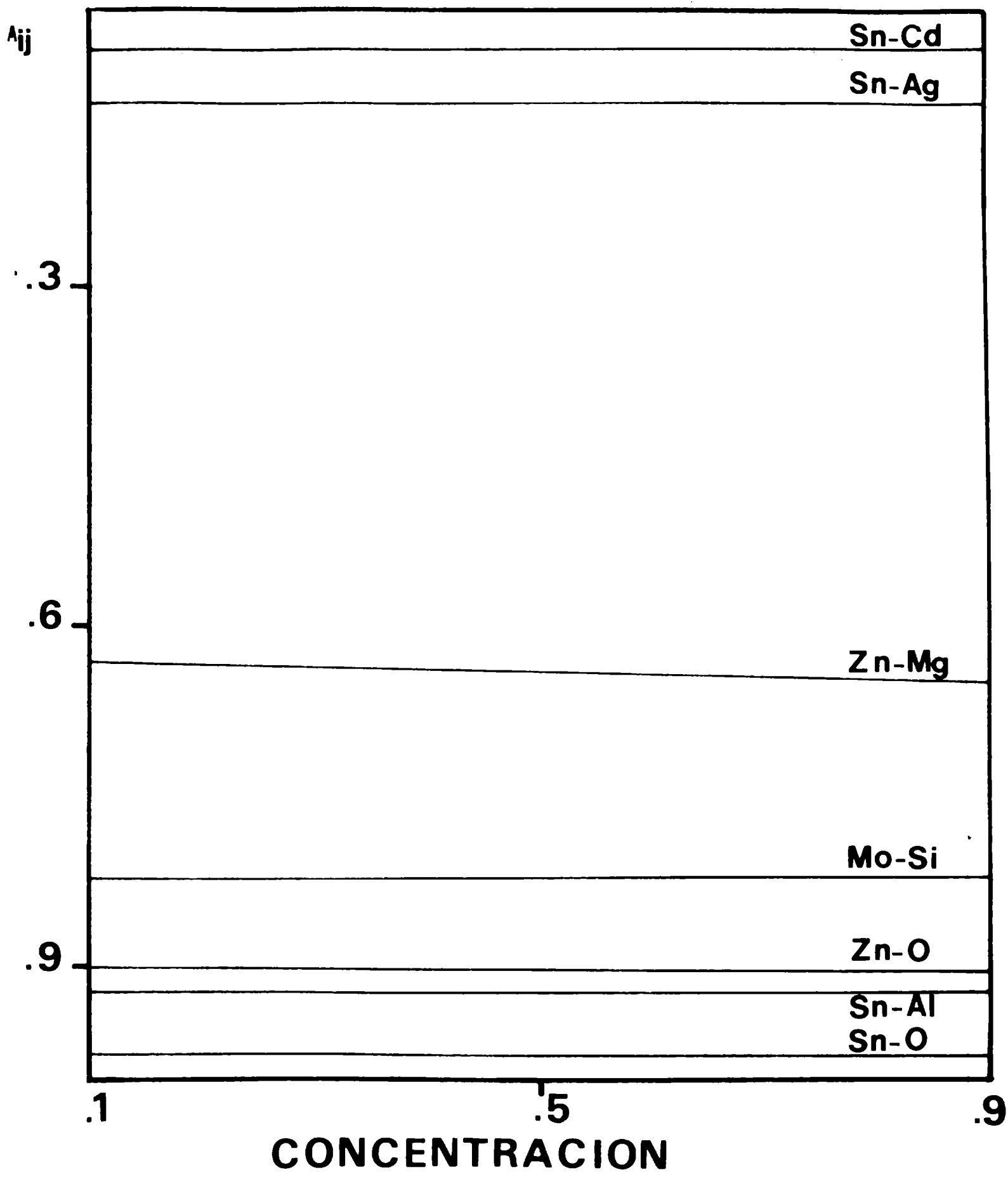


FIG. 2

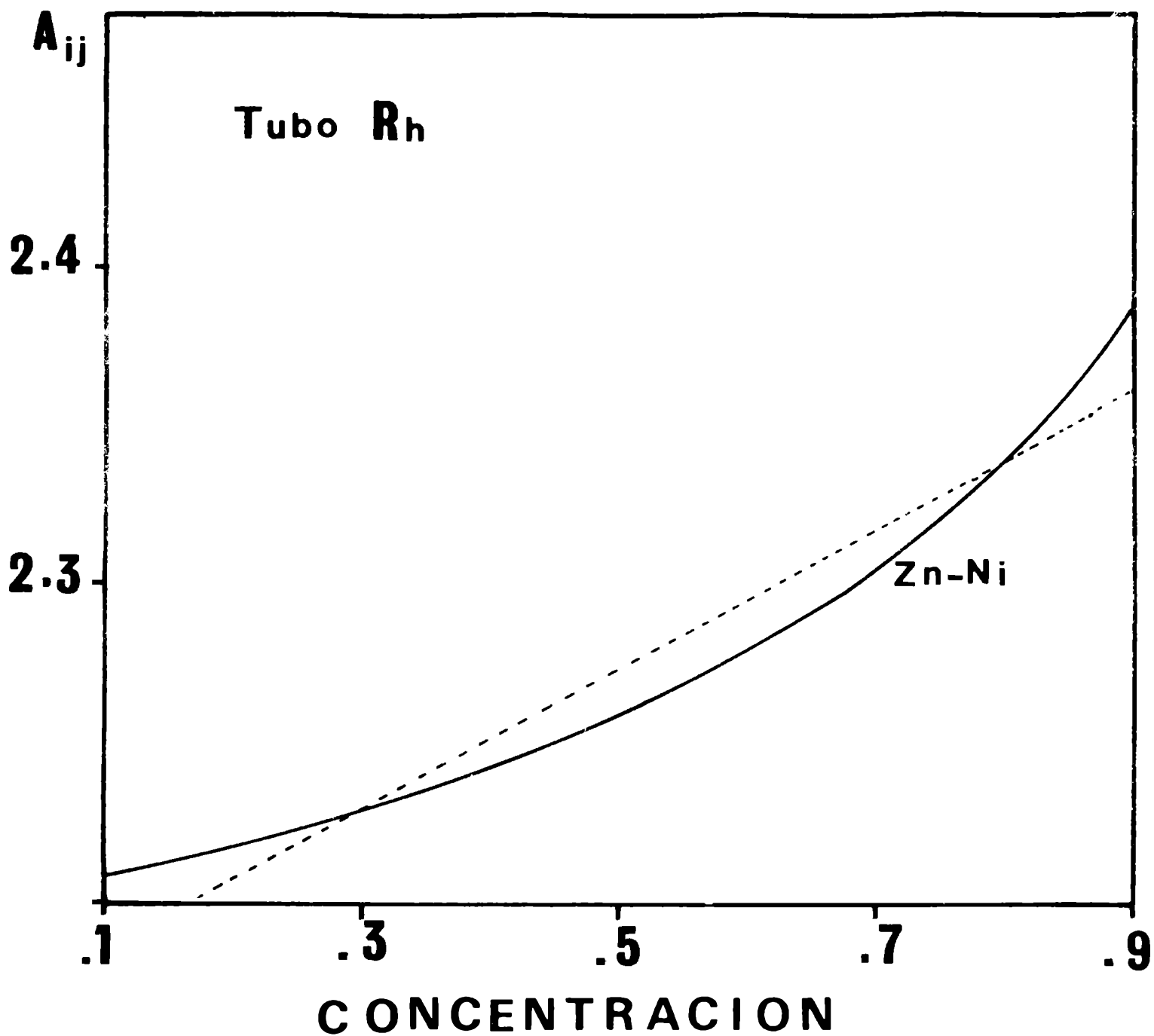


FIG. 3 A_{ij} vs. C_i - La línea llena corresponde al ajuste cuadrático mientras que la línea punteada representa el ajuste lineal.

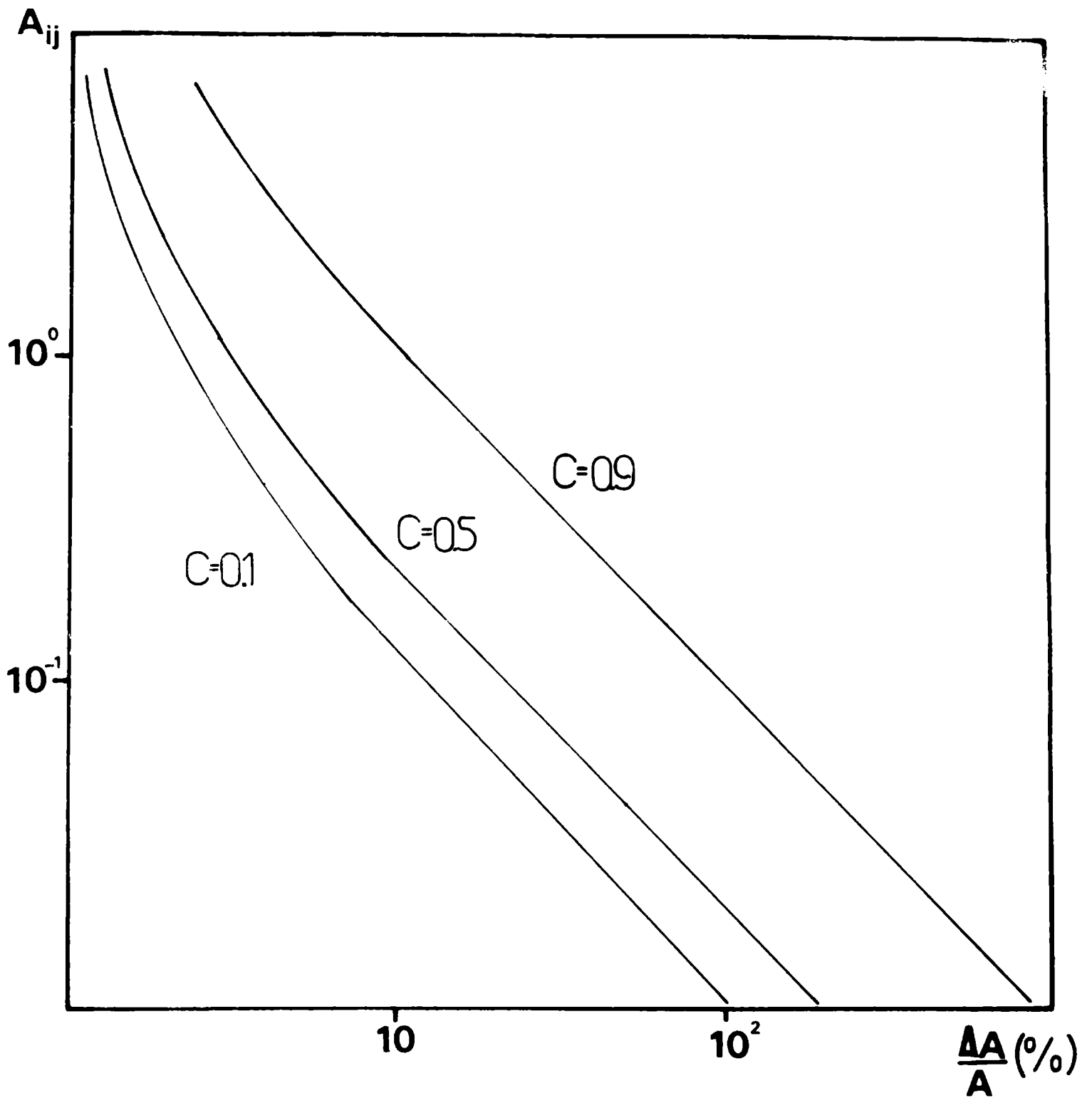


FIG. 4 Este gráfico permite obtener el error porcentual permitido para cada valor de A_{ij} para tener un error máximo del 1% en las concentraciones.

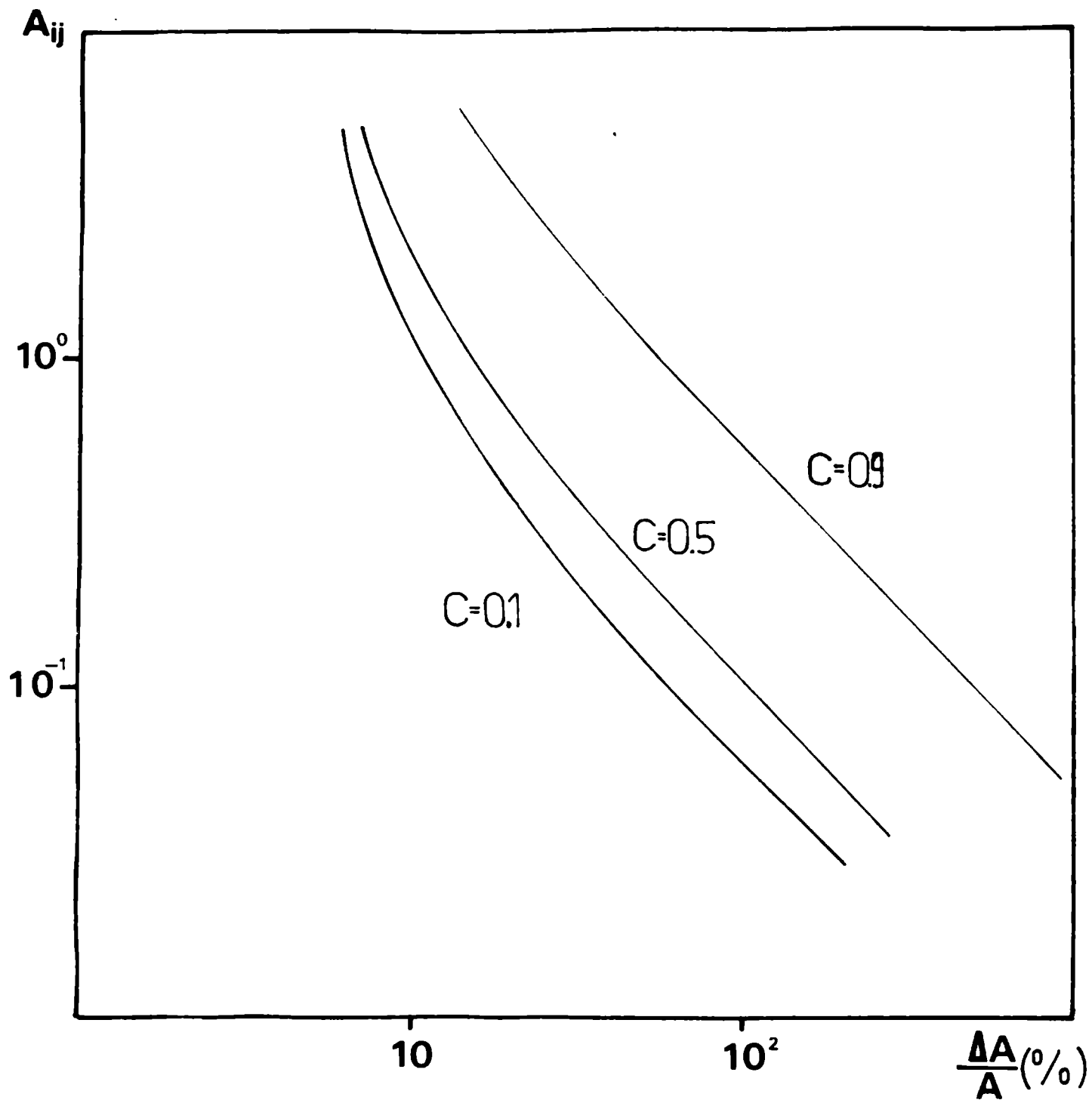


FIG. 5 Este gráfico permite obtener el error porcentual permitido para cada valor de A_{ij} para tener un error máximo del 5% en las concentraciones.

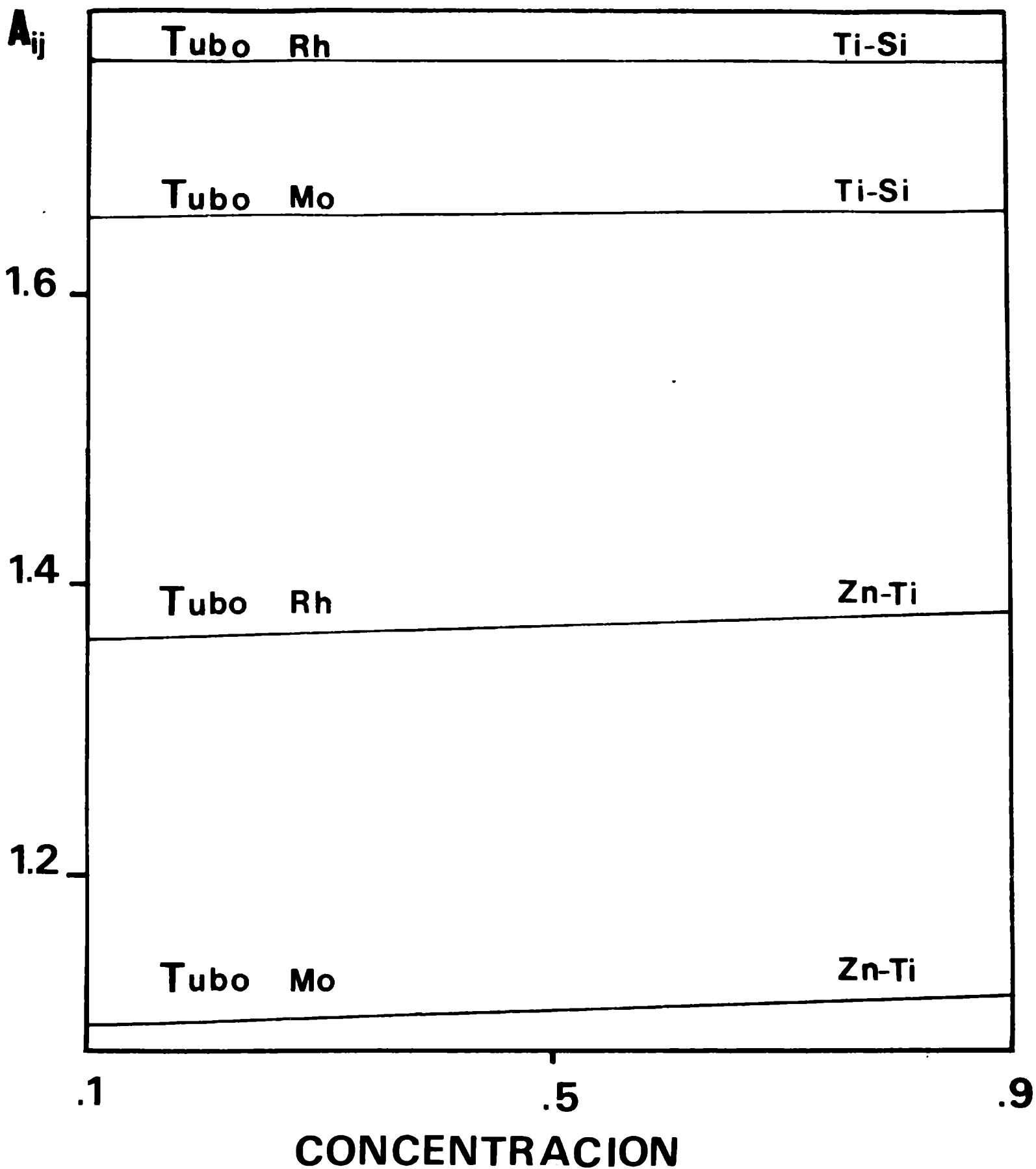


FIG. 6 A_{ij} vs C_i para el caso en que se filtra el espectro de cada tubo.

APLICACION DE UN MODELO MATEMATICO PARA LA OBTENCION DE CURVAS EN EL ANALISIS DE ACEROS ALEADOS INCLUYENDO EFECTOS DE INTERFERENCIAS INTERELEMENTALES.

Ing. María de las Mercedes Otaiza

Lic. José Martín Sosa

D.G.F.M. - Establecimiento "Altos Hornos Zapla"
Calidad-Laboratorio Químico

INTRODUCCION

En el Gabinete de Fluorescencia de Rayos X del Establecimiento "Altos Hornos Zapla", se requieren análisis de aceros de herramientas, cuyas composiciones se pueden ubicar dentro de los siguientes elementos y rangos:

Cr: 2.0 - 8.0 %

Mn: 0.1 - 0.5 "

Mo: 0.07- 8.0 "

V : 0.5 - 3.0 "

Si: 0.1 - 0.5 "

W : 2.0 -22.0 "

Co: 0.2 -11.0 "

C : 0.6 - 0.85"

De la observación de los primeros resultados obtenidos en el proceso de calibración de curvas, se detectaron desviaciones inaceptables para propósitos analíticos en rutina.

Para solucionar estas variaciones, se planteó la aplicación del modelo matemático de Lucas Tooth y C. Pyne, obtenido del artículo "The accurate determination of major constituents by X-ray fluorescent analyses in the presence of large interelement effects".

Este modelo expresa la concentración de un elemento dado, como una función de las concentraciones de todos los otros componentes de la matriz.

Debido a que el número de elementos es grande en comparación con la cantidad de muestras disponibles, la interpretación práctica de los coeficientes de regresión parcial resultó difícil. Fue necesario entonces limitar el número de variables independientes (elementos), a aquel que condujera a resultados satisfactorios.

RECURSOS TEORICOS

FUNDAMENTO DEL MODELO ADOPTADO

Los autores del modelo matemático, se basan para sus deducciones en las siguientes suposiciones:

- La absorción de un elemento por un porcentaje de otro es linealmente proporcional a este porcentaje.
- Además de los efectos de absorción, pueden producirse efectos de reforzamiento, que se registrarán como absorciones negativas y se supondrá que obedecen a las mismas leyes de proporcionalidad.

La fórmula que expresa estas suposiciones para una muestra de dos elementos "A" y "B" es:

$$1) \quad C_{AM} = \alpha_A + \beta_A \cdot I_{AM} + \gamma_{AB} \cdot I_{AM} \cdot C_{BM}$$

Generalizando esta fórmula y teniendo más elementos interferentes, se obtiene:

$$2) \quad C_{nm} = \alpha_n + \beta_M \cdot I_{nm} \left(1 + \sum_x \gamma_{nx} \cdot C_{xm} \right)$$

Puesto que cada uno de los elementos presentes en la muestra tiene una expresión general similar a 2), las ecuaciones se transformarán en:

$$3) \quad C_{nm} = \alpha_n + \beta_n \cdot I_{nm} \left(\theta + \sum_x \beta_x I_{xm} + \sum_x \psi_x \cdot I_{xm}^2 + \dots \right)$$

donde θ , ϕ y ψ son coeficientes relacionados con α_n , β_n y γ_{nx} .

Los coeficientes de órdenes superiores de I_x , se desprecian en base a las suposiciones inicialmente descritas, por lo tanto es racional plantear la ecuación como:

$$4) \quad C_{nm} = \alpha_n + I_{nm} (K'_0 + K'_{nx} \cdot I_{xn})$$

en la que los β_n fueron absorbidos por los coeficientes K' .

Debido a que la intensidad de fluorescencia arroja valores elevados en relación con las concentraciones químicas, se propuso trabajar con el concepto de "concentraciones aparentes" que guardan proporcionalidad con los datos de intensidad mediante la siguiente expresión.

$$5) \quad C_{nm}^{Ap} = \text{cte} \cdot I_{nm}$$

Aplicando esta expresión a la ecuación 4) resulta:

$$6) \quad C_{nm} = \alpha_n + C_{nm}^{Ap} (K'_0 + \sum_x K'_{nx} \cdot C_{xn}^{Ap})$$

Mediante la cual y ajustando convenientemente los coeficientes, se obtienen las concentraciones corregidas para los distintos elementos componentes de la muestra.

La ecuación 6) implica la obtención de $(K + 2)$ coeficientes que pueden obtenerse por el método de mínimos cuadrados aplicado al ajuste de ecuaciones de regresión a múltiples variables. Aquí se planteó como problema que la expresión resultante no es apta para el análisis de este tipo de materiales en la rutina, debido al tiempo de tratamiento que requieren. Por otra parte la resolución de nuestro sistema, que involucra un número elevado de coeficientes, exige mayores cantidades de muestras que las disponibles en el momento del estudio.

Por tanto se procedió a buscar una metodología que permitiese seleccionar aquellas variables, cuya incidencia sea significativa, despreciando las restantes.

Con este propósito, se aplicó las técnicas de correlación en la forma descripta a continuación:

- a - Se obtuvo los coeficientes de correlación de orden cero entre la variable independiente (concentración certificada) y la concentración aparente del elemento en la muestra.
- b - Se realizó la correlación trivariante entre las concentraciones aparentes y certificada del elemento a corregir, y las correspondientes a los otros componentes de la muestra.
- c - Se optó por el coeficiente de determinación múltiple de más alto valor, obtenido en b-, aplicando la correlación cuatrivariante.
- d - Este procedimiento se repitió sucesivamente, hasta alcanzar los resultados buscados.

DESARROLLO

Se aplicó este procesamiento de datos a los aceros de herramientas, cuyas composiciones fueron mencionadas en la introducción.

Las muestras standard seleccionadas para los análisis se enumeran en Tabla N°1, adjuntando para cada una sus composiciones químicas.

Con los datos analíticos obtenidos se construyeron los diagramas de dispersión para cada uno de los elementos, graficando en ordenada la concentración aparente y en abscisa la concentración certificada.

Los elementos Cobalto y Tungsteno no poseen diagramas porque nuestro equipo no está dotado de los monocromadores correspondientes. Por tanto se tomó a los fines del cálculo los valores del patrón standard, para estos elementos.

Para la estimación de los coeficientes de correlación, se operó con la expresión:

$$7) \quad R_1^2 (2, 3 \dots n) = 1 - (1 - r_{1.2}^2) (1 - r_{1.3 \dots 2}^2)$$

$$(1 - r_{14 \dots 23}^2) \dots (1 - r_{1n.23\dots n-1}^2)$$

donde:

- R^2 = Coeficiente de determinación multivariable.
- Subíndice 1 = Concentración certificada del elemento en estudio
- " 2 = " aparente " " " "
- " 3 = " " " " " "
- al cuadrado.
- " 4An = Concentración aparente del elemento en estudio multiplicada por la concentración aparente de los elementos que introducen variaciones, en el orden en que aparecen en la ecuación general.

Aplicando las proposiciones y fundamentos ya enunciados a cada elemento, se obtuvo los resultados que se exponen a continuación.

- CROMO

La ecuación que resulta del modelo para este caso es:

$$8) C_{Cr} = C_{Cr} + C_{Cr}^{Ap} (K_0 + K_1 C_{Cr}^{Ap} + K_2 C_{Mn}^{Ap} + K_3 C_{Mo}^{Ap} + K_4 C_V^{Ap} + K_5 C_{Si}^{Ap} + K_6 C_W^{Ap} + K_7 C_{Co}^{Ap})$$

Para obtener la reducción en el número de variables, se aplicó la ecuación N°7 sucesivamente, con los siguientes resultados:

$$R_{1 \dots 2}^2 = 0.908594$$

Según surge del valor alcanzado, aparentemente podría resolverse el sistema aplicando una regresión lineal a dos variables; pero los datos logrados con la misma, no fueron satisfactorios.

Por esta razón, se calcularon los coeficientes para tres variables, cuyos datos son:

$$R^2_{(1.23)} = 0.934553$$

$$R^2_{(1.24)} = 0.911621$$

$$R^2_{(1.25)} = 0.915293$$

$$R^2_{(1.26)} = 0.944410$$

$$R^2_{(1.27)} = 0.910134$$

$$R^2_{(1.28)} = 0.985174$$

$$R^2_{(1.29)} = 0.911028$$

El coeficiente de determinación (R^2) de mayor valor será por tanto el que incida principalmente en los resultados. Entonces se seleccionó el $R^2_{(1.28)}$, que corresponde el elemento Wolframio según la ecuación 8. Pero los datos obtenidos no fueron buenos lo que motivó la aplicación de la correlación cuatrivariable, cuyos resultados son:

$$R^2_{(1.283)} = 0.993292$$

$$R^2_{(1.284)} = 0.992027$$

$$R^2_{(1.285)} = 0.999104$$

$$R^2_{(1.286)} = 0.990219$$

$$R^2_{(1.287)} = 0.988015$$

$$R^2_{(1.289)} = 0.987026$$

De estos R^2 se seleccionó el $R^2_{(1.285)}$ que corresponde al elemento Molibdeno en el orden de la ecuación N°8, que queda expresada por:

$$9) C_{Cr} = \alpha'_{Cr} + C_{Cr}^{Ap} (K'_0 + K'_1 C_W^{Ap} + K'_2 C_{Mo}^{Ap})$$

donde:

$$\alpha'_{Cr} = 0.624222$$

$$k'_0 = 0.973064$$

$$k'_1 = 0.021644$$

$$k'_2 = 0.023661$$

Para permitir la reducción del informe se procederá, para los elementos que continúan, a presentar solo la forma final de la ecuación N°8 obtenida para cada elemento, y los valores alcanzados para sus coeficientes, agregando además el (R^2) coeficiente de determinación.

MANGANESO

$$10) \quad C_{Mn} = \alpha_{Mn} + C_{Mn}^{Ap} (k_0 + k_1 C_V^{Ap})$$

$$\alpha_{Mn} = -0.001253$$

$$k_0 = 1.015156$$

$$k_1 = -0.053898$$

$$R^2_{(1.26)} = 0.996565$$

MOLIBDENO

$$11) \quad C_{Mo} = \alpha_{Mo} + C_{Mo}^{Ap} (k_0 + k_1 C_V^{Ap})$$

$$\alpha_{Mo} = -0.013696$$

$$k_0 = 1.104851$$

$$k_1 = -0.065153$$

$$R^2_{(1.26)} = 0.999578$$

VANADIO

$$12) \quad C_V = \alpha_V + C_V^{Ap} (k_0 + k_1 C_W^{Ap})$$

$$\alpha_V = -0.021046$$

$$k_0 = 0.891479$$

$$k_1 = 0.014868$$

$$R_{(1.28)}^2 = 0.998081$$

SILICIO

$$13) \quad C_{Si} = \alpha_{Si} + C_{Si}^{Ap} \cdot k_0$$

$$\alpha_{Si} = -0.031266$$

$$k_0 = 1.098665$$

$$R_{(1.2)}^2 = 0.987495$$

Los resultados se informan en Tabla N°3

CONCLUSIONES

1 - Se puede observar que en nuestro tratamiento, si bien los primeros coeficientes de determinación fueron suficientemente aproximados a uno, cuando se aplicaron, arrojaron valores insatisfactorios en la mayoría de los casos.

2 - Se recomienda por tanto, luego de obtener los primeros ajustes, proceder a su aplicación e interpretar los resultados. En base a los mismos, se deberá tomar la decisión de continuar ajustando los parámetros o suspender en ese punto los procedimientos descriptos.

3 - En el programa de este estudio fue necesario continuar las estimas en todos los elementos, salvo el Silicio que presentó una regresión lineal a dos variables como satisfactoria.

4)- Este modelo matemático fue luego utilizado en los Altos Hornos Zapla para otras calidades de aceros, con resultados confiables.

5)- Se utilizó una computadora Olivetti P-652 para el procesamiento de datos.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al personal del Gabinete de Estadística-Inspección-Calidad- A.H.Z.; por los trabajos realizados en las programaciones de cuadrados mínimos y sus procesamientos por computadora.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Yule Kendall, Introducción a la Estadística Matemática- Editorial Aguilar, Madrid, España, 5ta. Edición 1967.
- 2.- W.L.Gore, Métodos Estadísticos para Experimentación Química y Tecnológica, Editorial Tecnos S.A., Madrid España.
- 3.- Owen L. Davies, Métodos Estadísticos Aplicados a la investigación y a la Producción, Editorial Aguilar Madrid, España, Edición 1960.
- 4.- Mordecai Ezequiel, Karl A. Fox, Methods of Correlation and Regresión Analysis, Editorial John Wiley & Sons Inc. N.Y. 3ra. Edición.
- 5.- Ya-lun Chou, Análisis Estadístico, Editorial Interamericana México, 2da. Edición.

T A B L A N o 1

MUESTRAS	Cr	Mn	Mo	V	Si	W	Co	C
NBS D 837	7,79	0,48	1,50	3,04	0,53	2,8	2,9	(X)
NBS D 838	4,66	0,200	8,26	1,17	0,17	1,7	4,9	(X)
NBS D 839	2,72	0,180	4,61	1,50	0,21	5,7	7,8	(X)
NBS D 840	2,12	0,150	0,070	2,11	0,14	13,0	11,8	(X)
NBS D 841	4,20	0,270	0,84	1,13	0,16	18,5	-	(X)
BCS 481	3,56	0,290	0,22	0,52	0,14	14,2	0,21	0,69
BCS 482	4,09	0,280	0,27	0,98	0,13	18,1	0,24	0,70
BCS 483	3,21	0,290	0,17	0,54	0,11	10,8	1,94	0,67
BCS 484	5,17	0,210	1,07	0,24	0,20	22,4	10,2	0,85
BCS 485	4,15	0,500	0,67	1,05	0,42	18,2	5,06	0,89
BCS 486	4,53	0,120	5,23	1,91	0,14	6,48	0,13	0,74

(X) : No certifica

T A B L A N ° 2

Elemento : C R O M O

MUESTRA	DEFLEXION (mV)	CONCENTRACION APARENTE	CONCENTRACION CERTIFICADA
NBS D 837	779	7,79	7,79
NBS D 838	443	4,43	4,66
NBS D 839	273	2,73	2,72
NBS D 840	212	2,12	2,12
NBS D 841	343	3,43	4,20
BCS 481	320	3,20	3,56
BCS 482	335	3,35	4,09
BCS 483	313	3,13	3,21
BCS 484	376	3,76	5,17
BCS 485	335	3,35	4,15
BCS 486	422	4,22	4,53

Elemento : M O L I B D E N O

MUESTRA	DEFLEXION (mV)	CONCENTRACION APARENTE	CONCENTRACION CERTIFICADA
NBS D 837	1790	1,790	1,50
NBS D 838	8086	8,086	8,26
NBS D 839	4700	4,700	4,61
NBS D 840	79	0,079	0,07
NBS D 841	808	0,808	0,84
BCS 481	207	0,207	0,22
BCS 482	252	0,252	0,27
BCS 483	173	0,173	0,17
BCS 484	1015	1,015	1,07
BCS 485	665	0,665	0,67
BCS 486	5326	5,326	5,23

T A B L A N º 2

Elemento : M A N G A N E S O

MUESTRA	LECTURA (eV)	CONCENTRACION APARENTE	CONCENTRACION CERTIFICADA
NBS D 837	576	0,576	0,48
NBS D 838	235	0,235	0,200
NBS D 839	213	0,213	0,180
NBS D 840	167	0,167	0,150
NBS D 841	263	0,263	0,270
BCS 481	304	0,304	0,290
BCS 482	270	0,270	0,280
BCS 483	327	0,327	0,290
BCS 484	199	0,199	0,210
BCS 485	505	0,505	0,500
BCS 486	122	0,122	0,120

Elemento : V A N A D I O

MUESTRA	LECTURA (eV)	CONCENTRACION APARENTE	CONCENTRACION CERTIFICADA
NBS D 837	3311	3,311	3,04
NBS D 838	1233	1,233	1,17
NBS D 839	1553	1,553	1,53
NBS D 840	1981	1,981	2,11
NBS D 841	938	0,938	1,13
BCS 481	517	0,517	0,52
BCS 482	879	0,879	0,98
BCS 483	597	0,597	0,54
BCS 484	768	0,768	0,94
BCS 485	934	0,934	1,05
BCS 486	1918	1,918	1,91

T A B L A N° 2

Elemento : S I L I C I O

MUESTRA	INTENSIDAD (mV)	CONCENTRACION APARENTE	CONCENTRACION CERTIFICADA
NBS D 837	494	0,494	0,53
NBS D 838	134	0,134	0,17
NBS D 839	234	0,234	0,21
NBS D 840	180	0,180	0,14
NBS D 841	162	0,162	0,16
BCS 481	147	0,147	0,14
BCS 482	143	0,143	0,13
BCS 483	114	0,114	0,11
BCS 484	226	0,226	0,20
BCS 485	419	0,419	0,42
BCS 486	149	0,149	0,14

T A B L A N° 3

Elemento : C R O M O

MUESTRA	CONCENTRACION CERTIFICADA	CONCENTRACION CORREGIDA
NBS D 837	7,79	7,79
NBS D 838	4,66	4,64
NBS D 839	2,72	2,68
NBS D 840	2,12	2,09
NBS D 841	4,20	4,27
BCS 481	3,56	3,58
BCS 482	4,09	4,09
BCS 483	3,21	3,23
BCS 484	5,17	5,11
BCS 485	4,15	4,13
BCS 486	4,53	4,58

T A B L A N° 3

Elemento : M A N G A N E S O

MUESTRA	CONCENTRACION CERTIFICADA	CONCENTRACION CORREGIDA
NBS D 837	0,48	0,48
NBS D 838	0,20	0,22
NBS D 839	0,18	0,19
NBS D 840	0,15	0,15
NBS D 841	0,27	0,25
BCS 481	0,29	0,29
BCS 482	0,28	0,26
BCS 483	0,29	0,31
BCS 484	0,21	0,19
BCS 435	0,50	0,49
BCS 486	0,12	0,11

Elemento : M O L I B D E N O

MUESTRA	CONCENTRACION CERTIFICADA	CONCENTRACION CORREGIDA
NBS D 837	1,50	1,58
NBS D 838	8,26	8,27
NBS D 839	4,61	4,70
NBS D 840	0,07	0,06
NBS D 841	0,84	0,83
BCS 431	0,22	0,21
BCS 432	0,27	0,25
BCS 433	0,17	0,17
BCS 434	1,07	1,06
BCS 435	0,67	0,68
BCS 436	5,23	5,21

T A B L A N° 3

Elemento : V A N A D I O

MUESTRA	CONCENTRACION CERTIFICADA	CONCENTRACION CORREGIDA
NBS D 837	3,04	3,07
NBS D 838	1,17	1,11
NBS D 839	1,50	1,51
NBS D 840	2,11	2,13
NBS D 841	1,13	1,09
BCS 481	0,52	0,54
BCS 482	0,98	0,98
BCS 483	0,54	0,59
BCS 484	0,94	0,92
BCS 485	1,05	1,03
BCS 486	1,91	1,88

Elemento : S I L I C I O

MUESTRA	CONCENTRACION CERTIFICADA	CONCENTRACION CORREGIDA
NBS D 837	0,53	0,51
NBS D 838	0,17	0,17
NBS D 839	0,21	0,22
NBS D 840	0,14	0,16
NBS D 841	0,16	0,15
BCS 481	0,14	0,13
BCS 482	0,13	0,13
BCS 483	0,11	0,10
BCS 484	0,20	0,22
BCS 485	0,42	0,43
BCS 486	0,14	0,13

TEXTURAS DE POLVOS DE CU COMPACTADOS MEDIANTE EXPLOSIVOS

E. Cabanillas (*)

G. Cusminsky (**)

RESUMEN

La compactación de polvos metálicos mediante explosivos es una técnica moderna que permite obtener cuerpos con una densidad próxima a la del metal, sin necesidad de tratamientos térmicos posteriores.

Se han estudiado en el presente trabajo, las texturas por medio de la difracción de rayos X de cuerpos cilíndricos obtenidos por compactación, por explosivos, de polvo de cobre. Con un programa en Fortran se dibujaron las figuras de polos directa, las que fueron verificados por figuras inversa de polos. Las texturas obtenidas tienen valores relativos bajos; varían radialmente y los resultados confirman trabajos relacionados con el camino de la deformación durante la compactación.

INTRODUCCION

La compactación de polvos mediante explosivos es una técnica moderna que permite aglutinar polvos de muy variadas características sin necesidad de utilizar grandes prensas.

La aplicación de una carga explosiva que desarrolla presiones del orden de centenares de kilobares en tiempos de microsegundos, da lugar a una densificación muy notable.

Existen dos métodos para efectuar la compactación:

- a) Método indirecto en el cual se aplica la carga explosiva a un medio transmisor que separa a la carga explosiva del polvo a compactar, por ejemplo, un medio hidráulico.
- b) Método directo en el cual el polvo está contenido en un tubo metálico que es rodeado por una carga explosiva, la cual es detonada desde un extremo produciendo una onda de compresión radial a lo largo del tubo compactado progresivamente al polvo, fig. 1.

(*) CONICET

(**) UNLP. Facultad de Ingeniería. Laboratorio Investigaciones Metalurgia física.

Esta compresión dinámica es un proceso diferente a la compresión estática de los polvos y está acompañada de un intenso flujo de material que influye en la deformación de las partículas.

Staver (1) ha estudiado la velocidad de partículas de polvos de Al_2O_3 en un contenedor cilíndrico por medio de flash de rayos X. Concluye que la velocidad de las partículas es normal en las proximidades del frente de onda, es decir en la periferia y cambian de dirección en el área detrás del frente de onda.

Como método para analizar los procesos de deformación en la compactación de polvos de cobre, en el presente trabajo, se ha estudiado el desarrollo de las texturas cristalinas en muestras cilíndricas.

Al analizar las texturas se debe tener presente que los metales están constituidos por un conglomerado de monocristales comunmente denominados granos. Cada monocristal, en un agregado policristalino, tiene su forma y tamaño. La diferencia entre ellos reside en sus orientaciones relativas. Surge de aquí el interés por conocer la orientación de cada uno de los cristales respecto de algún sistema referencial vinculado al cuerpo y luego sacar una estadística de la cantidad de cristales con determinadas orientaciones, o sea conocer la textura del material (2-4).

Se encuentran dos tipos de distribuciones de orientaciones: preferencial o al azar; en la primera una orientación prevalece sobre las demás y en la segunda ninguna se destaca. La textura al azar es la que menos frecuentemente se encuentra.

El estudio de las texturas apunta, entre otros, a obtener relaciones entre las orientaciones preferenciales y las propiedades macroscópicas de los metales, que en general tratándose de magnitudes no escalares, son anisotrópicas. La textura preferencial es la causa del comportamiento anisotrópico de los materiales (5).

Para determinar la textura de un material es necesario conocer la orientación de cada uno de los granos respecto de una dirección referencial y representarla de alguna forma.

La representación de los planos y direcciones cristalográficas se hace mediante la proyección estereográfica, sobre ella

también se presentan las distribuciones de orientaciones de los granos, obteniéndose las llamadas figuras de polos. Estas son representaciones bidimensionales de distribuciones espaciales, las que matemáticamente se las puede expresar si se conoce la función distribución que permite realizar un análisis cuantitativo de las texturas (6-9).

Para determinar figuras de polos se utilizan generalmente métodos de difracción de rayos X, de los cuales los clásicos son:

- 1) Método de transmisión, debido a Decker, Asp y Harker, mejorado por Schulz (10-11).
- 2) Método de reflexión, debido a Schulz (12)

Estos métodos dan figuras de polos incompletas, debido a problemas de desfocalización. El de transmisión sirve para figuras de polos cercanas al círculo máximo y el de reflexión para figuras de la parte central, por ende se utilizan en forma complementaria. Existen otros métodos basados en la construcción de probetas de formas ingeniosas que permiten construir figuras de polos completas sin necesidad de recurrir al método de transmisión (13-18).

En materiales pulverulentos compactados estáticamente se han encontrado distribuciones preferenciales, (19-20). Respecto a la compactación de polvos mediante explosivos, existe una nutrida bibliografía, no así respecto al estudio de sus texturas.

PARTE EXPERIMENTAL

Material utilizado

Polvo de cobre de granulometría: 85% + 100,15% - 325 de alta co-labilidad.

Contenedor: Tubo de acero $\varnothing_{int} = 39.3$ mm, espesor de pared=1 mm, largo de tubo = 205.4 mm.

Explosivo: Magazul, Booster; gelamón; Detonador eléctrico N°8.
Peso del polvo = 624.79 gr., Peso del explosivo = 400 gr., Peso del tubo = 286.51 gr.

Equipos utilizados

Equipo de difracción de Rayos X, marca Philips.

Generador: PW 1140, Detector proporcional PW 1965, y de centelleo Pw 1964, Amplificador-Analizador PW 4280, Geniómetro de

texturas PW 1078, Goniómetro horizontal PW 1380, Registrador PW 2500.

Técnicas utilizadas

Para la compactación de los polvos se dispuso de los materiales según el esquema de la fig. 1.

Las probetas estudiadas se obtuvieron a partir del cilindro compactado, se cortaron probetas paralelas al eje y a distintas distancias del mismo con el propósito de estudiar la variación de las texturas en función del radio del cilindro.

Para la obtención de las figuras de polos se usaron: para la figura directa, el Método de Schulz de reflexión y para la figura de polos inversa el de Harris (23).

Figura Directa de Polos. Método de Schulz (12):

Un agregado policristalino difracta los clásicos anillos de Debye. En el caso que el agregado no tuviera orientación preferencial, textura al azar, estos anillos tienen igual intensidad.

En el caso de un material con textura definida, los anillos tienen una intensidad variable.

El método de Schulz permite medir las intensidades punto a punto de los distintos anillos de Debye de una misma $\{hkl\}$, generados por distintas porciones de material.

Mediante la rotación de la probeta alrededor de su normal N (β de 0° a 360°) (fig.2), se cubre la difracción de un anillo y mediante la rotación en α (α de 0° a 70°) se van abarcando distintas porciones del material. En el movimiento simultáneo de la probeta en α y en β , la normal N va describiendo sobre la proyección estereográfica, cuyo plano proyectante es paralelo a la posición inicial de la superficie exterior de la probeta, una espiral en la que se vuelcan las intensidades difractadas por el material. Para construir la figura de polos estas intensidades deben ser corregidas por ruido de fondo y por desfocalización, o sea:

$$I(\alpha, \beta) = \frac{1}{I_0} \left[I_m(\alpha, \beta) - r(\alpha, \beta) \right] R(\alpha, \beta)$$

Donde:

I_0 es la intensidad de referencia unitaria, calculada según Bragg y Packer (21)

I_m es la intensidad medida en cada uno de los puntos definidos por α y β

r es el ruido de fondo medido en cada uno de los puntos.

R es el factor de desfocalización calculado experimentalmente por medio de una muestra random.

La espiral con los valores $I(\alpha, \beta)$ es impresa mediante un programa Fortran, y las figuras de polos se obtienen uniendo todos aquellos puntos de igual intensidad.

Figura Inversa de Polos. Método de Harris (22)

La figura Directa de polos representa la distribución de orientación $\{hkl\}$. La figura Inversa de polos representa la densidad de orientaciones de direcciones particulares de la muestra respecto a los ejes cristalográficos. Esta distribución es la que se representa en el triángulo unitario, el método se debe a Harris (22), corregido por Mueller, Chernock y Beck (23).

Seleccionada una dirección macroscópica particular en la muestra, en el caso estudiado el radio del cilindro, la muestra se corta de manera tal que esa dirección resulte normal a la superficie a difractar.

Se define con $\rho(\alpha, \beta, \delta)$ a la fracción de volumen de material con sus cristales tales que sus ejes cristalinos forman los ángulos α, β, δ con la dirección normal.

Cualquiera sea la orientación de los cristales, al hacerse la integral sobre todos los ángulos:

$$\frac{1}{4\pi} \int \rho(\alpha, \beta, \delta) d\Omega = 1$$

Y si el material tiene textura al azar, esa distribución es constante y se tiene que en este caso $\rho(\alpha, \beta, \delta) = 1$.

En los casos en que $\rho(\alpha, \beta, \delta) \neq 1$, significa que hay un número mayor (o menor) de cristales con sus ángulos α, β, δ respecto

a la dirección en estudio, que en una muestra al azar.

Según la teoría, las intensidades difractadas, son proporcionales a $P(\alpha, \beta, \gamma)$ y en alguna de las posiciones hkl en las que se detectan se tiene:

$$I\{hkl\} = C P(\alpha, \beta, \gamma)$$

Y para esa misma $\{hkl\}$ pero para una muestra random, se observa:

$$I'\{hkl\} = C' P'(\alpha, \beta, \gamma) = C'$$

Por lo tanto:

$$\frac{I\{hkl\}}{I'\{hkl\}} = \frac{C}{C'} P(\alpha, \beta, \gamma)$$

Y como:

$$\frac{1}{n} \sum P(\alpha, \beta, \gamma) = 1$$

Por ser $P(\alpha, \beta, \gamma)$ la fracción de material con sus ejes cristalinos formando ángulos (α, β, γ) respecto a la dirección elegida, y n el número total de difracciones detectadas, se concluye que:

$$\frac{C}{C'} = \frac{1}{n} \sum \frac{I\{hkl\}}{I'\{hkl\}}$$

y finalmente:

$$P(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{I/I'}{\frac{1}{n} \sum I/I'}$$

Los valores de $P(\alpha, \beta, \gamma)$ se transportan al triángulo unitario, por lo que se tendrán representadas las distintas densidades de la dirección elegida según todas las direcciones cristalográficas estudiadas.

En este método se usó la misma probeta random que en el método anterior. La medición de intensidades se efectuó directamente del contador, colectando número de cuentas por grado girado en θ , es decir por medición de picos integrados. Se usó radiación K_{α} del Mo, filtro de Zr, 40 Kv 20 mA y contador de centelleo.

RESULTADOS OBTENIDOS

La densidad aparente del polvo de Cu antes de la explosión fue de $2,51 \text{ gr/cm}^3$, y luego de la misma de $8,75 \text{ gr/cm}^3$ o sea un 97% de la densidad del Cu.

Se han analizado 2 probetas, una cercana a la periferia del cilindro a una distancia de 9,95 mm del eje y otra cercana al centro del mismo a 3,2 mm. Se efectuaron micrografías de la sección normal al eje del cilindro. En las micrografías correspondientes a la parte cercana a la periferia, fig. 3, se observan granos alargados dirigidos radialmente con zonas intergranulares no definidas, aumentando a magnificación se definen como granos pequeños, fig. 4. Las figuras 5 y 6 muestran otra zona cercana a la periferia en la que se observan granos grandes y una zona de granos muy pequeños muy deformados y orientados radialmente. La explicación de esta perturbación estaría dada por la acción de dos o más granos que impactando bajo el ángulo preciso hayan dado lugar al jet característico de la soldadura por explosivos y por ende a esta zona de muy alta deformación.

En la fig' 7 se presenta la microfotografía de la parte más cercana al centro en la que se observa que los granos son equiaxiales. Para ambos radios se presentan granos grandes entre 0,5 y 1 mm, rodeados de granos pequeños. Es de hacer notar el crecimiento de los granos respecto de la granulometría del polvo inicial, cuyo mayor porcentaje estaba constituido por granos de tamaño menor que 0,12 mm lo que indicaría una soldadura entre ellos durante la explosión.

Respecto a las texturas, las figuras de polos correspondientes son las que se muestran en las figuras 8 y 9.

Las figuras de polos inversas de las mismas probetas se muestran en las figuras 10 y 11.

Existe una correspondencia efectiva entre ambas figuras de

polos para cada una de las probetas.

Las texturas obtenidas no se apartan del valor al azar en una medida muy relevante. Se advierten texturas de fibra en la probeta más alejada del centro con planos $\{211\}$, $\{100\}$ y $\{111\}$, en ese orden de intensidades, normales al radio del cilindro. Para la probeta cercana al centro se mantienen texturas de fibra con planos $\{111\}$, $\{100\}$ y $\{110\}$ en ese orden de intensidad.

DISCUSION

A partir de polvo de Cu cuya orientación se puede suponer al azar, se obtuvo por medio de una explosión (compactado dinámico) un cilindro prácticamente macizo con $\rho = 0,97 \text{ Cu}$. Existía la presunción de que ante un proceso tan enérgico al que es sometido el polvo, las texturas a desarrollarse fueran muy marcadas. Los resultados obtenidos muestran texturas que sólo llegan a alcanzar 2 veces el valor de la intensidad random.

El desarrollo de texturas de fibra se explicaría por la distribución de velocidades determinada por Staver (1). Como se muestra en su trabajo, los vectores de las velocidades de las partículas son normales al frente de onda cuando están próximos a él, o sea en la periferia del cilindro. Cuando las partículas están detrás del frente de onda cambian su dirección. En el presente estudio los cristales en la cercanía de la periferia tienen como dirección predominante de la textura de fibra, con la dirección del radio como eje de fibra, a la $\{211\}$ con las $\{100\}$ y $\{111\}$ como secundarias. Al analizar la parte interior de la probeta, la textura cambia. Si bien mantiene una textura de fibra, la dirección principal es la $\{111\}$ con las $\{100\}$ y $\{110\}$ como secundarias, esto significaría que la compresión radial a la que está sometido el cuerpo desarrolla inicialmente las texturas de la periferia y que al ir cambiando la dirección de los vectores modifica la textura.

De acuerdo a Smith (24) monocristales de Cu comprimidos mediante explosivos con las direcciones $\{100\}$ y $\{110\}$ coincidentes con la de la explosión, mantienen la orientación primitiva, mientras que monocristales comprimidos según las direcciones $\{111\}$ y $\{112\}$ se desvían por un deslizamiento doble o un maclado. Esta

respuesta de los monocristales de cobre sometidos a una comprensión dinámica explica en cierta forma la poca definición de las texturas obtenidas, ya que partiendo de polvos orientados al azar no todos cambiarían su orientación primitiva al ser compactados dando lugar a texturas poco marcadas.

CONCLUSIONES

Polvos de cobre compactados mediante explosivos alcanzan densidades muy próximas a las del metal.

En el proceso se producen soldaduras por impacto de los granos, dando lugar a un grano de mayor tamaño y a zonas de alta deformación.

Las texturas desarrolladas durante la compactación, si bien no muy relevantes, son definidamente texturas de fibra que van cambiando con la distancia radial.

BIBLIOGRAFIA

- 1) A.M. Staver. 5th international Conference on High Energy Rate Fabrication. (1975) Denver Colorado.
- 2) C.S. Barret, T.B. Massalski "Structure of Metals" Mc Graw-Hill, Inc. New York, (1966).
- 3) I.L. Dillamore, W.T. Roberts, "Preferred Orientation in Wrought and Annealed Metals", Metallurgical Reviews 10 (1963) 271-380.
- 4) B.D. Cullity "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Comp. Inc. Reading (Ma), (1956).
- 5) J.L. Walter y C.G. Dunn Acta Met. 8 (1960), 497.
- 6) H.J. Bunge y F. Haessner. J. Appl. Phys. 39, 5503, (1968).
- 7) L.K. Jetter, C.J. Mc Hargue y R.O. Williams, J. Appl. Phys. 27 368 (1956).
- 8) R.J. Roe, Phys. Stat. Sol., 26, 167 (1968).
- 9) P.R. Morris y A.J. Heckler. Advances in X-Ray Analysis, 11, 454 (1967).
- 10) B.F. Decker, E.T. Asp. y D. Harker. J. Appl. Phys., 19, 388 (1948).
- 11) L.G. Schulz, J. Appl. Phys., 20, 1033 (1949).

- 12) L.G. Schulz, J. Appl. Phys., 20, 1030 (1949).
- 13) L.K. Jetter y B.S. Borie Jr., J. Appl. Phys., 24,532 (1953).
- 14) M.H. Mueller y H.W. Knott. Rev. Sci. Inst., 25,1115, (1954)
- 15) S.L. Lopata y E.B. Kula. Trans.Aime, 224, 865 (1962)
- 16) E.S. Meieran. Rev. Sci. Inst., 33,319 (1962)
- 17) J.J. Klappholz, S. Waxman y C. Feng. Advances in X Ray Analysis vol. 15, p. 365 (1971)
- 18) J.A. Elias y A.J. Heckler. Trans AIME, 239, 1237, (1967).
- 19) I.M. Rombe, A.S. Kagan y L.D. Dudkin, Porosh Kovaya Metallurgiya, N°10 (106) pp. 15-18, October 1971.
- 20) P. Capkova y V. Valdova. Czech. J. Phys. B.24 (1974).
- 21) R.H. Bragg y P.A. Packer. J. Appl. Phys. 35, 1322 (1964).
- 22) G.B. Harris. Phil. Mag. 43 (VII), 113 (1952).
- 23) M.H. Mueller, W.P. Chernock, P.A. Beck. Trans. of the Met. Sec. AIME Feb. 1958, 39.
- 24) C.S. Smith; Response of Metals to High Velocity Deformation Interscience Publishers Inc. New York, 1961 (309-341).

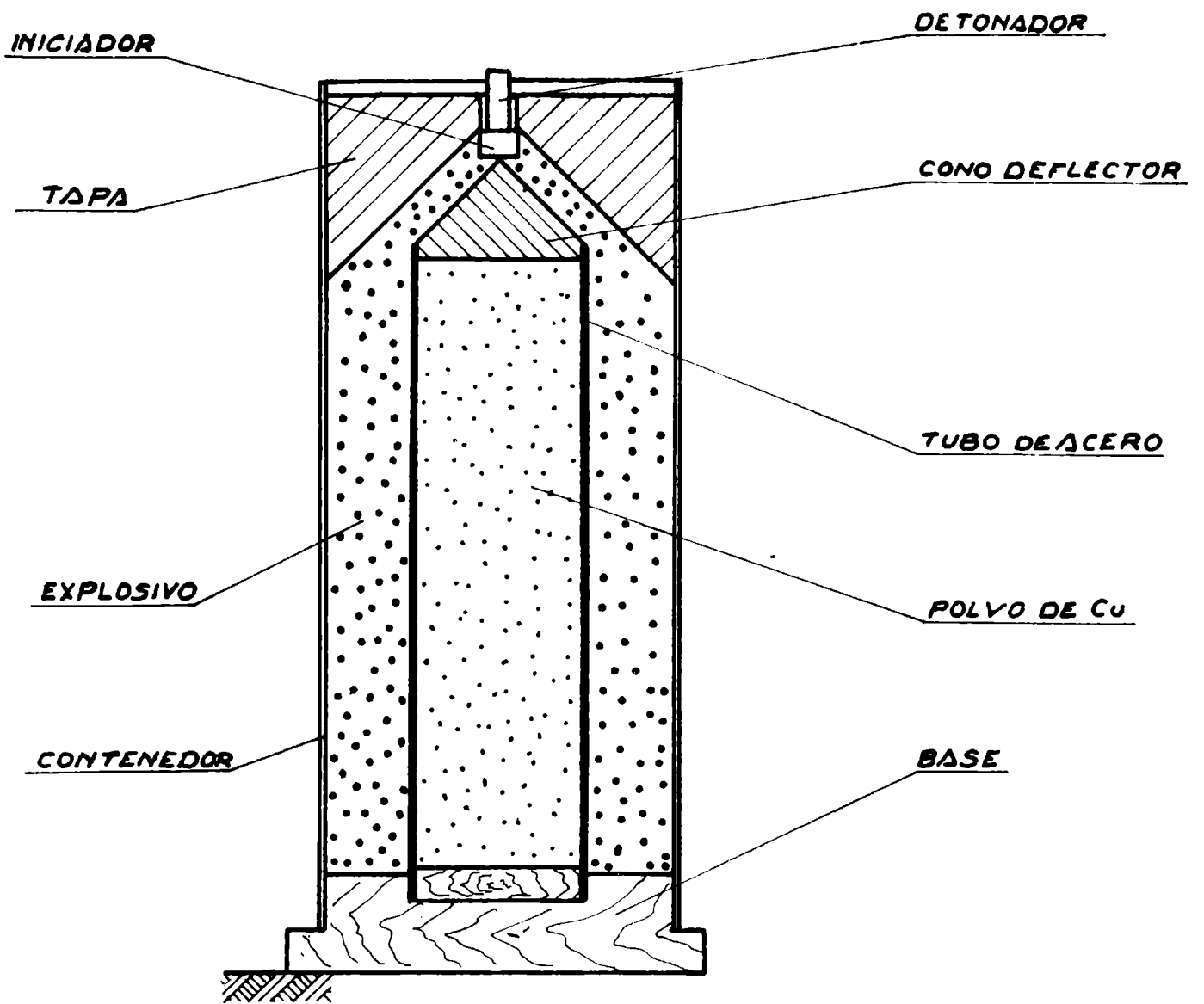


Fig. 1

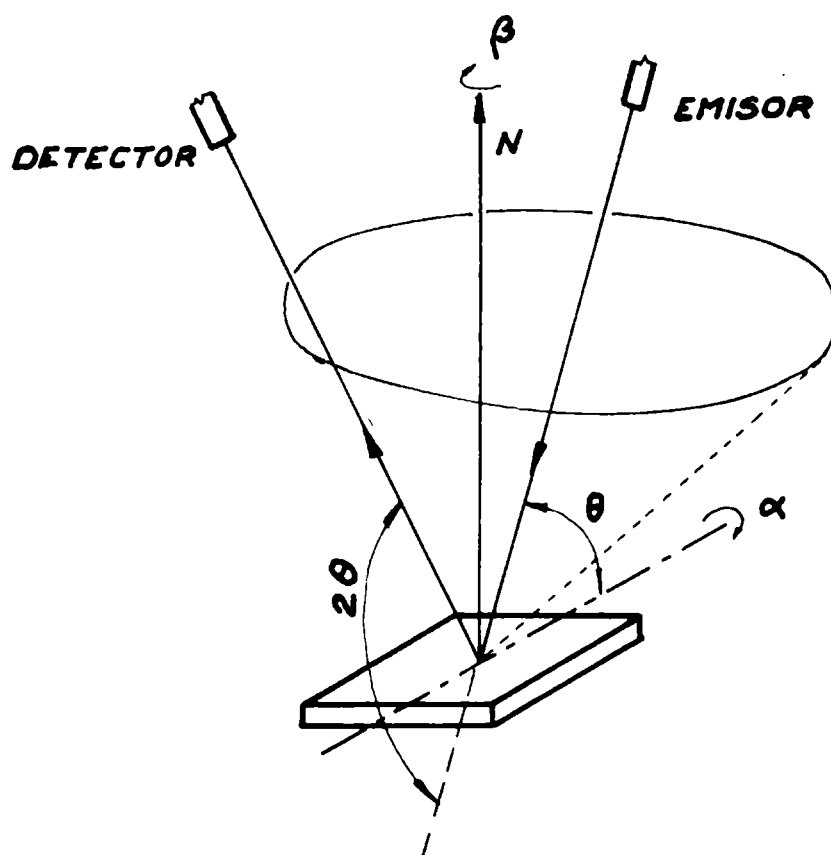


Fig. 2

PROBETA: 743B HKL: 111 DELTA L: 0.125° ABCDEFG1HIJKLMN2OPQRS...

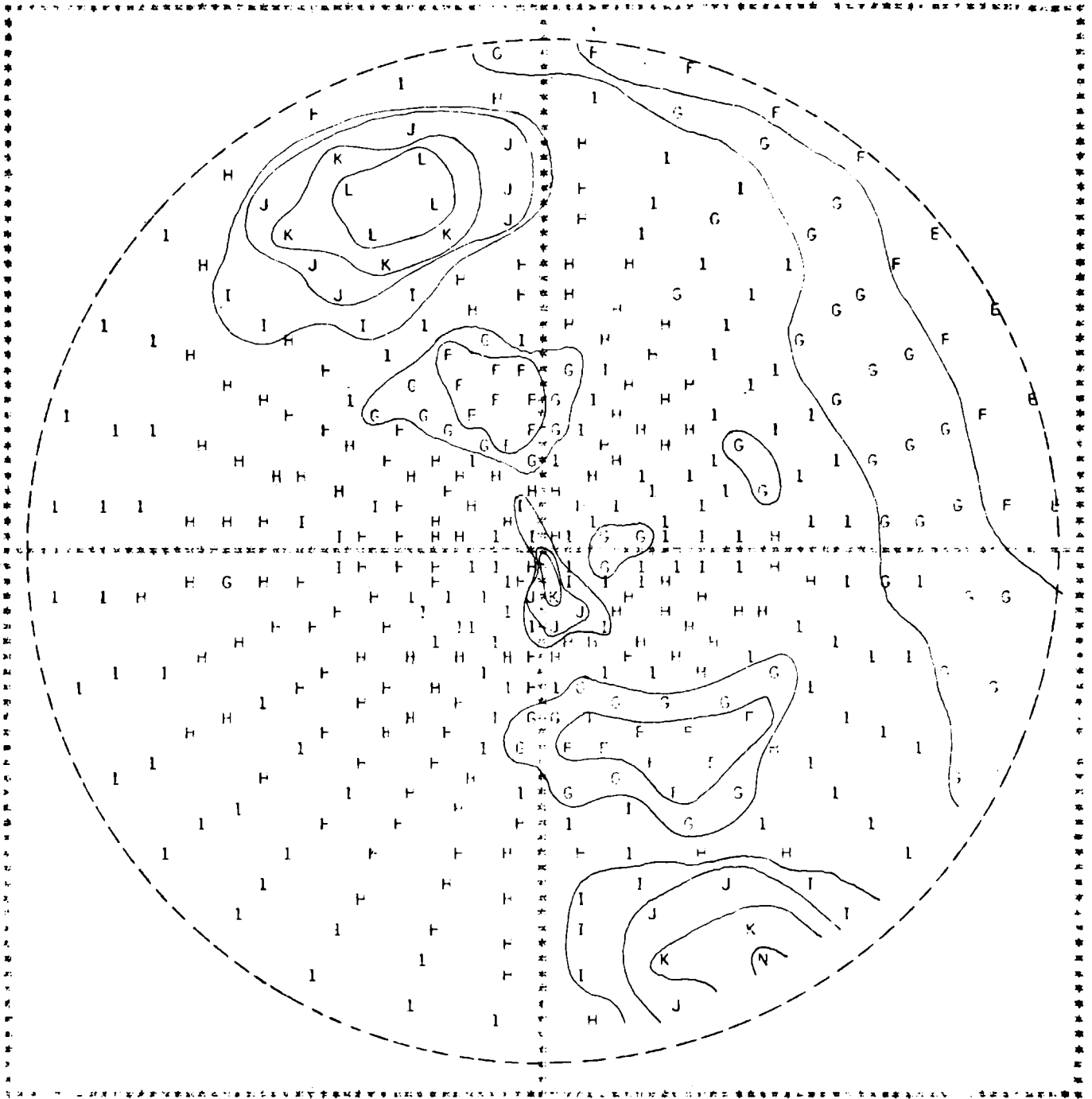


Fig. 8

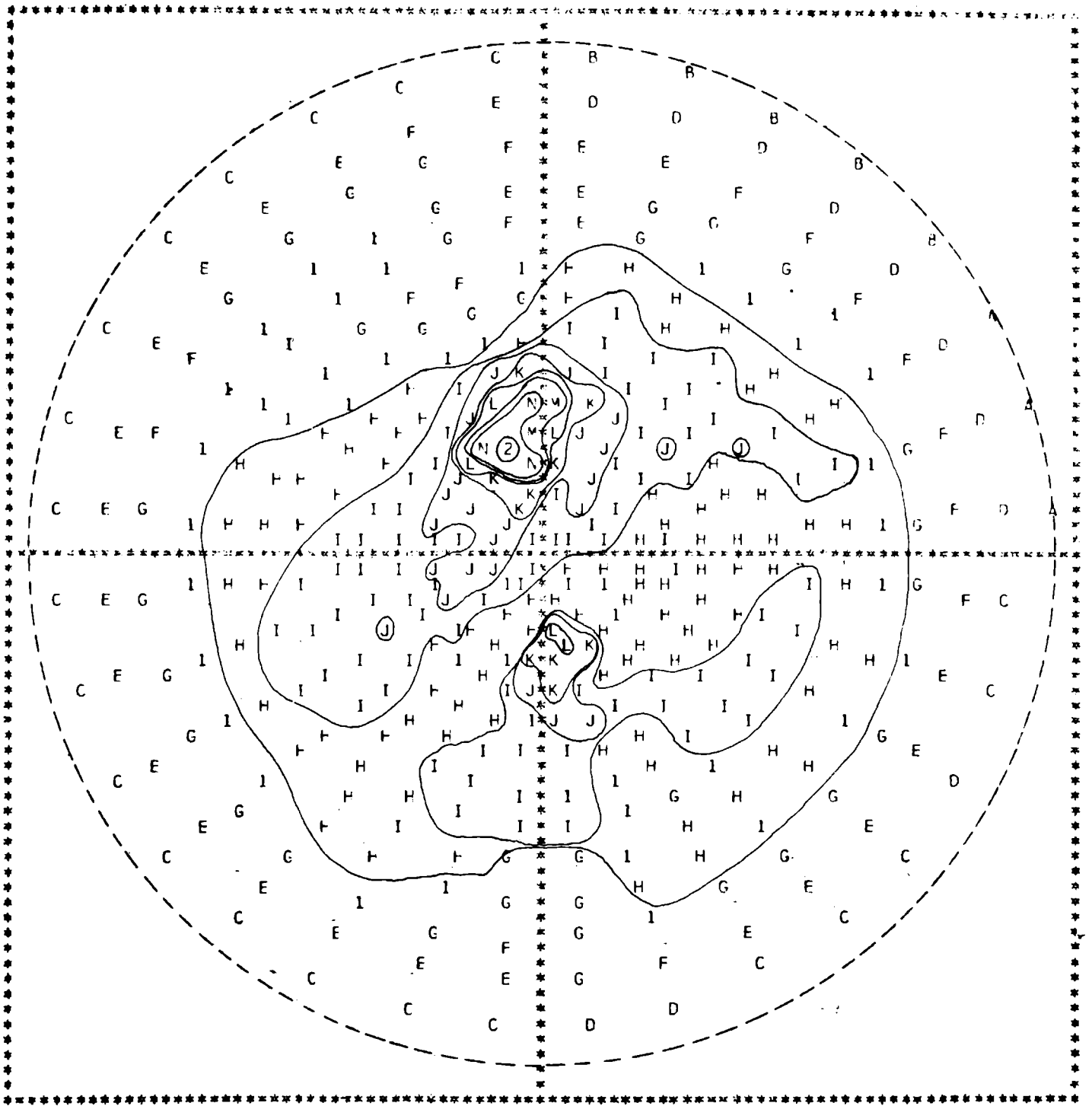


Fig. 9

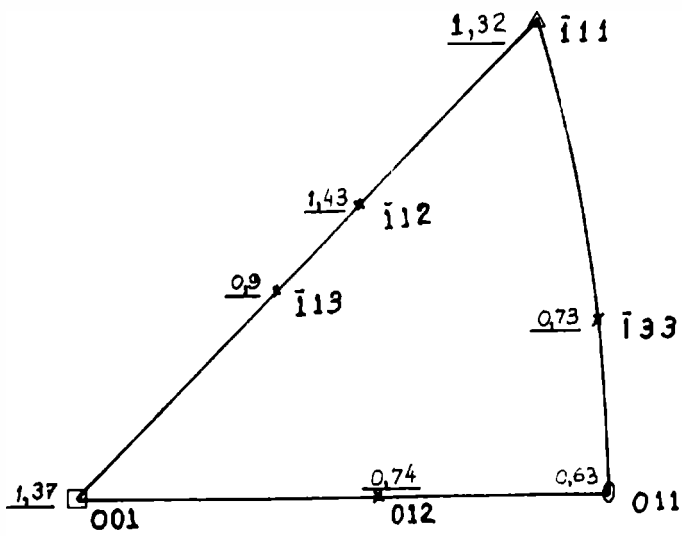


Fig. 10

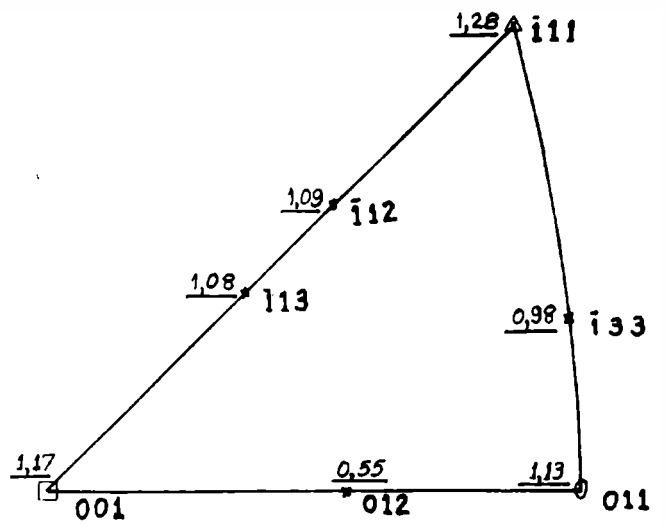


Fig. 11

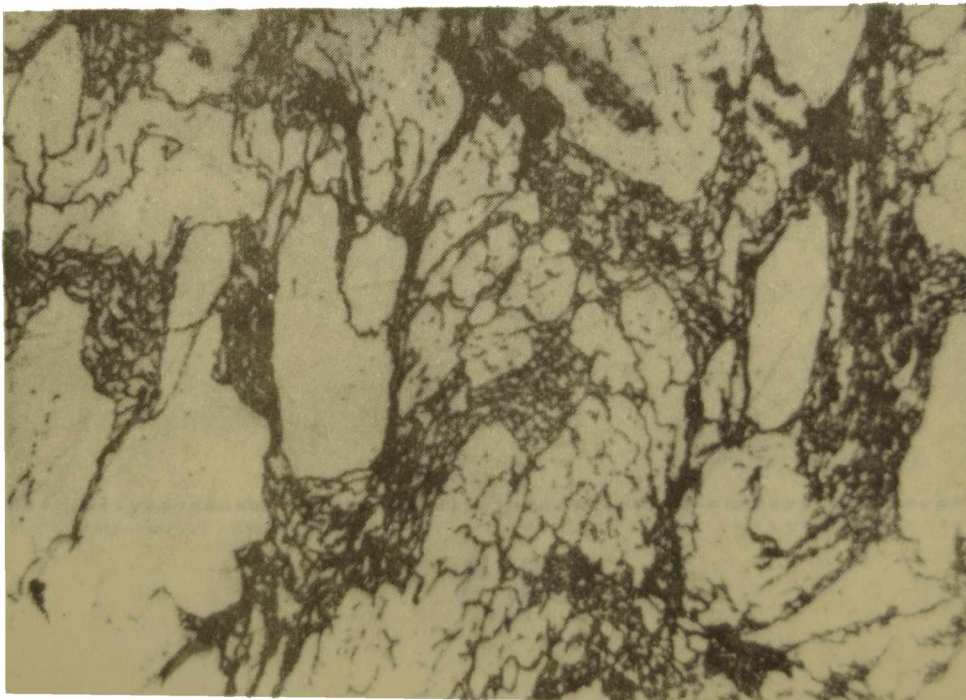


Fig. 3.- Micrografía cercana a la periferia de la probeta.

480x

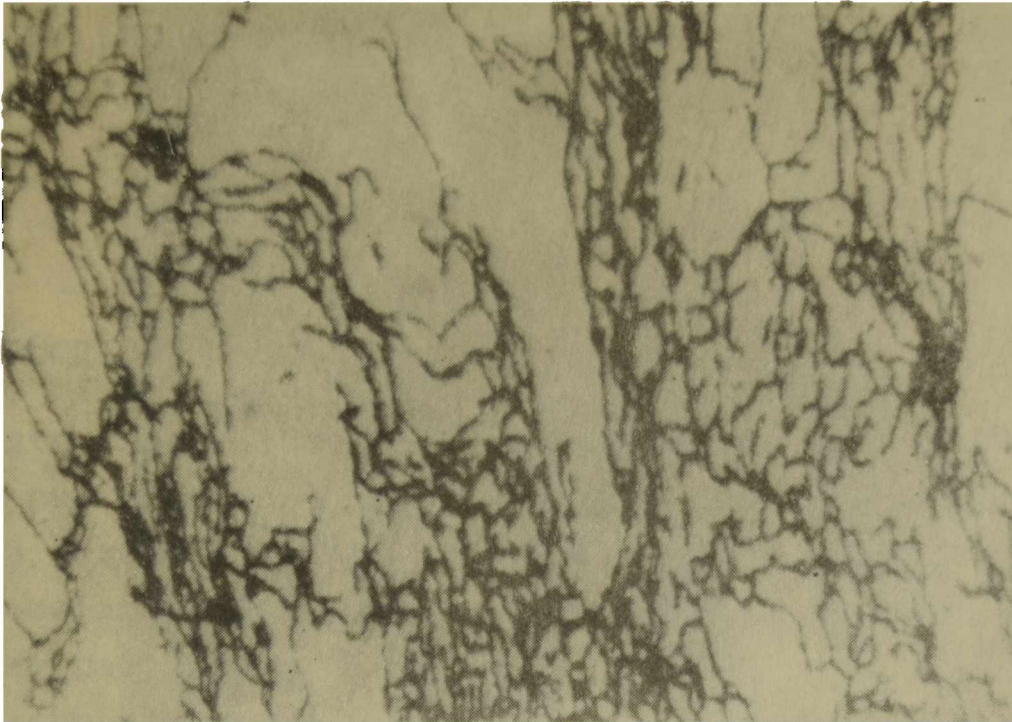


Fig. 4.- Micrografía cercana a la periferia de la probeta.
1200x

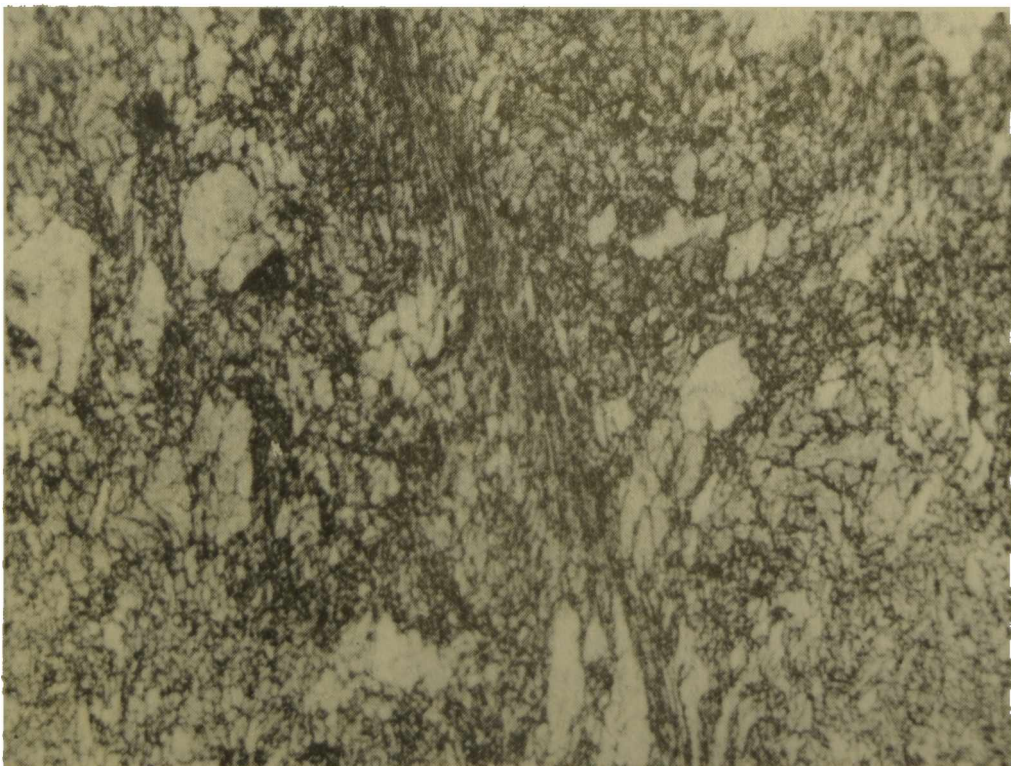


Fig. 5.- Micrografía cercana a la periferia de la probeta. Zona de alta deformación.
240x

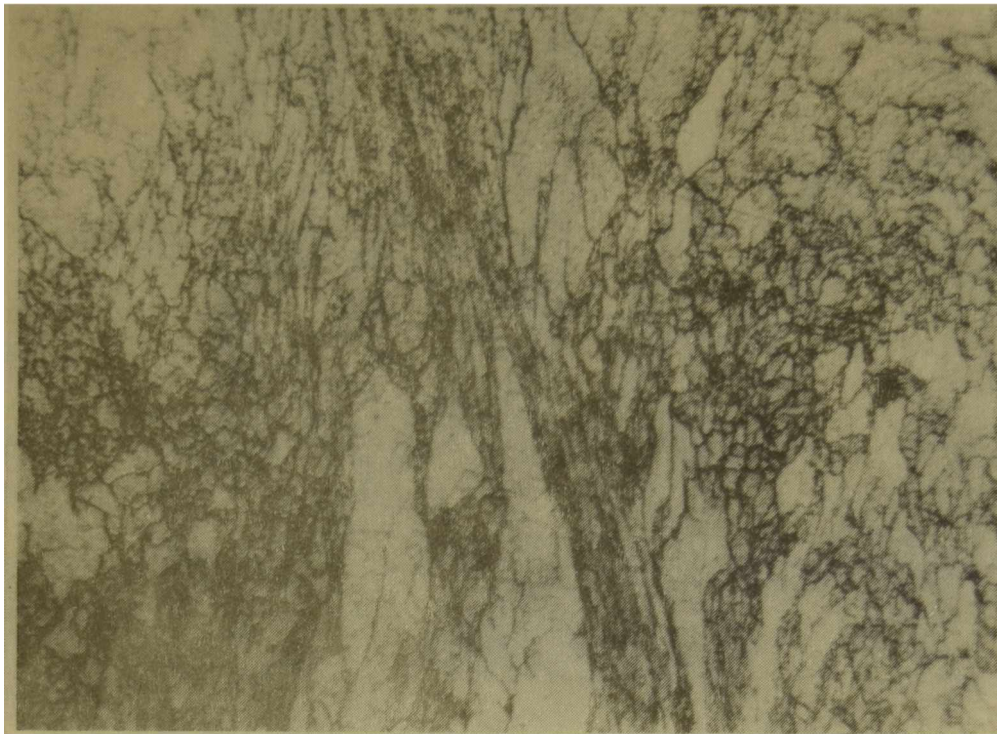


Fig.6.- Micrografía cercana a la periferia de la probeta. Detalle de la zona de alta deformación.

600x

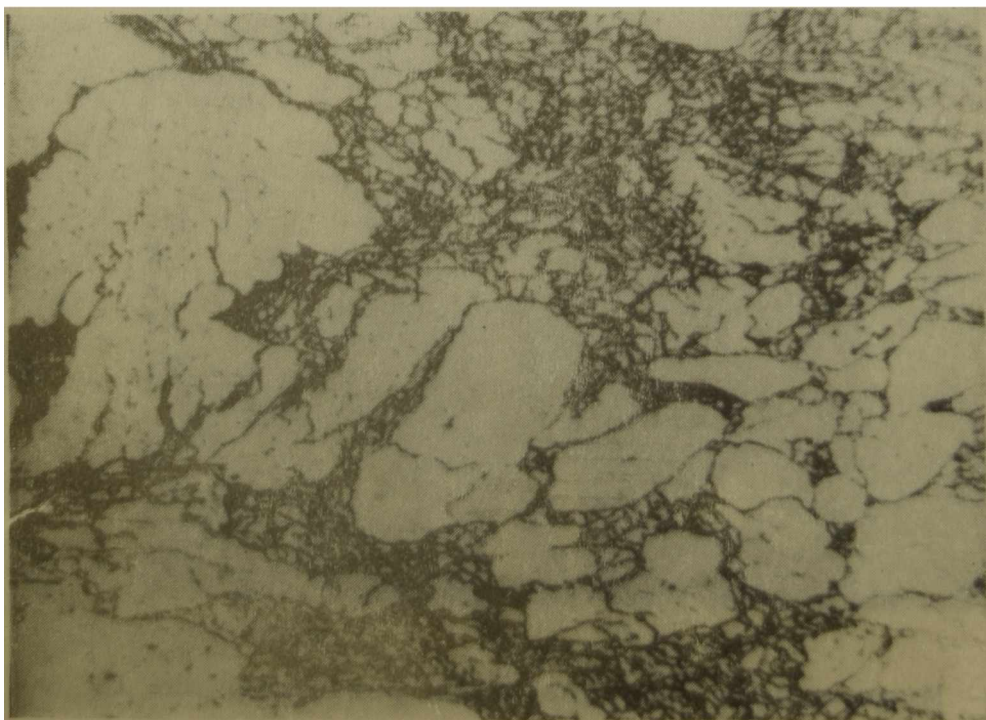


Fig. 7.- Micrografía cercana al eje de la probeta.

480x

DETERMINACION DE POTASIO, BARIO Y PLOMO POR ESPECTROMETRIA DE RAYOS X, EN OXIDOS DE MANGANESO ISOESTRUCTURALES: CRIPTOMELAND HOLLANDITA - CORONADITA.

Eva Arcidiácono de Durán⁽¹⁾

Dora Bedlivy⁽²⁾

INTRODUCCION

Este trabajo tuvo su origen en tratar de salvar las dificultades que halló una de las autoras (E.A.D.) para establecer una exacta determinación de los minerales hollandita - coronadita - criptomelano, al estudiar yacimientos de óxidos de manganeso de nuestro país.

Dicho minerales forman parte del conocido "grupo del psilomelano", conjuntamente con el psilomelano s, str., el cual sí puede diferenciarse de ellos mediante diagrama de difracción de rayos X. En tanto que, para los minerales objeto de este trabajo, los estudios por difracción de rayos X no siempre resultan satisfactorios debido a que por ser isoestructurales presentan muy pequeñas disimilitudes. A esto contribuye el hecho de que frecuentemente tienen muy bajo grado de cristalización, lo que produce diagramas poco resolutivos.

Por otra parte, sus características ópticas (Ramdhor, 1969, Uytenbogaardt - Burke, 1971) también resultan semejantes, ya que todos presentan colores blanco a blanco grisáceo con tonalidades difíciles de diferenciar sin comparación entre ellos, pleocroismo blanco-gris claro y anisotropía fuerte: blanco - gris azulado - castaño grisáceo, y características texturales similares, con predominio de cristales fibrosos.

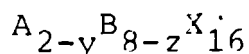
El criptomelano es en algunos casos isótropo (criptocristalino) pero como los otros miembros del grupo también presentan esta característica, aunque menos frecuentemente, la misma pierde valor para su determinación.

Estos minerales isoestructurales llegan a formar series isomorfas de manera tal que frecuentemente su composición química ha sido expresada por distintos autores con una fórmula general.

(1) Centro de Investigaciones en Recursos Geológicos.

(2) Facultad de Ciencias Exactas y Naturales -U.B.A.

Entre ellas seleccionamos la dada por Bystrom - Bystrom (1950) porque resulta sencilla:



representado:

A: los cationes Ba^{+2} , Pb^{+2} , K^{+}

B: principalmente Mn^{+4} , en parte sustituido por Fe^{+3} , Mn^{+2} , Zn^{+2}

X: representa a O^{-2} y OH^{-} .

Si bien K^{+} , Ba^{+2} , y Pb^{+2} , pueden sustituirse entre sí, el predominio de uno de ellos define a cada uno de los tres minerales: criptomelano, hollandita y coronadita respectivamente.

De esta forma se tiene que un criptomelano puro ($K_2 Mn Mn_7 O_{16}$) tendrá aproximadamente un 10 % de potasio, si se realiza el cálculo porcentual a partir de su fórmula química teórica.

No obstante, para muestras naturales de criptomelanos los valores más frecuentes se hallan entre un 3 a 5,5% (Hewett, Fleischer, 1960; Hewett et al., 1963); considerándose un porcentaje del 7% como un tenido anormalmente alto de potasio (Hewett-S. Olivares, 1968).

En lo que respecta a hollandita ($Ba Mn Mn_7 O_{16}$), los porcentajes de bario más frecuentes en especies naturales son del orden del 7 a 15% (Hewett et al. op.cit.).

Por otra parte, para el plomo de coronaditas naturales se hallan valores que en promedio alcanzan al 16%, en tanto que su valor en fórmula química teórica ($Pb Mn Mn_7 O_{16}$) es de 23% aproximadamente.

En base a lo considerado, puede verse que sólo es necesario establecer rangos de porcentajes para cada elemento (K, Ba, Pb) o bien establecer solo las relaciones de abundancia entre cada uno de ellos si se quiere hallar un método rápido, para clasificar con certeza a cada uno de los minerales en cuestión.

Se pensó que de lograrse una mayor precisión en estas determinaciones, podrían establecerse eventualmente consideraciones mineralógicas de interés. Por ello, se buscó un método más preciso, que mejorara la determinación cuantitativa de los elementos necesarios para la clasificación mineral aquí buscada, pero que no signifique un aumento excesivo en tiempo y/o complejidad.

Se decidió utilizar un método de dilución por cuanto tienen la ventaja de eliminar o minimizar a límites tolerables las interferencias

producidas por efecto de matriz. De esta forma se evitan las correcciones de concentración por efectos de interelementos.

Poder evitar estas correcciones resulta ventajoso cuando se analizan muestras de minerales naturales, por cuanto una misma especie mineral puede tener distintos vestigios de elementos en su composición si son de diferente origen.

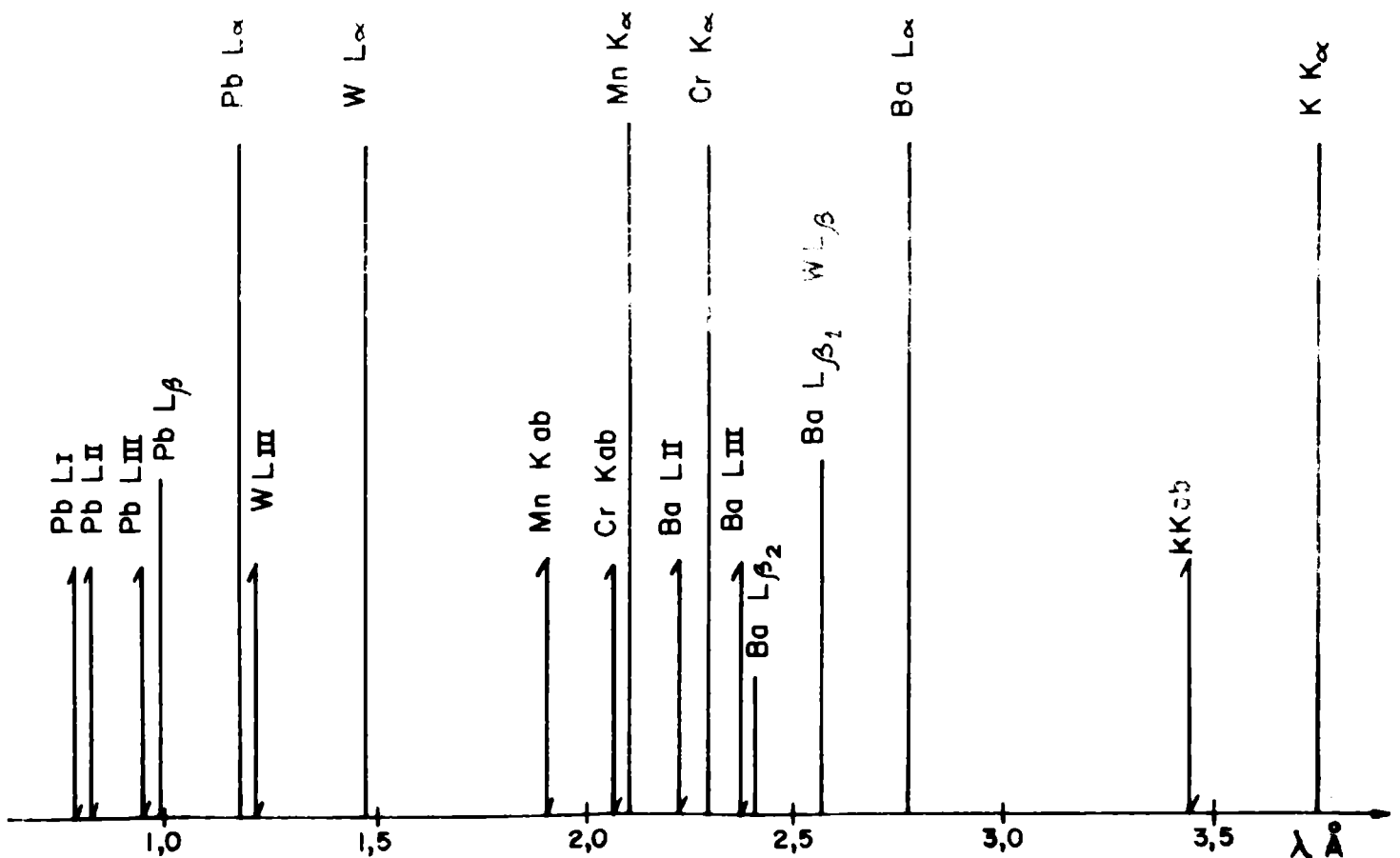
CONSIDERACIONES TEORICAS

Fueron considerados, teóricamente, los efectos de refuerzo o absorción que pueden sufrir las líneas analíticas por influencia de otros constituyentes mayoritarios: manganeso, potasio, bario, plomo.

En el gráfico I se representan las líneas de emisión $K K\alpha$, $Ba L$ y $Pb L\alpha$, con sus respectivas discontinuidades de absorción y las líneas de emisión correspondientes a los anticátodos de los tubos utilizados: $Cr K\alpha$ y $W L\alpha$.

Fueron seleccionados como líneas analíticas: $K K\alpha$, $Ba L\alpha$, y $Pb L\alpha$, las que como puede verse en el gráfico mencionado, no presentan problemas de interferencia por influencia de otros elementos.

Gráfico I.- Línea de emisión y discontinuidades de absorción.



La línea $MnK\alpha$ es absorbida por el bario por la cercana posición de su discontinuidad $Ba L_{II}$, pero a su vez el manganeso, que es el constituyente mayoritario en todos los óxidos a analizar, no afecta significativamente la intensidad de las líneas de emisión analítica seleccionadas.

Para demostrar, experimentalmente, que el manganeso no influye sobre la intensidad de la línea de emisión $Ba L\alpha$, se prepararon muestras con manganeso y bario en concentraciones variables. Las intensidades medidas en cuentas por segundo (R) y las respectivas concentraciones se presentan en el Cuadro I.

CUADRO I

N° muestra	Ba ppm	Mn ppm	Ba R c/s	Mn R c/s
218	100	0	60	
	100	500	59	246
226	200	0	115	
219	200	500	118	246
227	300	0	183	
220	300	500	182	245
231	0	500	-	246

No se hallaron efectos de interelementos al analizar cada muestra para cada uno de los tres analitos.

CONDICIONES OPERACIONALES

Para las mediciones de intensidad de fluorescencia se empleó un espectrómetro Philips PW 1410/20 semi-automático.

Las condiciones operacionales y las líneas espectrales seleccionadas se dan el cuadro II. En todos los casos se trabajó con discriminación y se establecieron las condiciones óptimas de me-

dición para cada elemento.

Los valores de intensidad de fluorescencia se midieron en número de cuentas acumulados en tiempo fijo, y fueron corregidos por fondo y deriva.

Para la corrección por fondo se tomaron valores a ambos lados de cada uno de los picos medidos.

Las correcciones por deriva se realizaron utilizando una muestra patrón para cada elemento, para lo cual se efectuaron lecturas de intensidad a intervalos regulares de tiempo, intensidades que se compararon con valores de referencia, obteniéndose factores de corrección para cada medición.

PREPARACION DE PATRONES

Se prepararon pastillas de etil-celulosa embebida con soluciones patrones diluidas de cada uno de los elementos a determinar (Rose-Cuttitta 1968). Esta técnica también fue empleada con éxito por la segunda de las autoras, para la determinación de arsénico y bismuto en el mineral Roosveltita (Bedlivy-Gianotti, 1977).

Las soluciones patrones para bario y potasio se obtuvieron a partir de sus cloruros solubles, en tanto que para plomo se utilizó el elemento metálico de alto grado de pureza.

El mismo se solubilizó con ácido nítrico, ácido que también fue utilizado para atacar las muestras de óxidos de manganeso naturales. (1)

El uso de este ácido resulta adecuado pues sus elementos constituyentes son de bajo número atómico, por lo cual no presenta problemas de interferencias; además no ataca a la celulosa.

La concentración de las soluciones patrones se fijó teniendo presente la concentración teórica en que se hallan cada uno de los analitos en las respectivas especies minerales a estudiar, o sea la concentración en que se hallan potasio, bario y plomo en el criptomemano, hollandita y cornonadita respectivamente, considerando a cada uno de estos minerales como términos idealmente puros.

Para establecer las concentraciones adecuadas, se consideró

(1) Las soluciones patrones y las soluciones de las muestras naturales fueron realizadas por la Dra. A.M.Fazio de la F.C.E.N de la U.B.A.

CUADRO II

Elemento	Línea Analítica	Tubo	Detector	Crital	Excitación	Medición	Colimador
K	K α	Cr	Proporcional de flújo gaseoso	Fli200 2d=4,028A	30Kv60mA	vacío	grueso
Ba	L α	Cr	Proporcional de flújo gaseoso	Fli200	55Kv50mA	vacío	grueso
Pb	L α	W	Centelleo	Fli200	60Kv40mA	aire	fino

una dilución de 200 mg de cada uno de dichos óxidos en 100 ml de solución. De esta forma y en base a las consideraciones dadas, dicha dilución corresponde a una concentración de aproximadamente 200 ppm para potasio, 300 ppm para bario y 500 ppm para plomo.

Teniendo presente que los valores obtenidos correspondían a las concentraciones teóricas máximas de cada analito, se obtuvieron las demás soluciones patrones por diluciones sucesivas de cada una de las soluciones así preparadas.

De esta forma se obtuvieron soluciones con concentraciones entre 10 y 500 ppm para bario, 50 a 500 ppm para plomo y 50 a 200 ppm para potasio.

A fin de preparar las respectivas pastillas patrones, 5 ml de cada una de estas soluciones fueron absorbidas en 2,5 gr de celulosa. De esta forma se tiene una relación solución/celulosa que permite que la solución sea totalmente absorbida por el medio sólido.

Se deja secar la celulosa impregnada con la solución a 80°C durante aproximadamente 12 horas y luego se homogeneiza mecánicamente. Finalmente se vierte en una matriz, para pastillas de 31 mm de diámetro, y se prensa por 30 segundos a 10 tn.

De esta forma se obtiene una serie simple de patrones de calibración cuya preparación resulta sencilla y con los cuales es posible trabajar tanto gráfica como analíticamente.

LIMITE INFERIOR DE DETECTABILIDAD

En base a los valores de intensidad de pico (R_p) y fondo (R_f) corregidos por deriva, se calculó el límite inferior de detectabilidad (LID) para cada elemento, según las respuestas (m) que presentan para los parámetros operacionales y tratamiento de las muestras empleado, considerando la concentración real del analito en el mineral (c), calculada ésta en base a la concentración del analito en la pastilla (C) y la cantidad de muestra pesada (0,2 gr). Para ello se aplicaron los cálculos dados por Jenkins-Vries (1978) donde

$$\frac{2 \sqrt{2}}{m} \times \sqrt{\frac{R_f}{T}} = L.I.D \quad m = \frac{R_p - R_f}{c\%}$$

Encontrándose que para las diluciones consideradas los límites inferiores de detectabilidad son de 0,008% K, 0,05% de Ba y 0,04% para Pb, (Vercuadro III), para cada anlito en el mineral.

CUADRO III

Elemento	R_p c/s	R_f C/s	C %	c %	T (seg)	m	L.I.D.
K	409	34	0,005	2,5	2×10^2	150	0,008
Ba	311	8	0,05	25.5	2×10^2	2,1	0,050
Pb	355	93	0,01	5,0	2×10^2	52,4	0,040

RECTAS DE CALIBRACIÓN

Los valores de intensidad experimentales se ajustaron a una recta mediante un programa de regresión lineal para calculadora programable T159, basada en el método de los cuadrados mínimos (Nieuwenhuizen, 1979).

En las figuras I, II y II puede verse que las curvas resultaron lineales en la región de interés analítico y que pasan por el origen.

Según la ecuación de la recta se establece que:

$$C = ER + D$$

donde C=concentración; E y D constantes que caracterizan a cada una de las rectas de calibración y R intensidad. También se calculó la desviación standard (σ) que indica cuanto se apartan los puntos con respecto a la recta de calibración y que se expresa en las mismas unidades de concentración que las muestras.

Las constantes obtenidas para cada una de las rectas de calibración son:

a) Potasio:	b) Bario	c) plomo
E = 0.00014	E = 0,00165	E = 0,00036
D = 5,9227	D = 0,4865	D = 4,3417
σ = 3,64	σ = 2,25	σ = 7,04

COMPROBACION DEL METODO

A fin de probar la fiabilidad del método, se utilizaron muestras de hollandita, coronadita y criptomelano, y de hollandita más criptomelano, previamente analizadas ⁽¹⁾

Se pesó aproximadamente 200 mg de cada muestra a analizar atacándose con ácido nítrico en caliente y llevando la solución a un volumen de 100 ml con agua destilada.

Con estas soluciones se prepararon las pastillas con celulosa de igual forma en que se realizaron las muestras patrones.

Esta dilución es la que corresponde al intervalo de concentraciones para el cual se realizaron las curvas patrones según se explicó más adelante.

Los rangos de concentración fojados para cada elemento a analizar permiten tratar a la muestra con el mismo grado de dilución de forma tal que los 3 elementos se analizan con una sola muestra.

Con esta relación muestra/solución, se obtuvieron valores de intensidad adecuados para cada elemento, a la vez que los efectos de interferencia quedaron anulados o bien reducidos a un mínimo. lo que resulta necesario para mantener la misma relación lineal que se obtuvo con los patrones de calibración.

La celulosa con los elementos retenidos puede considerarse como una solución diluída, donde el aumento en el factor de dilución introducido por la celulosa no se tiene en cuenta para los cálculos de porcentajes por cuanto se mantiene constante en todas las pastillas a analizar.

(1) Las muestras de óxidos puros fueron cedidas a una de las autoras (E.A.D) por el Dr. D.F. Hewett, del US Geological Survey, donde se realizaron las determinaciones químicas. Las muestras de hollandita+criptomelano fueron obtenidas por la misma autora en Malargue (Mendoza) y fueron analizadas por las Lics. A.G. de Viglini y M.R. de Keller en el Laboratorio de Química Geológica y Edafológica.

Cuadro IV

Mineral	Muestra N°	Elemento	R _p c/s	Análisis Químico C%	Análisis F.R.X. C%	Diferencia (Modulo)	ρ
Criptomelano Alcerreca Chile	270	K	789	5.4	5.5	0,1	0,0065
	304	K	757	5.4	5.3	0,1	0,0064
	305	K	755	5.4	5.3	0,1	0,0064
Criptomelano Nevada U.S.A	310	K	505	3.0	3.4	0,4	0,0051
	257	K	536	3.0	3.6	0,5	0,0052
Hollandita N.México U.S.A	296	Ba	130	20.0	20,5	0,5	0,0612
	297	Ba	127	20.0	20,1	0,1	0,0606
	285	Ba	128	20.0	20,3	0,3	0,0616
	296	K	84	1.0	0,8	0,2	0,0037
	297	K	86	1.0	0,8	0,2	0,0036
	285	K	106	1.0	1,1	0,1	0,0033
Coronadita N.México U.S.A	262	K	88	0,0	0,4	0,4	0,0018
		Ba	91	7,0	7,1	0,1	0,0263
		Pb	826	15,0	14,4	0,6	0,0193
Coronadita N.México U.S.A	263	Pb	867	15.0	15,2	0,2	0,0192
	264	Pb	873	15.0	15,2	0,2	0,0192
	300	Pb	874	15.0	15,2	0,2	0,0192
	301	Pb	869	15.0	15,1	0,1	0,0192
Hollandita Malargüe Mendoza	267	K	112	0.3	0,6	0,3	0,0023
	268	K	91	0,3	0,5	0,1	0,0022
	267	Ba	140	13.0	12,5	0,5	0,0355
	268	Ba	146	13.0	12,7	0,3	0,0357
Hollandita + Piro- lusita Malargüe Mendoza	278	K	199	1,1	1,2	0,1	0,0031
	279	K	176	1,1	1,1	0,0	0,0031
	278	Ba	91	7,2	7,8	0,6	0,0287
	279	Ba	90	7,2	7,6	0,4	0,0280
Hollandita + piro- lusita Malargüe Mendoza	280	K	125	0,5	0,8	0,3	0,0028
	281	K	124	0,5	0,8	0,3	0,0028
	280	Ba	74	7,2	7,0	0,2	0,0291
	281	Ba	74	7,2	6,9	0,3	0,0291

Los valores de intensidad se corrigieron por fondo y deriva de igual forma que las muestras patrones, y a partir de ellos se calcularon las concentraciones buscadas, pudiéndose emplear para ello el método gráfico o analítico.

Por cálculo usual simple, en base a la cantidad de mineral pesado en cada caso, aproximadamente 200 mg, se transformaron los valores de concentración obtenidos en ppm a valores reales de concentración en el mineral.

En el cuadro IV se presentan los valores resultantes para distintas muestras.

Puede verse en el mismo que, los valores de concentración obtenidos por este método no difieren mayormente de los valores hallados con otros métodos de análisis químico.

La mayor diferencia registrada es del orden de 0,6, la cual resulta aceptable para la precisión que requieren las determinaciones buscadas, más aún si se tiene en cuenta que los valores de concentración con los que se compararon los aquí obtenidos no pueden considerarse exactos, pues a su vez están afectados por el error inherente a su propio método de análisis.

Por otra parte, en base a lo dicho en la introducción se sabe que las variaciones halladas para cada uno de los elementos analizados en los minerales naturales pueden ser del orden de las unidades, en tanto que las diferencias aquí observadas son del orden de las décimas, por lo cual no afectan el valor de la determinación mineral.

En el mismo cuadro se presentan los errores standard (σ) debido a conteo estadístico expresado en términos de concentración.

Dichos errores son del orden de 0,005 para potasio, 0,03 para bario y 0,02 para plomo.

De esta forma se concluye que los resultados alcanzados, permiten considerar al método aquí utilizado como correcto para los fines que se desarrolló.

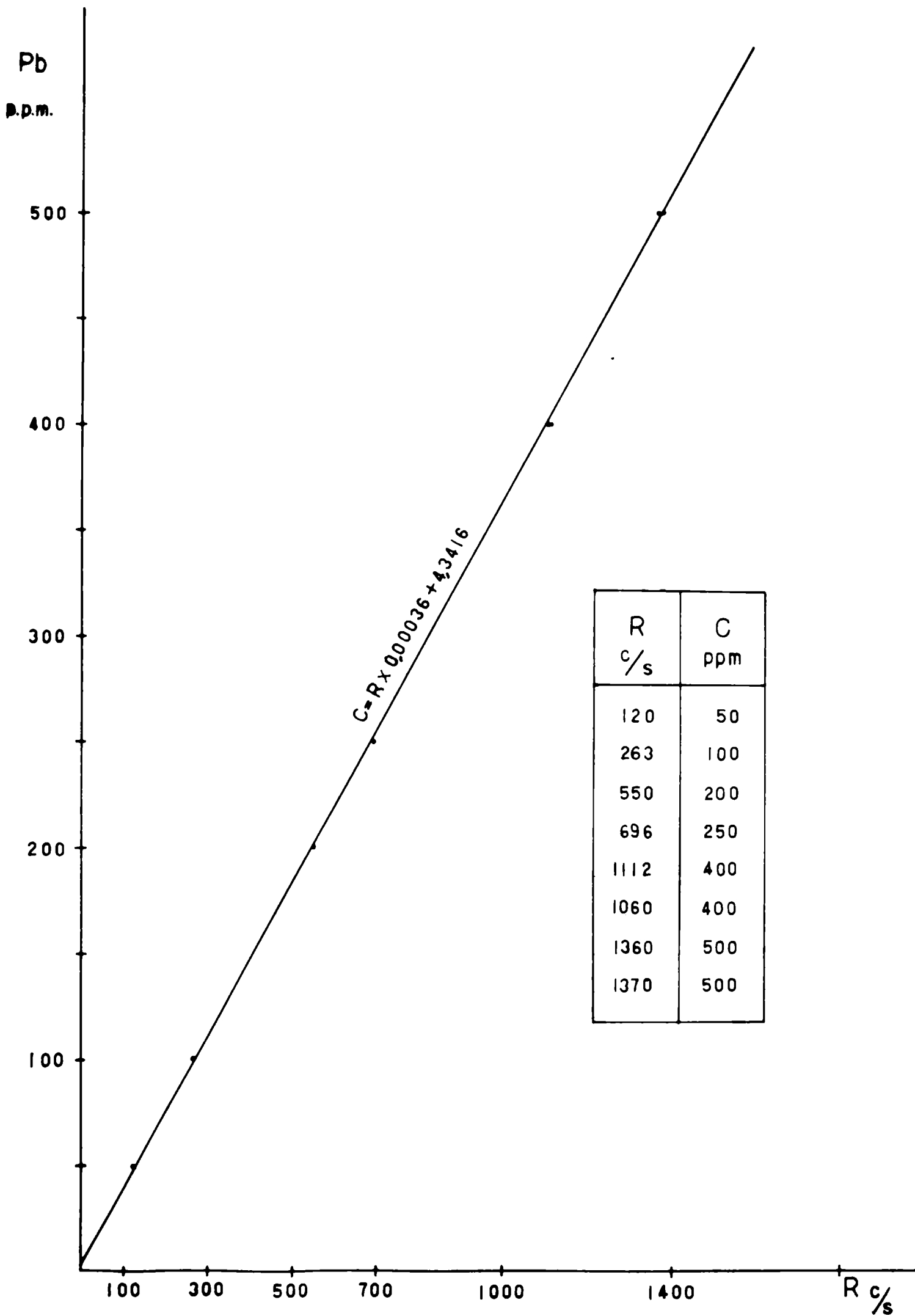
AGRADECIMIENTO

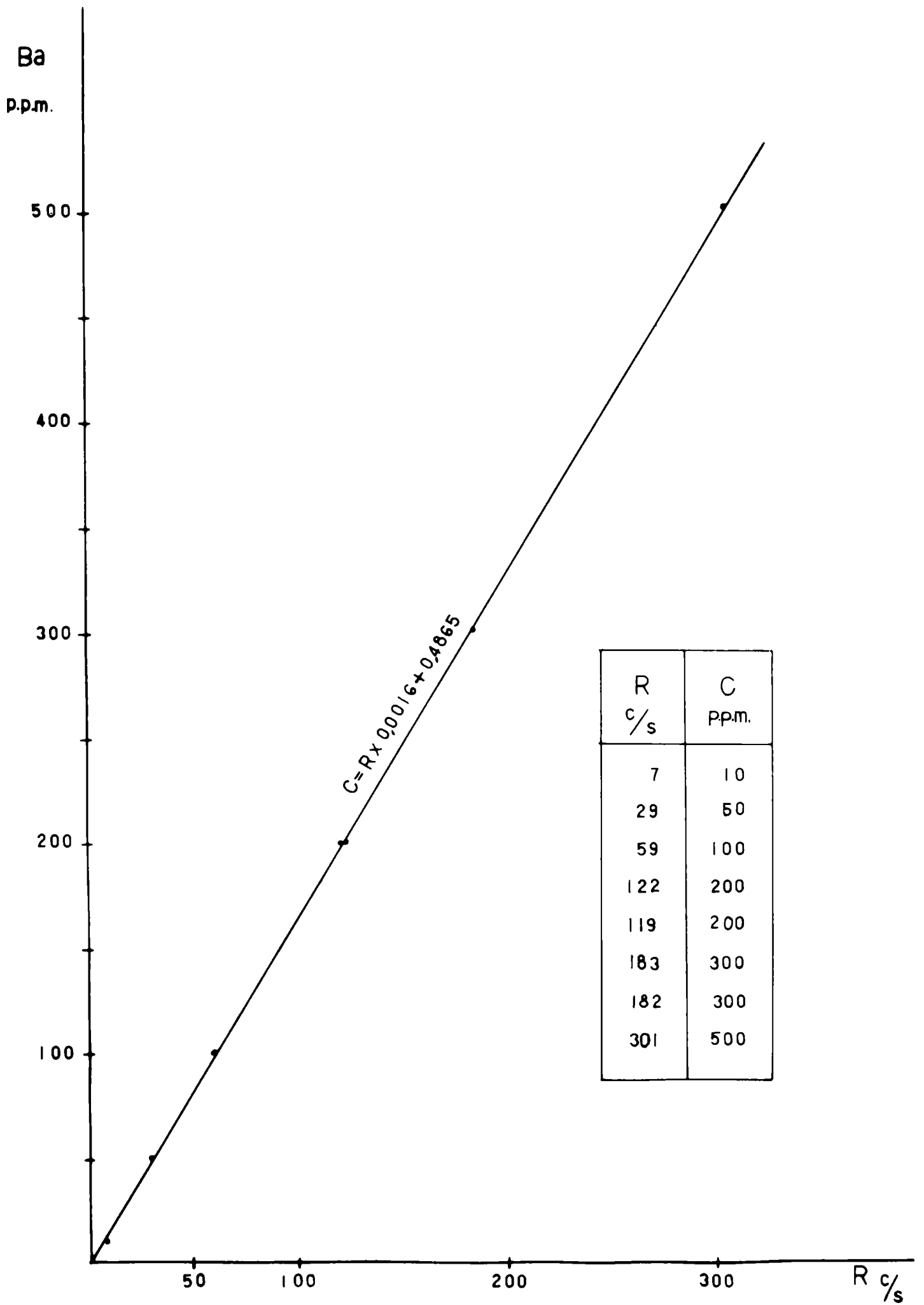
Se agradece especialmente a la Dra. Dora V. de Leyt, la lectura crítica del manuscrito. A la Licenciada M.S. Alonso por su colaboración en la realización de algunas pastillas de etil-celulosa. A la Dra. A.M. Fazio por la preparación de las soluciones patrones y a

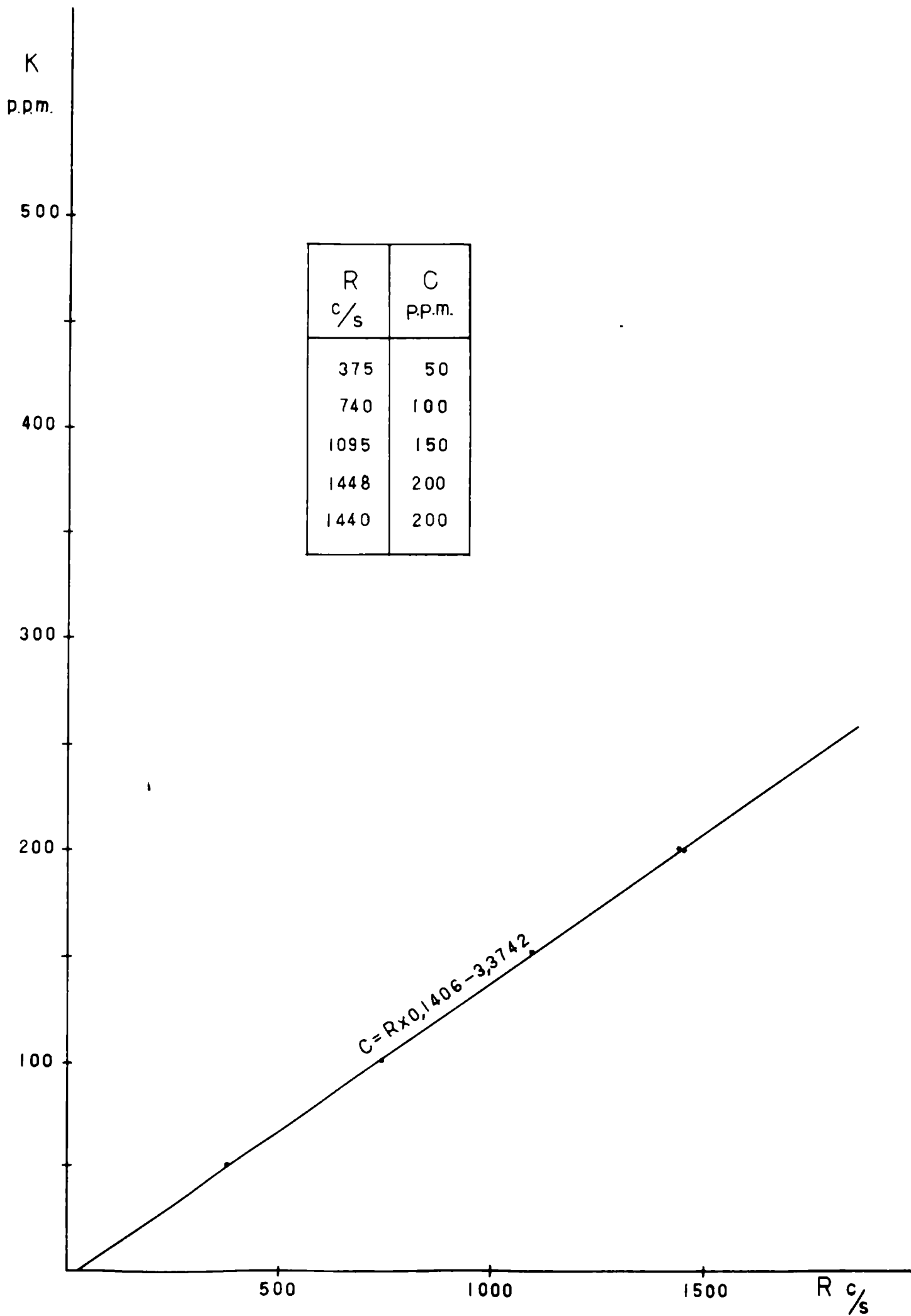
las licenciadas A.G. de Viglini y M.R. de Keller por las determinaciones químicas en 3 muestras de óxidos de manganeso, y a A. González, cartógrafa del Centro de Investigaciones de Recursos Geológicos, por la realización de los gráficos.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Bedlivy D - Gianotti J. 1977 - Resultados de ensayos efectuados para la determinación cuantitativa de As con el método de soluciones embebidas en celulosa.
Análisis por Fluorescencia de Rayos X
Volumen 1 -Seminarario
- Bystrom A - Bystrom, A.M. 1950. The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals.
Acta Cryst. V. 3 - p 146-154
- Hewett D.F. - Fleischer, M. 1960 Deposits of the manganese oxide
Econ. Geol. V 55 N°1
- Hewett D.F. , Fleischer M; M. Conklin, N. 1963. Deposits of the manganese oxide: supplement. Econ. Geol. V 58 N°1
- Hewett D.F. -Salas Olivares R. 1968 -High - potassium cryptomelane form Tarapaca province, Chile. Amric. Mineral. Vol 53 -1551 -1557
- Jenkins, R. -De Vries J.L. 1978 Worked Examples in x-ray analysis
Philips Technical Library 2nd. ed.
- Nieuwenhuizen,Cg. 1979, Aplication Report Philips Report 8291.
- Rose, H. , Cuttitta, F. 1968 - X-Ray Fluorescence Spectroscopy in the analysis of ores, mineral and waters. Advances in X-ray analysis, 11 (23-29).
- Uytenbogaardt, W. Burke E.A. 1971 Tables for microscopic identification of ore minerals.
Elsevier Publishing Company







CORRECCIONES POR SCATTERING (COMPTON Y COHERENTE) EN EL METODO DE PARAMETROS FUNDAMENTALES

Juan Manuel Martinez-Alberto Riveros
Instituto de Matemática, Astronomía
y Física.
Universidad Nacional de Córdoba

RESUMEN

En este trabajo se pone de manifiesto, en base al trabajo de Keith y Loomis, la influencia de la dispersión en la intensidad fluorescente del elemento de interés.

Keith y Loomis mostraron esta dependencia en relación con el cociente de los coeficientes de absorción másicos a la radiación incidente y a la radiación fluorescente; mientras que en este trabajo se relaciona la importancia de la contribución por dispersión con el número atómico, la energía de la radiación incidente y la geometría. (esta última representada por el ángulo de incidencia de la radiación excitadora y el ángulo de salida de la radiación fluorescente).

INTRODUCCION

En el método de parámetros fundamentales (MPF) para el análisis por Fluorescencia de Rayos X, donde se hace un intento de reducir el número de estándares de referencia, comunmente no se tienen en cuenta los procesos de dispersión (coherente e incoherente).

Esto último se refleja en el uso en todas las ecuaciones, de las constantes de atenuación totales, con lo cual se desprecia la producción de Rayos X fluorescentes por fotones dispersados.

Sin embargo, esta contribución en ciertos casos puede ser importante ⁽¹⁾ (2-5 %, dependiendo del experimento) como para que sea razonable corregir las intensidades por efectos de dispersión cuando se usa en MPF.

En un experimento típico de fluorescencia de Rayos X, la influencia de la dispersión puede ser tenida en cuenta principalmente en tres formas:

- a) La dispersión en la radiación incidente causará la producción de radiación fluorescente adicional que eventualmente puede ser medida.
- b) Alguna radiación fluorescente que en principio llegaría al detector, será dispersada fuera de este.
- c) Radiación fluorescente que antes escapaba al detector, podrá, al sufrir dispersión, dirigirse hacia el interior del mismo.

Keith y Loomis ⁽¹⁾ mostraron la influencia de este efecto en función de la relación de las constantes de atenuación totales a la energía incidente y a la energía fluorescente respectivamente, para muestras puras.

Sus conclusiones se basan principalmente en la propuesta de dos formas de hacer la corrección por dispersión: una de ellas es la de multiplicar la intensidad medida por un factor antes de insertarla en las expresiones a usar en el experimento. Este factor tiene en cuenta la suma de las contribuciones de dispersión debido a las radiaciones incidente y fluorescente, relativa a la intensidad fluorescente que se mediría sin considerar la dispersión.

La otra alternativa es escribir una expresión de la intensidad que llega al detector, usando para corregir "coeficientes" de atenuación "efectivos" en vez de las totales usadas en el MPF.

Estos "coeficientes" tienen la forma:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu - \beta\sigma$$

Donde:

- μ : constante de atenuación total
- σ : constante de atenuación total para dispersión.
($\sigma = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{incoh}}$).
- β : es una función de las constantes de atenuación totales, de σ y de la geometría (representada por los ángulos de incidencia y de salida de la radiación).

Todas estas cantidades son funciones de la distribución angular que se elija describir la intensidad .

Keith y Loomis⁽¹⁾ toman bajo consideración dos distribuciones, las cuales son referidas como dispersión isotrópica y anisotrópica; de todas formas la elección particular de una de ellas no es de mayor importancia en las mediciones.

Nosotros hemos optado aquí por la distribución anisotrópica por ser en cierto sentido más realista.

La contribución a la intensidad fluorescente debida a la dispersión varía de acuerdo a la energía de la radiación incidente y al número atómico de los elementos presentes en la muestra. Para muestras puras, dada una energía de excitación fija, se pretende evaluar la magnitud de la contribución según el número atómico con el que se trabaja y al mismo tiempo elegir la geometría que nos permita minimizar el efecto de dispersión.

En matrices binarias la corrección varía además con la concentración y el número atómico del elemento que acompaña al de interés. Por razones de simplicidad (debido a que las ecuaciones involucradas se vuelven demasiado complejas) nos restringiremos a matrices de absorción pura.

Aquí trataremos la contribución por dispersión a la intensidad del elemento de interés combinando los métodos propuestos por Keith y Loomis con las ecuaciones semiempíricas. (2.3)

DESARROLLO

Es apropiado definir aquí algunas magnitudes con las cuales trabajaremos.

LA INTENSIDAD FLUORESCENTE SIN TENER EN CUENTA LA DISPERSION será para nosotros aquella calculada por el MPF, y que para una muestra de espesor infinito, toma la forma:

$$N = \frac{KN_0A \Omega \sec \phi}{(\mu'_0 + \mu'_f)} \quad (1)$$

donde:

- N_0 : intensidad del rayo incidente (monocromático y colimado).
- A : area transversal del rayo incidente.
- ϕ : ángulo de incidencia respecto de la normal a la superficie de la muestra.
- ψ : ángulo de salida respecto de la normal a la superficie de la muestra.
- K : constante que depende de algunos parámetros fundamentales y de la geometría de detección.
- Ω : eficiencia de colección.
- μ_0 = coef. de atenuación másico total a la longitud de onda incidente.
- μ_f = coef. de atenuación másico total a la longitud de onda fluorescente.
- $\mu'_0 = \mu_0 \sec \phi$.
- $\mu'_f = \mu_f \sec \psi$.

Calcularemos ahora las contribuciones debidas a la dispersión. Para ello debemos hacer las siguientes suposiciones.

- Las secciones eficaces para la dispersión coherente son apreciablemente más grandes que aquellas para dispersión incoherente.
- El incremento relativo en longitud de onda asociado con la dispersión Compton es pequeño.

Estas suposiciones posibilitan que ambos procesos de dispersión, coherente e incoherente, puedan ser tenidos en cuenta usando en las ecuaciones una "constante" de atenuación para la dispersión" $\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{incoh}$

- La intensidad dispersada por unidad de masa en una dada muestra es independiente de la estructura. ⁽⁴⁾

d) La dispersión puede describirse adecuadamente por una función de distribución angular suave elegida por conveniencia.

Estas funciones pueden ser: i) dispersión cuya intensidad es independiente del ángulo de dispersión (dispersión isotrópica).

ii) Dispersión cuya intensidad varía con el ángulo de dispersión, θ , como $(1 + \cos \theta)$ (dispersión anisotrópica).

Nosotros, explícitamente, haremos uso de esta última distribución, que no es exacta, pero es más realista en el sentido de que la intensidad dispersada se concentra principalmente en la dirección de incidencia.

e) Los efectos de dispersión múltiple serán ignorados.

f) En todos los cálculos se supondrá un arreglo experimental con geometría de reflexión, no obstante, ellos pueden también llevarse a cabo de una manera similar para geometría de transmisión. (1)

REFORZAMIENTO DEBIDO A LA FLUORESCENCIA GENERADA POR DISPERSION DE LA RADIACION INCIDENTE

Esta magnitud, de acuerdo a las suposiciones anteriores, toma la forma (1):

$$N_f = \frac{KN_o A \sec \phi \sigma_o \Omega}{2\mu'_o (\mu'_o + \mu'_f)} \left[\left(1 + \frac{\mu_o}{\mu'_o} \right) \ln \left(1 + \frac{\mu'_o}{\mu_o} \right) + \left(1 - \frac{\mu_o}{\mu'_f} \right) \frac{\mu'_o}{\mu'_f} \ln \left(1 + \frac{\mu'_f}{\mu_o} \right) - \left(1 - \frac{\mu'_o}{\mu'_f} \right) \right] \quad (2)$$

donde σ_o es la constante de atenuación para la dispersión a la longitud de onda incidente. Combinando las ecuaciones (1) y (2) podemos obtener el INCREMENTO FRACCIONAL EN LA INTENSIDAD FLUORESCENTE DEBIDO A LA DISPERSION DE LA RADIACION INCIDENTE (DRI) como:

$$\frac{N_f}{N} = \frac{\sigma_o}{2\mu'_o} \left[\left(1 + \frac{\mu_o}{\mu'_o} \right) \ln \left(1 + \frac{\mu'_o}{\mu_o} \right) + \left(1 - \frac{\mu_o}{\mu'_f} \right) \frac{\mu'_o}{\mu'_f} \ln \left(1 + \frac{\mu'_f}{\mu_o} \right) - \left(1 - \frac{\mu'_o}{\mu'_f} \right) \right] \quad (3)$$

REFORZAMIENTO DEBIDO A LA RADIACION FLUORESCENTE DISPERSADA HACIA EL DETECTOR.

Mediante un cálculo similar al anterior obtenemos para el INCREMENTO FRACCIONAL EN LA INTENSIDAD FLUORESCENTE DEBIDO A LA DISPERSION DE LA RADIACION FLUORESCENTE (DEF):

$$\frac{S_f}{N} = \frac{C_f}{2\mu'_o} \left[\left(1 - \frac{\mu_f}{\mu'_o}\right) \ln \left(1 + \frac{\mu'_o}{\mu_f}\right) + \left(1 + \frac{\mu_f}{\mu'_f}\right) \frac{\mu'_o}{\mu'_f} \cdot \ln \left(1 + \frac{\mu'_f}{\mu_f}\right) + \left(1 - \frac{\mu'_f}{\mu'_o}\right) \right] \quad (4)$$

La utilidad de las ecuaciones precedentes se basa en el hecho de que la intensidad que realmente se mide es:

$$N^* = N \left(1 + \frac{N_f + S_f}{N} \right) \quad (5)$$

notemos además que la cantidad $\frac{N_f + S_f}{N}$ representa la contribución fraccional total a la intensidad fluorescente debida a la dispersión.

Otra cosa que uno podría preguntarse es si existen "coeficientes de atenuación "efectivos" tales que si las insertamos en la fórmula (1) nos den como resultado N^* . Esto resulta ser efectivamente cierto obteniéndose para dichos coeficientes.

$$(\mu'_o)_{\text{eff}} = \mu'_o - \beta_o \sigma'_o \quad (6)$$

$$(\mu'_f)_{\text{eff}} = \mu'_f - \beta_f \sigma'_f$$

Donde:

$$\left. \begin{aligned} \sigma'_o &= \sigma_o \sec \phi \\ \sigma'_f &= \sigma_f \sec \psi \\ \beta_o &= \frac{\mu'_o + \mu'_f}{\sigma'_o} \cdot \frac{N_f}{N} \\ \beta_f &= \frac{\mu'_o + \mu'_f}{\sigma'_f} \cdot \frac{S_f}{N} \end{aligned} \right\} \quad (6')$$

Comportamientos de β_o y β_f han sido estudiados por Keith y Log mis.

A partir de aquí puede intentarse entonces corregir el MPF de dos formas: (1)

- 1) Corregir las intensidades medidas multiplicándolas por un factor $(1 - \frac{N_f + S_f}{N})$ antes de meterlas en las ecuaciones.
- 2) Corregir las intensidades calculadas (MPF) en términos de los coeficientes de atenuación efectivos (6).

En adelante intentaremos poner de manifiesto la dependencia de $\frac{N_f}{N}$; $\frac{S_f}{N}$ y $\frac{S_f + N_f}{N}$ con el número atómico, la energía y la geometría, para muestras puras y matrices binarias de absorción.

MUESTRAS PURAS.

Puede notarse a partir de las ecuaciones (3) y (4) que $\frac{N_f}{N}$ y $\frac{S_f}{N}$ y por lo tanto su suma dependen de la energía y el número N atómico a través del cociente μ_o/μ_f , así como de la geometría a partir de los ángulos ϕ y ψ .

Nuestro interés consiste en mostrar más claramente la dependencia con cada uno de estos parámetros.

DEPENDENCIA CON LA ENERGIA:

Si se grafican las ecuaciones (4), (5) y su suma en función de la energía del haz incidente, manteniendo constantes el número atómico y los ángulos (ϕ , ψ), se obtienen curvas del tipo de las mostradas en la figura 1.

En ella puede observarse que, en energías cercanas al borde de absorción de la línea de interés, el reforzamiento debido a la dispersión de la radiación fluorescente predomina sobre el debido a la dispersión de la radiación incidente. A medida que nos alejamos del borde de absorción el efecto anterior se invierte siendo $N_f/N \gg S_f/N$ para energías grandes.

Los comportamientos anteriores pueden explicarse observando que a bajas energías (respecto del borde), la intensidad incidente se atenúa más que la radiación fluorescente, debido a la

relación de sus constantes de atenuación.

En cambio, al pasar a energías más grandes (alejados del borde), esta relación se invierte (ver tabla 1) llegando a ser $\mu_f \gg \mu_0$ lo cual indica que prácticamente la contribución es debida quí a la dispersión en el haz incidente. La radiación fluorescente dispersada en este caso tiene poca probabilidad de emerger de la muestra y llegar al detector.

Como vemos existe un punto para el cual ambas curvas se cortan, es decir, los efectos anteriores son comparables. Si miramos la evolución de punto de corte con el número atómico vemos que se traslada a energías mas altas al mismo tiempo que hacia contribuciones más elevadas (ver figura 2).

La forma de las curvas mostradas es cualitativamente la misma para distintos elementos y tampoco varía para las distintas líneas observadas como puede verse en el gráfico número 3, donde se ha representado la línea $L\alpha_1$ para el Zirconio.

Finalmente puede entonces decirse que la suma de las contribuciones relativas $\frac{S_f + N_f}{N}$ crece a medida que aumenta la energía de excitación dependiendo su magnitud del número atómico y las condiciones de excitación.

DEPENDENCIA CON EL NUMERO ATOMICO:

En el gráfico 4 pueden observarse curvas de $\frac{S_f + N_f}{N}$ versus número atómico, tomando como parámetro la energía y^N para una geometría fija ($\phi = 30^\circ$; $\psi = 60^\circ$).

Notamos aquí que la contribución pasa por un mínimo cuya coordenada, Z (min), varía de acuerdo a la energía de excitación. Se ve del gráfico, y también a partir de tablas, que dicho mínimo se corre hacia Z más altos y hacia contribuciones mas elevadas a medida que aumenta la energía.

Para $Z < Z$ (min) el efecto preponderante es, a energía constante, la contribución por dispersión debida al haz incidente N_f/N . En esta zona la relación μ_0/μ_f es mucho menor que la unidad, lo que explica la poca "chance" que tiene la radiación fluorescente dispersada de emerger y llegar al detector. No obstante cuando la energía crece la probabilidad que tienen estos fotones fluorescentes de ser detectados aumenta.

En la zona en que $Z > Z(\text{min})$ la relación $\mu_o | \mu_f$ crece y eventualmente puede hacerse > 1 , por lo tanto debe esperarse que tanto la contribución por dispersión del haz incidente como la hecha por la radiación fluorescente sean comprables, aumentando esta contribución con el número atómico. Esto último es debido a que la radiación fluorescente es más energética y tiene probabilidad de ser detectada.

Este tipo de comportamiento está indicando de alguna forma que para cada elemento debe existir una energía de excitación que minimize el efecto de la contribución por dispersión.

Nosotros hemos estudiado un número reducido de muestras (del orden de 25) y observamos que el mínimo ocurre aproximadamente cuando el cociente entre la energía incidente y la línea de emisión del borde observado es = 6, el que, traducido a constantes de atenuación significa $\mu_f = 16 \mu_o$

En este trabajo no avanzaremos mas sobre este punto ya que requeriría un estudio mas profundo de las funciones que gobiernan este comportamiento.

Sin embargo hemos de recalcar la utilidad que este tipo de gráficos puede dar al elegir en algunos casos las condiciones óptimas de excitación.

DEDEPENDENCIA CON LA GEOMETRIA:

Para nosotros la geometría está representada por el ángulo de incidencia de la radiación incidente (ϕ) y el ángulo que observamos la radiación fluorescente característica (ψ).

Ambos ángulos están definidos respecto de la normal a la superficie de la muestra.

En el gráfico 5 se ha representado para el aluminio la contribución por dispersión $(SF + NF)/N$ en función del ángulo de incidencia (ϕ), tomando como parámetros la energía, el número atómico y el ángulo ψ . El gráfico 6 es similar pero cambiando (ϕ) con (ψ).

Puede observarse a partir de ellos que al mantener $\phi = \text{cte}$ (figura 6) la contribución es muy poco dependiente del ángulo de salida, aunque aumentemos la energía. No ocurre lo mismo cuando dejamos que ϕ varíe y mantenemos $\psi = \text{cte}$, ya que aquí

observamos una variación más pronunciada que en el caso anterior. Al ir aumentando la energía, la forma de estas curvas es cualitativamente la misma, aunque la magnitud de la contribución se vuelva más apreciable.

Estos hechos son explicables si notamos que a medida que aumentamos el ángulo de incidencia (con $\psi = \text{cte}$), la penetración es más superficial en la muestra y la probabilidad que tiene la radiación incidente dispersada "hacia atrás" de escapar de la muestra, aumenta. No obstante, el aumentar la energía, la distribución se vuelve más anisotrópica y la contribución aumenta.

Por otro lado, al aumentar el ángulo ϕ , la contribución recorre mayores distancias antes de emerger.

Obviamente para ángulos de incidencias pequeños estos efectos se invierten.

En el gráfico 6 notaremos que el ángulo de incidencia (ϕ) es el que domina la magnitud de la contribución por dispersión a una energía constante; haciéndose más marcado aún este hecho cuando la energía crece.

Cabe mencionar que la forma cualitativa de estos comportamientos se mantiene aunque varíe el número atómico y la línea observada, aunque estos efectos se vuelven más pronunciados.

En el caso de $\psi = \text{cte}$, a una energía de 26 KeV, la contribución varía ($20^\circ \leq \phi \leq 80^\circ$) en un 2.15% para Aluminio y en un 0.75% para estaño.

Para $\phi = \text{cte}$. a la misma energía y en el mismo rango de Z, es 0.18% para Aluminio y 0.36% para estaño.

MUESTRAS BINARIAS

Como mencionamos al comienzo, solo trataremos aquí matrices de absorción pura, ya que el cálculo para el caso de reforzamiento implica tener en cuenta en las ecuaciones el estudio de dos haces divergentes en la muestra.

Si optamos para explicar este fenómeno por una distribución isotrópica, las ecuaciones que se obtienen son similares a las obtenidas en el MPF para fluorescencia terciaria.

Nuestra elección de distribución anisotrópica nos conduce a ecuaciones aún más complejas, que por razones de simplicidad,

preferimos no encuadrar dentro de este trabajo.

DEPENDENCIA CON EL NUMERO ATOMICO

La figura 7 muestra un ejemplo típico en el cual hemos mantenido constante el número atómico de interés ($Z_i = 37$ en este caso), la energía de excitación, y la geometría; dejando variar el número atómico Z_j del otro elemento constituyente de la muestra y tomando como parámetro la concentración C_i del elemento de interés.

Vemos que la contribución $(\frac{SF}{N} + \frac{NF}{N})$ crece a medida que $\Delta Z (= Z_i - Z_j)$ aumenta.

Vemos además que la forma de estas curvas depende de la concentración y esta dependencia es distinta según la magnitud de ΔZ . Sin embargo, puede notarse que existe un punto en el cual la contribución se hace independiente de la concentración.

En dicho punto se intersectan las curvas que corresponden a diferentes concentraciones. Denominaremos a su coordenada como Z (INVER).

Estos comportamientos pueden explicarse en los siguientes terminos:

a) Si ΔZ es chico ($Z_i \gg Z_j > Z$ (INVER)) la matriz se parece bastante al elemento de interés, luego la muestra se asemeja a una de elemento puro. Debemos decir entonces que la contribución por dispersión será proporcional a la concentración, ya que si bien en toda la muestra se produce dispersión, también es cierto que la matriz absorbe de manera similar que el elemento de interés y por lo tanto restará contribuciones a medida que la concentración C_i sea más pequeña.

Podemos decir que esta es una zona en la que prepondera la absorción por la matriz (dependiendo de la concentración).

b) Si ΔZ es grande ($Z_j < Z$ (INVER)) estamos en presencia de una matriz liviana que puede aportar una contribución apreciable (5). Como la matriz es transparente a la radiación, casi toda la que se dispersa alcanza el elemento Z_i , sin que sea absorbida en la matriz.

Este efecto se nota claramente en el caso de tener una con-

concentración del elemento de interés de 0.1.

A medida que la concentración crece, la chance de que la matriz absorba radiación crece y esto se manifiesta en un decaimiento de la contribución.

En esta zona podemos decir que hay un fuerte reforzamiento por parte de la matriz (según la concentración).

c) Evidentemente en el punto en que las curvas se cortan los efectos extremos antes mencionados se hacen compensatorios y ocasionan que la contribución por dispersión sea independiente de la concentración.

Gráficas similares se obtienen si uno deja variar el número atómico del elemento de interés.

DEPENDENCIA CON LA ENERGIA

Sabemos que para un dado elemento la contribución por dispersión crece cuando lo hace la energía (figura 1).

Es de esperar por lo tanto que esta característica se manifieste también en este caso.

También es lógico pensar que se conserven las relaciones entre la contribución y las concentraciones del elemento de interés.

Ambas suposiciones pueden ser comprobadas si observamos los gráficos (8) y (9) en los cuales se han tomado elementos a uno y otro lado del punto de corte de la fig. (7).

En la fig. (8) vemos que para energías cercanas al borde de absorción del elemento de interés la contribución relativa se hace pequeña, al igual que la diferencia relativa debido a las distintas contribuciones. Esto es lógico debido a que en esta zona la dispersión comienza a perder importancia frente al efecto fotoeléctrico, y solo comienza a hacerse notar cuando disminuimos la concentración ya que la matriz es más liviana.

La fig. (9) representa el caso inverso tendiendo en altas energías a ser independiente de la concentración.

COMENTARIO FINAL

Hemos intentado mostrar con el presente trabajo la importancia que tiene, en ciertos casos, considerar la contribución por dispersión a la fluorescencia primaria.

Al mismo tiempo hemos tratado de poner de manifiesto los procesos físicos que ocurren cuando se tiene en cuenta el fenómeno de dispersión.

Finalmente, en base a los distintos gráficos y ecuaciones mencionadas, creemos haber otorgado a los analistas de AFRX una clara ubicación frente al problema de considerar el efecto de dispersión en las mediciones de la intensidad fluorescente por el MPF.

REFERENCIAS

- 1.- H.D. Keith and T.C. Loomis, X-Ray Spectrom. 7, 255 (1978).
- 2.- R.T. Mainardi, J. Fernández, R. Bonetto, J.A. Riveros, aceptado para ser publicado en Abril de 1981 en X-Ray Spectrom.
- 3.- S.D. Raspberry and K.F.J. Heinrich, Anal. Chem., vol. 46 N°1 B1 (1974)
- 4.- J.J. De Marco and P. Suortti, Phys. Rev. B4., 1028 (1971)
- 5.- D. Evans, "The Atomic Nucleus".

FIG. 1

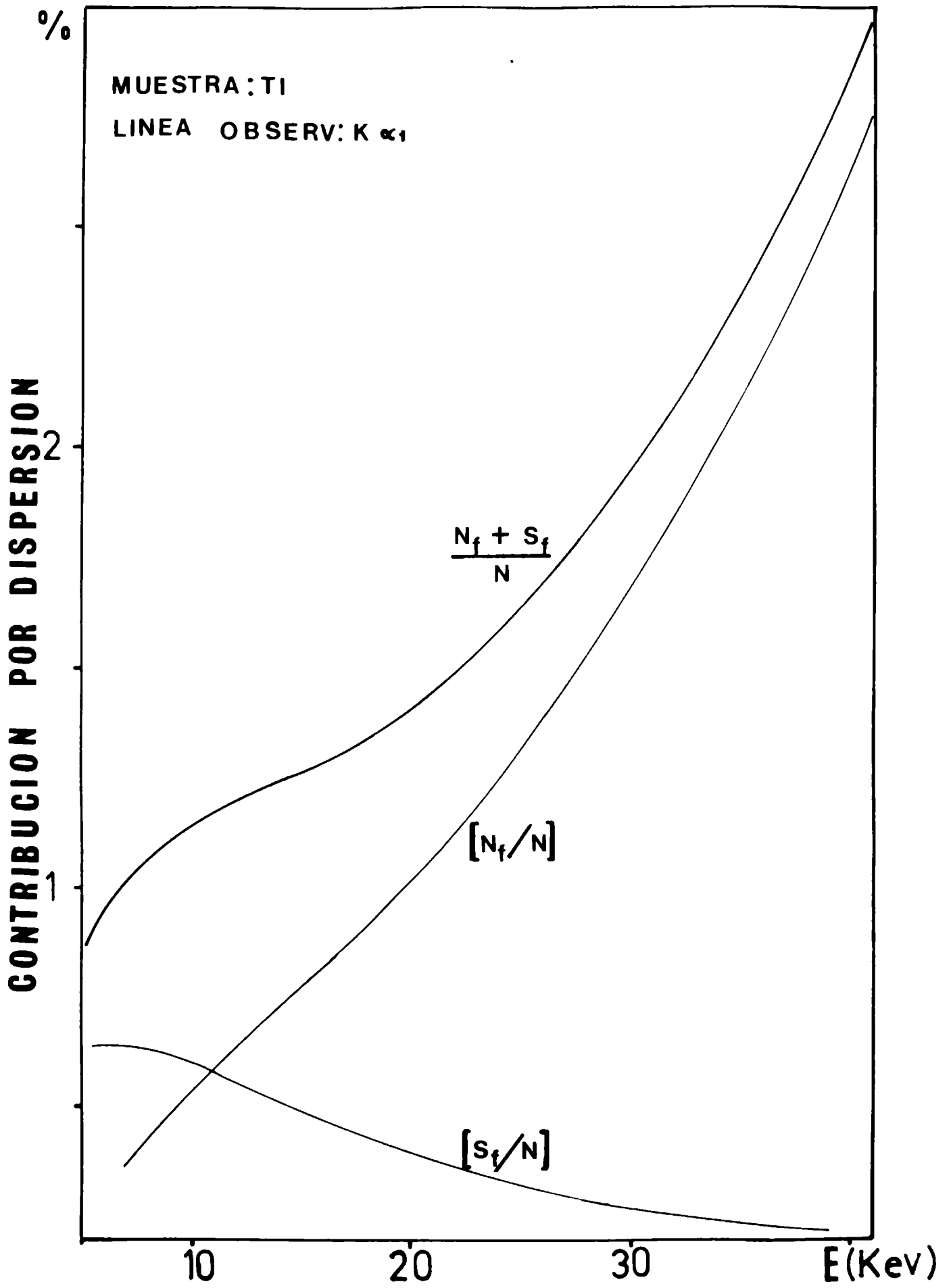
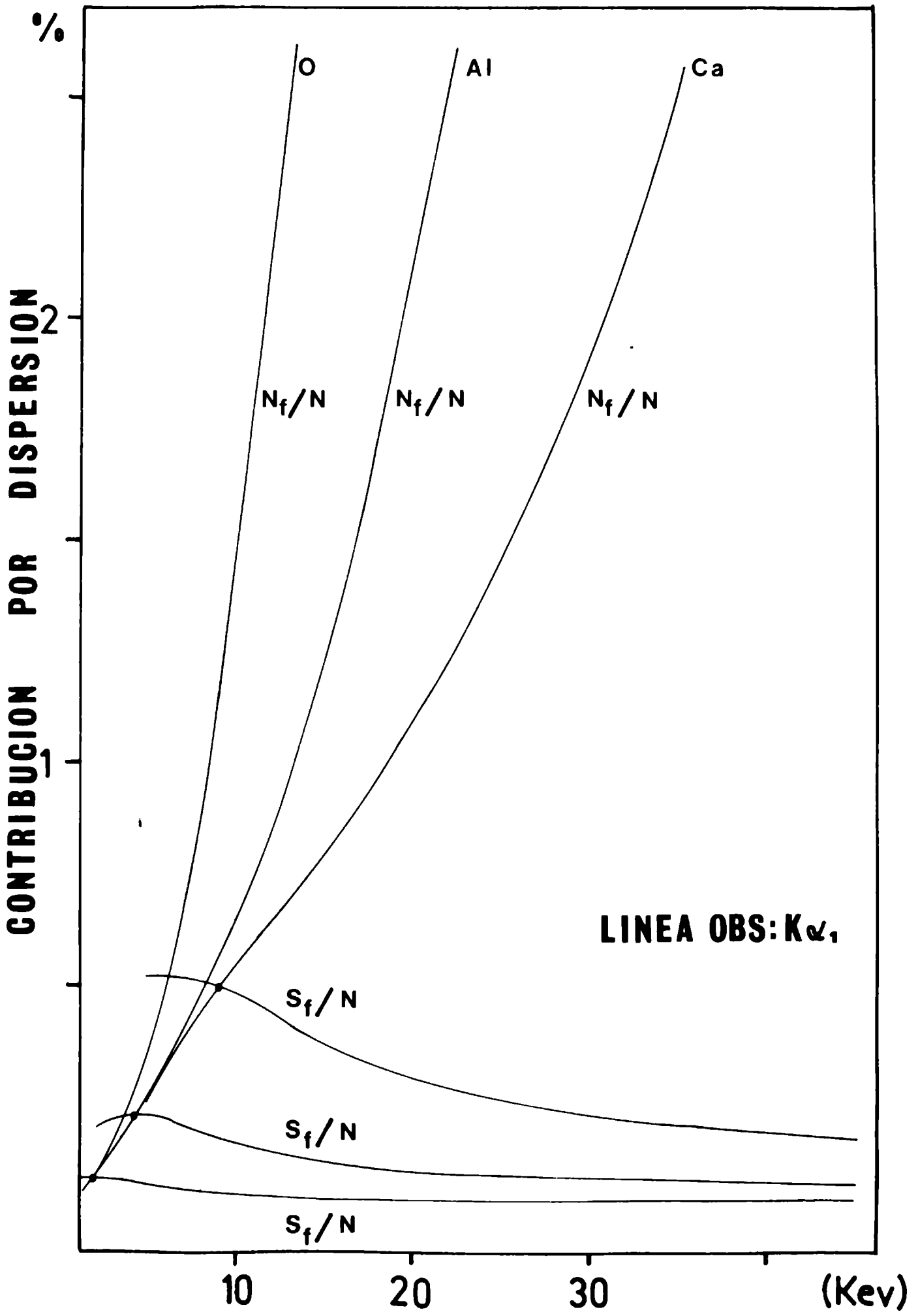


FIG. 2



CONTRIBUCION POR DISPERSION

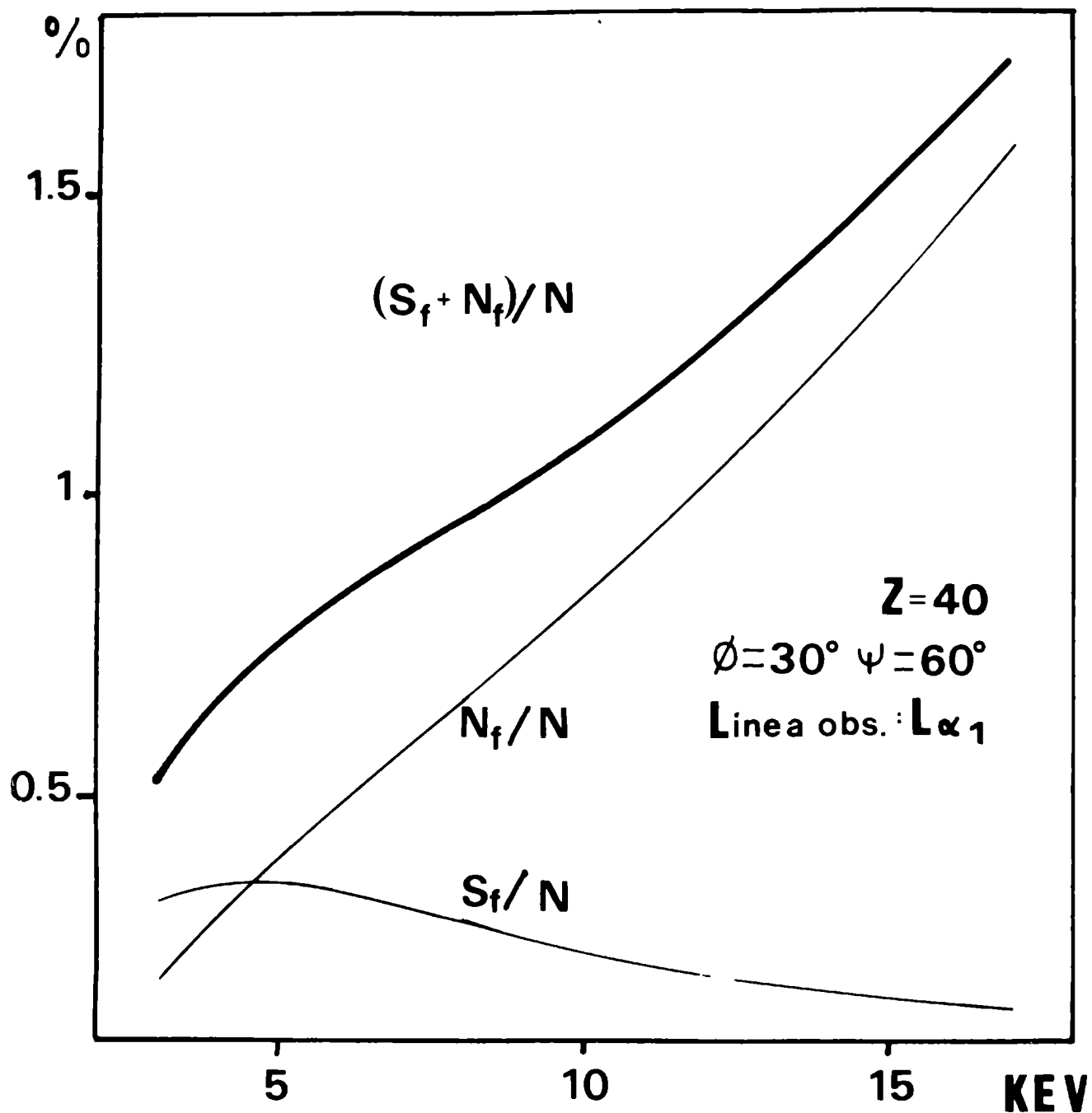


FIG. 3

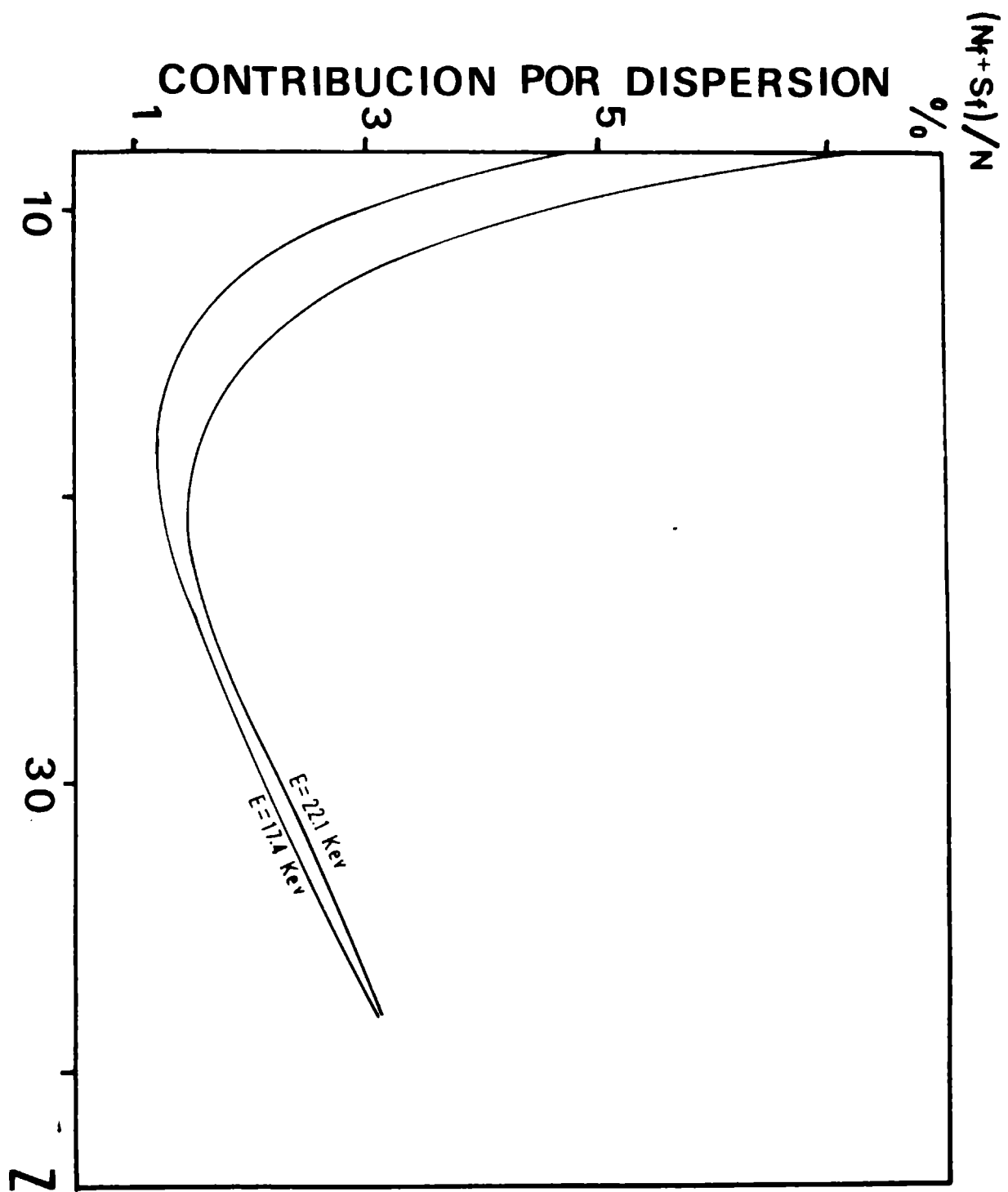


FIG. 4

CONTRIBUCION POR DISPERSION

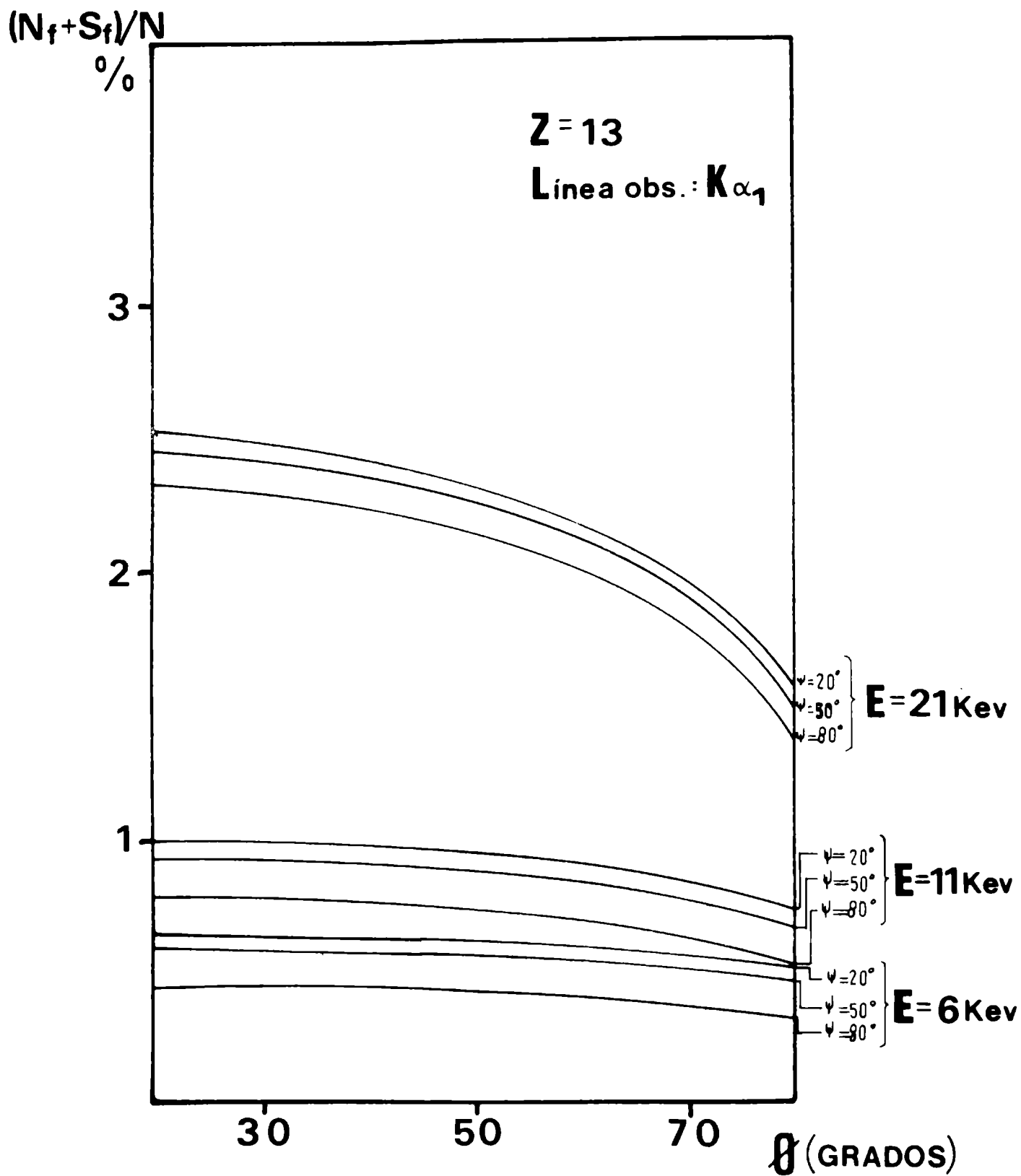


FIG. 5

CONTRIBUCION POR DISPERSION

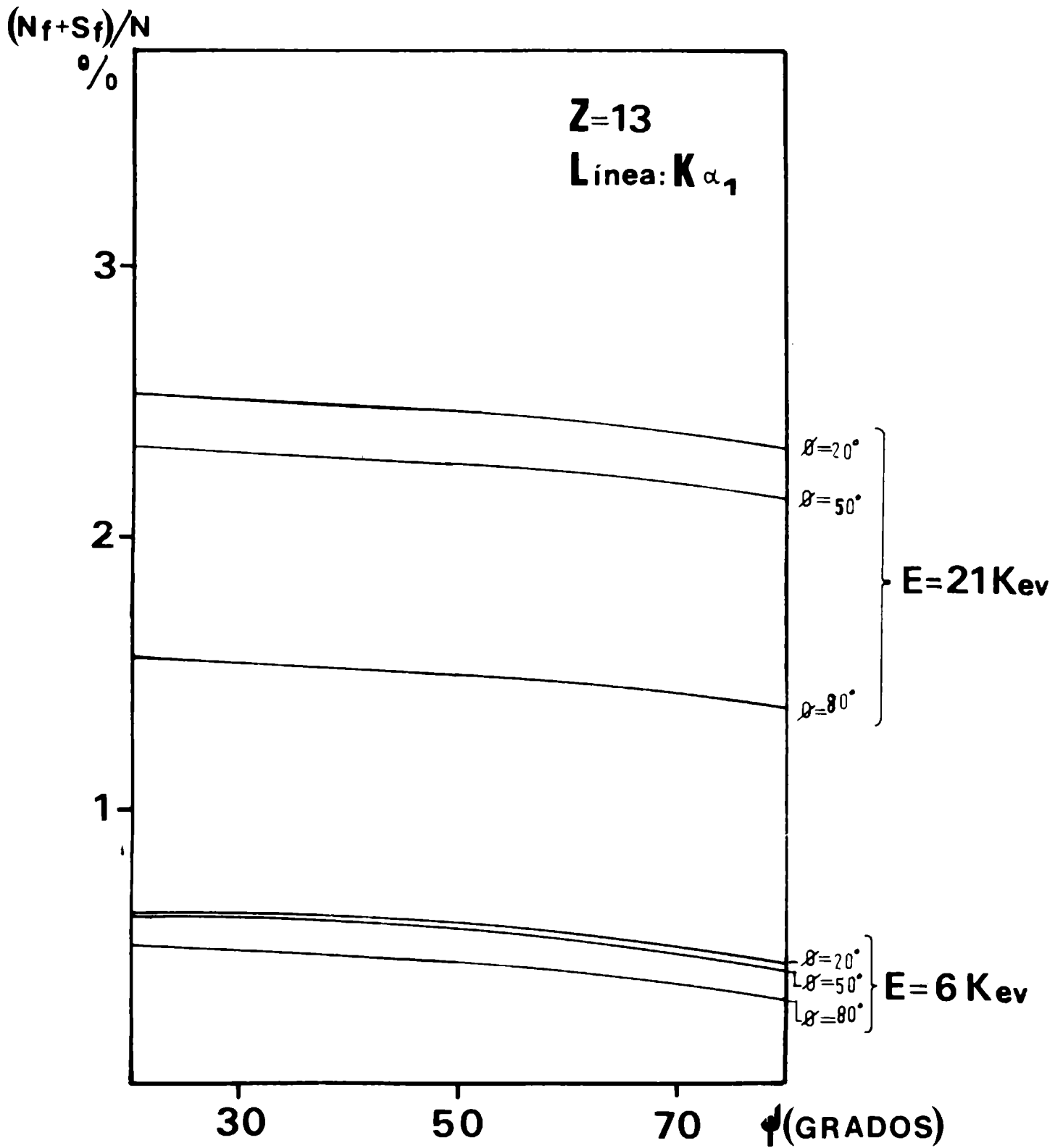


FIG. 6

CONTRIBUCION POR DISPERSION

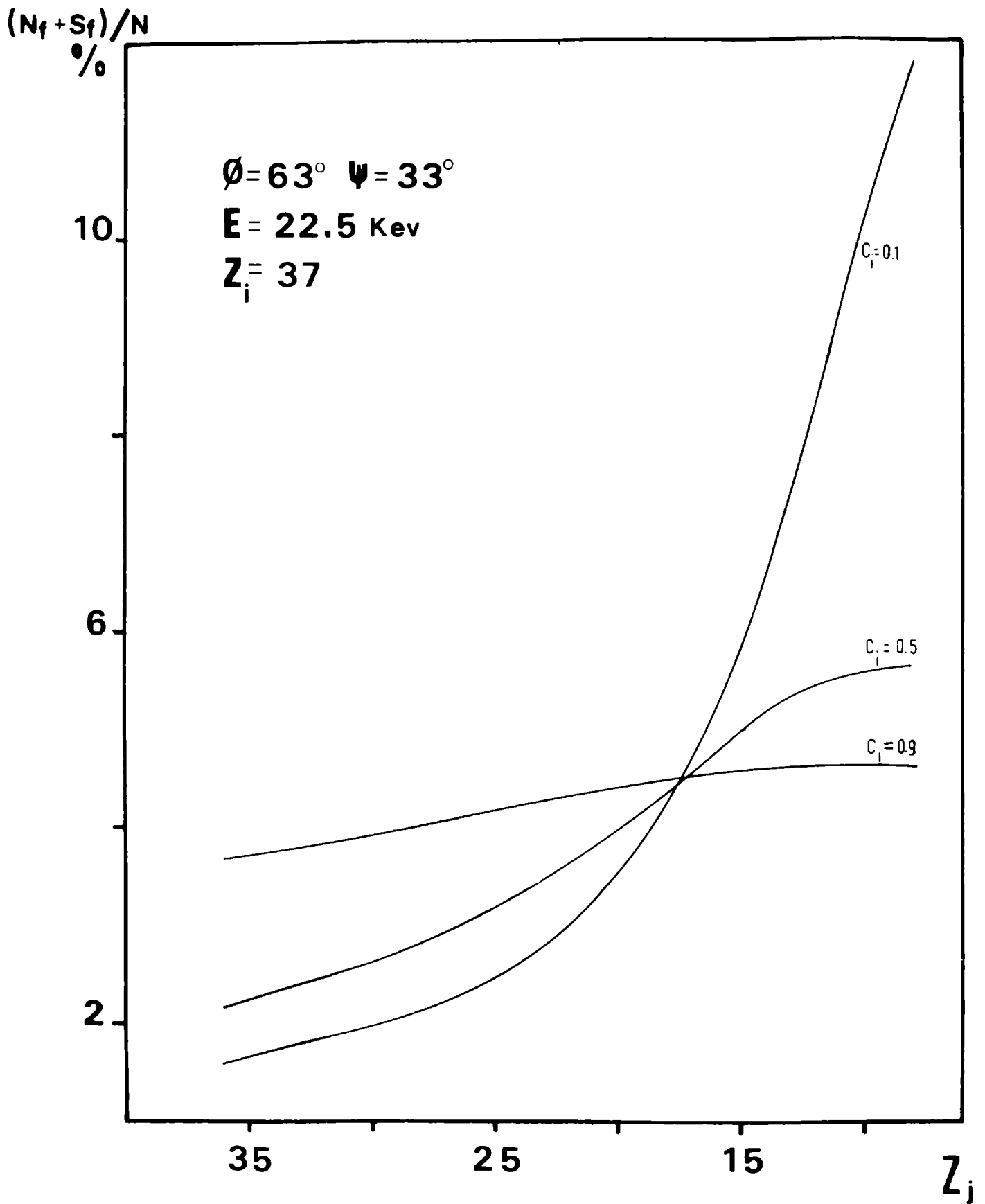


FIG. 7

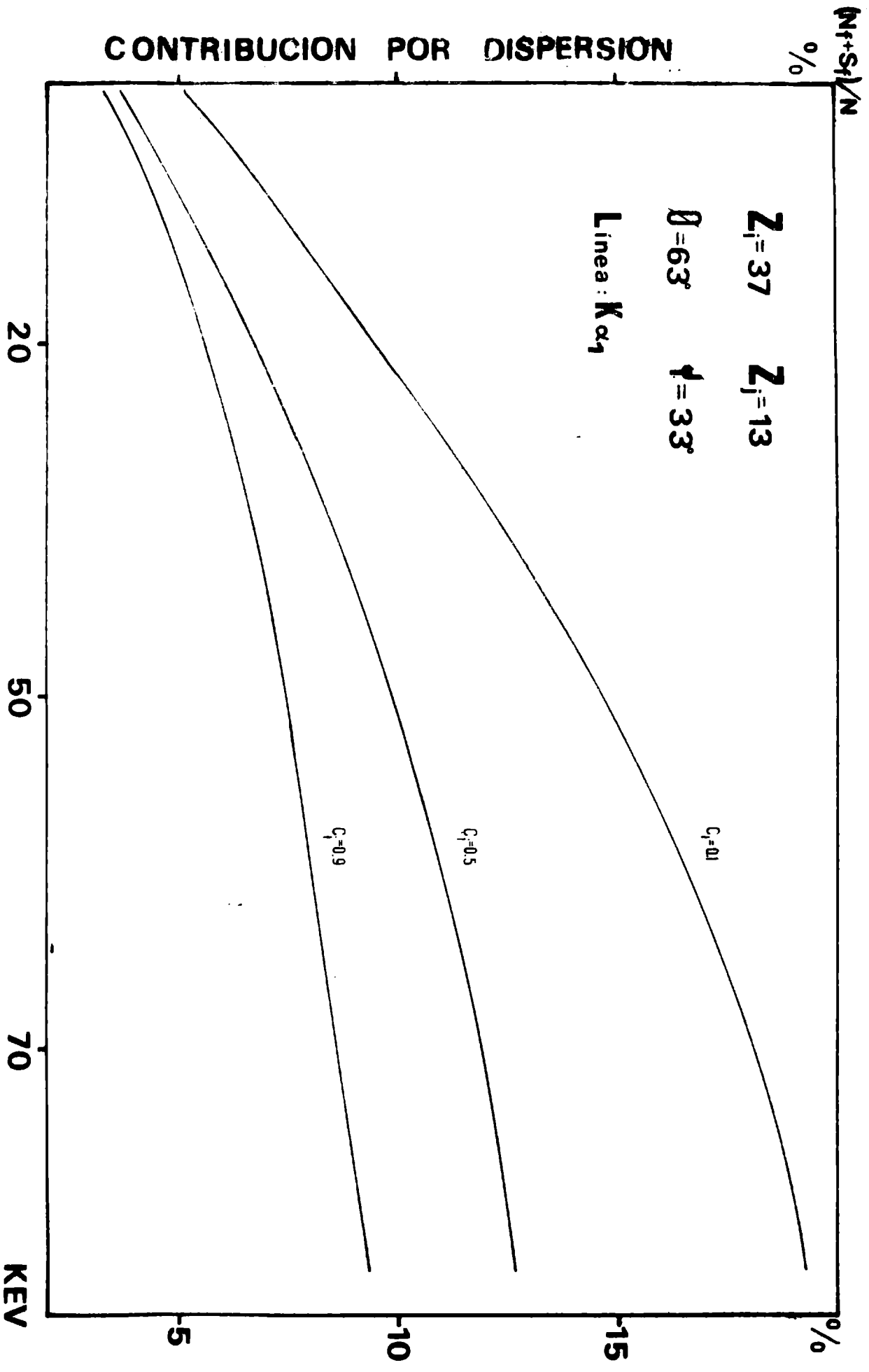


FIG. 8

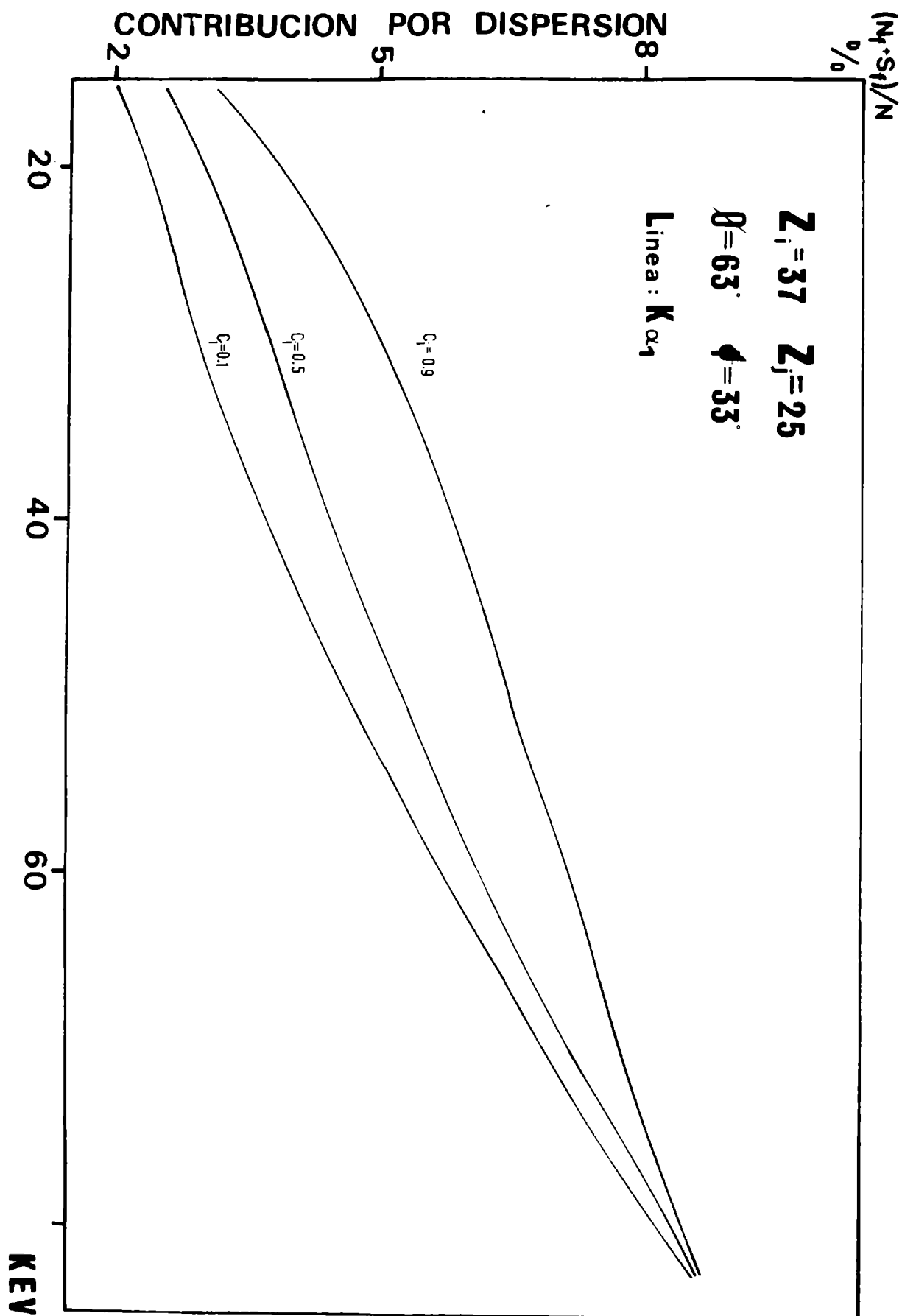


FIG. 9

TABLA 1

TITANIO (Z = 22)	
Ti Kab = 4.964	
ENERGIA ⟨KEV⟩	μ_o/μ_f
5	6.28
8	1.84
11	0.77
23	0.09
35	0.03
50	0.01

METODO DE REFLEXION-TRANSMISION POR RAYOS X PARA LA OBTENCION DE LA FIGURA COMPLETA DE POLOS

M.Ortiz - A. Sarce
Departamento de Materiales - C.N.E.A

Las intensidades para el trazado de la figura completa de polos son medidos por el método de Schulz en reflexión hasta 70° y por el método de Decker, Asp y Harker en transmisión desde 60° hasta 90° , realizándose el empalme entre ambas regiones a partir de las mediciones hechas en la zona de superposición ($60^\circ - 70^\circ$).

El espesor de las muestras para el trabajo por transmisión es elegido del orden de $1/\mu$ (donde μ es el coeficiente de absorción lineal) y puede conseguirse, en general, por pulido químico.

Las intensidades medidas por transmisión son corregidas por el ruido de fondo y por volumen difractante, y las intensidades medidas por reflexión primero por ruido de fondo, luego por defocalización y, si la muestra es fina, también por volumen difractante.

Las intensidades corregidas son finalmente normalizadas para construir la figura de polos.

INTRODUCCION

Las propiedades físicas de los policristales son generalmente anisotrópicas. Esta anisotropía puede ser conveniente o nefasta según el caso, pero es siempre importante conocerla y tratar de controlarla. El primer paso para ello es caracterizar la textura del material inicial, y esto implica determinar la figura completa de polos.

Una de las técnicas que permite obtener esta figura completa de polos es la de reflexión-transmisión, que consiste en la utilización combinada del método de SCHULZ (1) en reflexión hasta 70° (figura 1) y del método de DECKER, ASP y HARKER (2) en transmisión desde 60° hasta 90° sobre una misma muestra. El límite superior de la zona de reflexión está fijado por razones geométricas que harían aumentar excesivamente la defocalización

del haz de rayos X más allá de ese valor. El empalme entre las intensidades medidas en la zona de reflexión pura y de transmisión pura se realiza a partir de las medidas en la zona de superposición de los dos métodos.

Los estudios por transmisión requieren que el espesor de la muestra sea del orden de $1/\mu$ (donde μ es el coeficiente de absorción lineal) por lo que la condición necesaria para que pueda aplicarse el método es que sea posible conseguir ese adelgazamiento.

El goniómetro de texturas explora la figura de polos por círculos concéntricos o en espiral y las medidas de las intensidades no se hacen en un punto sino sobre un pequeño dominio angular, en el cual se supone que la intensidad difractada es constante.

La determinación de las condiciones óptimas para la medición de las intensidades en cada uno de los dominios es un compromiso entre las influencias de los distintos parámetros que las afectan. Estos parámetros pueden dividirse en:

- a) geométricos (que actúan sobre la separación de los picos de difracción y la corrección por desfocalización)
 - longitud de onda de la radiación usada
 - radio del goniómetro de textura

 - geometría del haz incidente (ranuras a la salida del tubo de rayos X)
 - ángulo sólido de contaje (ranuras a la entrada del contador).

- b) electrónicos (que dependen de los equipos con que se cuenta para generar los rayos X y para detectar y medir la radiación difractada).

En el presente trabajo se analizan los criterios para la elección de los parámetros que influyen las mediciones de las intensidades y se discuten las correcciones y factores que intervienen en el cálculo de las intensidades usadas en el trazado de la figura de polos.

EXPERIMENTAL

a) Las intensidades difractadas fueron medidas con la ayuda de un goniómetro semiautomático Siemens que está dotado de tres movimientos que permiten: 1) rotación de la muestra alrededor del eje horizontal del goniómetro 2) rotación de la muestra sobre sí misma y 3) oscilación de la muestra en su propio plano.

Estos movimientos permiten explorar la figura de polos en espiral o en círculos cuando se trabaja en reflexión y en círculos al hacerlo por transmisión. La doble posibilidad de trabajo en reflexión permite aprovechar el movimiento automático del goniómetro (en espiral) en la zona de reflexión pura y efectuar las mediciones por círculos en la zona de superposición de las medidas de reflexión y transmisión, lo que permite un fácil empalme. El paso de la espiral (o distancia angular entre círculos) puede elegirse de 2.5° o 5° según la precisión deseada en el trazado de la figura de polos. La elección del paso de la espiral condiciona parte de la geometría del haz difractado que recibe el detector. Según el criterio propuesto por COUTERNE y CIZERON (3), para que se cubra toda la figura de polos sin superposición, el alto de la ranura a la entrada del detector debe satisfacer:

$$H = \Delta\alpha \cdot 2R \cdot \sin \theta$$

donde $\Delta\alpha$ es el paso de la espiral, R el radio del goniómetro y θ el ángulo de Bragg de la familia de planos estudiada.

Dado que no hay un criterio tan estricto que fije el ancho de la misma ranura, es aconsejable el uso del valor máximo compatible con la proximidad de otros picos de difracción.

Las ranuras a la salida del tubo de rayos X, que fijan la geometría del haz que incide sobre la muestra, deben ser elegidas de manera tal que el haz caiga siempre sobre ella, independientemente de su inclinación y del movimiento de vaivén. Esto evita una corrección adicional a las mediciones que se efectúan.

El tiempo de contaje determina el dominio angular en el cual se supone intensidad constante, por lo tanto debe ser suficientemente chico como para justificar esta suposición pero,

a la vez, suficientemente grande como para tener un número adecuado de cuentas que permita una buena estadística.

Dado que las velocidades de los movimientos de rotación alrededor de la normal a la muestra en transmisión y reflexión pueden ser distintas, los tiempos de contaje deben ajustarse para que el número de medidas sobre cada círculo, en la zona de superposición, sea el mismo en ambos casos.

Finalmente, debe tenerse en cuenta la elección de la longitud de onda más adecuada para el estudio de un dado material. En primer lugar, la conveniencia de trabajar con los mayores ángulos de Bragg compatibles con el equipo para obtener una mayor separación de las líneas y disminuir las correcciones por defocalización, lleva a elegir grandes longitudes de onda. Por el contrario, dado que el coeficiente de absorción de los metales a los rayos X aumenta con la longitud de onda, una longitud de onda grande sería desfavorable órque llevaría a espesores de la muestra muy pequeños para medidas por transmisión. Por otra parte, para un dado material, determinadas longitudes de onda producen fluorescencia, que desmejora la relación pico-fondo.

- b) Las intensidades medidas a través del detector corresponden a los valores del haz difractado por la muestra más un valor de fondo. Este fondo puede ser medido desplazando el detector 2° a ambos lados de la posición 2θ . Experimentalmente se encontró que en reflexión no depende de la inclinación de la muestra respecto del haz incidente (ni de α , ni de ϕ). En transmisión, en cambio, el fondo depende de los ángulos α y ϕ . Para cada valor particular de α el fondo varía según una curva $F(\phi)$, cuya forma es determinada fundamentalmente por la geometría del goniómetro, que hace que la manguera encargada de transmitir el movimiento de vaivén a la muestra se interponga entre el haz difractado y el detector durante un intervalo angular (zona oscura) durante el cual la intensidad prácticamente a cero.

La forma de la curva $F(\phi)$ es aproximadamente la misma para todos los valores de α por lo que, determinada para uno particular (α_0), pueden calcularse las restantes en la forma $F_{\alpha_0}(\phi) \cdot Z(\alpha)$, donde el factor $Z(\alpha)$ es el cociente entre el valor de fondo medido para una inclinación α y un ϕ

fuera de la zona oscura, y el correspondiente a α_0 .

La zona oscura aparece también en las medidas de las intensidades difractadas. Es conveniente, por lo tanto, hacer previo a las experiencias, un barrido en transmisión de manera de poder ubicar la muestra en una forma tal que la zona oscura caiga en una región de baja intensidad en la figura de polos.

Al pasar de las medidas de reflexión a las de transmisión es necesario, por otra parte, ubicar correctamente la muestra para que en ambos casos las mediciones sean hechas en el mismo sentido y a partir del mismo origen. Así puede efectuarse un buen empalme en la zona de superposición de las medidas por reflexión y por transmisión.

c) Preparación de las muestras.

Para las mediciones hechas por reflexión la muestra debe presentar una superficie plana y pulida de aproximadamente 25 mm de diámetro. Este tamaño es necesario para que el haz no salga fuera de la muestra durante el movimiento de vaivén. En el caso de chapas esto se consigue mediante pulido mecánico y pulido químico final para eliminar la capa superficial deformada. Si, por el contrario, la muestra proviene de un tubo, es necesario primero adelgazar la pared del mismo mediante torneado y luego con pulido químico, con la finalidad de abrirlo y poder pegarlo sobre una base plana.

El espesor final que tienen que alcanzar las muestras para medidas por transmisión es tal, que el producto μt sea lo más próximo a 1, para hacer mínimas las correcciones a las intensidades medidas (ver discusión).

El valor de μt que aparece en las correcciones (ver conclusiones) debe determinarse experimentalmente para cada longitud de onda usada. Esto puede hacerse midiendo con el detector la intensidad de un haz difractado por un monocristal de cuarzo antes y después de interponer en el camino una muestra adelgazada. Si I_0 es la intensidad medida sin muestra e I con ella, es:

$$\mu t = - \ln (I/I_0)$$

Generalmente se encuentran pequeñas fluctuaciones para este valor cuando se hace incidir el haz sobre distintas zonas de la muestra, debido a variaciones en el espesor, por lo que finalmente se debe adoptar un valor promedio. El uso del monocristal de cuarzo como monocromador es indispensable dada la dispersión del haz que sale del tubo de rayos X, y la fuerte dependencia de μ con la longitud de onda.

DISCUSION

Las intensidades medidas por reflexión y por transmisión deben ser corregidas antes de ser usadas para el cálculo de la densidad de polos. Para las medidas hechas por reflexión, ya sea por espiral hasta 60° o por círculos entre 60° y 70° , la primera corrección a efectuar es por ruido de fondo. Dado que experimentalmente se ha obtenido un valor único de fondo (TF1) para toda la región barrida, la corrección puede efectuarse restando a cada intensidad medida $I(\phi, \alpha)$ el valor TF1.

La segunda corrección a efectuar es por defocalización (caída de intensidad asociada a un ensanchamiento del haz, observado al aumentar α). Esta corrección puede ser hecha a partir de las medidas de la caída de intensidad difractada en una muestra isotrópida del material en estudio o a través del cálculo de una función teórica (4) cuyos parámetros dependen de las condiciones experimentales y del pico del espectro usado.

El coeficiente por el cual hay que multiplicar cada valor de intensidad medida es el cociente de las intensidades de la muestra isotrópica a $\alpha = 0$ y al α considerado (previamente corregidas por ruido de fondo) en el primer caso, y la inversa del factor teórico calculado en el segundo.

Realizadas las dos primeras correcciones, puede ser necesario realizar una tercera, dependiendo ello de si las experiencias por reflexión son hechas en la misma muestra delgada utilizada después directamente por transmisión o antes del adelgazamiento. En el primer caso es necesario tener en cuenta una corrección por variación del volumen difractante mediante la expresión (1):

$$(I_0/I) = \frac{1 - \exp\left(-2\mu \frac{t}{\sin \theta}\right)}{1 - \exp\left(-2\mu \frac{t}{\sin \theta \cos \alpha}\right)}$$

En transmisión es necesario realizar dos correcciones: por ruido de fondo y por variación de volumen difractante.

En vista de los resultados experimentales en las mediciones del ruido de fondo en transmisión, la corrección correspondiente a cada valor medido $I_M(\phi, \alpha)$ se ha tomado igual al valor del fondo TF2 (ϕ, α_0), multiplicado por el factor Z (α), con lo cual la intensidad final corregida resulta:

$$I_C(\phi, \alpha) = I_M(\phi, \alpha) - \text{TF2}(\phi, \alpha_0) \times Z(\alpha)$$

A esta intensidad corregida por ruido de fondo es necesario corregirla nuevamente por variación de volumen difractante. El factor de corrección está dado por la fórmula (2):

$$\frac{I_0}{I_{\pm\alpha}} = \frac{\mu t \exp(-\mu t / \cos \theta)}{\cos \theta} \times \frac{[\cos(\theta \pm \alpha) / \cos(\theta \mp \alpha)] - 1}{\exp[-\mu t / \cos(\theta \pm \alpha)] - \exp[-\mu t / \cos(\theta \mp \alpha)]}$$

Para el cálculo de las intensidades finales a partir de las cuales se obtienen las densidades de polos se ha adoptado el criterio desarrollado por R. Penelle et al (5). En las zonas de superposición de las medidas por reflexión y transmisión se efectúan los siguientes pasos:

a) Sobre cada círculo medido se calcularon los valores medios de las intensidades corregidas para reflexión ($I_{MR}(\alpha) = 1/F \cdot \sum_{\phi_1}^{\phi_2} I_{CR}(\phi, \alpha)$) y para transmisión ($I_{MT}(\alpha) = 1/F \cdot \sum_{\phi_1}^{\phi_2} I_{CT}(\phi, \alpha)$).

b) Se calcula el coeficiente $R_M(\alpha) = I_{MR}(\alpha) / I_{MT}(\alpha)$.

c) Para cada punto medido sobre un círculo se calcula el cocien-

te $R_p(\phi, \alpha) = I_{CR}(\phi, \alpha) / I_{CT}(\phi, \alpha)$

d) Se compara $R_p(\phi, \alpha)$ a $R_M(\alpha) \pm 20\%$. Si $R_p(\phi, \alpha)$ cae en ese intervalo se lo conserva.

e) Se calcula para cada círculo el valor medio $R_f(\alpha) = 1/L \sum_{i=1}^L R_{pi}(\phi, \alpha)$ de los R_p retenidos.

f) Se calcula el valor medio R_R de los $R_f(\alpha)$ sobre los distintos círculos en la zona de superposición.

Las intensidades finales son elegidas como:

a) Zona reflexión pura (hasta 60°) $I_F(\phi, \alpha) = I_{CR}(\phi, \alpha)$

b) Zona de superposición $I_F(\phi, \alpha) = \frac{I_{CR}(\phi, \alpha) + R_R \times I_{CT}(\phi, \alpha)}{2}$

c) Zona de transmisión $I_F(\phi, \alpha) = I_{CT}(\phi, \alpha) \times R_R$

La normalización de las figuras de polos es el cálculo de las densidades de polos $q(\phi, \alpha)$, que son las intensidades $I_F(\phi, \alpha)$ calculadas anteriormente divididas por un factor \bar{I} tal que:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi q(\phi, \alpha) \sin \alpha \, d\alpha \, d\phi = 4\pi$$

El factor de normalización \bar{I} es

$$\bar{I} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi I(\phi, \alpha) \sin \alpha \, d\alpha \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \alpha \, d\alpha \, d\phi}$$

que puede calcularse fácilmente por integración numérica.

CONCLUSIONES

El método de reflexión-transmisión para obtener la figura completa de polos puede utilizarse en forma rutinaria para tra-

bajos de investigación, ya que su aplicación no presenta mayores dificultades.

Los errores de este método son menores que los que aparecen en el trazado de la figura completa de polos con cualquier otro.

Su principal aplicación es en materiales para los cuales la figura de polos presenta máximos de densidad en la zona periférica. No es necesario que el material presente ningún tipo de simetría en su textura.

La textura determinada por este método corresponde a la de la capa superficial plana de la muestra. Es posible entonces, eliminando sucesivas capas, realizar el estudio de la evolución de la textura en profundidad.

La principal dificultad experimental para la aplicación del método reflexión-transmisión es el adelgazamiento de la muestra. Sin embargo, una vez puesto a punto el procedimiento (reactivo, temperatura, tiempo) puede realizarse sin complicaciones.

Los cálculos necesarios para efectuar las correcciones y trazar la figura de polos se realizan por computadora. Una vez elaborados los programas correspondientes no presentan ningún problema.

BIBLIOGRAFIA

- 1) L.G. Schulz, J. Appl. Phys., 20 (1945) 1030.
- 2) B.F. DECKER, E.T. ASP y J.D. HARKER, J. Appl. Phys., 19 (1948) 388
- 3) J.C. COUTERNE y G. CIZERON, J. Appl. Cryst., 4 (1971) 461
- 4) M. Ortiz y J.D. Hermida. Aceptado para su publicación en Texture.
- 5) a. M. Pernot. Tesis presentada en la Universidad de París Sud-Centro Orsay, Francia, 1977.
b. P. Darwin. Tesis presentada en la Universidad de París Sud-Centro Orsay, Francia, 1978.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a PROPULSORA SIDERURGICA S.A.I.C. la colaboración para la realización de este trabajo.

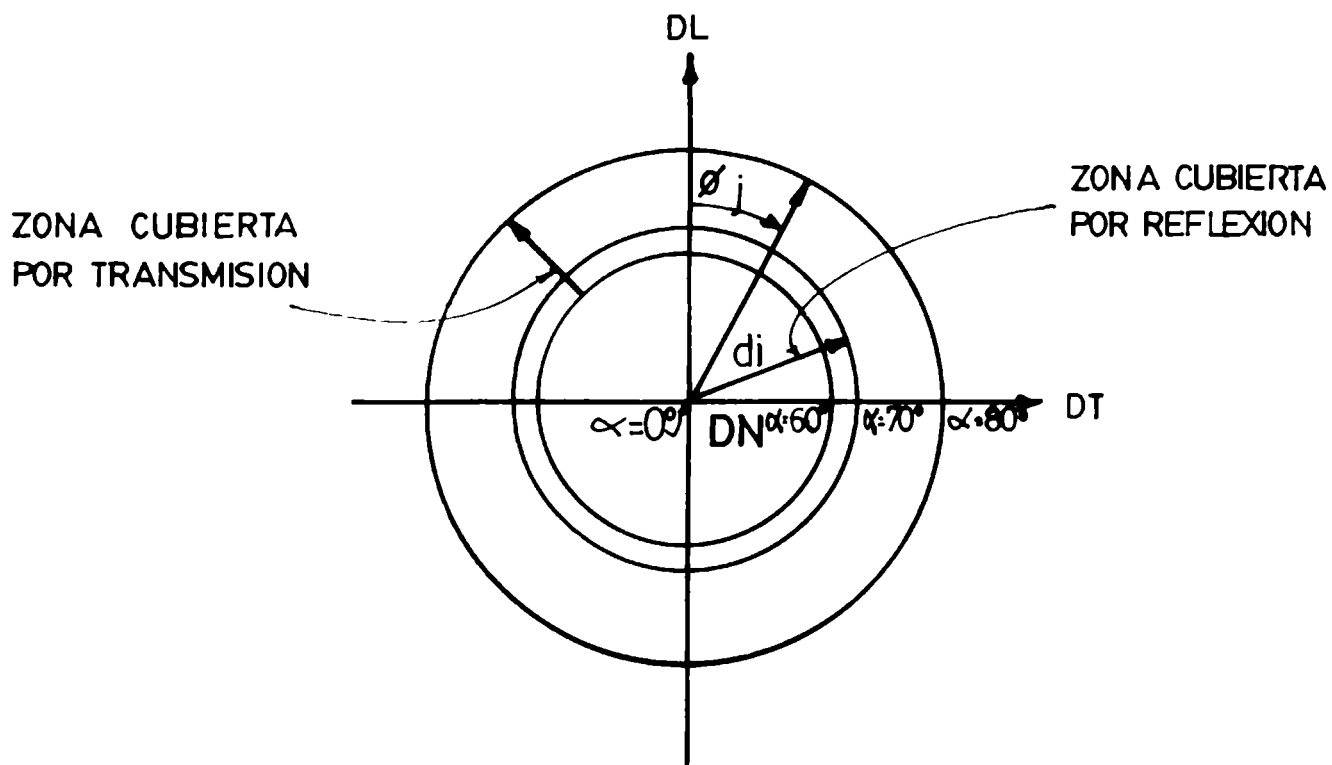


FIGURA N° 1

INHIBICION DE LA EXPANSION DE MONTMORILLONITA

A.G. Alvarez
M.C. Huwiler

INTRODUCCION

El estudio del comportamiento de las arcillas en presencia de agua, es conocido, siendo su manifestación en cuanto al hinchamiento, uno de los comportamientos de mayor importancia para los distintos usos en el campo de la tecnología aplicada.

En este trabajo se empleó arcilla montmorillonítica dado que presenta un comportamiento más evidente en cuanto a los fenómenos de expansión.

Se utilizó difracción de Rayos X para medir los fenómenos producidos, implementándose técnicas especiales para las características de la arcilla en cuanto al tamaño de partícula y a la importancia de las reflexiones basales.

El agente utilizado para producir la inhibición del hinchamiento fué el cloruro de zirconio y la evaluación de su efecto, se realizó por una técnica especial utilizando fluorescencia de Rayos X y verificando su validez con el método analítico estándar.

Es de señalar, el importante papel que juega el comportamiento de las arcillas en las formaciones petrolíferas, modificado, con sus alteraciones, las propiedades naturales, pudiendo restringir, en forma notable, el flujo de fluidos en medios porosos.

CARACTERISTICAS CRISTALOGRAFICAS

Los minerales arcillosos están constituidos por una serie de capas o láminas reticulares paralelas superpuestas, normales al eje C del cristal.

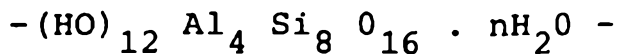
Los distintos tipos se caracterizan por diferencias en la sucesión de capas y por diferencia dentro de las propias capas.

La estructura molecular de la montmorillonita se encuentra esquematizada en la figura N°1. Esta arcilla cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial C_2/m .

Los parámetros de la red son los siguientes:

$$-a = 5,14 \text{ \AA} \quad b = 8,90 \text{ \AA} \quad c = 10,4 \text{ \AA} \quad \beta = 99^\circ 54' -$$

Con dos fórmulas por celda unitaria

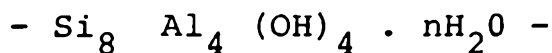


EL FENOMENO DE LA EXPANSION

Porqué se expande la montmorillonita:

La montmorillonita es una arcilla que presenta la particularidad de expandir la distancia del espaciado unitario sobre el eje C cuando se pone en contacto con agua, dependiendo ésta de la naturaleza de los cationes presentes sobre la superficie de láminas de arcilla.

Está constituida por unidades formadas por tres capas, con la capa de aluminato entre dos de silicato y su fórmula empírica límite es:



En la capa octaedral el aluminio trivalente puede ser sustituido isomórficamente por magnesio divalente. Esta sustitución produce un defecto de carga positiva, que se manifiesta como un exceso de carga negativa sobre la superficie de las láminas de arcilla.

En promedio, uno de éstos reemplazos ocurren cada seis átomos octaedrales produciendo una carga negativa promedio de 0,66 por celda unitaria. Esta carga negativa de la red es compensada en parte por cationes que son adsorbidos en los espacios interlaminares. En presencia de agua éstos cationes compensantes pueden ser fácilmente intercambiados por otros cationes presentes en la solución. Por esta razón reciben el nombre de cationes intercambiables.

De esta forma las unidades quedan enlazadas por fuerzas electrostáticas que no son suficientemente fuertes para impedir que se hinche al sumergirla en agua.

La montmorillonita recibe el nombre de "sódica" o "Cálcica" dependiendo del catión que se halla como compensante del defecto de carga de la red cristalina.

El catión magnesio divalente es el más frecuente reemplazante del aluminio trivalente. Tal reemplazo no es excluyente y otros c

tiones divalentes pueden reemplazar al aluminio tales como hierro y zinc.

La montmorillonita se expande en presencia de agua o vapor de agua, debido a la penetración de las moléculas de agua entre la separación de las celdas unitarias.

El agua intersticial se adsorbe por dos mecanismos, el primero de los cuales se debe al carácter dipolar del agua. Como la arcilla tiene carga negativa el polo positivo de las moléculas de agua yace sobre la superficie con el polo negativo hacia el exterior (Fig. N°2).

La capa inicial de las moléculas de agua del dipolo orientado forma otra superficie de cargas negativas sobre las cuales puede construirse otra capa de moléculas de agua completamente orientada. Esta orientación no puede continuar indefinidamente pues las moléculas de agua poseen una energía térmica que se opone a la orientación.

El arreglo es estable hasta 4 monocapas de agua.

En el gráfico siguiente se muestran los espaciados de la montmorillonita para distintos grados de hidratación, medidos con el espaciado del plano (001).

	Deshidratada	Agua 1 capa	Agua 2 capas	Agua 3 capas	Agua 4 capas
$d_{(001)}$	10,0	12,4	15,4	18,4	20

Estos valores de espaciados corresponden a montmorillonita H.

De estos valores puede observarse que el volumen de la arcilla se duplica al pasar desde el estado deshidratado al de máxima hidratación. En el proceso de hidratación los valores de los parámetros a y b permanecen inalterados.

Un segundo mecanismo por el cual el agua puede ser atraída hacia el espaciado interlaminar es debido a la hidratación de los cationes intercambiables.

La expansión producida por hidratación de los cationes depende de la naturaleza de los mismos. (Ref. 1 y 2).

INHIBICION DE LA EXPANSION

Basándose en consideraciones electrostática el campo eléctrico del catión será $e.v/r$ donde v es la valencia, e la carga del electrón y r el radio del ión. Por tanto al tener el catión intercambiable mayor valencia compensa en forma más efectiva la carga negativa de las partículas de arcilla disminuyendo la repulsión del sistema y permitiendo que las partículas se acerquen entre sí.

En este trabajo hemos ensayado el efecto de la sustitución de los cationes intercambiables por zirconio cuya valencia es + 4. Poniendo la arcilla en contacto con una solución de zirconio hasta su saturación, se produce una reacción de intercambio catiónico por la cual el zirconio desplaza a todos los cationes.



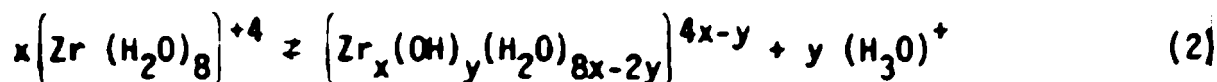
La cantidad de zirconio adsorbe la arcilla expresada en miliequivalentes por 100 gr. de arcilla seca es llamada capacidad de intercambio catiónico (CEC). Para la montmorillonita es del orden 80 a 100 miliequivalentes por cada 100 gr. de arcilla. Este valor da una medida de la cantidad de sustitución en la red cristalina o lo que es lo mismo una medida de la carga negativa de la arcilla.

La reacción de intercambio es una reacción estequiométrica.

Debido a que la carga negativa de la arcilla es constante para una cantidad de arcilla dada, es necesario para llegar a la saturación una cantidad de zirconio fija, a pH y temperatura dados.

Fue empleada una solución ácida de cloruro de zirconilo al 20%. El zirconio se hidroliza en solución y forma iones polinucleares con una alta carga y por lo tanto con un gran campo eléctrico.

En solución acuosa el Sr existe en diversos estados de hidrólisis según la siguiente reacción:



dependiendo la forma que predomine de la concentración de sal de Zr original y de la acidez del medio.

Estas formas hidrolizadas permiten contar con iones de valencia mayor. Estos iones polinucleares pueden alcanzar hasta valencia 20,

en consecuencia poseen gran poder de reemplazamiento catiónico y alto poder compensante de la carga negativa de red cristalina. Fig. N°3)

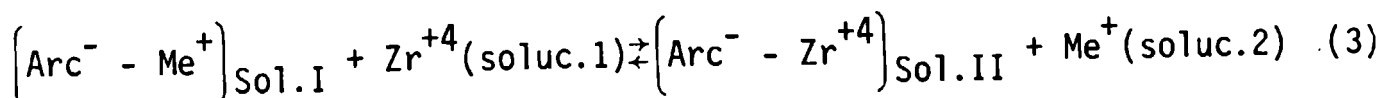
El Zr y sus formas hidrolizadas reemplazan irreversiblemente los cationes intercambiables, estando estrechamente ligados a las partículas de arcillas no sólo por atracción electrostática, sino porque se ponen en juego enlaces covalentes del tipo Zr-O-Si. (Ref. 3, 4, 5,6).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

DETERMINACION DE LA CANTIDAD DE ZIRCONIO NECESARIA PARA REEMPLAZAR LOS CATIONES INTERCAMBIABLES

La cantidad de zirconio necesaria para reemplazar los cationes intercambiables, fué medida por procedimientos de fluorescencia de Rayos x.

En una cantidad determinada de montmorillonita se fué incrementando las cantidades de Zr, hasta que fué detectada por fluorescencia de Rayos X 1 a presencia de Zr en la solución N°2 de la siguiente reacción:



El tiempo necesario para permitir el intercambio fué estimado en dos días entre cada determinación.

DETERMINACION DE LA VARIACION DEL ESPACIADO BASAL DE LA MONTMORILLONITA COMO CONSECUENCIA DE LA SUSTITUCION DE LOS CATIONES INTERCAMBIABLES POR ZIRCONIO.

En la (Fig. n°4) se muestra los diagramas de difracción de Rayos x de la montmorillonita en el estado original. Este diagrama ha sido obtenido con la muestra orientada de manera tal de favorecer las reflexiones de la misma arcilla convertida en homoiónica de Zr. (Fig. N°5).

Estos diagramas informan sobre aspectos cristalográficos y químicos a que ha dado lugar la reacción antes mencionada.

1.-Disminución del espacio (001) desde el valor original de 15,4 Å a 12,99 Å en la arcilla tratada con zirconio. Esto evidencia el acercamiento de los planos basales debido a la neutralización de la carga negativa de la red por la gran carga positiva del zirconio hidrolizado.

2.-Como es bien conocido el ancho de las líneas de difracción es una medida del tamaño de los cristales. En el diagrama de arcilla original el ancho de la reflexión (001) se debe a que los cristales están constituidos por apilamientos de aproximadamente 3 celdas unitarias en la dirección 1.

En la arcilla con zirconio, la contracción va acompañada de un apilamiento de un número "infinito" de celdas unitarias. Este aumento del tamaño de los cristales se evidencia en la esbeltez de la reflexión basal del primer orden y de los órdenes siguientes.

Un segundo aspecto contribuye a la esbeltez de las reflexiones (001). Esto se debe a que la arcilla ha sido convertida en homoiónica y fueron eliminados los varios espaciados que producían los distintos cationes intercambiables (Na, Ca y K).

3.-En los diagramas de difracción de la arcilla con el zirconio intercambiable se observan numerosas reflexiones nuevas que hasta ahora no ha sido posible identificar por los métodos de búsqueda manual. Estos compuestos cristalinos que se han formado como consecuencia de la adición del cloruro de zirconilo puede ser:

a)- Compuestos formados por Zr-O-Si.

b)- Cristales formados por mecanismos que desconocemos hasta ahora.

Se ha emprendido la búsqueda de los siguientes elementos de esta mezcla a través de métodos computacionales.

Estos diagramas fueron obtenidos sin el agregado de ácido a la solución de cloruro de zirconilo, predominando por lo tanto la forma más hidrolizada del catión.

Fueron realizadas otras experiencias en las que fué agregado HC 1 al 5%. Este agregado, según la ecuación 2 por la ley de acción de masas, las formas menos hidrolizadas predominan cuando es mayor la acidez del medio.

En el diagrama de difracción N°6 es posible observar:

a)- La contracción de la reflexión basal es menor 13,79 A en lugar de los 12,99 A obtenidos sin ácido. Esto se debe a que las formas que predominan en medio ácido tienen menor valencia y por ende neutralizan menos efectivamente la carga negativa de la arcilla.

b)- La curva es menos esbelta, debido a la coexistencia de distintas formas hidrolizadas del zirconio. La curva de difracción es asimétrica debido a distintos grados de hidrolización del zirconio. Estos distintos hidratos se distribuyen aleatoriamente entre las capas de arcilla, formando interestratificado irregular.

POSIBILIDADES ANALITICAS DEL CLORURO DE ZIRCONILO

La identificación de la montmorillonita tradicionalmente es hecha por exposición de los agregados orientados a una atmósfera de etilenglicol. Esta sustancia orgánica se difunde entre las capas de arcilla aumentando el espaciado basal en una magnitud que es típica de montmorillonita.

Por el contrario la difusión del cloruro de zirconilo entre las capas produce una contracción muy definida. En opinión de los autores la difusión del cloruro de zirconilo tiene una gran ventaja en cuanto a la certeza, sin agregar dificultades experimentales.

DESARROLLO FUTUROS

Estudio de la acción del cloruro de zirconio sobre la montmorillonita con diferentes grados de acidez y con diferentes tiempos de intercambio catiónico.

Identificación de los productos cristalinos que aparecen después del intercambio.

Determinación de la posición del zirconio dentro de la red cristalina a través del cálculo de los factores de estructura.

Estudio del grado de hidrolización de los iones adsorbidos por espectroscopía de Rayos X cercana al borde de absorción.

REFERENCIAS

- 1.- Grim R.E., Clay Mineralogy, 2a. edición, McGraw-Hill Book Co
- 2.- van Olphen H., An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Interscience Publishers.
- 3.- Pokras, Lewis: "On the Species Present in Aqueous Solutions of Salts of Polyvalent Metals", J.Chem. Education 33, 456, (1965).
- 4.- Clearfield A. y Vaughn P.A.: The Crystal Structure of Zirconium Chloride Octahydrate and Zirconium Bromide Octahydrate, Acta Cryst. 9, 555, (1965).
- 5.- Boehm H.P.: Advances in Catalysis and Related Subjects, Academic Press, 16, 238 (1966).
- 6.- Ahrland S, Grenthe I., Noren B., "The Ion Exchange Properties of Silica Gel", Acta Chem. Scand. 14, 1059, (1960).

Representación esquemática de la Montmorillonita

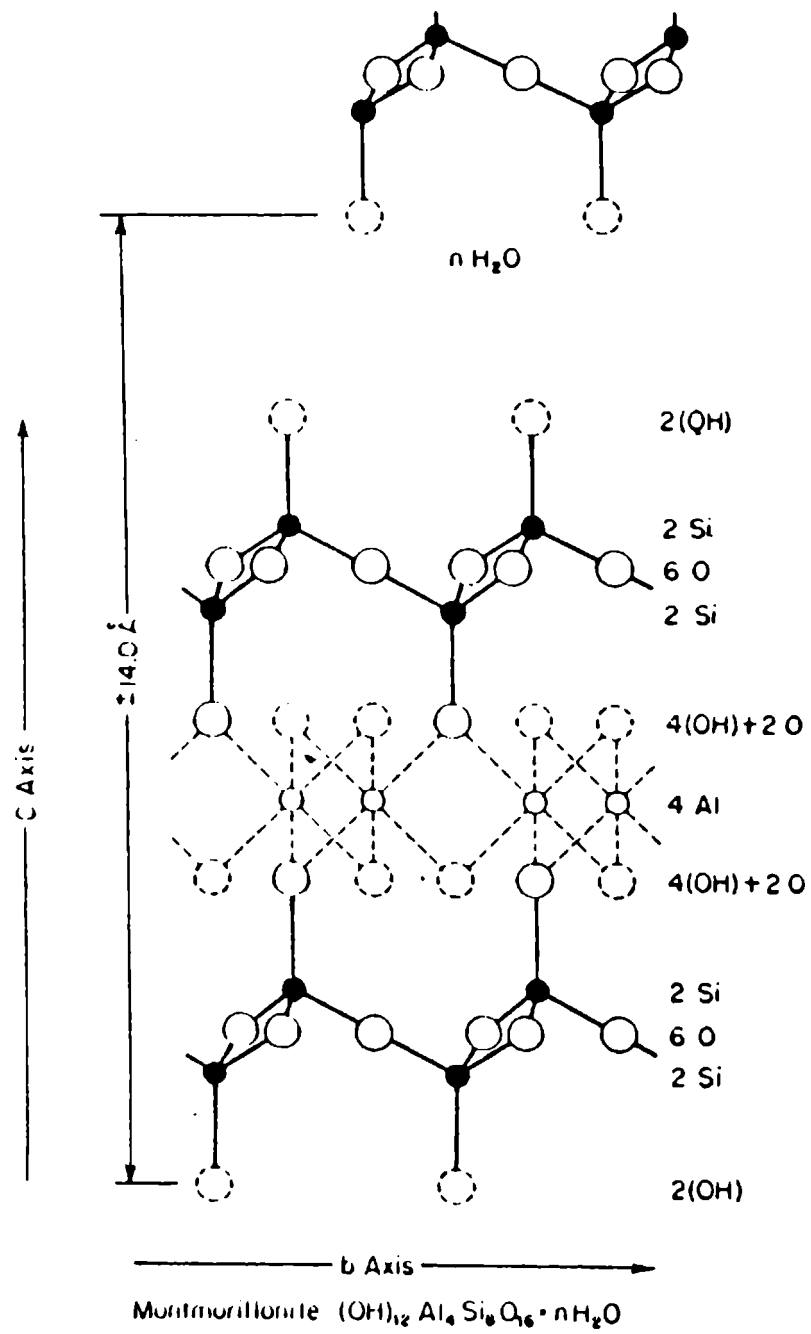


Fig.N° 1

Diagrama mostrando las capas de moléculas de agua orientadas

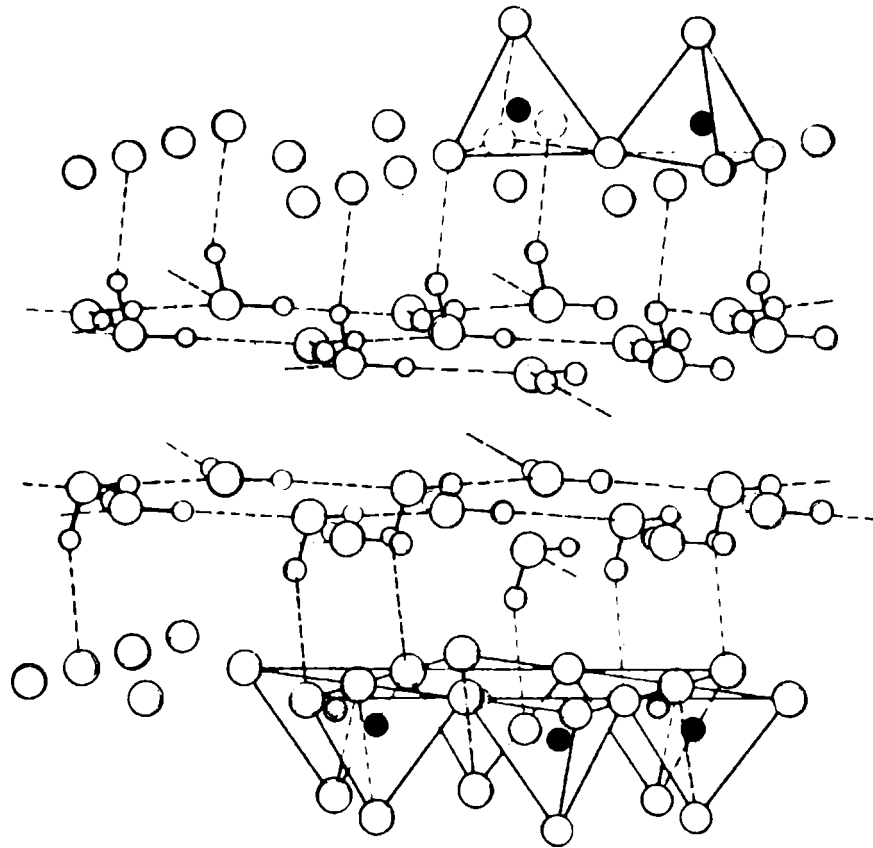


Fig.Nº 2

Ion polinuclear de zirconio

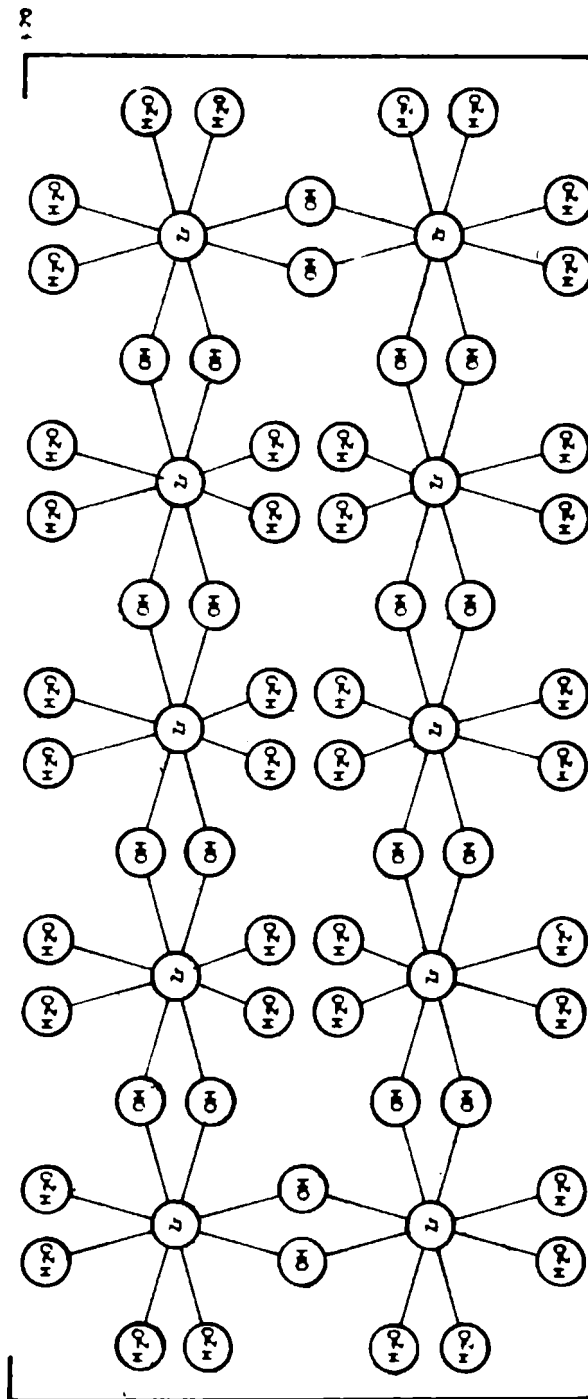
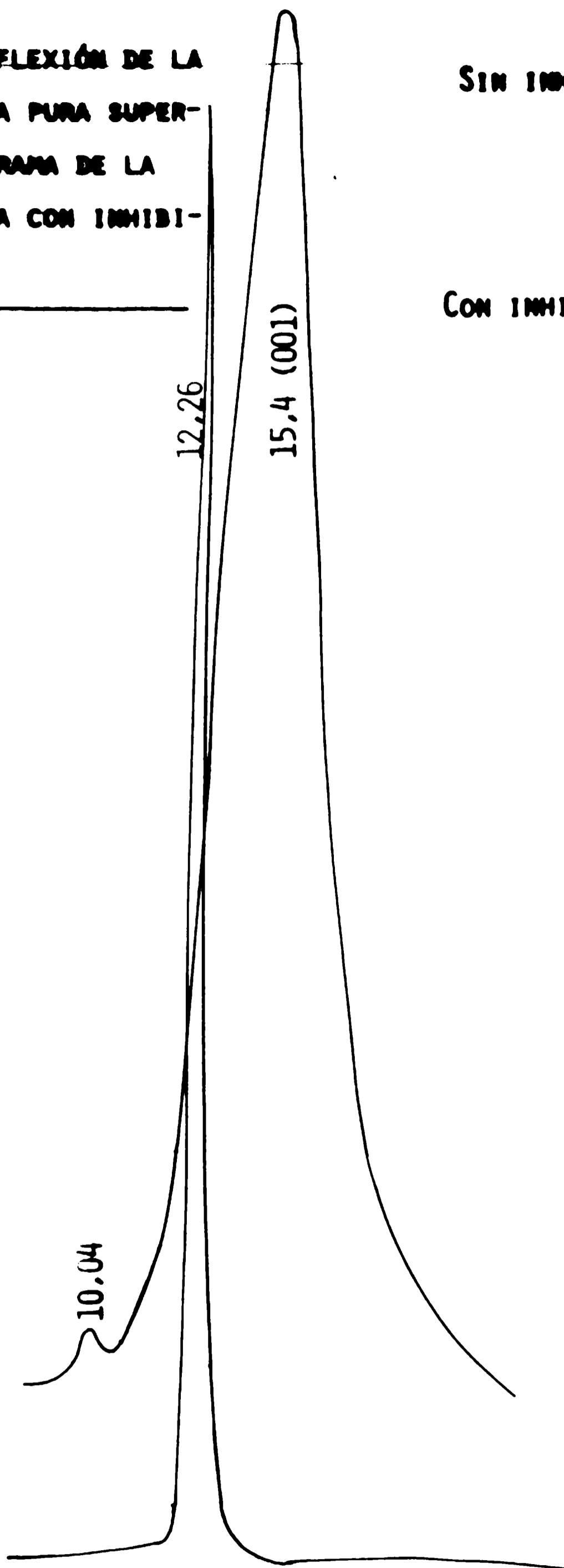


Fig.11 3

DIAGRAMA DE REFLEXIÓN DE LA
MONTMORILLONITA PURA SUPER-
PUESTA AL DIAGRAMA DE LA
MONTMORILLONITA CON INHIBI-
DOR. -



SIN INHIBIDOR. 1×10^3
50 Kv.
16 mA 800

CON INHIBIDOR 1×10^4
40 Kv.
12 mA 400

FIG: N° 4. →

-DIAGRAMA DE MONTHORILLONITA HOMOÍONICA DE ZIRCONIO.-

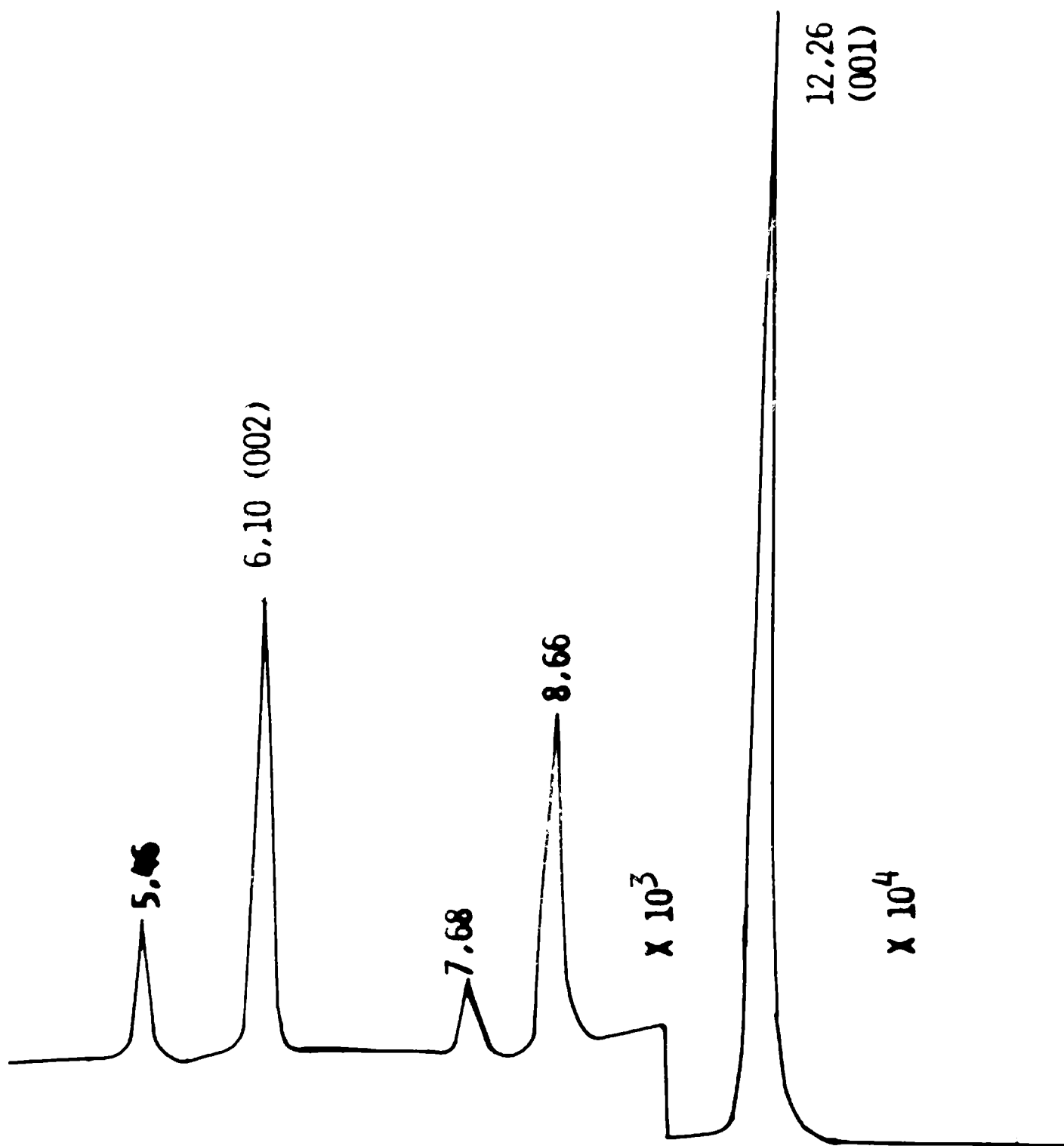


FIGURA N 5

DIAGRAMA DE MONTMORILLONITA CON CLORURO DE ZIRCONIO
EN MEDIO ÁCIDO.-

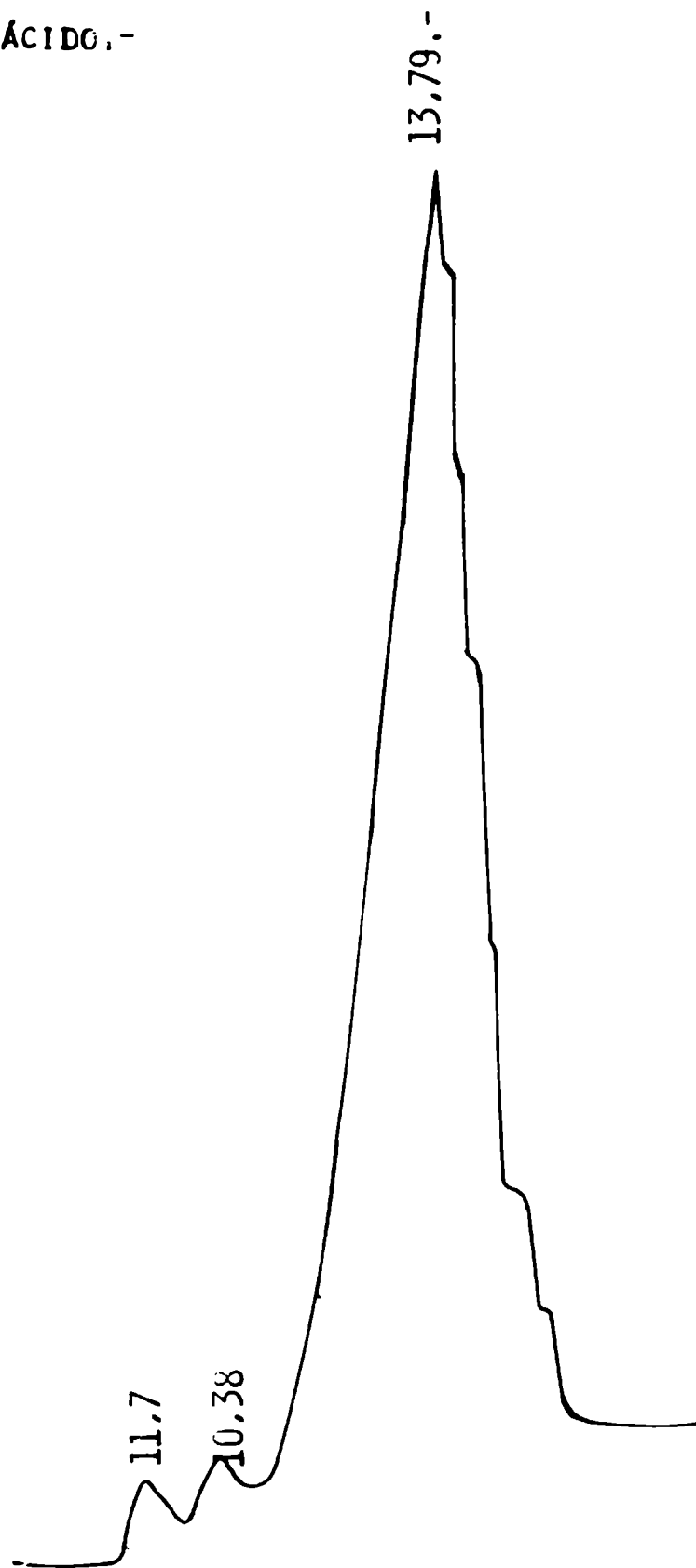


FIGURA N 6.-

COMPARACION DE ALGUNOS ALGORITMOS PROPUESTOS COMO CURVAS DE CALIBRACION EN ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

R.T. Mainardi, M. Rubio (IMAF-UNC) y J. Meda (CIDEPIINT)

INTRODUCCION

Desde los comienzos de la utilizacion del Análisis por Fluorescencia de Rayos X, como técnica de análisis químico cuantitativo se hizo necesaria la utilización de algoritmos matemáticos para relacionar las intensidades relativas con las concentraciones de los elementos de interés, en la muestra bajo estudio.

Estos algoritmos se los obtuvo principalmente como ecuaciones semiempíricas, ajustando diferentes expresiones a puntos experimentales bien conocidos, generalmente obtenidos de patrones certificados.

Es indudable que un algoritmo, para ser usado en la práctica, debe ser una expresión simple, con pocos parámetros a determinar y que produzca resultados coincidentes con los de las fórmulas teóricas derivadas de los procesos físicos que ocurren en una muestra.

La consideración de los principios básicos de los procesos físicos que ocurren en una muestra, condujo a las ecuaciones de Sherman ⁽¹⁾ y de Shiraiwa y Fujino ⁽²⁾. La búsqueda de ecuaciones semiempíricas ha producido numerosas propuestas, lo que llevó a Rasberry y Heinrich ⁽³⁾ a realizar una revisión y mostrar la equivalencia fundamental entre ellas, proponiendo una ecuación que esencialmente las engloba a todas.

El trabajo teórico y experimental, asociado a la creación de dichos modelos, intenta obtener algoritmos que provean de curvas de calibración cada vez más precisas, puesto que las necesidades tecnológicas exigen no sólo la rapidez de un análisis por Rayos X, sino también que su exactitud sea comparable a la de otros métodos de análisis competitivos.

Por el otro lado, la ecuación teórica de parámetros fundamentales es una compleja relación entre las concentraciones e intensidades fluorescentes, de difícil manejo algebraico, en la que la imprecisión con la que se conocen ciertos parámetros físicos, se traslada a la determinación de las concentraciones, restringiendo

su uso en la práctica. No obstante, a medida que la precisión en estos parámetros incrementa, su uso será cada vez más amplio. Se nota en la literatura sobre el tema una tendencia a incorporar la ecuación de parámetros fundamentales a distintos aspectos del análisis por fluorescencia de rayos X.

Este trabajo presenta una comparación entre cuatro algoritmos que a nuestro juicio son los que incluyen de una manera congruente los efectos interelementos y en el evaluamos los ajustes que producen, por comparación con datos de intensidades relativas calculadas con la ecuación de parámetros fundamentales.

PROCEDIMIENTOS EMPIRICOS PROPUESTOS

De las expresiones funcionales propuestas como curvas de calibración en análisis por Fluorescencia de Rayos X, seleccionamos las siguientes:

$$C_A = P_A \left(1 + \sum_{i \neq A} \alpha_{Ai} C_i + \sum_{i \neq A} \alpha_{Aij} C_i^2 + \sum_{i, j \neq A} \alpha_{Aij} C_i C_j \right) \quad (1)$$

donde i y j corresponden a todos los elementos distintos del A . Esta es la ecuación de Lachance-Traill modificada por Claisse y Quintín ⁽⁴⁾ (LTCQ). Ella necesita dos parámetros por cada interacción binaria con el elemento A y uno más por cada interacción ternaria con este elemento.

$$C_A = P_A \left(1 + \sum_{i \neq A} A_{Ai} C_i + \sum_{i \neq A} \frac{B_{Ai} C_i}{1 + C_A} \right) \quad (2)$$

donde:

$A_{Ai} \neq 0$ si el elemento A no es reforzado por el elemento i .

$B_{Ai} \neq 0$ si el elemento A es reforzado por el elemento i .

La ecuación anterior es la extensión a sistemas multicomponentes propuesta por Rasberry y Heinrich ⁽³⁾.

Los dos algoritmos siguientes son una extensión de la ecua-

ción (2) realizada en L.M.A.F.

En primer lugar consideramos la misma expresión matemática, pero con una modificación en la interpretación de los coeficientes ⁽⁵⁾, a saber:

$$\begin{array}{ll} A_{Ai} \neq 0 & \text{en todo tipo de interacción de A con i.} \\ B_{Ai} \neq 0 & \text{si el elemento A es reforzado por el i.} \end{array}$$

La segunda modificación a la expresión (2) adopta una forma funcional diferente:

$$C_A = R_A \left(1 + \sum_{i \neq A} \tilde{A}_{Ai} C_i + \sum_{i \neq A} \frac{\tilde{B}_{Ai} C_i}{\gamma_{Ai} + C_A} \right) \quad (3)$$

donde:

$$\begin{array}{ll} \tilde{A}_{Ai} \neq 0, \tilde{B}_{Ai} \neq 0 \text{ y } \gamma_{Ai} \neq 0 & \text{si el elemento i refuerza al A.} \\ \tilde{A}_{Ai} \neq 0 & \text{si el elemento A es absorbido por} \\ & \text{i y no hay reforzamiento.} \end{array}$$

La expresión (3) puede conocerse como RHM ⁽⁶⁾ y su ventaja principal reside en que los coeficientes pueden calcularse teóricamente, para situaciones físicas particulares.

COMPARACION CON MUESTRAS TERNARIAS

Con el objeto de analizar la bondad del ajuste de los algoritmos seleccionados como curvas de calibración, se eligieron tres muestras terciarias con características diferentes de efectos de matriz.

El criterio utilizado fué el siguiente: partiendo del compuesto Cr-Fe-Ni que presenta fuertes efectos de matriz debido a la cercanía de sus números atómicos, se pensó en otros dos compuestos cuyos elementos poseyeran números atómicos más separados entre sí, lo que permite analizar casos disímiles de efectos de matriz.

Si en nuestra muestra inicial reemplazamos los elementos de números atómicos extremos por elementos más alejados, un compuesto como Ti-Fe-Zn presentará efectos de matriz menos acentuados. Estos efectos pueden disminuirse aún más como ocurre en el caso de Cr-Ni-Mo.

Si bien estos casos no cubren todas las posibilidades de efectos de matriz, presentan un amplio espectro, que permite sacar conclusiones sobre la aplicabilidad de las ecuaciones propuestas.

CALCULO DE INTENSIDADES FLUORESCENTES

Las intensidades relativas ($R = I_m/I_p$) se obtuvieron de cálculo numérico a partir de la ecuación de parámetros fundamentales. Se prefirió este procedimiento al de ajuste de datos experimentales, y a que no es materialmente posible obtener patrones de comparación de composición certificada que cubran todo el rango de concentraciones con un número suficiente de puntos. De esta manera fué posible comparar el comportamiento de los modelos en todo el triángulo de concentraciones. (Figura 1).

El programa de cálculo de intensidades fué implementado en una computadora de 64 K memoria principal y acceso a disco magnético que posee el I.M.A.F.

Este programa permite obtener la relación de intensidades fluorescentes para muestras de hasta 10 elementos químicos mediante excitación mono y policromática. El cálculo es posible para la fluorescencia primaria, secundaria y terciaria.

Está estructurado en base a subrutinas de cálculo y manejo de datos mediante archivos grabados en discos flexibles. En referencia (7) se dan a conocer mayores características del mismo sobre el lenguaje usado, tiempos de cálculo y requerimientos de memoria. Además, se brinda un test del programa con mediciones experimentales.

DETERMINACION DE LAS CONCENTRACIONES

El procesamiento de los valores de las intensidades calculadas se realizó conjuntamente entre el CIDEPINT y el IMAF.

Los coeficientes de los algoritmos propuestos como curvas de calibración se obtuvieron de ajuste de las intensidades fluorescentes de muestras binarias mediante un programa de computación basado en el algoritmo de Powell (8) para la minimización de funciones sin cálculo de derivadas, este programa forma parte de la biblioteca científica de la computadora OLIVETTI P6060.

Para el caso de la ecuación (1) que incluye la interacción ter

naria (α_{Aij}), los coeficientes de la curva de calibración se obtuvieron mediante la resolución de una ecuación matricial tomando cinco puntos de intensidad-concentración conocidas tal como es propuesto por Rousseau y Claisse.

Mediante procedimientos iterativos se pueden determinar las concentraciones que predice cada curva de calibración. Este método de cálculo iterativo es similar al utilizado por Raspberry y Heinrich.

El esquema descripto se muestra en la figura 2.

RESULTADOS OBTENIDOS SOBRE MUESTRAS TERNARIAS

Los cálculos numéricos realizados con los modelos empíricos propuestos, que relacionan las concentraciones con las intensidades fluorescentes, muestran que los ajustes para las curvas binarias son similares, sin notar un predominio marcado de aquellos modelos que necesitan un mayor número de coeficientes en su expresión analítica. Cuando los modelos se aplican a muestras de tres o más elementos, el apartamiento con respecto a los valores que se predicen con la expresión teórica es, en algunos de ellos considerable. En particular esta extensión en los modelos (2) y (3) (en los que se utilizan solamente coeficientes derivados de muestras binarias) producen valores muy por debajo de los de referencia. En cambio el modelo (1) de COLT, que incluye un coeficiente ternario que se determina independiente, provee un excelente ajuste.

En las figuras 3, 4 y 5 se ilustra lo anteriormente expuesto, mediante cortes transversales en zonas adecuadas del triángulo de concentraciones. En ellos se dibujan las curvas de calibración de los distintos modelos para las muestras seleccionadas en este trabajo.

En la figura e, correspondiente a la muestra Ti-Fe-Zn, se observa el corte transversal para una concentración constante del Fe ($C_{Fe} = 0.2$). El eje vertical representa los valores de intensidad relativa de este elemento.

En la figura N°4 representamos un corte similar correspondiente a la muestra CR-Fe-Ni, graficando la intensidad relativa del Fe en el eje vertical para $C_{Fe} = 0.2$. Finalmente en la figura N°5 hemos dibujado el corte parametrizado por $C_{Ni} = 0.2$ para Cr-Ni-Mo.

Varios aspectos de este análisis merecen ser destacados. Si nos referimos a la superficie del triángulo de concentraciones sobre la que descansan los pares de puntos intensidad-concentración, observamos que sería de esperar que en la zona de $C_A = 0,7$ el ajuste sea bueno para cualquier modelo, ya que esta zona está fuertemente gobernada por las curvas binarias que la limitan. En el otro extremo de la superficie $C_A = 0,3$ ocurre lo opuesto ya que la influencia de las curvas binarias no es decisiva. Ambas predicciones se verifican en los ajustes.

Debido a lo anteriormente expuesto, en nuestros cálculos encontramos que el modelo de COLT es marcadamente superior a los modelos inspirados en Raspberry-Heinrich. A nuestro entender, la única razón reside en el hecho de que estos últimos no contemplan adecuadamente la forma en que debe extenderse la curva de calibración de muestras binarias, al caso de tres o más elementos.

La intensidad relativa del elemento de peso atómico intermedio, es la que muestra los apartamientos más grandes con respecto a los valores obtenidos con la ecuación del parámetros fundamentales que ha sido usada como referencia en todo este trabajo.

CONCLUSIONES

Los ejemplos presentados plantean una inquietud valedera sobre las extensiones propuestas en la literatura, las que parten de muestras binarias, para obtener las ecuaciones de sistemas multicomponentes.

Por un lado el modelo de R_H y sus extensiones, se basan en el hecho de que todas las interacciones entre elementos son binarias, pero el procedimiento para tenerlas en cuenta en la ecuación de la curva de calibración no refleja esa intención.

Por otro lado la propuesta semiempírica de Claisse-Quintin, en la que se agregan un término con los productos cruzados en concentraciones, produce una significativa mejora en los ajustes, tanto a datos de experimentos (publicados en la literatura) como a los valores numéricos obtenidos de parámetros fundamentales, que nosotros presentamos. Con esta modificación se logra resolver el problema para muestras ternarias. Aplicar ese mecanismo de extensión a muestras de mas elementos implica así que siempre será

necesario poseer patrones del mismo número de elementos que la muestra bajo análisis.

De este trabajo se desprende que las acuaciones empíricas actualmente en uso no contemplan de manera fundamentada los procesos físicos que ocurren en la muestra bajo análisis. En particular lo dicho anteriormente respecto a que las interacciones entre pares de elementos se debería reflejar en una curva de calibración que solo se describiera con coeficientes binarios.

Es obvio que para una muestra de varios elementos el tratar de obtener empíricamente una tal relación es una tarea imposible. El único camino que resta es recurrir a la ecuación teórica, y de ella debería ser posible encontrar una expresión general para cualquier muestra multicomponente.

Las figuras 6 y 7 muestran gráficos de los apartamientos porcentuales de las concentraciones predichas en función de esas mismas concentraciones. Las cruces representan los apartamientos positivos (por exceso) o negativos (por defecto) entre los valores de concentraciones obtenidas iterativamente por los modelos de COLT o RHM y parámetros fundamentales respectivamente. Graficamos solamente concentraciones obtenidas de estos modelos por ser los que mas se aproximan a la curva teórica de parámetros fundamentales.

Sobre cada concentración, los puntos que se representan en sentido vertical provienen de las iteraciones con los modelos anteriores al suponer muestras de composiciones diferentes en los otros dos elementos pero de composición constante en el elemento de interés (35 muestras).

Estas figuras se corresponden con las figuras 3 y 4 respectivamente en el sentido que representamos el mismo elemento y la misma muestra. El elemento de interés en ambos casos es el elemento de número atómico intermedio y esto es debido a que las mayores fluctuaciones ocurren siempre en dicho elemento.

REFERENCIAS

- 1.- Sherman, J.- Spectrochimica Acta, Vol. 7, Pag. 283 (1955)
2. Shiraiwa, T. y Fujino, N. Jpm. J. Appl. Phys. Vol 5, pag. (1966)
- 3.- Rasberry, S.D. y Heinrich, K.F. -Anal. Chem., Vol. 46, Pag. 81 (1974)
- 4.- Rousseau, R. y Clasisse, F. -X-Ray Spectrometry, Vol 3, pag. 31 (1974)

- 5.- Riveros, J.A. y otros -Analytical Chemistry, Vol. 50, pag. 1386, (1978).
- 6.- Mainardi, R.T. y otros - X-Ray Spectrometry. A publicar).
- 7.- Rubio, M. y Mainardi, R.T. "Aspectos numéricos de la fluorescencia terciaria". (a publicar)
- 8.- Powell, M.J.D. - Computer Journal, Vol. 7, pag. 155 (1964).

Figura 1: La parte superior muestra el triángulo de concentraciones para una muestra terciaria. Un punto interior cualquiera que tiene coordenada C_A , C_B , C_C tal que $C_A + C_B + C_C = 1$. La parte inferior muestra la variación de la intensidad fluorescente relativa como función de las concentraciones. Las curvas $R_A(A+B)$ y $R_A(A+C)$ son las curvas de calibración para muestras binarias.

Figura 2: Diagrama de flujo del esquema de cálculo utilizado en el presente trabajo.

Figura 3: La figura muestra la variación de la intensidad relativa del hierro (R_{Fe}) para la muestra Ti-Fe-Zn correspondiente al corte $C_{Fe} = 0.2$. Corresponde a la línea puntuada de la figura 1.

Figura 4: Idem Fig. 3. pero para Cr-Fe-Ni. El eje vertical corresponde a la intensidad relativa del Fe.

Figura 5: Idem Fig. 3, pero para Cr-Ni-Mo. El eje vertical corresponde a la intensidad relativa del Ni.

Figura 6: Apartamientos porcentuales relativos de valores de concentraciones calculadas con respecto a los valores de parametros fundamentales para Ti-Fe-Zm (ver texto)

Figura 7: Idem fig. 6, pero para Cr-Fe-Ni.

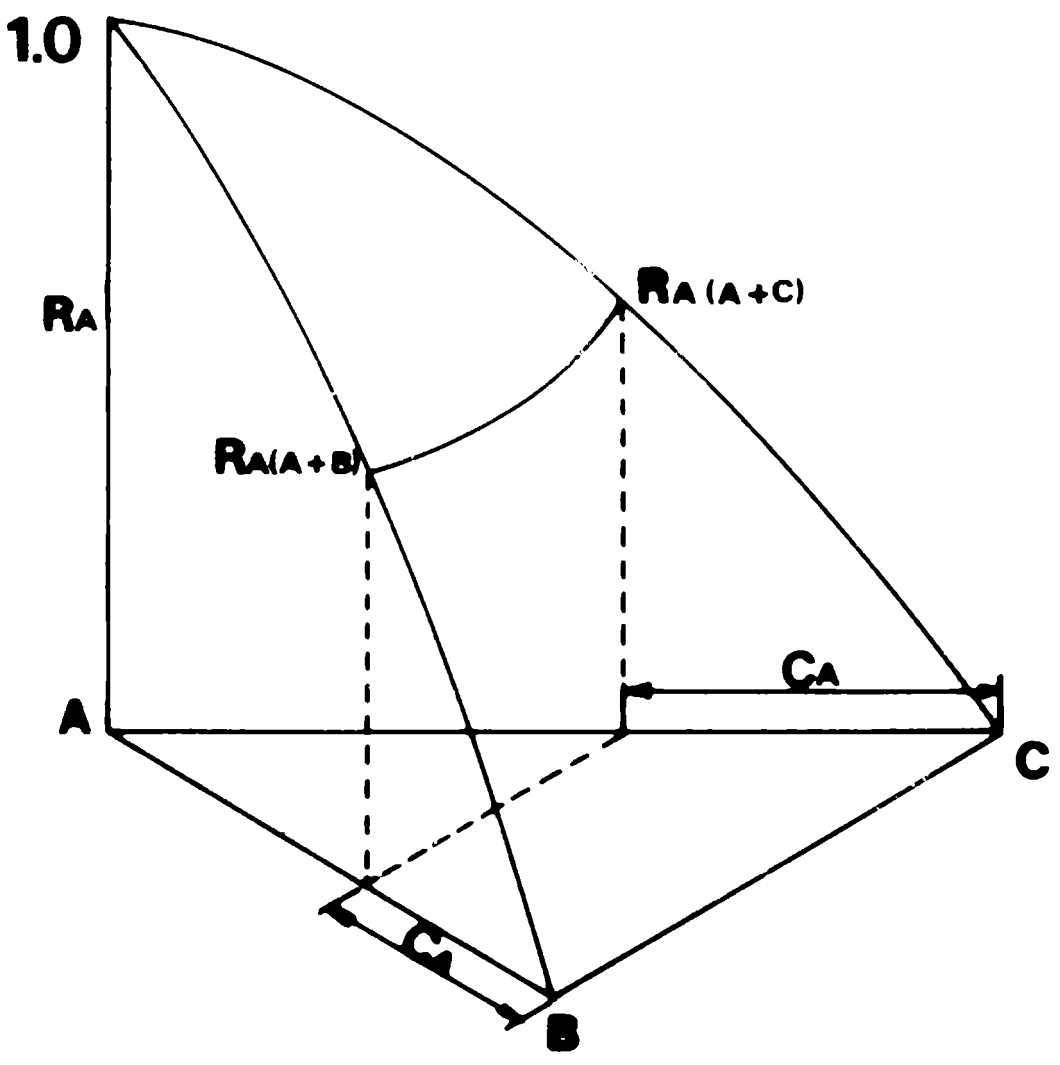
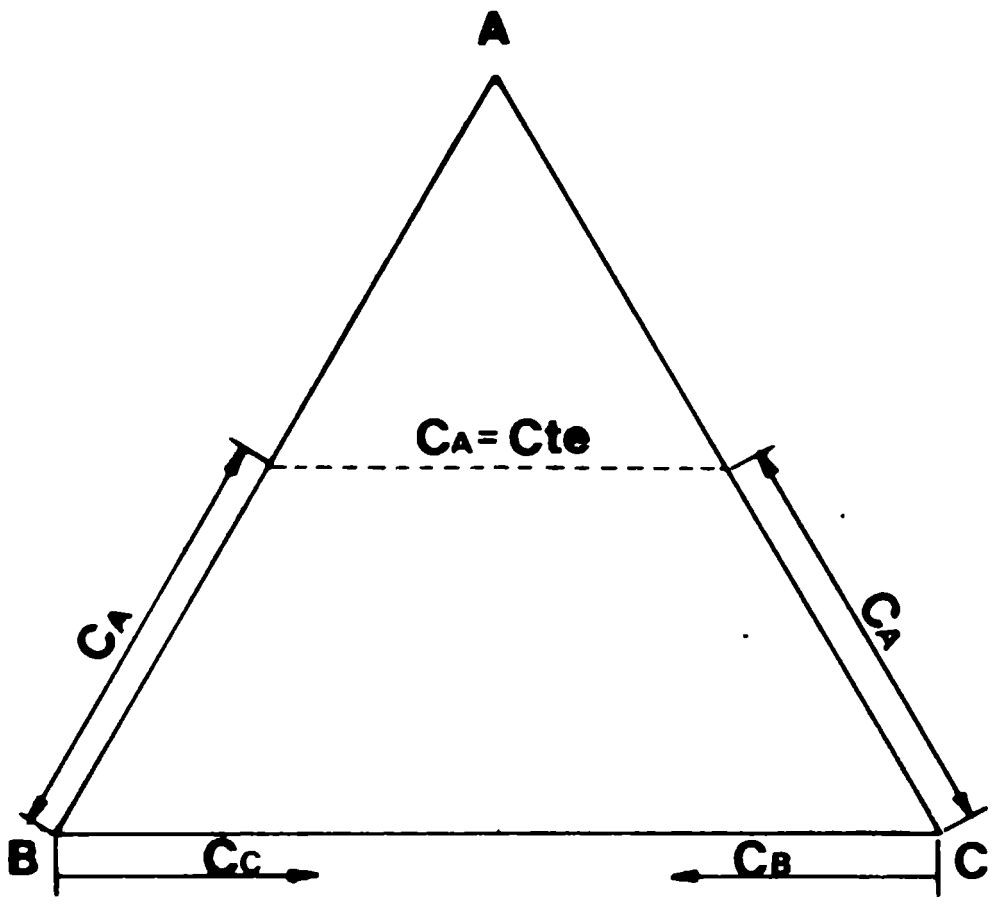


Figura 1

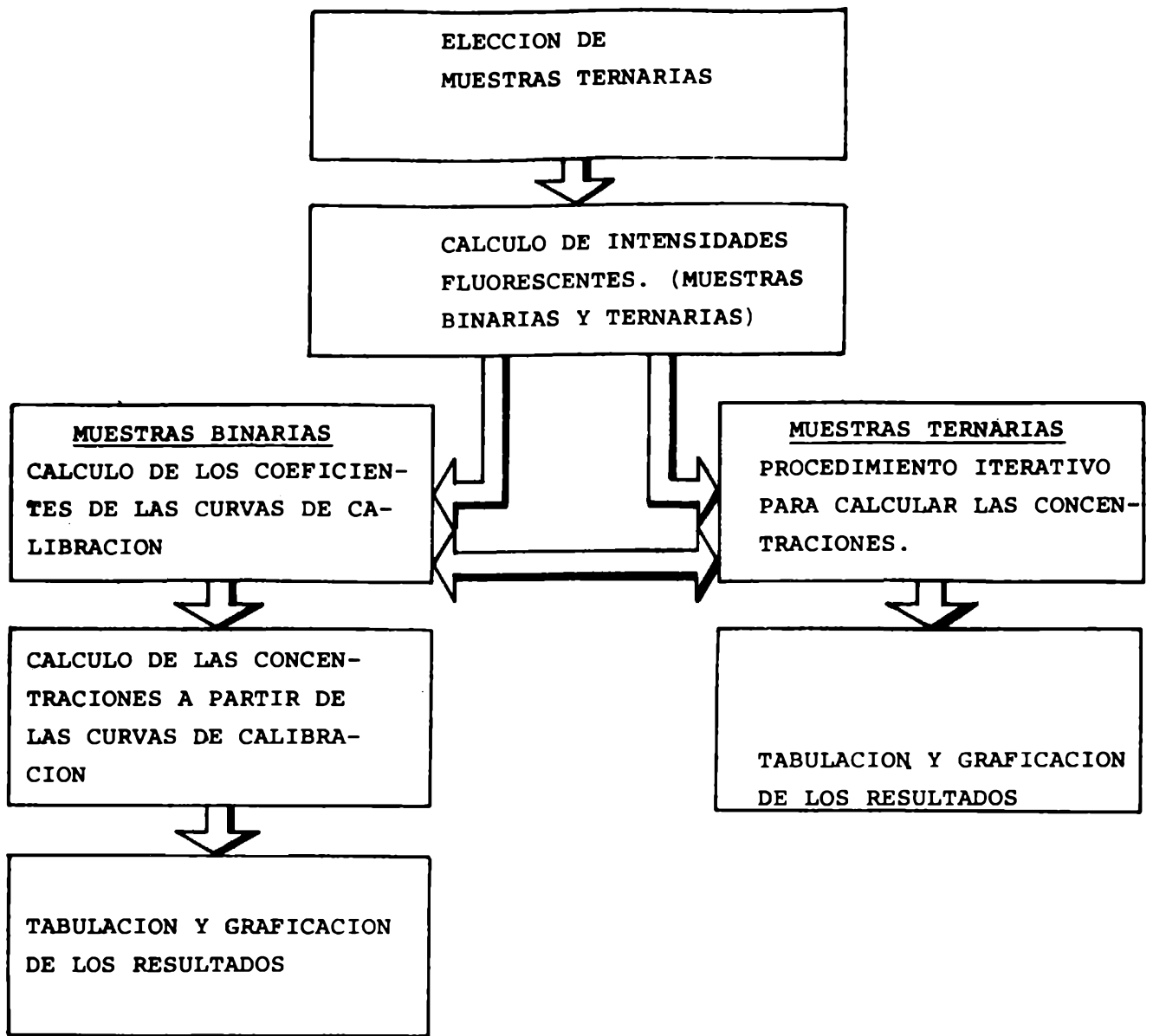


Figura 2

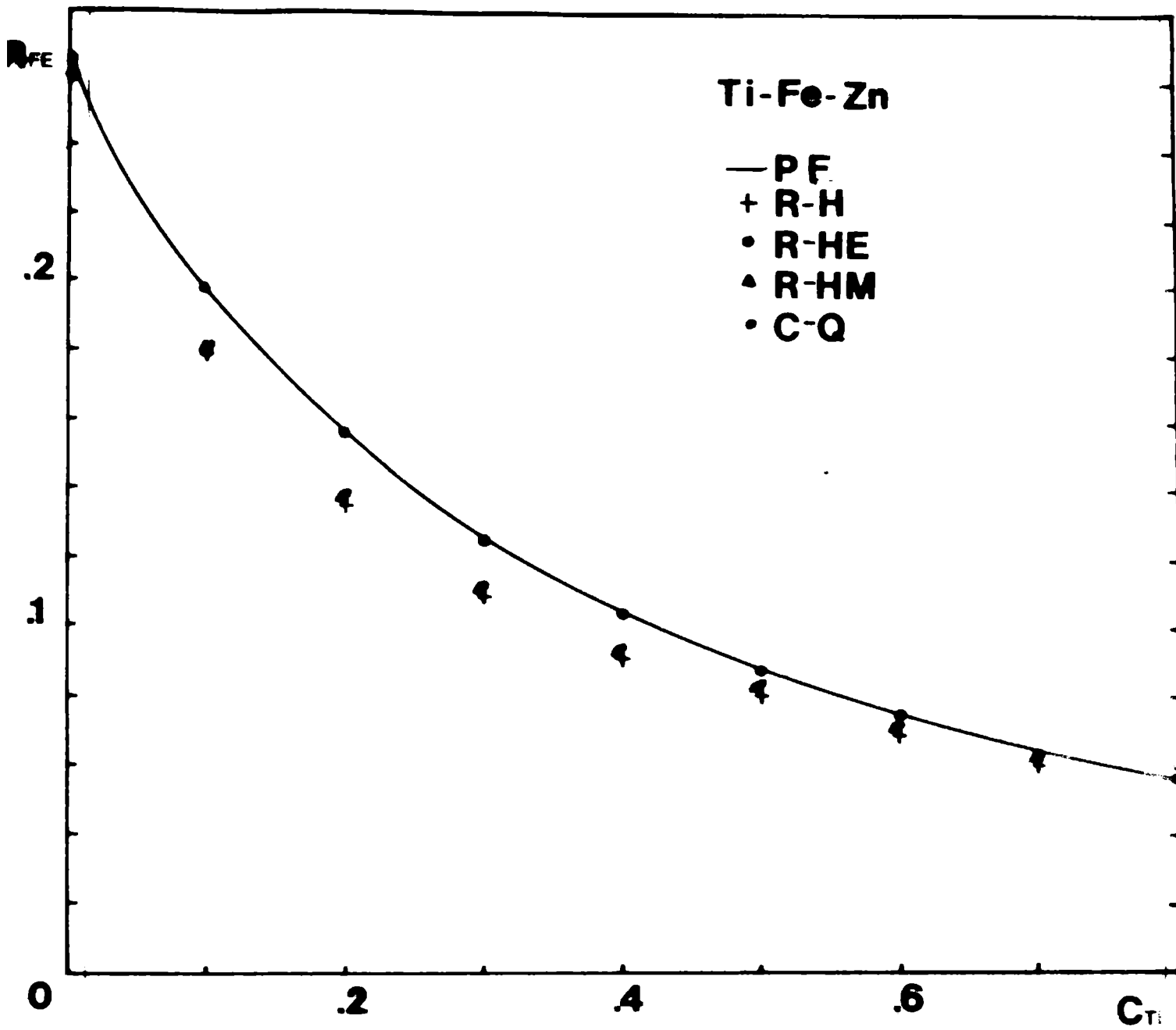


Figura 3

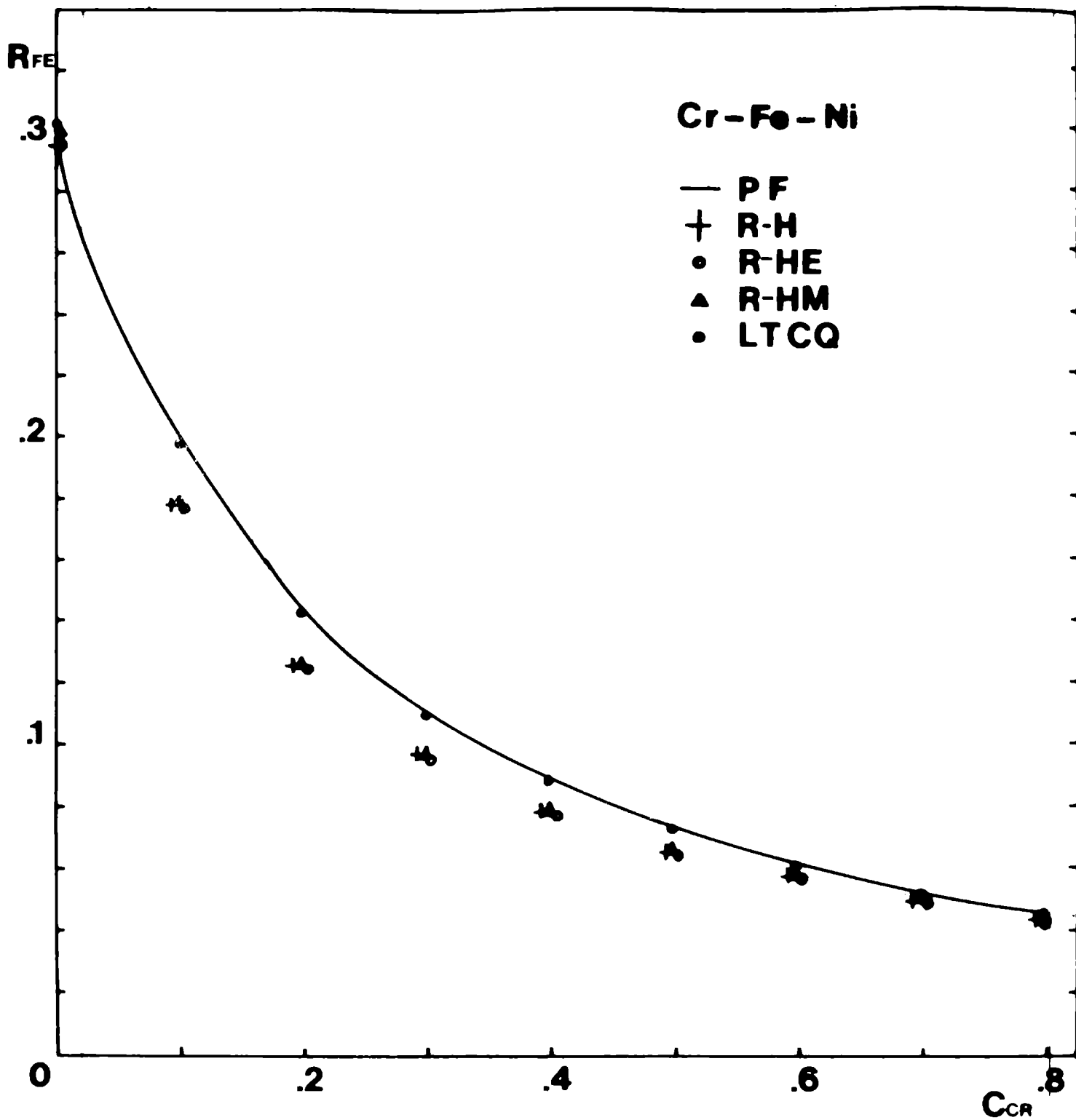


Figura 4

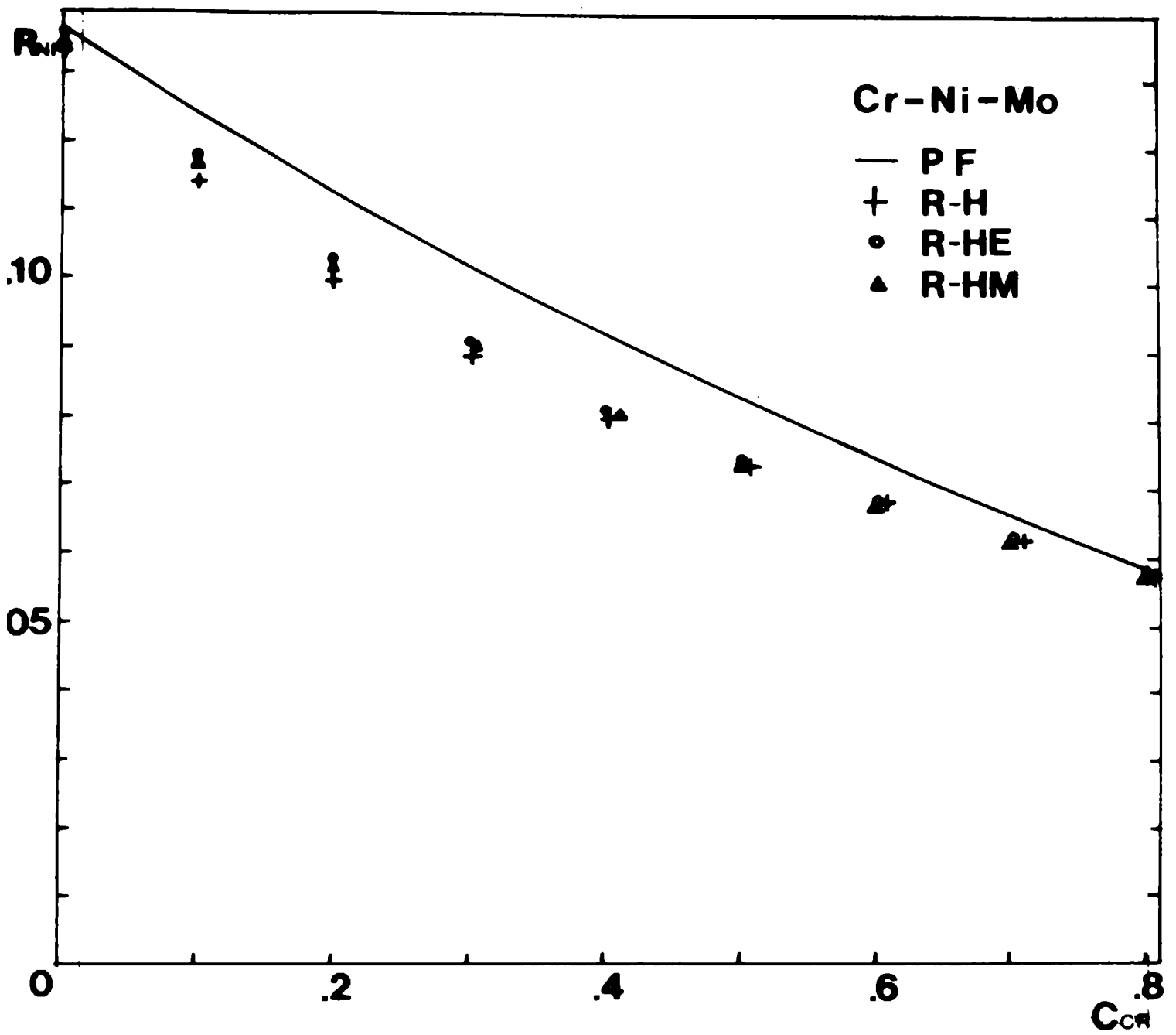


Figura 5

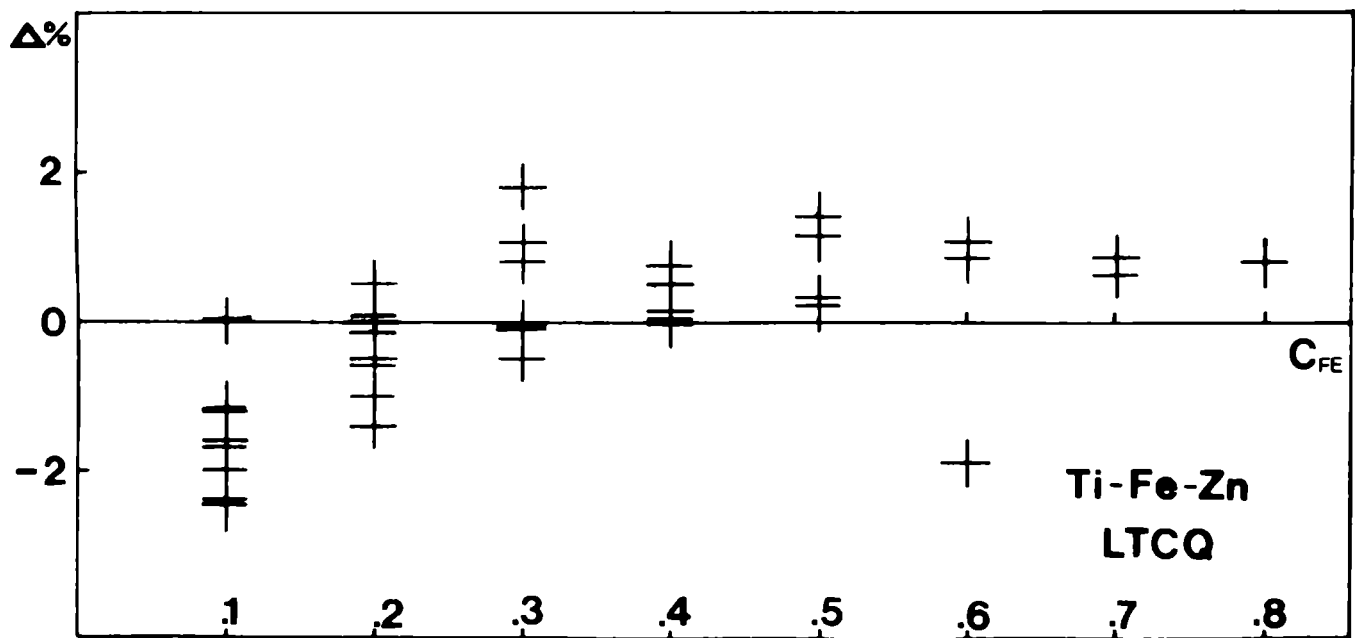
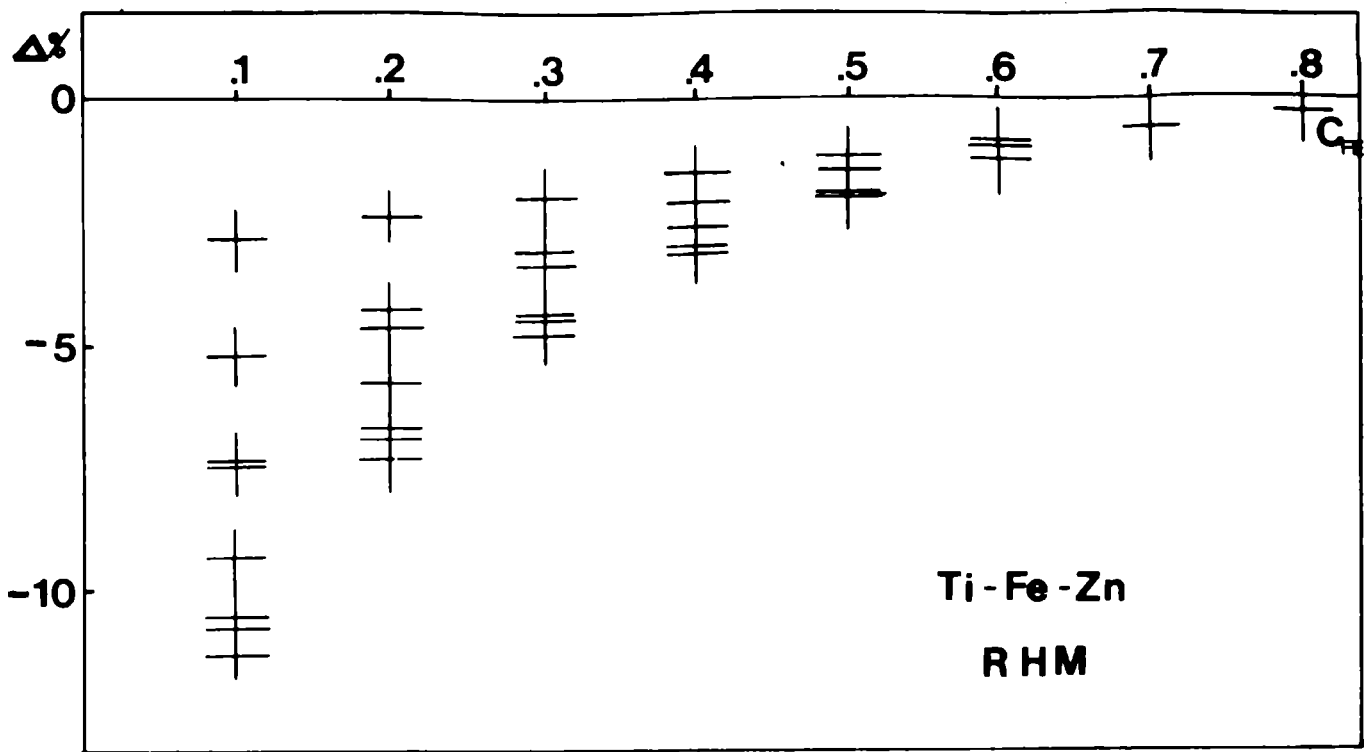


Figura 6

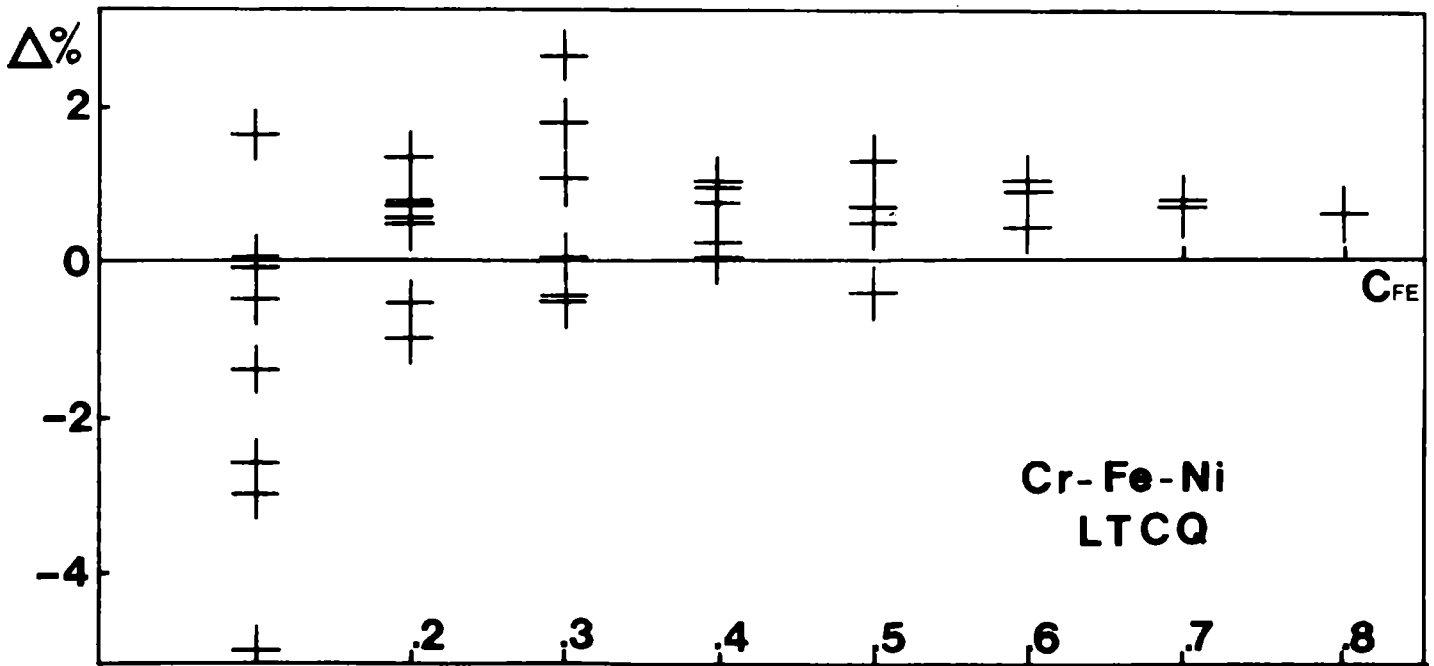
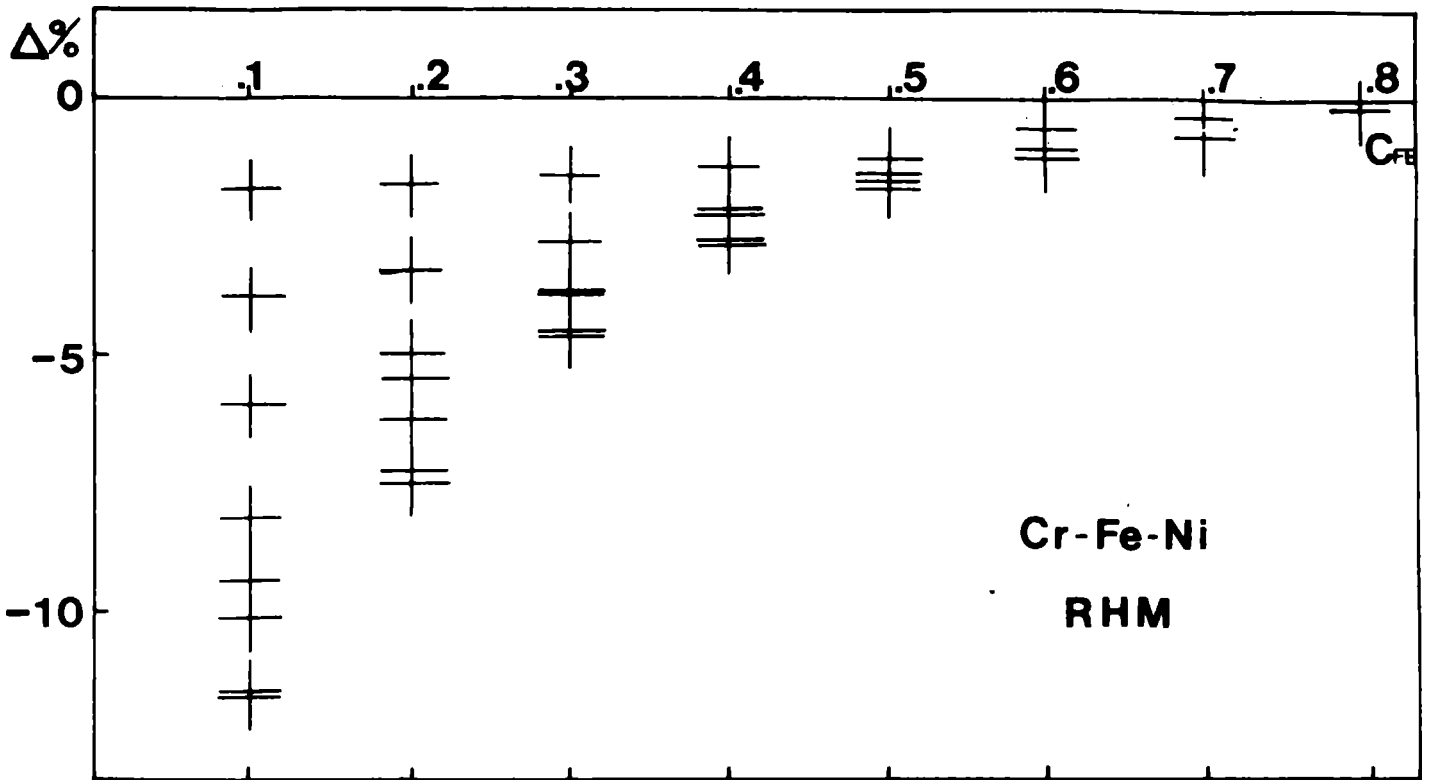


Figura 7

PROCESOS DE ABSORCION Y DE REFORZAMIENTO Y SU MANIFESTACION
EN LAS CURVAS DE CALIBRACION EN ANALISIS POR FLUORESCENCIA
DE RAYOS X

Magdalena Nores

Raúl T. Mainardi

Jorge Fernández

Instituto de Matemática, Astronomía y Física

Universidad Nacional de Córdoba

Es usualmente aceptado que los coeficientes de las curvas de calibración reflejan los procesos de absorción de la radiación fluorescente y de su reforzamiento por la radiación de órdenes superiores que ocurren en una muestra bajo análisis.

En el presente trabajo se da una interpretación de como se manifiestan estos efectos de absorción y reforzamiento en la curva de calibración de muestras binarias, basadas en los desarrollos de expresiones teóricas para los coeficientes de curvas del tipo de las propuestas por Rasberry y Heinrich.

Las intensidades fluorescentes utilizadas fueron calculadas numéricamente con la ecuación de Shiraiwa y Fujino; y las muestras binarias fueron elegidas para ser representativas de cada uno de los casos posibles. Los coeficientes para cada espécimen se calcularon en función de la energía de excitación.

INTRODUCCION

La ecuación de parámetros fundamentales es la expresión teórica que predice la intensidad de rayos x emitidos por un elemento en una muestra de composición definida pero es usualmente ignorada por los analistas pues prefieren construir una curva de calibración intensidad versus concentración, utilizando muestras estándares.

Para muestras binarias, homogéneas y de espesor infinito con respecto a la penetración de los rayos x de excitación primaria, Resberry y Heinrich ⁽¹⁾ proponen la siguiente ecuación semiempírica, aplicable en un amplio rango de concentraciones

y cuyos coeficientes pueden ser obtenidos con relativamente pocos estándares:

$$\frac{C_i}{R_i} = 1 + A_{ik} C_k + \frac{B_{ik} C_k}{1 + C_i}$$

donde C_i y C_k son las concentraciones de los elementos i y k respectivamente y R_i es la intensidad fluorescente del elemento i en la muestra respecto a la intensidad fluorescente del mismo elemento puro.

Para estos autores los coeficientes A_{ik} son usados cuando el efecto predominante del elemento k sobre el i es la absorción. Mientras que los coeficientes B_{ik} se utilizan cuando el efecto predominante es el reforzamiento o fluorescencia secundaria. Los casos posibles de curvas de calibración serían los indicados en la figura 1.

El objetivo principal de este trabajo es el de identificar los efectos de reforzamiento el absorción en cada uno de los términos de la ecuación y para cada caso de la curva de calibración.

Diremos entonces, que en ausencia de reforzamiento, un elemento de una muestra presenta absorción positiva (negativa) cuando la intensidad fluorescente de ese elemento en la muestra es menor (mayor) que la intensidad fluorescente en el elemento puro (Figura 1-a).

Y a su vez diremos que un elemento en una muestra presenta reforzamiento de su intensidad fluorescente, cuando la radiación característica de los otros elementos presentes en la muestra es capaz de excitar al elemento de interés.

Como los efectos de absorción están siempre presentes en la muestra, haya o no reforzamiento, la intensidad fluorescente en la muestra puede ser mayor o menor que en el elemento puro dependiendo de cómo se combinen estos efectos.

ABSORCION PURA

Si consideramos una muestra binaria (compuesta por los elementos 1 y 2) en la cual la radiación fluorescente del otro elemento presente (elemento 2) no excita al elemento de interés (ele-

mento 1) estamos frente a un caso de absorción pura.

Partiendo de la ecuación teórica cuando no hay fluorescencia secundaria se puede ver que ⁽²⁾

$$\frac{C_1}{R_1} = 1 + A_{12} C_2$$

donde

$$A_{12} = \frac{\mu_2(\lambda) + \mu_2(\lambda_1)}{\mu_1(\lambda) + \mu_1(\lambda_1)} - 1$$

con λ = la longitud de onda de la radiación monocromática incidente.

λ_1 = la longitud de onda de la radiación fluorescente del elemento de interés.

Por simplicidad se ha considerado que los ángulos de incidencia y reflexión son iguales.

Observando esta ecuación vemos que A_{12} es el coeficiente que "representa los efectos de absorción de la muestra sobre la intensidad fluorescente primaria".

De esta expresión teórica para A_{12} en función de la energía de excitación, y para un valor fijo de esta energía pueden ocurrir dos casos:

I) $A_{12} < 0$

$$\text{Esto implica que } \frac{C_1}{R_1} \gg 1 \text{ o bien } C_1 \gg \frac{I_m}{I_p}$$

Por lo tanto la intensidad fluorescente en el elemento puro (I_p) es mayor que en la muestra (I_m), y de acuerdo a lo definido anteriormente.

$$A_{12} < 0 \implies \text{"Absorción Positiva"}$$

Por otra parte

$$A_{12} > 0 \implies \mu_2(\lambda) + \mu_2(\lambda_1) > \mu_1(\lambda) + \mu_1(\lambda_1)$$

O bien
$$\mu_1(\lambda) - \mu_2(\lambda) < \mu_2(\lambda_1) - \mu_1(\lambda_1)$$

Esta relación se va a cumplir, como podemos ver en la Figura 2, para elementos cercanos. Si definimos $\Delta z = z_2 - z_1$ observamos que cuando Δz no es muy grande (elementos cercanos) la radiación fluorescente del elemento de interés cae cerca del borde de absorción del otro elemento y por lo tanto el coeficiente de absorción de la matriz es mayor que el del elemento puro; de allí A_{12}

Si desde un cierto valor mínimo (el suficiente para citar la línea de interés) aumentamos progresivamente la energía haz monocromático incidente A_{12} cambiará como función de la longitud de onda de la radiación incidente. Debido a que los coeficientes tales de absorción son funciones crecientes de λ , A_{12} tiende a un valor límite a medida que λ disminuye.

$$A_{12}(\lambda \rightarrow 0) = \frac{\mu_2(\lambda_1)}{\mu_1(\lambda_1)} - 1$$

Estamos en condiciones de afirmar entonces, que si este límite es positivo y $A_{12} > 0$ para algún valor de la longitud de onda cercano al borde de absorción del elemento de interés, $A_{12} = A_{12}(\lambda)$ es una función positiva y creciente si λ disminuye. (3)

II) $A_{12} < 0$

Este requerimiento implica, siguiendo el mismo razonamiento anterior, que la intensidad fluorescente del elemento puro es menor que la intensidad fluorescente del elemento puro es menor que la de la muestra; por lo tanto de acuerdo a los definido al comienzo:

$$A_{12} < 0 \implies \text{"Absorción Negativa"}$$

De igual modo que en el caso anterior

$$A_{12} < 0 \implies \mu_1(\lambda) - \mu_2(\lambda) > \mu_2(\lambda_1) - \mu_1(\lambda_1)$$

Como podemos ver en la Figura 3, esta relación se cumple para elementos lejanos.

Cuando ΔZ es muy grande (elementos lejanos) el coeficiente de absorción de la muestra es mucho menor que el coeficiente de absorción del elemento puro por lo cual en la muestra la intensidad fluorescente es mayor.

Si comenzamos a variar gradualmente la energía de excitación, A_{12} puede comportarse de dos modos diferentes:

i) $A_{12} < 0$ para todo valor de la longitud de onda

Esta situación puede ocurrir en muestras binarias compuestas por elementos vecinos en las cuales la línea de interés no es capaz de excitar al otro elemento presente en la muestra. Tal es el caso de matrices formadas por: Fe-Mn; Zn-Cu; Mo-Nb.

O, por el contrario, en muestras binarias compuestas por elementos muy lejanos de modo que el borde de absorción del segundo elemento presente se encuentre muy próximo al borde anterior al de interés del elemento que observamos. Ejemplos de este tipo son matrices formadas por: Sn-Cr; Na-Zn; Zn-Mg ...

En ambos casos se puede ver que el coeficiente de absorción del elemento observado es mayor, para todo el rango de longitudes de onda en que se varió la radiación monocromática incidente, al coeficiente de absorción del otro elemento presente en la muestra binaria. Y también se puede observar que el valor límite al cual tiende A_{12} cuando λ disminuye es un valor negativo.

Todos estos factores determinan que $A_{12} < 0$ para todo valor de la longitud de onda con que se irradie la muestra.

ii) $A_{12} < 0$ para $\lambda > \lambda_0$ y $A_{12} > 0$ para $\lambda < \lambda_0$.

Es decir, que para un dado rango de la longitud de onda incidente la absorción es negativa, mientras que para los restantes valores se vuelve positiva. Este efecto ocurre para matrices compuestas por elementos que están separados pero no lo suficiente de modo que el valor límite al cual tiende A_{12} sea un valor positivo.

Ejemplos de matrices donde ocurre este efecto son aquellas formadas por: Fe-S; Fe-Si; Zn-S; Zn-Cl; Mo-Cr; Mo-Ti.

Notemos entonces, que para muestras de este tipo va a haber

algún valor de la longitud de onda para el cual $A_{12} = 0$ y por lo tanto el efecto de la matriz como tal, es decir como compuesta de dos elementos diferentes, se vuelve nulo.

ABSORCION MAS REFORZAMIENTO

Partiendo de la ecuación teórica de parámetros fundamentales y haciendo varias simplificaciones físicas (tales como considerar muestras binarias excitadas por radiaciones monocromática). Mainardi y sus colaboradores⁽⁴⁾ obtuvieron, con una simple aproximación algebraica, expresiones teóricas para los coeficientes A, B y aplicable a la siguiente curva de calibración:

$$\frac{C_2}{R_2} = 1 + \tilde{A}_{21} C_1 + \frac{\tilde{B}_{21} C_1}{\gamma_{21} + C_2} \quad (1)$$

Si comparamos esta curva con la ecuación semiempírica propuesta por Rasberry y Heinrich:

$$\frac{C_2}{R_2} = 1 + A_{21} C_1 + \frac{B_{21} C_1}{1 + C_2} \quad (2)$$

podemos decir que esta última es un límite natural de la ecuación de parámetros fundamentales con la sola diferencia del coeficiente γ_{21} en el denominador ($\gamma_{21} \neq 1$ en general).

Igualmente estas dos ecuaciones y haciendo un desarrollo apropiado⁽⁴⁾, se pueden obtener los coeficientes A_{21} y B_{21} de la ecuación de Rasberry en función de los \tilde{A}_{21} , \tilde{B}_{21} y γ_{21} .

$$A_{21} = \tilde{A}_{21} - \tilde{B}_{21} \frac{1 - \gamma_{21}}{\gamma_{21} (\gamma_{21} + 1) + 1/8} \quad (3)$$

$$y \quad B_{21} = \tilde{B}_{21} \frac{17/8}{\gamma_{21} (\gamma_{21} + 1) + 1/8} \quad (4)$$

Una vez que disponemos de expresiones teóricas para los coeficientes, estamos en condiciones de identificar qué parte de ellos corresponde a la absorción o al reforzamiento, a los efectos de lograr una correcta interpretación de los casos posibles de curvas de calibración.

Utilizando la ecuación (3) y las expresiones para \tilde{A}_{21} , \tilde{B}_{21} y \tilde{Y}_{21} ⁽²⁴⁾ podemos escribir A_{21} como la suma de dos términos:

$$A_{21} = AB_{21} + AR_{21}$$

El primero de ellos AB_{21} aparece de la misma forma ya sea que se trate de una muestra donde hay absorción pura o de una muestra en la que ambos efectos estén presentes:

$$AB_{21} = \frac{\mu_1(\lambda) + \mu_1(\lambda_2)}{\mu_2(\lambda) + \mu_2(\lambda_2)} - 1$$

Nuevamente hemos considerado por simplicidad que los ángulos de incidencia y reflexión son iguales.

El segundo término, AR_{21} , como así también el coeficiente B_{21} aparecen sólo en muestras en las que hay reforzamiento de la radiación fluorescente observada por las líneas características del otro elemento componente de la muestra binaria.

De modo que podemos expresar la curva de calibración (2) del siguiente modo:

$$\frac{C_2}{R_2} = 1 + AB_{21} C_1 + \frac{B'_{21} C_1}{1 + C_2}$$

con

$$B'_{21} = AR_{21} (1 + C_2) + B_{21}$$

donde ahora, si podemos identificar $AB_{21} C_1$ como aquel término de la curva que presenta la absorción de la radiación fluorescente de la muestra respecto del elemento puro, y $B'_{21} C_1 / (1+C_2)$ como el término que presenta el reforzamiento producido en la línea de interés por la radiación fluorescente del otro elemento presente en la muestra.

Si comparamos los coeficientes A_{21} y B_{21} ⁽⁴⁾ de la ecuación (2)

se presentan las siguientes posibilidades :

$$\text{II)} \quad B_{21} < 0 ; A_{21} > |B_{21}|$$

$$\text{IV-a)} \quad B_{21} < 0 ; |B_{21}| / 2 > A_{21} > 0$$

$$\text{IV -b)} \quad B_{21} < 0 ; A_{21} = 0$$

$$\text{VI)} \quad B_{21} < 0 ; |B_{21}| > A_{21} > B_{21} / 2$$

(La denominación de cada una de estas situaciones se hace con el propósito de unificar la nomenclatura con los trabajos anteriores)

Trataremos de analizar lo que ocurre en cada uno de estos casos y para ello utilizaremos la siguiente variable:

$$Y_2 = \left(\frac{C_2}{R_2} - 1 \right) \frac{1 + C_2}{C_1}$$

La ecuación (2) se volverá, entonces, una ecuación lineal con la siguiente expresión:

$$Y_2 = A_{21} (1 + C_2) + B_{21}$$

que nosotros pondremos como la suma de dos términos, ambos lineales, uno de ellos correspondientes a la absorción y el otro al reforzamiento.

Es decir:

$$Y_2 = Y_{\text{abs.2}} + Y_{\text{ref.2}} \quad (5)$$

con

$$Y_{\text{abs.2}} = AB_{21} (1 + C_2) \quad (6)$$

$$Y_{\text{ref.2}} = AR_{21} (1 + C_2) + B_{21} \quad (7)$$

El término Y_{ref} es negativo para todas las concentraciones del analito y para todas las longitudes de onda de la radiación monocromática incidente, pues, en la curva de calibración, es el término que representa los efectos de reforzamiento en su totalidad.

La variable Y_2 es usada para facilitar la interpretación de los fenómenos físicos y no para el cálculo de los coeficientes, pues ella amplifica los errores con que se determina C/R en comparación con la ecuación (2).

Para interpretar los fenómenos físicos que ocurren en cada uno de los casos anteriores, nos basaremos sobre las siguientes hipótesis de las cuales ya hemos hablado anteriormente:

$$1) A_{21} = AB_{21} + AR_{21}$$

$$2) B_{21} = - |B_{21}|$$

$$3) Y_2 = Y_{\text{abs.2}} - |Y_{\text{ref.2}}|$$

$$4) Y_{\text{abs.2}} = AB_{21} (1 + C_2)$$

$$5) |Y_{\text{ref.2}}| = |B_{21}| - AR_{21} (1 + C_2)$$

CASO II:

$$A_{21} > |B_{21}|$$

$$A_{21} > |B_{21}| \implies AB_{21} > |B_{21}| - AR_{21}$$

$$Y_{\text{abs.2}} = AB_{21} (1+C_2) > |B_{21}| (1+C_2) - AR_{21} (1+C_2) = |Y_{\text{ref.2}}| + |B_{21}| C_2$$

Como $B_{21} C_2$ es un término positivo para todo el rango de concentraciones del elemento observado, podemos afirmar (figura 4-a) que:

$$Y_{\text{abs.2}} > |Y_{\text{ref.2}}| \quad \text{para todo } C_2 \quad (8)$$

Por lo tanto, cuando en la ecuación (2) los coeficientes verifican la relación $A_{21} > B_{21}$, "Los efectos de absorción superan los efectos de reforzamiento para todo el rango de concentraciones del analito".

Luego para este caso, la intensidad fluorescente en la muestra será menor que en el elemento puro. Es decir C_2/R_2 será mayor que uno para todo el rango de valores que tome la concentración C_2 .

Si ahora variamos la longitud de onda de la radiación monocromática incidente, los coeficientes A_{21} y B_{21} y por lo tanto $Y_{\text{abs.2}}$ e $Y_{\text{ref.2}}$ cambiarán como función de C_2 para una concentración fija de los componentes de la muestra binaria.

Puede ocurrir que:

- se siga manteniendo la validez de (8) como sucede en matrices compuestas por : Al- Si; Al-Zn ...
- o que la absorción de la muestra supere el reforzamiento producido por las líneas características del otro elemento, pero ya no para todo el rango de concentraciones, tal como lo afirma (8), sino para algunos valores de C_2 y para los restantes ocurra lo contrario (CASO VI).

CASO IV-a: $|B_{21}| / 2 > A_{21} > 0$

$$|B_{21}| / 2 > A_{21} \implies AB_{21} < |B_{21}| / 2 - AR_{21}$$

Por lo tanto

$$Y_{\text{abs.2}} = AB_{21} (1+C_2) < |Y_{\text{ref.2}}| + |B_{21}| / 2 (C_2-1)$$

Como la concentración toma valores que oscilan entre $0 < C_2 < 1$, el término $|B_{21}| / 2 (C_2-1)$ es siempre negativo.

Luego:

$$|B_{21}| / 2 (C_2-1) + |Y_{\text{ref.2}}| < |Y_{\text{ref.2}}|$$

y por lo tanto

$$Y_{\text{abs.2}} < |Y_{\text{ref.2}}| \quad \text{para todo } C_2 \quad (9)$$

Es decir que en este caso "Los efectos de reforzamiento superan los efectos de absorción para todo el rango de concentraciones del elemento observado" (Figura 4-b).

La intensidad de la muestra será, entonces, mayor que en el elemento puro. Es decir C_2/R_2 será menor que uno para todos los valores que tome la concentración C_2 .

Por otro lado $A_{21} > 0$ quiere decir

$$AB_{21} > -AR_{21}$$

o bien

$$AB_{21} (1+C_2) = Y_{\text{abs.2}} > |Y_{\text{ref.2}}| - |B_{21}| = -AR_{21} (1+C_2)$$

y obtenemos así condición adicional para el término de absorción el cual, entonces, podrá tomar valores que oscilen entre:

$$|Y_{\text{ref.2}}| - |B_{21}| / 2 (1-C_2) > Y_{\text{abs.2}} > |Y_{\text{ref.2}}| - |B_{21}| \quad (10)$$

Si nuevamente disminuimos la longitud de onda de la radiación monocromática incidente, como ya vimos anteriormente $Y_{\text{abs.2}}$ e $Y_{\text{ref.2}}$ variarán como función de λ para una concentración dada de los elementos componentes de la muestra. Y nuevamente pueden presentarse dos situaciones:

- que la relación (9) siga manteniendo su validez como sucede con matrices compuestas por: Fe-Ni: Cu-Co ...
- o que para algunos valores de la concentración sea el reforzamiento quien supere a la adsorción y para otros ocurra lo contrario (CASO VI).

CASO IV-b:

$$A_{21} < 0$$

$$A_{21} < 0 \quad \text{quiere decir que} \quad AB_{21} < -AR_{21}$$

Luego como podemos observar en la Figura 4-c:

$$Y_{\text{abs.2}} < |Y_{\text{ref.2}}| - |B_{21}| \quad (11)$$

Por lo tanto

$$Y_{\text{abs.2}} < |Y_{\text{ref.2}}| \quad \text{para todo } C_2$$

Por consiguiente: Los efectos de reforzamiento superan los efectos de absorción en todo el rango de concentraciones del elemento de interés. Como es dable observar, este caso no difiere esencialmente del caso anterior en lo que hace al fenómeno físico que tiene mayor preponderancia. La sola diferencia radica

en el rango de valores que puede tomar Y_{abs} con respecto a Y_{ref} ecuaciones (10) y (11) .

Esta situación se encuentra en muestras binarias donde el número atómico del elemento observado es mayor que el del cobre, en general.

Puede ocurrir, similarmente a los casos anteriores que el variar la longitud de onda de la radiación monocromática incidente A_{12} cambie su signo (Cu-Ga) o lo mantenga (Zn-Ge; As-Ga)

CASO VI

Este caso surge como una curiosidad algebraica (4) que encuentra su confirmación teórica para varios casos de muestras binarias. Ya se mencionó en los casos II y VI-a que, si cambiamos la longitud de onda de irradiación, la curva de calibración puede cruzar la recta de 45° en algún punto intermedio del intervalo de concentraciones (Figura 4-d).

Similarmente a lo hecho para casos anteriores se puede mostrar que esta condición se cumple para el siguiente rango de valores de A_{21} y B_{21}

$$|B_{21}| > A_{21} > |B_{21}| / 2 \quad (12)$$

Ejemplos de muestras binarias que presentan esta forma de curva de calibración son aquella formadas por Cr-Ni o Fe-Ge al ser excitados por la longitud de onda del Zr (18 Kev).

De la ecuación (12) obtenemos:

$$|B_{21}| > A_{21} \quad \text{o sea} \quad |B_{21}| - AR_{21} > AB_{21}$$

y por lo tanto

$$|Y_{ref.2} (C_2=0)| > Y_{abs.2} (C_2=0) \quad (13)$$

Además:

$$A_{21} > |B_{21}| / 2$$

quiere decir

$$2 AB_{21} > |B_{21}| - 2 AR_{21}$$

y por lo tanto

$$Y_{\text{abs.2}} (C_2 = 1) > |Y_{\text{ref.2}} (C_2 = 1)| \quad (14)$$

Si observamos las ecuaciones (13) y (14) podemos afirmar que para concentraciones del analito menores que un cierto valor es el reforzamiento quien supera la absorción y por lo tanto la intensidad fluorescente, emergente de la muestra, será mayor que la del elemento puro.

Es decir:

$$0 < C_2 < C_2^{\circ} \implies |Y_{\text{ref.2}}| > Y_{\text{abs.2}} \implies C_2/R_2 < 1$$

donde C_2° es la concentración a la que las curvas, la de calibración de la muestra y la recta a 45°, se cortan.

Por el contrario, cuando la concentración del elemento de interés (C_2) es mayor que ese determinado valor, es la absorción la que supera al reforzamiento y por lo tanto la intensidad fluorescente de la muestra será menor que la del elemento puro.

Es decir:

$$C_2^{\circ} < C_2 < 1 \implies |Y_{\text{ref.2}}| < Y_{\text{abs.2}} \implies C_2/R_2 > 1$$

En el punto donde la curva de calibración de la muestra cruza la recta $R = C$ ambos efectos se igualan, con lo cual:

$$AB_{21} (21 + C_2^{\circ}) = |B_{21}| - AR_{21} (1 + C_2^{\circ})$$

De esta igualdad es fácil obtener el valor de C_2°

$$C_2^{\circ} = \frac{|B_{21}| - A_{21}}{A_{21}}$$

Para este caso surgen condiciones adicionales pues

$$A_{21} > |B_{21}| / 2 \implies$$

$$AB_{21} = Y_{\text{abs.2}} (C_2 = 0) \left| Y_{\text{ref.2}} (C_2 = 0) \right| - \left| B_{21} \right| / 2$$

por otro lado

$$\left| B_{21} \right| > A_{21} \xrightarrow{\hspace{2cm}}$$

$$\left| Y_{\text{ref.2}} (C_2 = 1) \right| + \left| B_{21} \right| > Y_{\text{abs.2}} (C_2 = 1)$$

lo que nos permite reescribir las ecuaciones (13) y (14) como

$$\left| Y_{\text{ref.2}} (C_2 = 0) \right| > Y_{\text{abs.2}} (C_2 = 0) > \left| Y_{\text{ref.2}} (C_2 = 0) \right| - \left| B_{21} \right| / 2$$

$$\left| Y_{\text{ref.2}} (C_2 = 1) \right| + \left| B_{21} \right| > Y_{\text{abs.2}} (C_2 = 1) > \left| Y_{\text{ref.2}} (C_2 = 1) \right|$$

Conviene notar que el caso similar pero inverso en el cual para concentraciones pequeñas son los efectos de absorción los que superan a los de reforzamiento, no es un caso posible que surja del análisis teórico.

CONCLUSIONES

El conocimiento de la forma de la curva de calibración es de importancia ya que permite interpretar fehacientemente los procesos físicos que ocurren en muestras binarias. Este estudio ha sido posible debido a que se disponen, para estas muestras y excitación monocromática, de ecuaciones para los coeficientes las que facilitan análisis.

La extensión a muestras multicomponentes no parece ser un problema insalvable mientras la radiación sea monocromática.

Si la radiación es policromática, en cambio, el análisis presenta problemas debido a que los coeficientes de la curva de calibración varían con la energía. En un futuro trabajo se intentará extender los razonamientos aquí presentados y para ello se subdividirá el espectro en intervalos elegidos de acuerdo a lo que indique un análisis previo con excitación monocromática.

REFERENCIAS

- 1- S.D. Rasberry y K.F. Heinrich, Anal. Chem., 46 81 (1974).
- 2- J.A. Riveros, R. Bonetto y R.T. Mainardi, Anal. Che. 50, 1386 (1978)

- J. Riveros, "Relaciones de los coeficientes de interacción binaria para el caso de adsorción pura, con la energía, el número atómico y la geometría"
- R.T. Mainardi et al, X-Ray Spect., a ser publicado en abril de 1981.-

Figura 1-a: Casos posibles de curvas de calibración para muestras binarias: I : $A_{12} = 0, B_{12} = 0$; II: $A_{21} > 0, B_{21} < 0, (|B_{21}| < A_{21})$; III: $A_{12} > 0, B_{12} = 0$; IV: $A_{21} > 0 < 0, B_{21} < 0, (-1 < A_{21} + B_{21} < 0)$; V: $A_{12} < 0, B_{12} = 0$

Figura 1-b : C/R como función de C para muestras binarias.

Figura 4: Posibles curvas de calibración en presencia de absorción y reforzamiento de la radiación fluorescente observada.

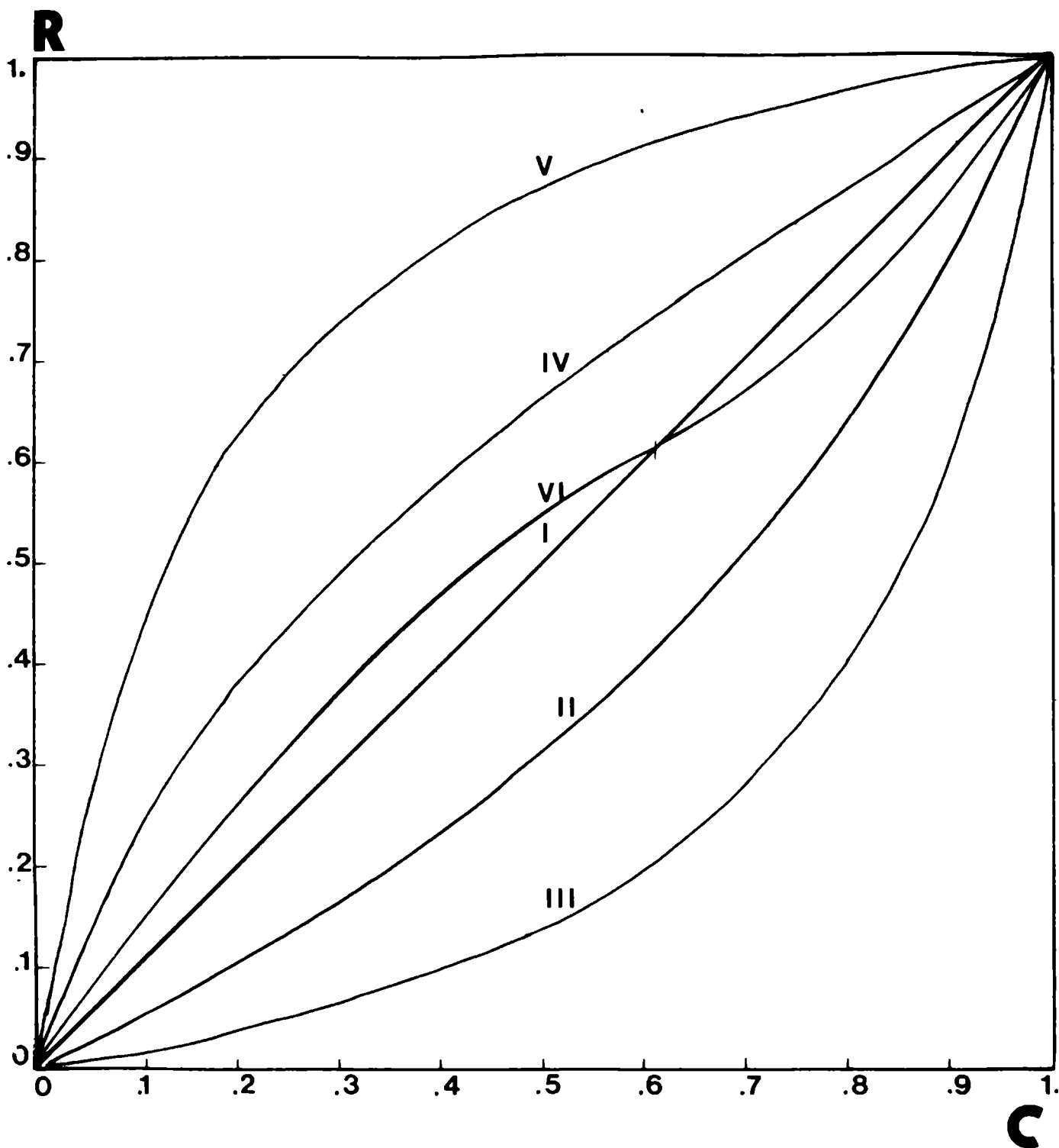


FIGURA 1-a

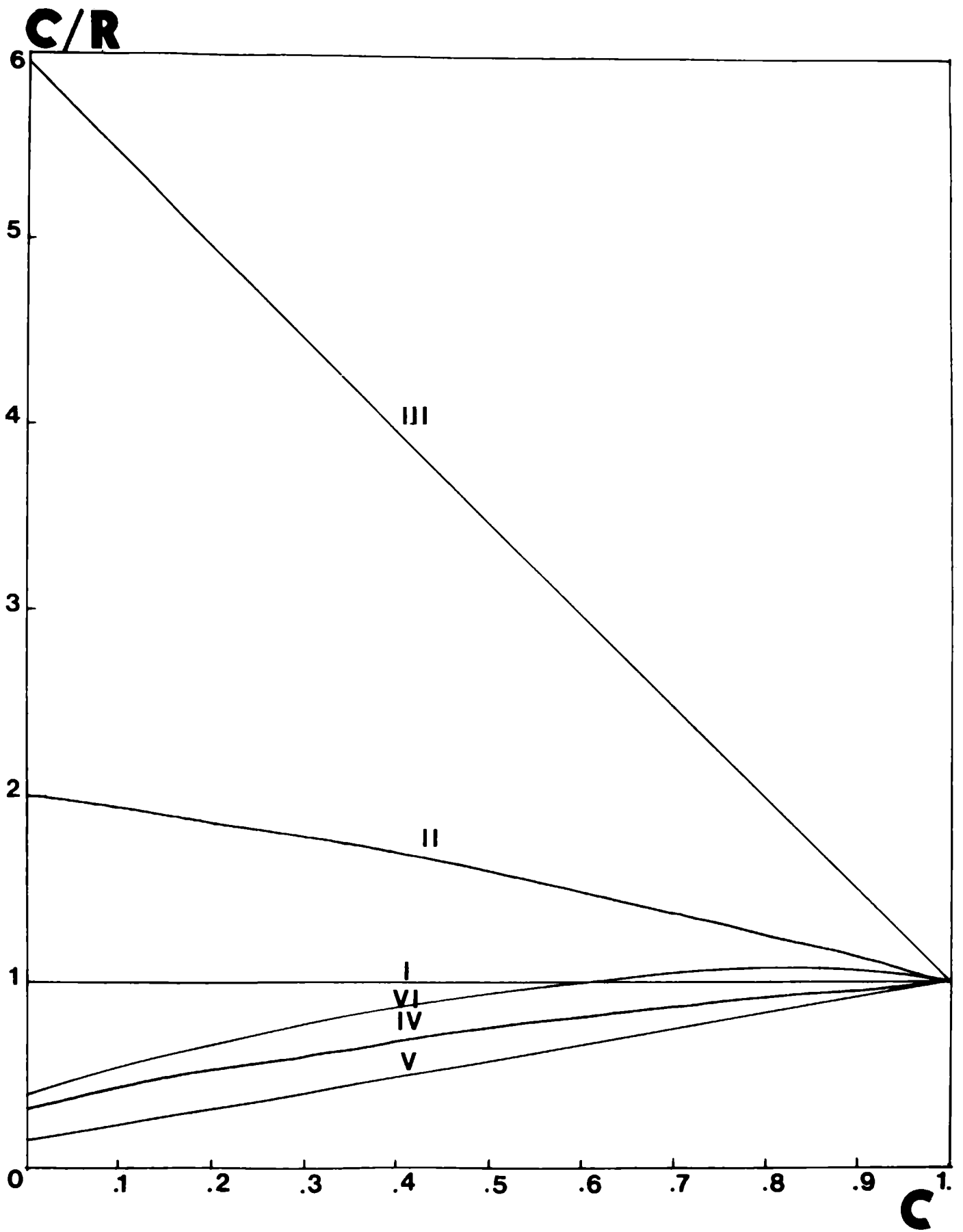


FIGURA 1-b

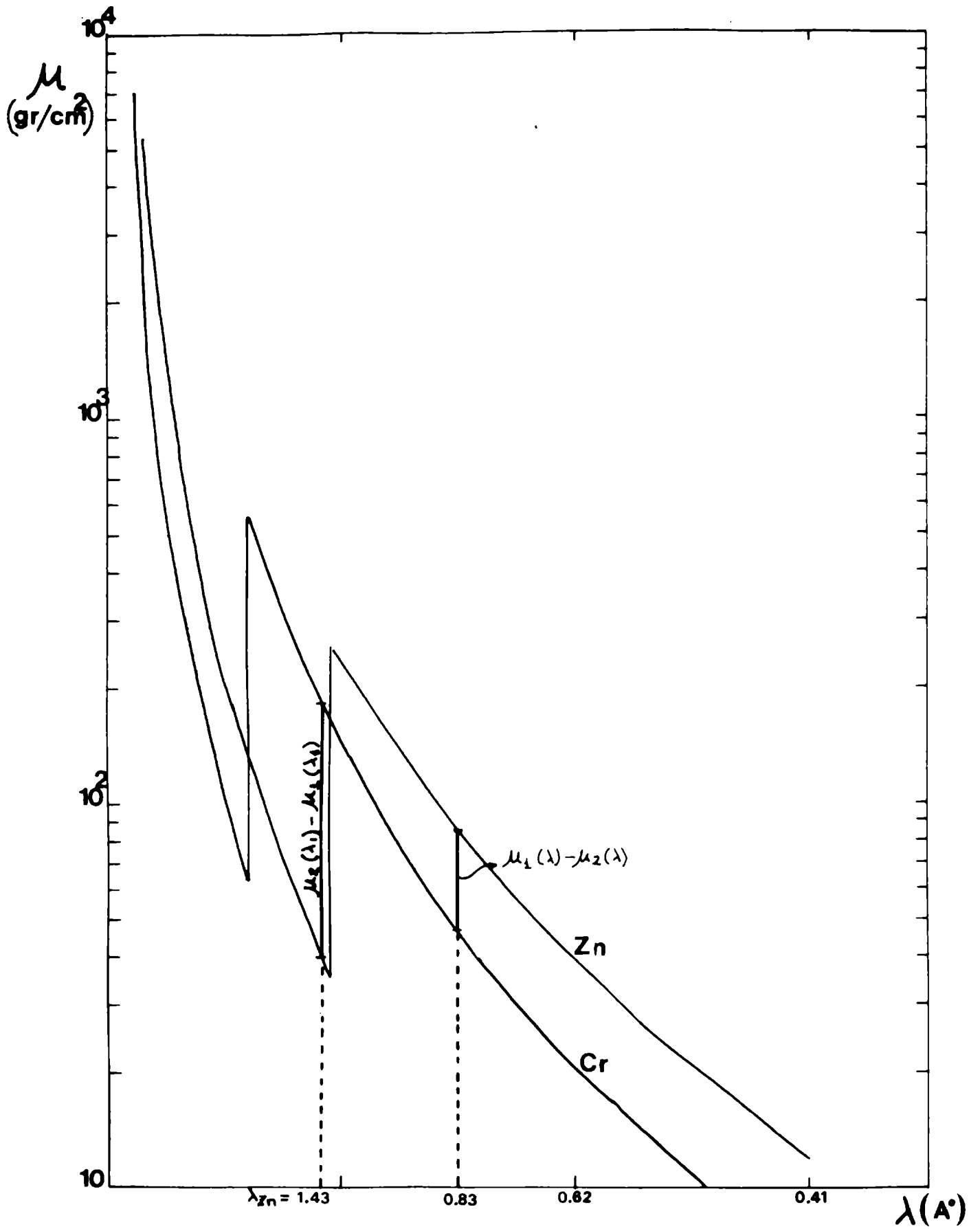


FIGURA 2

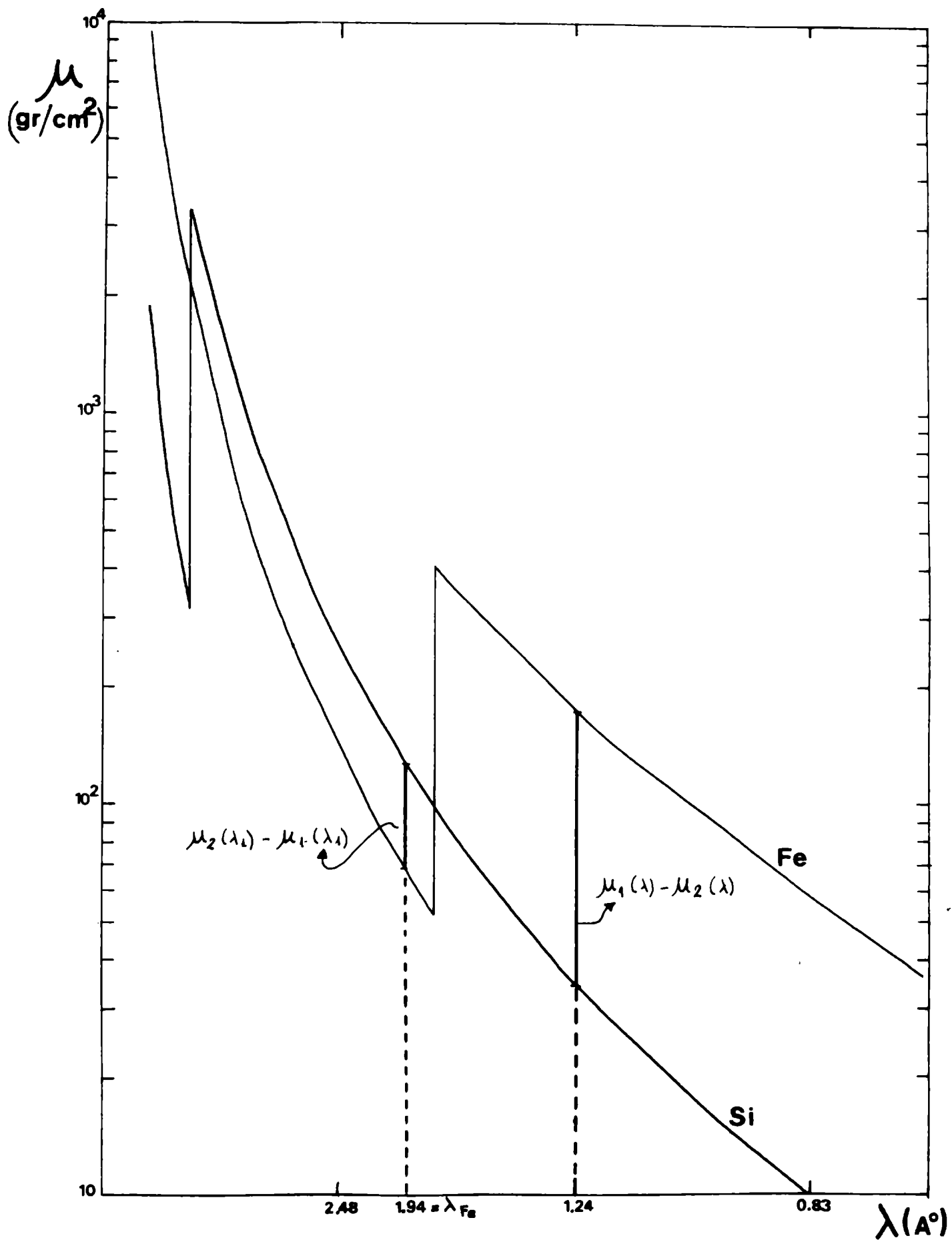


FIGURA 3

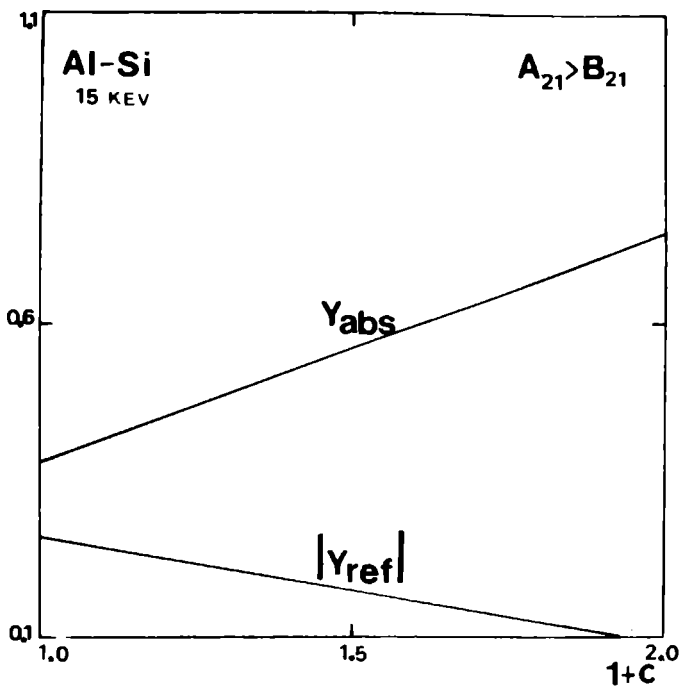


fig: 4-a

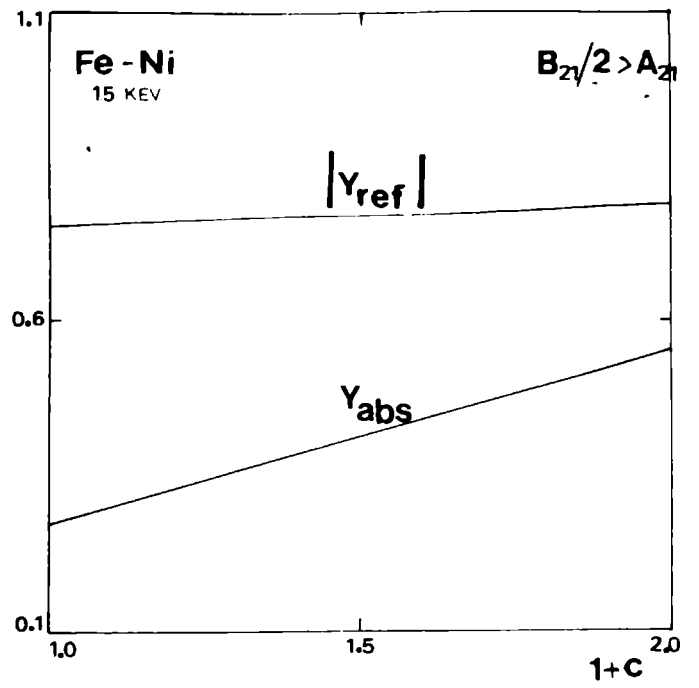


fig: 4-b

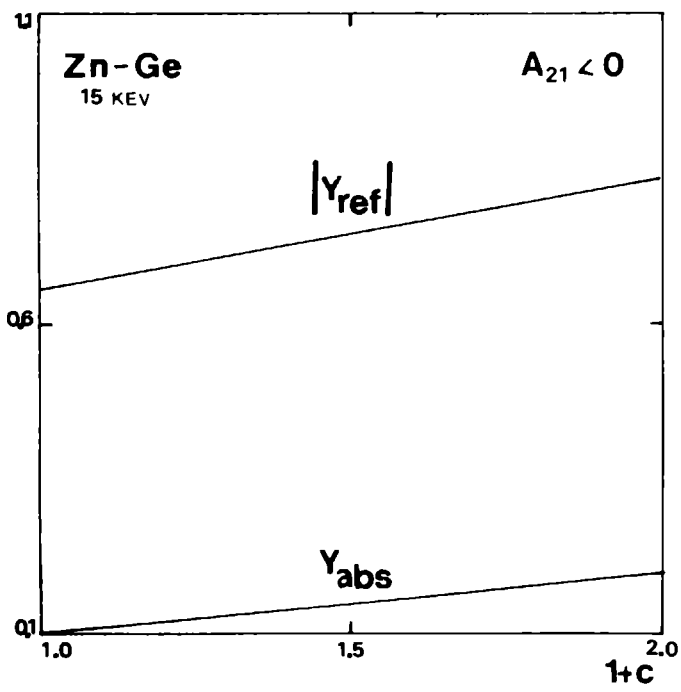


fig: 4-c

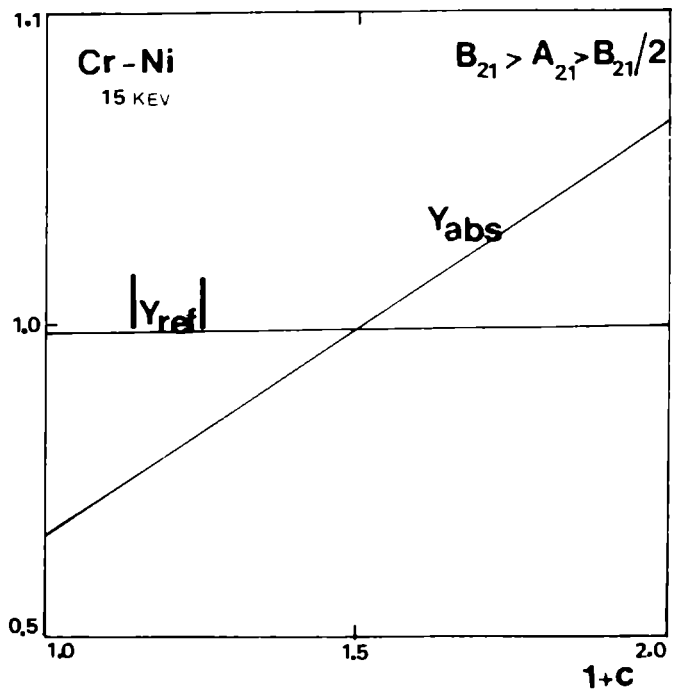


fig: 4-d

FIGURA 4

ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE ELEMENTOS MAYORITARIOS Y TRAZAS EN ARCILLAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

Adrián Mario Iñiguez (1)
Patricia E. Zalba (2)
Jorge F. Meda (3)

INTRODUCCION

En la Provincia de Buenos Aires, a lo largo del cordón de Tandilia, existen importantes depósitos de arcillas, los cuales revisten un doble interés: En primer lugar, desde el punto de vista económico es ampliamente conocido el volumen de extracción de estos materiales, destinados principalmente a la industria de refractarios, cerámica en general, usos varios, etc. Angelelli et al. (1973). En segundo lugar, el estudio detallado de las arcillas ha contribuido, en gran medida, a solucionar los problemas estratigráficos de las rocas sedimentarias del cordón de Tandilia, en el sentido de constituir un elemento muy importante para la separación del Precámbrico y Paleozoico inferior, Dalla Salda-Iñiguez (1978).

En la figura N°1 se puede observar la ubicación y densidad de los depósitos de arcillas de la Prov. de Buenos Aires, incluyendo su ubicación estratigráfica.

Esta doble importancia que revisten las arcillas, nos ha llevado a estudiar las mismas desde diferentes puntos de vista para su mejor conocimiento, lo cual ha traído aparejado un perfeccionamiento en las técnicas y métodos de estudio, sobre todo por Rayos X.

Se debe destacar que estas arcillas de la Provincia de Buenos Aires, cuentan con estudio mineralógicos detallados, Iñiguez, A.M. (1965), Iñiguez, A.M. y Zalba, P.E. (1974), Di Paola, E.T. y Marchese, H. (1974), Zalba, P.E. (1979), y otros, trabajos en los cuales se ha realizado una muy buena caracterización de la composición mineralógica, genesis, transformaciones, etc.

- (1) Investigador del CONICET- IMPSEG Fac. de Cs. Naturales y Museo.
- (2) Investigador de la CIC. Prov. de Buenos Aires. CETMIC.
- (3) CIDEPINT.

OBJETIVOS

Los objetivos principales por los cuales se iniciaron los análisis químicos por Fluorescencia de Rayos X en arcillas son los siguientes:

1.- Poner en práctica un método rápido y preciso para la determinación de elementos mayoritarios, principalmente aluminio, silicio, hierro, titanio y potasio, ya que la proporción de estos elementos fundamentalmente, tiene importancia en el comportamiento físico de las mismas y por lo tanto su aptitud para los diferentes usos.

El análisis químico y el análisis mineralógico cuantitativo de estos materiales permite entonces determinar o predecir su comportamiento físico.

2.- Obtener datos sobre elementos traza en las arcillas para poder interpretar y caracterizar desde el punto de vista geoquímico los distintos niveles de arcillas para finalmente poder reconstruir las condiciones paleozambientales de su depositación y transformaciones sufridas por fenómenos diagenéticos, etc.

3.- Tratar en la medida de las posibilidades, de obtener patrones nacionales de arcillas caoloníticas, illíticas, etc. con diferentes contenidos de elementos y de diferentes procedencias del país.

MATERIALES Y METODOS

La necesidad de realizar cuantificaciones de los minerales presentes y de disponer de análisis químicos, teniendo en cuenta que se disponía de equipos de Rayos X tanto para hacer difracción como para hacer fluorescencia, nos decidió a utilizar estos métodos para solucionar nuestros problemas; es así como en muestras procedentes de canteras de la Provincia de Buenos Aires iniciamos los trabajos de análisis cuantitativo de Cuarzo en arcillas, Iñiguez, A.M. y Zalba .P.E. (1978) y continuamos con los análisis químicos de elementos mayoritarios y trazas en las arcillas antes mencionadas.

Para el trabajo se eligieron arcillas de la Provincia de Buenos Aires por cuanto se conoce muy bien su ubicación geológi-

ca, análisis mineralógicos y son muy utilizadas en la industria, y por otra parte porque se contaba con numerosos análisis químicos realizados por vía húmeda en distintos laboratorios. (Se incluyó además una muestra de la Provincia de Santa Cruz).

Los análisis se iniciaron por fluorescencia de Rayos X; según la metodología de Adler, I. (1966), Miniussi, C. et al. (1979), primero sobre pastillas compactadas molidas pasa T 200 los resultados obtenidos y comparados con los obtenidos por vía húmeda fueron erráticos, no habiendo podido obtenerse una buena reproductividad de resultados. Se realizaron mediciones de Si, Al, Fe, Ti y K. y ante los resultados negativos se abandonó esta técnica.

ANALISIS DE ELEMENTOS MAYORITARIOS

Para poder obtener resultados satisfactorios fue necesario recurrir el método de preparación de la perla de borax, para lo cual se utilizó una proporción de 1 a 5 (muestra-tetraborato de sodio), tomando todos los recaudos del caso para obtener una perla homogénea, etc. Una vez enfriada se procedió a pulir la superficie plana para realizar las determinaciones. Todo este trabajo en un principio se realizó con la colaboración del personal y equipos de VASA S.A., inclusive nos proporcionaron las muestras patrones que utilizamos como referencia.

TABLA N° 1

MUESTRA N°	B 3		B 12		Z 10	
	-V.H.	FRX	V.H.	FRX	V.H.	FRX.
SiO ₂	60,8	63,5	47,2	48,7	54,2	56,7
Al ₂ O ₃	27,4	25,1	38,9	35,0	32,1	29,6
Fe ₂ O ₃	0,36	0,34	0,33	0,36	0,86	0,90
TiO ₂	1,00	0,82	0,70	2,00	0,50	0,64
Na ₂ O	0,30		0,50		0,39	
K ₂ O	0,80	0,90	0,08	0,15	0,75	1,02
PxC	9,30		12,27		11,16	

En la tabla N°1, se presentan los resultados obtenidos de tres muestras representativas, comparados con los resultados obtenidos por vía húmeda.

- B 3= Arcilla caolinítica (Fire Clay) Yacimiento Constante 10
Formación Balcarce, Prov. de Buenos Aires
- B 12= Arcilla Caolinítica (Fire Clay). Yacimiento San Ramón.
Formación Balcarce, Prov. de Buenos Aires
- Z 10=Caolín. Yacimiento Tierras Blancas, Prov. de Santa Cruz

CONDICIONES INSTRUMENTALES

SiO_2 = 60 Kv 40 Ma, Cristal PE, colimador grueso.

Al_2O_3 = 60 Kv 40 Ma, Cristal PE, colimador grueso.

Fe_2O_3 = 50 Kv 20 Ma, Cristal PLi 200, colimador grueso.

TiO_2 = 50 Kv 20 Ma, Cristal PLi 200, colimador fino.

K_2O = 60 Kv 16 Ma, Cristal PE, colimador fino.

Para todos los elementos se utilizó radiación de W.

En la misma se puede observar una correlación aceptable entre los resultados obtenidos por ambos métodos, destacándose que en el caso de la silice, sistemáticamente los resultados obtenidos por Fluorescencia de Rayos X, son ligeramente superiores a los obtenidos por vía húmeda, esto es bastante comprensible por los problemas que presenta la sílice para su solubilización por vía húmeda, mientras que para la alumina se da el caso contrario, es decir que los resultados obtenidos en los análisis por Fluorescencia de Rayos X, dan valores inferiores a los obtenidos por vía húmeda, este caso también es conocido y se explica por la contribución que realizan otros cationes junto con el aluminio en la vía húmeda.

A nuestro entender los resultados obtenidos por Fluorescencia de Rayos X, son los más confiables, por cuanto en las verificaciones que hemos realizado mediante el cálculo de la fórmula estructural de los minerales presentes y el análisis cuantitativo de los mismos por medio de difracción de Rayos X dan una mejor concordancia entre todos los métodos aplicados.

Los contenidos de alumina además fueron controlados con el valor del Cono Pirométrico equivalente.

En la actualidad estamos trabajando sobre pastillas confeccionadas con muestras molidas haciendo pasar la totalidad por T. 200 y mezcladas con poliviól líquido, la compactación se realiza a 4.000 Kgr de presión durante 2 minutos. Los resultados obtenidos de las mediciones sobre las muestras así preparadas son altamente satisfactorios y se obtiene muy buena reproductividad de resultados en los elementos mayoritarios en cuestión.

ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA

Con la misma técnica de preparación de las muestras para analizar los elementos mayoritarios de las arcillas, se procedió al análisis de Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Ce, y Ba. Las curvas de calibración se realizaron con muestras patrones de matriz similar a las analizadas.

En la tabla N°2, se presentan los resultados obtenidos en ppm, de cuatro muestras representativas desde el punto de vista de su ubicación estratigráfica.

TABLA N°2

Muestra N° Elementos	<u>503</u>	<u>501</u>	<u>504</u>	<u>505</u>
Zn ppm	55	102	10	10
Rb ppm	310	226	10	10
Sr ppm	1510	11	200	222
Zr ppm	500	125	66	261
Nb ppm	51	12	14	42
Ce ppm	224	104	45	125
Ba ppm	1520	710	250	270

503= Arcillita illito-sericítica de SAN MANUEL, Provincia de Buenos Aires.

501= Arcillita illítica de la Formación SIERRAS BAYAS de Olavarría, Provincia de Buenos Aires.

504= Arcillita caolinítica de la Formación BALCARCE, Yac. Constante 10, Porv. de Buenos Aires.

505= Arcillita caolinítica de la Formación BALCARCE, Yac. San Ramón, Provincia de Buenos Aires

CONDICIONES INSTRUMENTALES

Zn.- Rad. W	50 Kv	40 Ma	Cristal FLi	(200)
Sr.- Rad. Mo	50 Kv	40 Ma	Cristal FLi	(220)
Rb.- Rad. Mo	50 Kv	40 Ma	Cristal FLi	(220)
Zr.- Rad. W	50 Kv	40 Ma	Cristal Fli	(200)
Nb.- Rad. W	50 Kv	40 Ma	Cristal Fli	(200)
Ce.- Rad. W	70 Kv	30 Ma	Cristal FLi	(200)
Ba.- Rad. W	50 Kv	40 Ma	Cristal FLi	(200)

El análisis de los resultados que se presentan en la Tabla 2 muestran claramente las diferencias que existen en el contenido de los elementos analizados de acuerdo a su ubicación geológica, así por ejemplo en la muestra 503 es muy notoria la mayor proporción de Sr y Ba que en las demás muestras, de igual manera se puede observar en las muestras 504 y 505, que pertenecen a una misma Formación, una cierta concordancia de los resultados, mientras que se destacan netamente de la muestra N°501 que pertenece a la Formación Sierras Bayas.

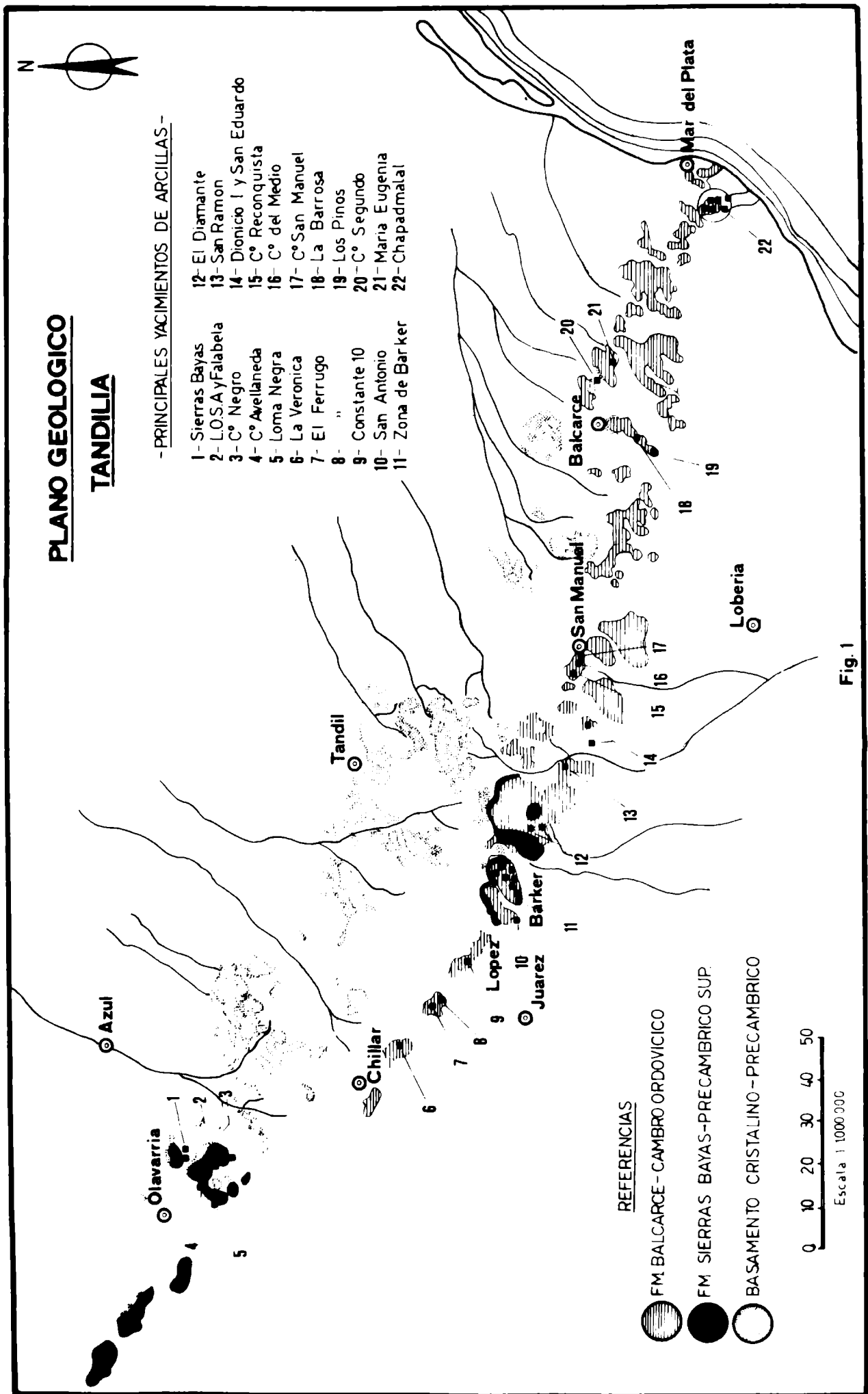
Es justamente este aspecto el que se desea resaltar por cuanto la caracterización geoquímica de estos sedimentos servirá para establecer las relaciones que existen entre los distintos niveles de arcillas de la Provincia de Buenos Aires y coadyuvarán a determinar su ambiente de depositación y por lo tanto a reconstruir la cuenca de sedimentación de estos materiales.

En la Fig. N°2, se presenta un plano con la paleogeografía de las Formaciones Sierras Bayas y Balcarce (Dalla Salda-Iñiguez op cit.) que se ha tomado como base de trabajo y que es justamente lo que se desea verificar y ampliar en lo que se refiere a detalle de forma de las cuencas, su relación con las probables líneas de costa, profundidad, temperatura, etc. todos estos datos son factibles de obtener, junto a otros elementos de juicio, a partir del conocimiento detallado de la evolución geoquímica de las arcillas que se están analizando.

En la actualidad se están continuando los análisis en un número mayor de muestras, en secuencias verticales y areales, a efectos de poder correlacionar los resultados y aplicarlos a los fines que se persiguen.

LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- 1) Adler, I. (1966). X Ray emission spectrography in geology. Elsevier Pub. Co; Amsterdam.
- 2) Angelelli, V., Villa, J. y Suriano, J. (1973). "Recursos minerales y rocas de aplicación de la Provincia de Buenos Aires" LEMIT, Anales, Serie II, N°235 N°235, 1-204. La Plata
- 3) Dalla Salda, L. e Iñiguez A.M. (1978) "La Tinta Precámbrico y Paleozoico de Buenos Aires". VII Congreso Geológico Argentino Actas I: 539-550.
- 4) Di Paola, E. y Marchese, H. (1974) "Relaciones entre la tectosedimentación, litología y mineralogía de arcillas del Complejo Buenos Aires y la Formación La Tinta". Rev. Asoc. Arg. Min. Petro. y Sed. V, Buenos Aires, 3-4.
- 5) Iñiguez, A.M. (1965). "Mineralogía de algunos yacimientos de arcillas de Provincia de Buenos Aires" Tesis Fac. de Cs. Nat. y Museo de La Plata.
- 6) Iñiguez, A.M. y Zalba, P.E. (1974) "Geología de yacimientos de arcillas refractarias de la Prov. de Buenos Aires, Rep. Argentina". Rev. Asoc. Geol. Arg. XXIX, 3, Buenos Aires, 304-310.
- 7) Iñiguez, A.M. y Zalba, P.E. (1978) "Análisis cuantitativo de cuarzo en arcillas de la Provincia de Buenos Aires por difracción de Rayos X" LEMIT, Anales, Serie II, N°375, La Plata. 1-13.
- 8) Miniussi, C.L., Merodio, J.C., Gomez, V. y Meda, J. (1979) "Determinación de elementos minoritarios y traza en rocas aluminosilícicas por fluorescencia de Rayos X. (En prensa A.M.P.S.)
- 9) Zalba, P.E. (1979) "Clay deposits of las Aguilas Formation, Barker, Buenos Aires, Province, Argentina". Clays and Clay Minerals Vol. 27, N°6 , 433-439.



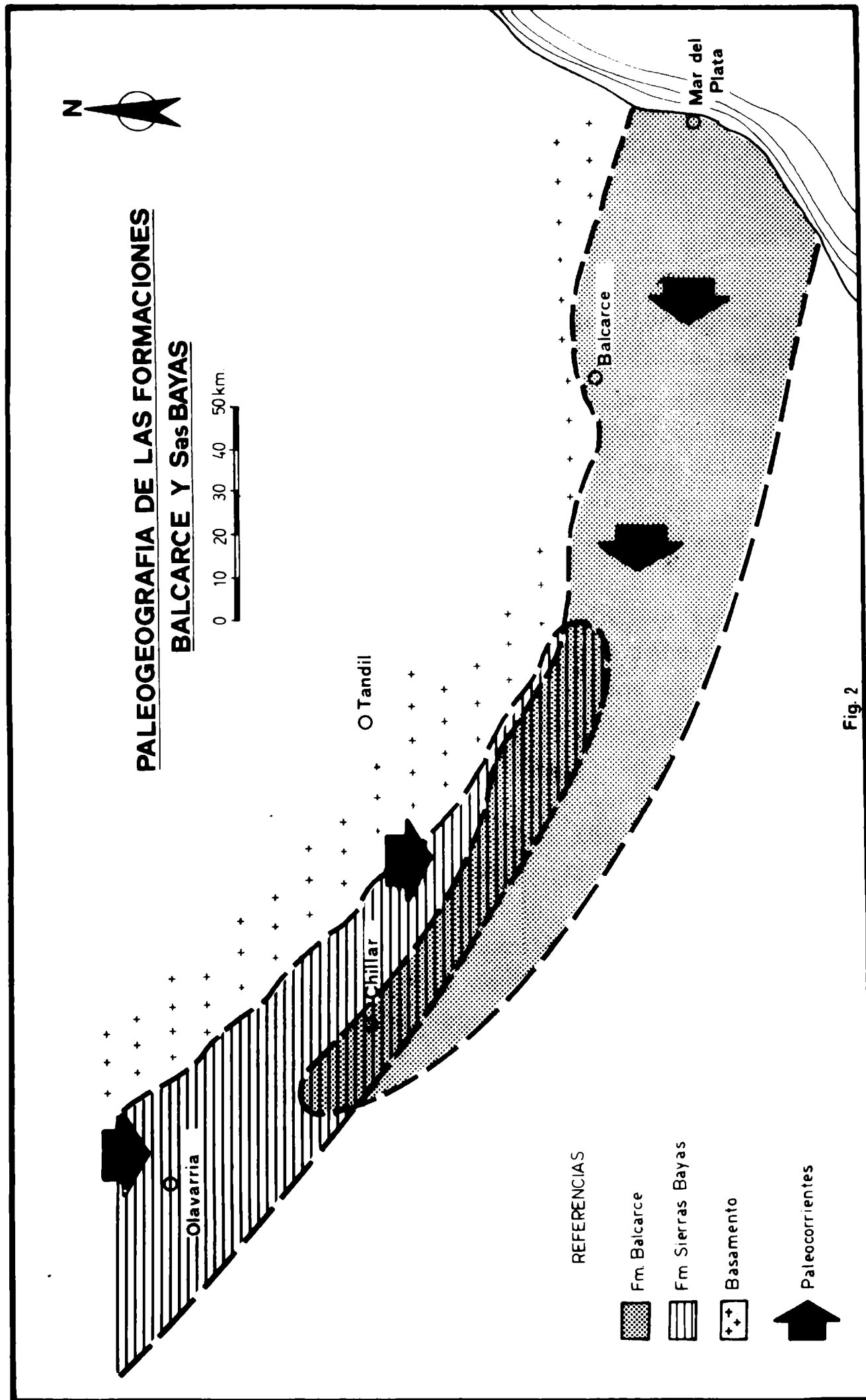


Fig. 2

IDENTIFICACION DE NODULOS DE CALCIFICACION EN CARTILAGO

Rolando Matalon - María A.R. de Benyacar
División Física del Sólido - Dirección
de Investigación y Desarrollo -C.N.E.A.

El problema a resolver era la identificación de nódulos de calcificación en varios miembros de una familia de pacientes con "Condrocálcinosis familiar", estudiados por los Dres. Marcos J.C.; García Morteo, O.; Arturi, A.S.; Maldonado Cocco, J.A. y Morales, V.H. ⁽¹⁾. La información que pretendíamos obtener incluía: composición química, el carácter de la muestra (amorfo o cristalino), y en caso de ser cristalino, grupo estructural en el que se la puede clasificar.

La Fotografía 1 es una radiografía en la que se pueden ver calcificaciones condroesternales y en discos intervertebrales. Las muestras entregadas fueron pequeños trozos de cartílago intercostal.

Dada la pequeña cantidad de muestra de que disponíamos y que la obtención de más muestra implicaba una nueva intervención en la paciente intentamos obtener la máxima información posible utilizando ensayos no destructivos y tratando de no modificar la muestra en los primeros ensayos, ni aún por molienda.

La observación con una lupa binocular de 40 aumentos mostró la presencia de nódulos del orden de 2mm. de largo. En el cartílago fresco estos nódulos se distinguen sólo por su dureza; no es posible distinguirlos por su color ni por su textura de la matriz del cartílago. Recién después de varios días de dejar la muestra al aire, los nódulos se hacen claramente visibles como núcleos blancos al tornarse amarillenta la matriz del cartílago, como muestra la Fotografía 2. No es posible distinguir la presencia de cristales aislados y hubo que descartar los métodos de investigación por difracción de rayos X utilizando cristal único. La misma muestra se preparó para su observación en el microscopio electrónico de barrido, previo depósito de una muy delgada capa de oro. Los nódulos son difícilmente diferenciables de la

matriz cartilaginosa como muestra la Fotografía 3; el grano es tan fino que no es posible observar así la presencia de cristales únicos. Estas características coinciden con las presentadas por los Dres. Montel et al. ⁽²⁾ utilizando microscopía electrónica para la observación de cortes de cartílago en proceso de calcificación. En el mismo microscopio de barrido Philips se hizo un análisis químico utilizando el equipo EDAX que mostró la presencia de Ca y P. La etapa siguiente fué buscar si ambos elementos estaban distribuidos de manera homogénea o localizados en zonas bien definidas. Las Fotografías 4 y 5 muestran zonas bien definidas con alta densidad de puntos, que corresponden a zonas de alta concentración de Ca y P respectivamente y confirman la presencia de nódulos de calcificación.

El Ca y el P son por lo tanto componentes importantes del nódulo; en estas condiciones, dos son los grupos de compuestos cristalinos que han sido observados en casos de artritis inducidas por cristales: hidroxapatitas de calcio ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) y pirofosfatos de calcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Si bien es posible diferenciar ambos compuestos por un análisis cuantitativo, ya que la relación en peso $\text{Ca/P} = R$ es muy diferente para ambos (para hidroxapatita $R = 2.157$, para pirofosfato de calcio dihidratado $R = 1.294$), un método mucho más rápido es la identificación por difracción de rayos X. El material del nódulo separado del cartílago fué ligeramente molido y el diagrama de difracción de polvo, utilizando el método de Debye-Scherrer y radiación de Cu filtrada con Ni mostró que se trataba de hidroxapatita.

La Fotografía 6 muestra una comparación de los espaciados e intensidades obtenidos para el material constituyente de los nódulos con los de una hidroxapatita de calcio típica y de un pirofosfato de calcio (CPPD(T)).

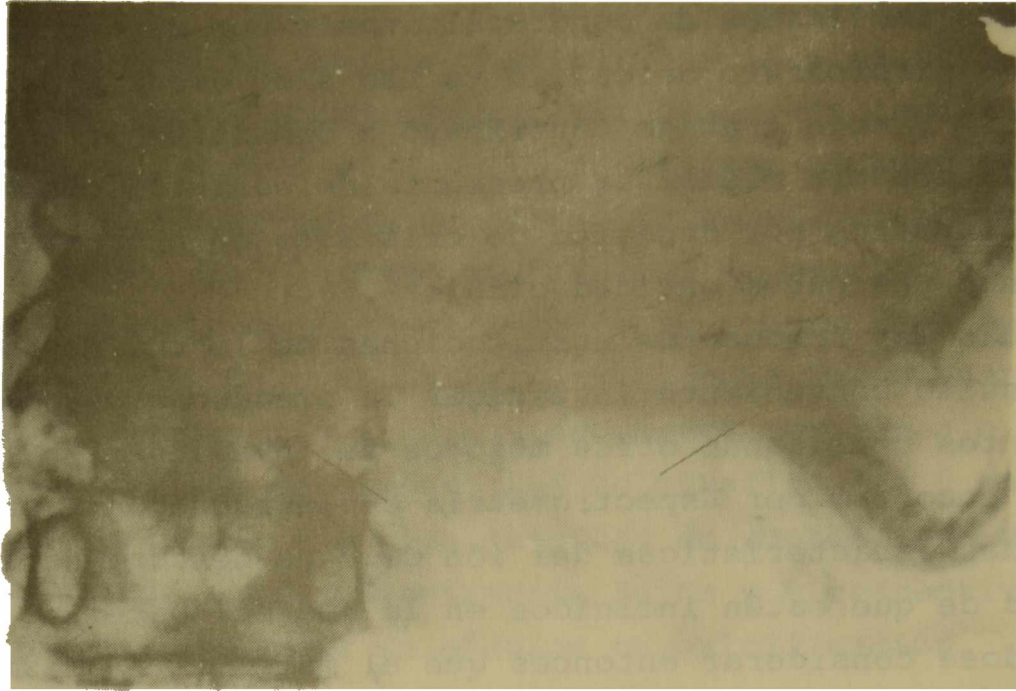
En este cuadro comparativo puede verse que hay un muy buen acuerdo entre los diagramas de difracción de rayos X obtenidos con nuestra muestra, y el de una hidroxapatita de fórmula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. La línea de espaciado 4.88 de nuestro diagrama es una línea débil y difusa originada en restos de cartílago que acompañan al material de los nódulos. Nuestro diagrama difiere mucho en cambio del de uno de pirofosfato de calcio dihidratado sintetizado en hidrogeles por Pritzker et al. ⁽³⁾

Casos familiares de condrocalcinosis por el depósito de cristales de pirofosfato de calcio ya han sido descritos en la literatura ⁽¹⁾; este trabajo contribuyó a demostrar por primera vez en la literatura médica la presencia de condrocalcinosis familiar idiopática por depósito de cristales de hidroxiapatita constituyendo una nueva entidad clínica ⁽¹⁾.

Dadas las frecuentes sustituciones en la red de hidroxiapatita, resultó conveniente investigar la presencia de posibles sustituyentes utilizando otros métodos de investigación. Fue así que se encontró por Espectrometría de Infrarrojo la presencia de bandas características del ión CO_3^- no descontándose la posibilidad de que estén incluidos en la red del material estudiado pudiéndose considerar entonces que el material analizado es una hidroxiapatita carbonatada.

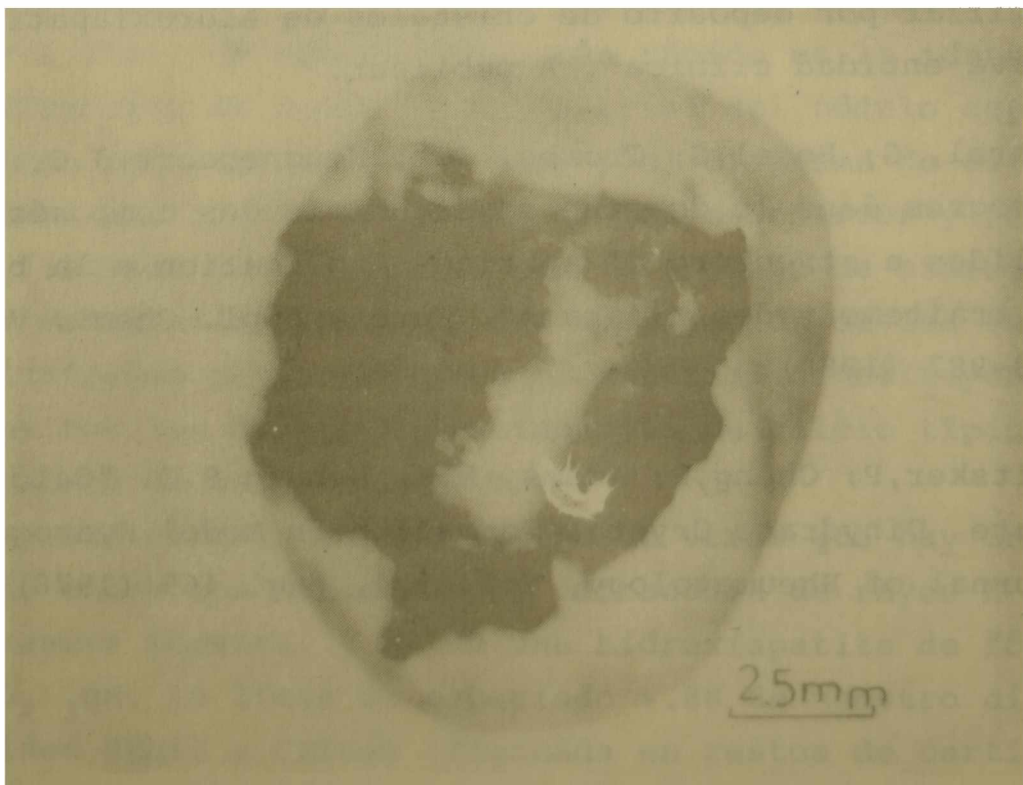
REFERENCIAS

- 1.- Marcos, J.C.; Benyacar, M.A.R. de; García Morteo, O; Arturi, A.S.; Maldonado Cocco, J.A.; Morales, V.H.; "Condrocalcinosis familiar por depósito de cristales de hidroxiapatita; Una nueva entidad clínica". A publicar.
- 2.- Montel, G; Bonel, G; Trombe, JCh; Heughebaert, J.C.; Rey, Ch. "Progres dans le domaine de la chimie des composés phosphorés solides a structure d'apatite. Application a la biologie et au traitement des minerais". Pure & Appl. Chem., Vol. 52, pp. 973-987 (1980).
- 3.- Pritsker, P; Cheng, P; Adams, M.E. Nyburg S.C. "Calcium Pyrophosphate Dihydrate Crystal Formation in Model Hydrogels". The Journal of Rheumatology, Vol. 5,4, pag. 469 (1978).



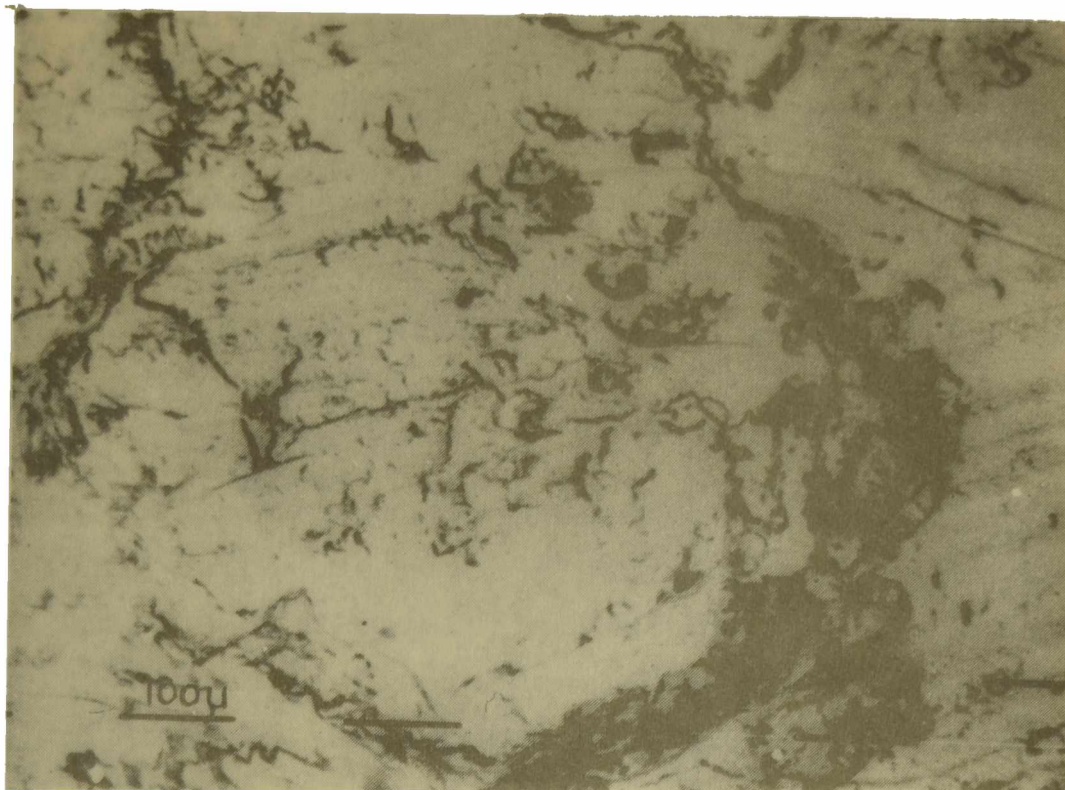
Fotografía 1:

Calcificaciones en cartílagos condroesternales y discos intervertebrales.

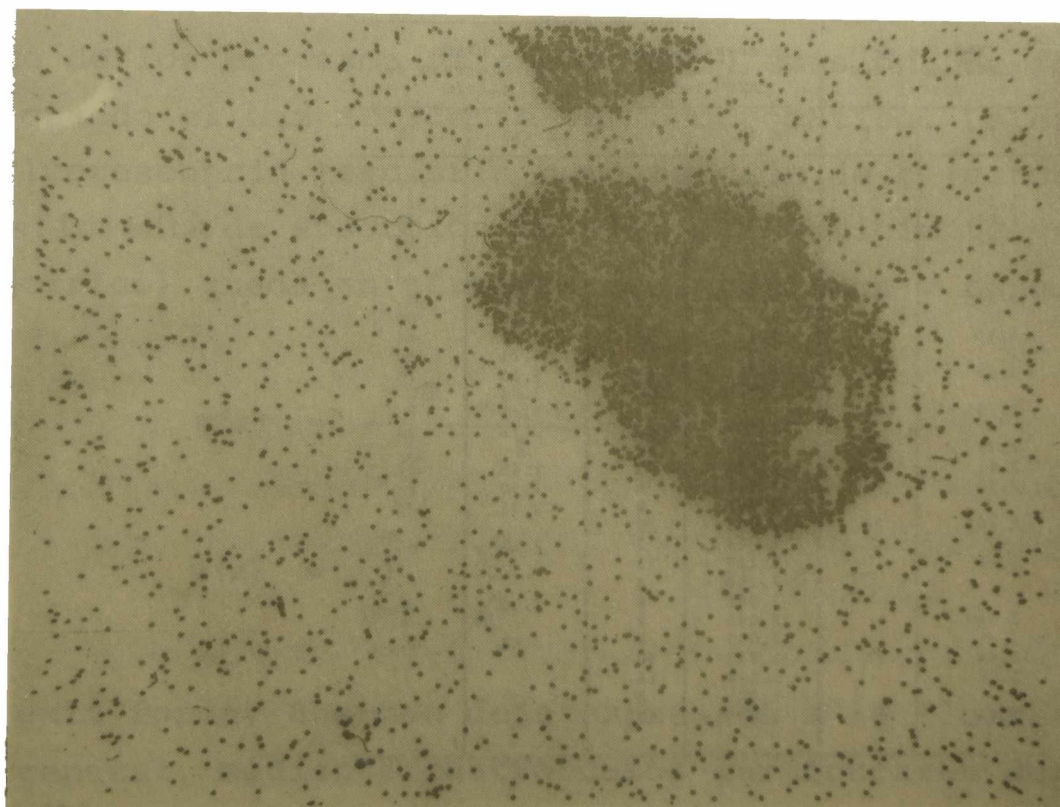


Fotografía 2:

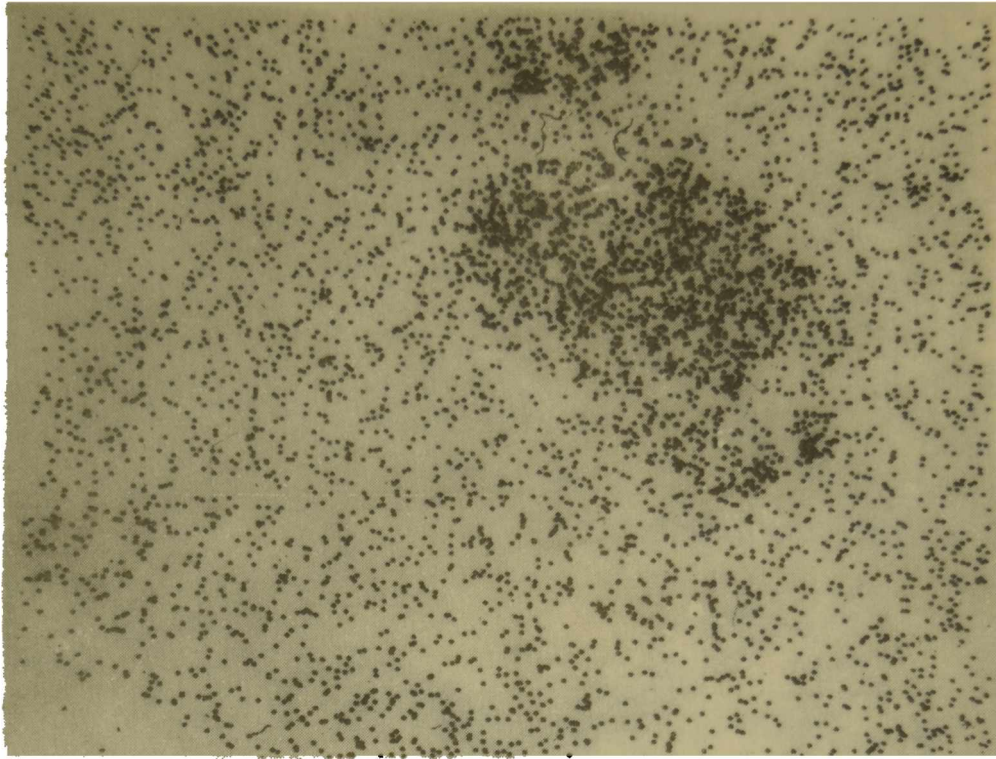
Calcificaciones nodulares en cartílagos controesternal (40x)



Fotografía 3:
Observación de la muestra en el microscopio electrónico de barrido.



Fotografía 4:
Concentración de Ca en el nódulo. EDAX



Fotografía 5:

Concentración de P en el nódulo. EDAX

ENFERMEDAD FAMILIAR POR APATITA

DIFRACCION DE RX

Nódulos de Cartilago Inter-costal		Hidroxiapatita de calcio (ASTM 9-432)		CPPD Pirofosfato de calcio	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
5.28		8.17	12	8.0	ff
4.88		5.26	6	7.0	f
4.68		4.72	4	5.5	dd
				5.2	dd
		4.07	10	4.45	dd
3.81	10	3.88	10	3.98	d
		3.51	2	3.75	dd
3.43	50	3.44	40	3.42	df
		3.17	12	3.21	fd
3.09	20	3.08	18	3.10	fd
		2.814	100	3.04	
2.795	100			2.95	
		2.778	60	2.75	dd
2.73	40	2.720	60		
2.61	20	2.631	25	2.65	df
2.52		2.528	6	2.50	d
		2.296	8	2.31	dd
2.265	20	2.262	20		
		2.228	2	2.23	d
2.14		2.148	10		
		2.134	4		
		2.065	8	2.09	d
2.045		2.040	2		
		2.000	6	2.00	d
1.94	25	1.943	10		
1.90		1.890	16		
		1.871	6		
1.84		1.841	40		

Tabla comparativa de las distancias interplanares (d) e intensidades (I) para los diagramas de Debye-Scherrer de nódulos en cartilago, hidroxiapatita de calcio y pirofosfato de calcio.

ASPECTOS NUMERICOS DE LA FLUORESCENCIA TERCIARIA

Marcelo Rubio y Raúl T. Mainardi
I.M.A.F.

INTRODUCCION

Cuando una mezcla de elementos que forman una muestra, es irradiada por un haz de rayos-X suficientemente energético, observamos emisión de rayos-X fluorescente. Si en particular estamos interesados en la fluorescencia proveniente de un elemento químico determinado, ésta puede ser la suma de contribuciones de primer, segundo y tercer orden. Tales contribuciones son llamadas fluorescencia primaria, secundaria y terciaria.

La fluorescencia terciaria se define como aquella producida mediante excitación del elemento de interés por la fluorescencia secundaria de otros elementos presentes en la muestra.

Sherman (1) en 1955 presenta una derivación teórica de las intensidades fluorescentes de Rayos-X. Mediante un análisis matemático de los procesos de absorción y emisión, de fórmulas cerradas cuando el haz incidente es monocromático. La expresión de la fluorescencia terciaria como función de c (concentraciones) μ (coeficiente de absorción total), τ (coeficiente de absorción fotoeléctrico) queda en términos de logaritmos y funciones ψ donde:

$$\psi(x) = - \int_0^x \frac{\ln(1-t)}{t} dt \quad \delta$$

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n^2} \quad (|x| \leq 1)$$

De esta forma, Sherman deja expresada a la fluorescencia terciaria general, mediante cuatro casos particulares dependiendo cada uno de ellos del valor de una función de los coeficientes de absorción.

En 1966, Shiraiwa y Fujino (2) reportan las fórmulas teóricas de las intensidades fluorescentes para excitación policromá-

tica, dejando expresado este hecho mediante una integración sobre todo el espectro primario.

Estas fórmulas difieren de las de Sherman en un factor 1/2 para la fluorescencia secundaria, 1/4 para la terciaria y en usar el seno del ángulo de salida en lugar del seno del ángulo de incidencia en ambas.

No obstante, estas expresiones son correctas excepto por el reemplazo de un $\text{sen}(\psi)$ por $\text{sen}(\phi)$. Además, están sus términos ordenados en una forma más cómoda de trabajar. La fluorescencia terciaria queda finalmente expresada mediante un conjunto de seis términos complicados, sus dos últimos son integrales a resolver de la forma:

$$\int_0^s \frac{\ln \left(\frac{1+X}{X} \right)}{aX + b} dX$$

Estas fórmulas, tanto para la fluorescencia secundaria como terciaria presentan una gran complejidad de cálculo fundamentalmente en cuanto a la utilización con espectro policromático. El grado de complejidad crece notablemente para evaluaciones superiores a la fluorescencia primaria.

Nuestro intento de lograr un método absoluto de análisis cuantitativo por F.R.X. para muestras multicomponentes en forma absoluta, nos obligó a desarrollar un grupo de programas de computación necesarios para obtener curvas de calibración independientes del uso de estándares. Entre estos programas figura el de cálculo de intensidades fluorescentes que evalúa las fórmulas de Shiraiwa y Fujino (2) para muestras multicomponentes bajo excitación monocromática o policromática.

Describimos en este trabajo características del programa de cálculo de intensidades fluorescentes y en algunos aspectos numéricos de la fluorescencia terciaria.

El interés de esto último surge debido a que son poco conocidos datos numéricos de la fluorescencia terciaria y en general se considera como una contribución de bajos porcentajes frente a la intensidad fluorescente total.

CALCULO DE INTENSIDADES FLUORESCENTES

En el cálculo de intensidades fluorescentes se utilizó el programa de computación unificado desarrollado en I.M.A.F.

Este programa fué confeccionado en base a subrutinas de cálculo y lectura de parámetros que ingresan como datos de archivos grabados en unidades magnéticas (discos flexibles). Se caracteriza por calcular las intensidades fluorescentes primarias, secundaria y terciaria de elementos químicos constituyentes de una muestra en número no mayor de 10. Presenta la opción de cálculo con excitación monocromática o policromática para los tres tipos de intensidades fluorescentes.

La Tabla I muestra características sobresalientes de este programa.

Se complementa el programa con dos archivos de datos: archivo #1, "ESPECTRO" y archivo #2, "PARAMETRÓ". Este último se ordenó por elemento químico creciente en número atómico, identificando el elemento mediante su símbolo químico se lee el registro correspondiente.

En cada registro se grabaron la mayor parte de los parámetros propios del elemento necesarios para alimentar el programa.

El archivo "ESPECTRO", necesita mas de un registro completo de 255 caracteres para almacenar cada espectro de excitación de un tubo de rayos-X. Estos espectros corresponden a los publicados por L.S.Birks (3) y son valores medidos experimentalmente.

TEST DEL PROGRAMA

Con el objeto de verificar los datos numéricos obtenidos en la generación de intensidades fluorescentes, hemos comparado los resultados de nuestro programa con valores presentados en bibliografía.

En tal sentido, utilizamos los valores experimentales publicados por Raspberry y Heinrich (4) para la relación de intensidades de una muestra de Cr-Fe-Ni medidas con un tubo de W a 45 Kv.

Reproducimos las condiciones experimentales dadas en (4) y el espectro real fué suplantado por los valores experimentales de Birks para el mismo tubo. (Tipo OEG-50).

La selección de los coeficientes fué rigurosa y en la Tabla

II Mostramos de donde fueron obtenidos.

Los resultados son satisfactorios en cuanto a la predicción de la relación de intensidades, en la figura I podemos observar la relación de intensidades fluorescentes del Ni para estándares del N.B.S. binarios de Fe-Ni. En la figura II graficamos las intensidades del Fe, para los mismos estándares, en todo rango de concentraciones. Todos los resultados difieren en porcentajes menores al 3%.

La siguiente tabla muestra algunos valores comparados para muestras ternarias.

MUESTRA	FRACCION EN PESO (Concentr. químicas)			INTENSIDADES RELATIVAS, R		
	Fe	Ni	Cr		RFe	%
5074	0.6838	0.0498	0.2525	R-H	0.4511	2,4
				P-F	0.4621	
5181	0.6945	0.0996	0.1996	R-H	0.4971	2,4
				P-F	0.5090	
5324	0.5280	0.1927	0.2696	R-H	0.3529	2,7
				P-F	0.3627	
5321	0.5919	0.2002	0.1988	R-H	0.4343	3
				P-F	0.4475	

DESARROLLO

En la mayoría de los trabajos que relacionan intensidades fluorescentes con concentraciones, se considera a la fluorescencia de tercer orden o terciaria como una corrección despreciable.

Tan es así, que con buen criterio Hawtorne y Gardner (5) o Shiraiwa y Fujino (2) dan para la muestra Cr-Fe-Ni una contribución de la fluorescencia terciaria a la total del orden del 3%.

Nosotros hemos encontrado para este caso variaciones de hasta 4%, siempre excitando a la muestra con radiación policromática.

Sin embargo, debemos tener presente para el cálculo de estos porcentajes, el espectro de excitación incidente.

La relación entre la intensidad fluorescente de un elemento y la composición química de los mismos para un conjunto particular $\{G\}$ de condiciones experimentales está dada por:

$$I_i = \int_{\lambda \text{ min}}^{\lambda \text{ borde}} f_i(G, C_j, \lambda) I_o(\lambda) d\lambda$$

donde

$f_i(G, C_j, \lambda)$ = Intensidad por unidad de radiación incidente.

I_i = Intensidad fluorescente de orden i de un elemento dado en la muestra.

La figura III, es ilustrativa al respecto, en ella graficamos valores de intensidad fluorescente por unidad de radiación incidente para la muestra $NI = 0.5$, $Fe = 0.4$ y $Cr = 0.1$. En ella figuran curvas correspondientes a la intensidad del elemento puro, fluorescencia primaria, secundaria y terciaria en función de la longitud de onda de un tubo de W hasta el borde de absorción del Fe.

Si observamos la curva correspondiente a la fluorescencia terciaria, notaremos que existe una zona donde ésta es preponderante con respecto a la fluorescencia secundaria y primaria. Esta zona corresponde al comienzo del espectro de excitación del tubo de W-45 Kv. y abarca desde $\lambda_{\text{min}} = 12.397/45$ hasta $\lambda = 0.37$.

En la medida que se acerca al borde de absorción del Cr, esta tendencia se invierte y la fluorescencia terciaria vuelve a porcentajes más pequeños.

Si excitáramos la muestra con la fracción del espectro en cuestión tendríamos que la relación entre la fluorescencia terciaria integrada a la fluorescencia total es del orden del 30%.

Para explicarnos esto, debemos pensar en lo que significa la interacción terciaria. Su existencia depende siempre de un elemento intermediario cuyos fotones fluorescentes excitarán al de interés.

La eficiencia de producción de rayos-X fluorescentes, depende de la energía del fotón incidente a través del coeficientes de absorción fotoeléctrico y éste decrece con la energía de acuerdo con E^{-3} para energías mayores del borde K.

Por lo tanto, si la sobreenergía del elemento de interés es alta la eficiencia de producción de fluorescencia primaria será baja. Si los elementos químicos están cerca uno del otro, por la misma razón la fluorescencia secundaria del elemento de interés también será pequeño, entonces sucede que la fluorescencia terciaria supera a la primaria y secundaria por que las sobreenergías de las distintas excitaciones ya no son tal altas y se nos presenta el caso comentado.

CONCLUSIONES

No es el fin de esta comunicación una clasificación de aquellas muestras que magnifiquen el efecto terciario, sino un preaviso del alto porcentaje que puede llegar a tomar la fluorescencia terciaria respecto de la total. Sobretudo cuando la muestra es excitada con una línea monocromática o con una fracción espectral de alta energía (dentro del rango de energías útiles en FRX) con respecto al borde de absorción del elemento de interés.

A continuación mencionamos algunas características de la expresión terciaria dada por Shiraiwa y Fujino (2).

- De sus seis términos el segundo y tercero son de menor contribución
- Las integrales pueden resolverse mediante la evaluación de una serie infinita que puede calcularse hasta el término justificado por la precisión requerida.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Sherman, J.: Spectrochimica Acta, 1955, Vol. 7, pp 283
- 2) Shiraiwa T. y Fujino N.: Jpm. J. Appl. Phys., Vol.5 N°10, 1966
- 3) Birks, L.S. y Gilfrich, J.V.: Analytical Chemistry, Vol.40 N°7, 1968.
- 4) Rasberry, S.D. y Heinrich, K.F.: Anal. Chem., 46,81 (1974)
- 5) Hamtorne, A.R. y Gardner, R.P.: X-Ray Spectrometry, Vol 4, pp. 138. 1975.

TABLA I

UTILIZACION

A- INTENSIDAD FLUORESCENTE PRIMARIA (Respecto al elemento puro)	OPCION 1
B- INTENSIDAD FLUORESCENTE SECUNDARIA (Respecto al elemento puro)	OPCION 2
C- INTENSIDAD FLUORESCENTE Terciaria (Respecto al elemento puro)	OPCION 3
D- INTENSIDAD FLUORESCENTE TOTAL (Respecto al elemento puro)	OPCION 123

VERSION

E- MONOCROMATICO (A,B,C,D)	OPCION "MONO"
F- POLICROMATICO (A,B,C,D)	OPCION "POLI"

CAPACIDAD

G- MUESTRA DE HASTA 10 ELEMENTOS	OPCION "N"
----------------------------------	------------

IDIOMA

H- MBASIC (lenguaje basic de MICROSOFT)

REQUERIMIENTOS DE MEMORIA

I- EL PROGRAMA NECESITA PARA SU EJECUCION 12K DE MEMORIA CENTRAL. SIN TENER EN CUENTA LA MEMORIA ADICIONAL NECESARIA PARA ALMACENAMIENTO DE PARAMETROS Y ES- PECTROS INCIDENTES.
--

TIEMPOS DE CALCULO

J-LOS TIEMPOS DE CALCULO DEPENDEN DEL FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA EN SU VERSION "MONO" O "POLI" Y DE LA CANTIDAD DE ELEMENTOS QUIMICOS PRESENTES EN LA MUESTRA DE TRABAJO. PARA TRES ELEMENTOS EN LA VERSION MONOCROMATICA DEMORA, 3, 14 y 88 SEGUNDOS PARA LA OPCION 1, 2 y 3 Y EN VERSION POLICROMATICA DEMORA 449, 1290 Y 2000 SEGUNDOS PARA LOS MISMOS CASOS.

TABLA II

PARAMETROS	OBTENIDOS DE
ESPECTRO POLICROMATICO INCIDENTE	SPECTRAL DISTRIBUTION OF X-RAY TUBES FOR QUANTITATIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS. GILFRICH Y BIRKS
ENERGIAS DE EXCITACION DE CADA ELEMENTO	MAC - MASTER Y OTROS X-RAY, ELECTRONS and ANALYTICAL CHEMISTRY H.A. LIEBHASKY y otros. HANBOOK OF SPECTROSCOPY. Vol. I
BORDES DE ABSORCION DE CADA ELEMENTO	MAC -MASTER y OTROS HANBOOK OF SPECTROSCOPY. Vol. I
COEFICIENTE DE ABSORCION FOTOELECTRICO	
COEFICIENTE DE SCATERING COHERENTE	COMPILATION OF X-RAY CROSS SECTION MAC-MASTER y OTROS
COEFICIENTE DE SCATERING INCOHERENTE	
SALTOS DE ABSORCION	MAC - MASTER y OTROS
PRODUCCION DE FLUORESCENCIA	J. PHYS. B.: ATOM. MOLEC. PHYS., Vol. 12. N°8, 1979. HANBOOK OF SPECTROSCOPY. Vol. I
FRACCIONES DE LINEA	H.A. LIEBHASKY y OTROS

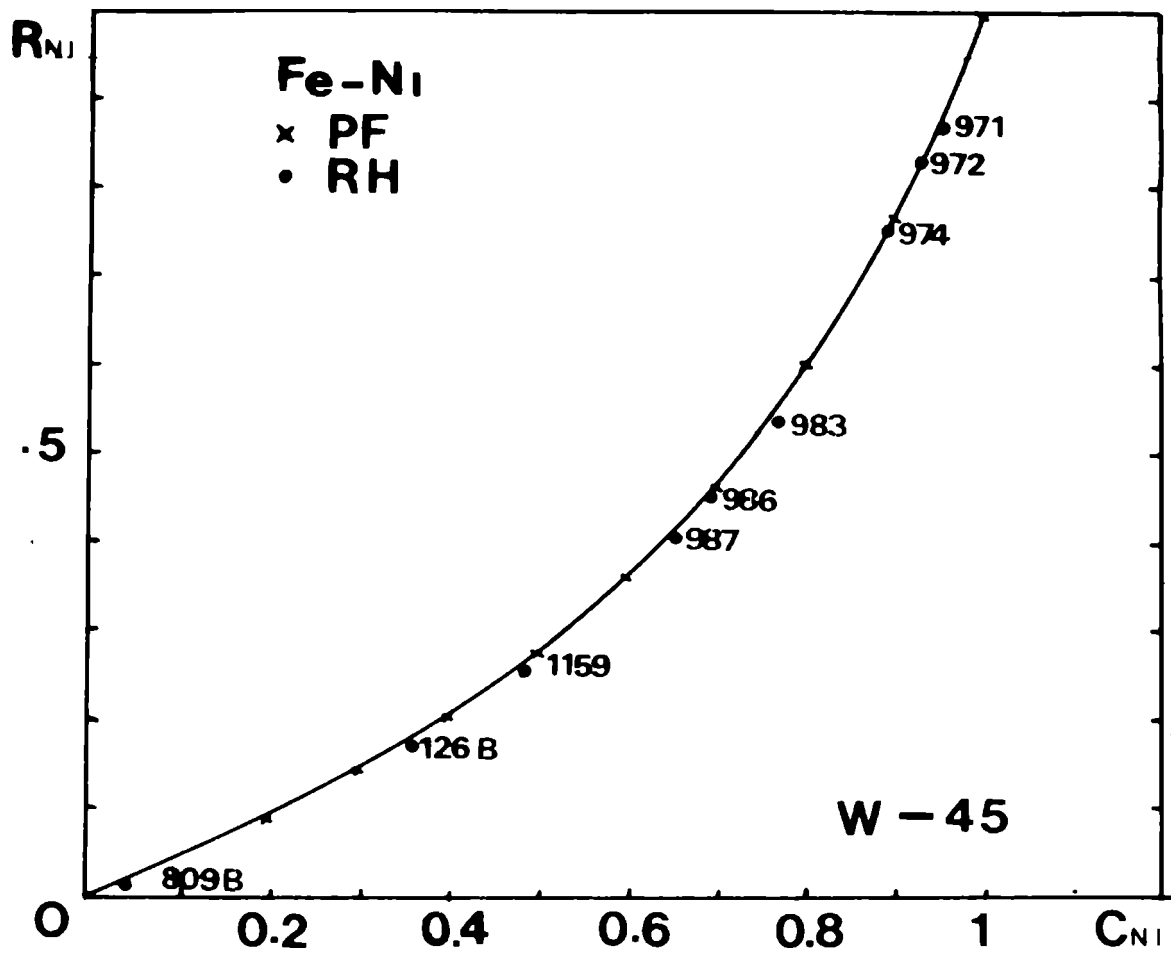


Figura 1

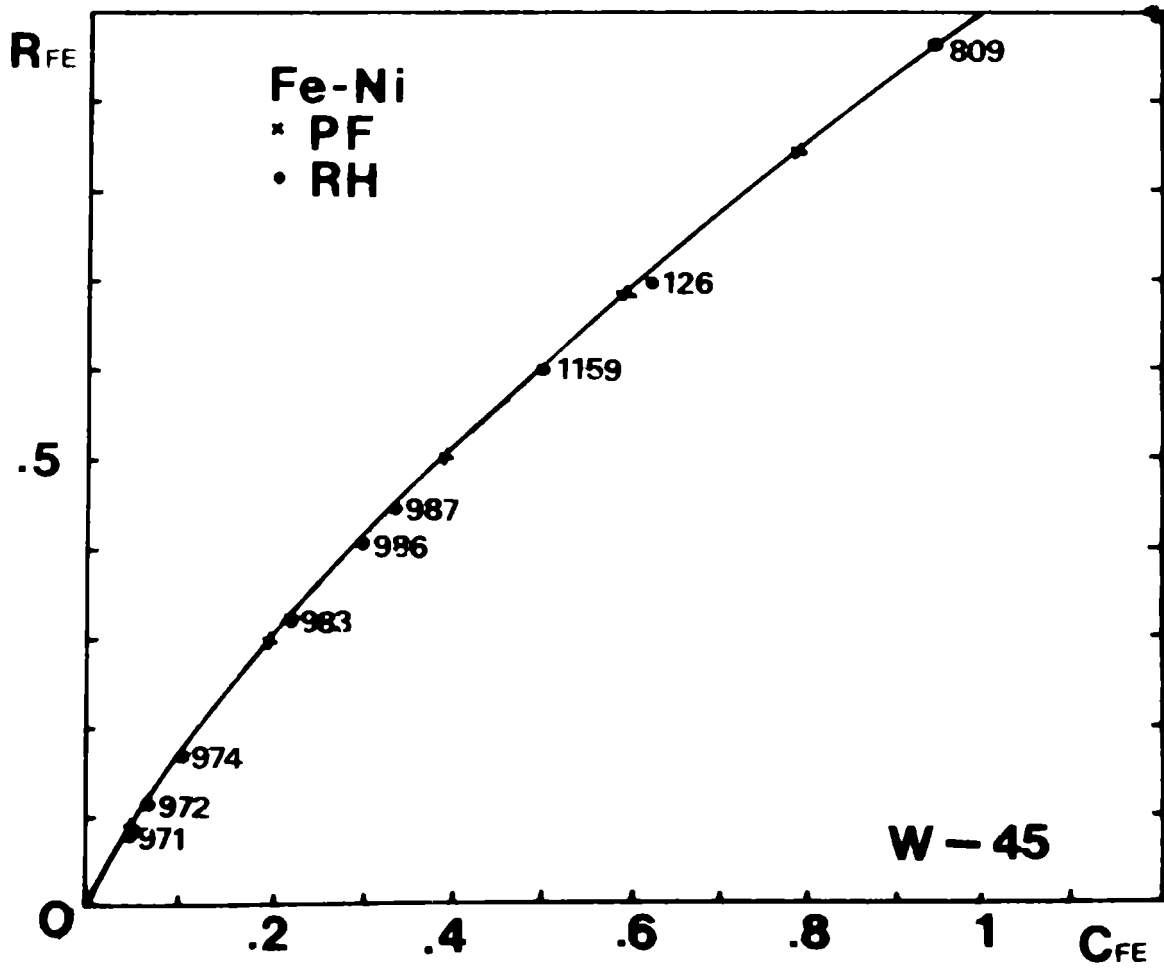


Figura 2

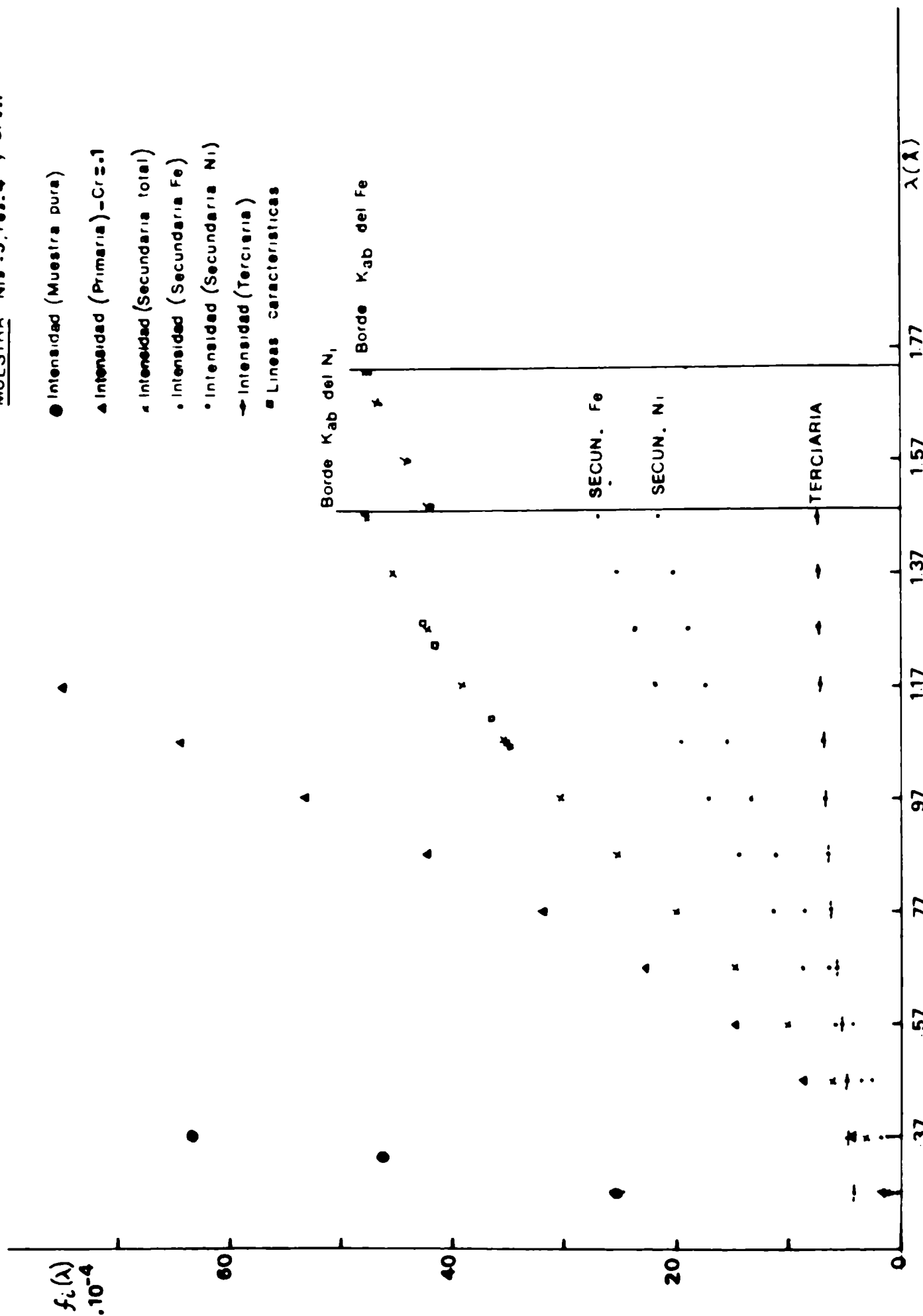


Figura 3

FIGURA I

Comparación de la intensidad relativa del Ni con muestra del N.B.S.. La curva representa los valores calculados por nuestro programa y los puntos los valores medidos por R-H (Excitación policromática W45 Kv).

FIGURA II

Comparación de la intensidad relativa del Fe sobre muestras del N.B.S.. La curva representa los valores calculados por nuestro programa y los puntos los valores medidos por R-H. (Excitación policromática W 45 Kv).

FIGURA III

Intensidad fluorescente por unidad de radiación incidente para Ni-Fe-Cr. El eje de abscisas representa las longitudes de onda del tubo de W, en la zona inicial del espectro observamos preponderancia de la fluorescencia terciaria.

UN PROGRAMA DE COMPUTACION DIALOGADO PARA TODO EL PROCESAMIENTO DE DATOS NECESARIO EN EL ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X SEGUN EL METODO DE RASBERRY-HEINRICH (1) AMPLIADO, (2)

Lic. H.R. Bassino
Departamento de Física, UNLP

Este programa ha sido desarrollado para explotar al máximo las posibilidades de la computadora, para realizar el procesamiento de datos con el cual el analista obtiene las concentraciones a partir de las intensidades de la radiación característica mediante este método. Para ello, el programa "dialoga" con el analista, en la forma más clara y sencilla posible, "preguntándole" toda la información necesaria, y minimizando la complejidad del problema.

También está explotada la capacidad de cálculo de la computadora, para ahorrarle al analista el proporcionar todo dato que ella puede obtener a partir de informaciones que le fueron proporcionadas con anterioridad. Además, como errores propios del proceso experimental o de la provisión de las mediciones realizadas a la computadora, pueden llegar a detener el programa, apareciendo como errores del mismo, se han implementado varios "seguros" para que, en lugar de interrumpirse, el operador sea notificado del problema en cuestión y revea los datos aportados. De este modo, se le evita al analista un trabajo propio de un programador profesional, el cual no es su misión natural y que puede hacerle gastar un tiempo innecesario para resolverlo.

La "ampliación" de la fórmula a la que alude el título, consiste en no suponer nulos algunos de los parámetros de absorción, incluso los muy pequeños, como proponen Riveros, Bonetto, Fernández y Mainardi², con lo cual la fórmula mejora, representando con más fidelidad el proceso de absorción.

El formalismo matemático utilizado en este programa considera a la intensidad de los elementos puros como un parámetro más, en lugar de obtenerla como un dato experimental.

En resumen, la expresión de Rasberry-Heinrich utilizada consiste en M ecuaciones de la forma:

$$C_i = \frac{I_i}{I_i + 100\%} \left(1 + \sum_{k \neq i} A_{ik} C_k + \frac{\sum C_k}{1 + C_i} \times B_{ik} \right)$$

donde C_i es la concentración -en fracción de peso- del elemento i -ésimo en la muestra, I_i es la intensidad de dicho elemento en la muestra, $I_{i,100\%}$ es la intensidad que proveería el elemento i puro, los coeficientes A_{ik} describen la absorción que sobre el elemento i tiene el elemento k , y los coeficientes B_{ik} describen el eventual refuerzo que tiene el elemento k sobre el elemento i (en caso de no existir refuerzo, $B_{ik} = 0$). Los parámetros A_{ik} , B_{ik} y $I_{i,100\%}$ deben ser determinados experimentalmente, a partir de las intensidades características de muestras patrón de composición conocida.

Así, en un sistema de n elementos, se tiene un sistema de n ecuaciones, con n concentraciones como incógnitas, y con un máximo de $\frac{3}{2}n^2 + \frac{n}{2}$ parámetros (A_{ik} , B_{ik} y $I_{i,100\%}$), número que puede ser menor de acuerdo a la ausencia de refuerzos entre los elementos que componen la muestra.

El programa está preparado para trabajar con un número arbitrario de elementos presentes, hasta un máximo de 15. En caso de necesidad, se puede variar este máximo de inmediato, simplemente sustituyendo en las sentencias "DIMENSION" del comienzo del programa, el número "15" por el nuevo máximo y el número "30" por el duplo de dicho máximo.

Para mayor claridad, el programa, una vez que conoce el número atómico de los elementos presentes, se refiere a ellos por su nombre, pues tiene los mismos en un archivo del disco ("ELEMENTOS").

Este programa ha sido desarrollado en el lenguaje BASIC-II de la computadora DIGITAL PDP11/34, y puede ser adaptado para correr en cualquiera de las computadoras pequeñas que han aparecido últimamente en el mercado, las cuales, por su costo moderado, son de una adquisición relativamente fácil para un laboratorio de Rayos X. Ocupa una memoria de aproximadamente 10.5 Kbytes, espacio que puede ser reducido sustancialmente disminuyendo el número máximo de elementos a estudiar, en la forma que se indicó anteriormente.

En general, este programa posibilita:

1º) Obtener la composición de una muestra desconocida a partir de las intensidades de la radiación característica de sus elementos. Además de la composición, se provee la suma de las concentraciones de todos los elementos, tanto para detectar la presencia de un elemento no estudiado -si esta suma es menor que 1- como para

detectar posibles errores experimentales -si es mayor que 1-.

Uno de los seguros que posee el programa lo interrumpe si el conocido proceso iterativo que permite resolver las ecuaciones que proponen Raspberry-Heinrich diverge en lugar de converger. En ese caso se le avisa al operador, para que revise las intensidades y parámetros que proporcionó, y se le pide recomenzar el cálculo.

Las concentraciones menores que .1 son impresas con seis decimales en lugar de tres, para mayor precisión y también porque este tipo de análisis puede determinar concentraciones del orden de partes por millón.

2°) Calcular los parámetros a partir de las intensidades características de muestras patrón de composición conocida.

En este caso, los primeros requerimientos son el número de elementos presentes, el número atómico de los mismos, el potencial de excitación del tubo y el metal de su ánodo (esto último, por si luego se desea repetir análisis de muestras de ese tipo, y no se recuerda con qué tubo se midieron las muestras patrón). A partir de estos datos, el programa determina cuáles son los elementos que refuerzan a cuales, pues tiene guardados en un archivo ("LIMITES") las líneas características más duras y los cantos de absorción más blandos con que actúan los elementos según el voltaje utilizado (serie K o serie L).

Las conocidas restricciones sobre los posibles elementos a ser analizados también están incluídas: uno de los seguros exige que su número atómico sea mayor que 10 y menor que 101. Además, si el voltaje del tubo es insuficiente para excitar las líneas características de algún elemento, otro seguro detiene el programa, para que se efectúe una revisión.

En el caso que no actúe ninguno de estos seguros, el programa calcula cuántas muestras patrón son necesarias para determinar todos los parámetros, y pide sus concentraciones e intensidades.

Otro posible error que puede cometer el analista es ingresar dos veces una misma muestra patrón; entonces el programa le informa lo que ha ocurrido, ya que en ese caso los sistemas de ecuaciones que permiten obtener los parámetros no tienen solución única, y le pide reingresar los datos de esas muestras nuevamente.

3°) También en el programa pueden ser ingresados los paráme-

tros de un dado tipo de muestra, cuando estos hayan sido obtenidos de una publicación. También en este caso el programa "pregunta" cada uno de ellos; rigen los mismos seguros que en el punto 2°).

4°) Tanto cuando los parámetros hayan sido calculados (2°) o proporcionados (3°), el programa puede guardarlos en un archivo del disco, bajo un nombre que elige el analista. De esta manera se facilita su inmediata recuperación cuando se los necesita para un cálculo posterior.

También se puede borrar ese archivo, si los parámetros no se necesitan más.

5°) Para el caso de los puntos 2° o 4°, el programa también puede imprimir todos los parámetros, para el caso de que se desee controlarlos, publicarlos o refrescar el conocimiento de los mismos, si el analista los guardó con mucha anterioridad en el disco. En este caso, el programa avisa cuando imprime la intensidad de algún elemento puro, si ésta es anormalmente negativa.

REFERENCIAS

- 1.- S.D. Rasberry and K.F.J. Heinrich. "Calibration for interelement effects in X-Ray Fluorescence Analysis" - Analytical Chemistry, 46 N°1, 81, January 1974.
- 2.- "Fórmulas empíricas para el análisis por fluorescencia de Rayos X", J.A. Riveros, R.D. Bonetto, J.E. Fernández y R.T. Mainardi, presentado al Segundo Seminario Nacional sobre análisis por fluorescencia de Rayos X, realizado en Vaquerías, Pcia. de Córdoba, en Octubre de 1978.

LA COMPUTACION EN ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X: SISTEMAS BASADOS EN MICROPROCESADORES Y APLICACIONES

Jorge Fernández y Marcelo Rubio

I.M.A.F., Universidad Nacional de Córdoba

INTRODUCCION

El impulso logrado durante la última década por el desarrollo electrónico en el campo de los microprocesadores ha permitido la utilización masiva de sistemas de computación basados en ellos, producido principalmente por su bajo costo. Estos sistemas llamados microcomputadores, se caracterizan por la gran escala de integración de sus componentes, que en la tecnología actual se hace a costa del sacrificio de la velocidad de respuesta. Esta es la principal diferencia con las computadoras tradicionales, donde el compromiso se resuelve a favor de la velocidad. No obstante, el ritmo actual de desarrollo permite prever una modificación futura de este esquema, con la aparición de nuevas tecnologías que optimicen la solución de este problema.

El reducido costo de los sistemas basados en microprocesadores ha permitido la aparición de la computadora personal, iniciándose una nueva era en la comercialización de estos aparatos, provocada por el crecimiento explosivo del mercado de consumo. Esto ha conducido a la creación de una miríada de sistemas, periféricos y aplicaciones de lenguajes de programación, cuya diversidad provoca la confusión de quien desea hacer una selección de acuerdo a necesidades predefinidas.

Nuestro principal interés dentro de las aplicaciones de un sistema de computación está dirigido hacia la computación científica -cuyas características propias condicionan fuertemente los requisitos para que un sistema sea óptimo- y dentro de ella a la solución de problemas vinculados con la Fluorescencia de Rayos X. Dentro de este marco reducido, nos referiremos a algunas características generales de los microcomputadores cuyo conocimiento es necesario para una correcta implementación de un programa.

Intentaremos además transmitir la experiencia recogida durante la elección de la configuración física de nuestro sistema, así también como del soporte lógico óptimo para codificar los distintos problemas que se presentaron. En este sentido, describiremos las generalidades de algunos problemas de interés en Fluorescencia de Rayos X, cuya solución requiere del uso de una computadora; así como los resultados obtenidos luego de su implementación.

MICROCOMPUTADORAS: SOPORTE FISICO Y SOPORTE LOGICO

SOPORTE FISICO

El soporte físico (hardware) de un sistema de computación está formado en esencia -figura 1- por los sistemas de entrada, destinados a introducir información en el ordenador; de los sistemas de salida, que presenten e impriman los resultados; una unidad de memoria para almacenar información; y una colección de circuitos capaces de efectuar ciertas operaciones fundamentales sobre la información almacenada en la memoria.

En el caso de los microcomputadores, el ordenador es el microprocesador sobre el que está estructurado el sistema. Este microprocesador asociado a unos pocos circuitos básicos de almacenamiento, constituye la Unidad Central de Proceso (UCP), y tiene las capacidades de interpretar instrucciones codificadas en forma apropiada, y de direccionar datos hacia los distintos dispositivos periféricos a través de una serie de compuertas que posibilitan su selección.

Tanto los datos como las instrucciones se representan internamente como una sucesión de dígitos binarios (ceros y unos), teniendo el ordenador la capacidad de diferenciarlos.

La unidad Central de Proceso posee las características básicas del sistema y es la que determina en definitiva la configuración máxima que este podrá alcanzar. Algunas de estas características son las siguientes:

a) Velocidad de proceso:

Como la información demora un cierto lapso de tiempo en recorrer los circuitos lógicos y esta demora puede no ser la misma para distintos recorridos (léase instrucciones), la UCP posee un

reloj interno que se encarga de sincronizar la lectura y ejecución de instrucciones con una frecuencia fija; de tal manera que, al cabo del período correspondiente, se hayan superado los transitorios indeseables asociados a una propagación no uniforme. Claramente cuanto mayor sea esta frecuencia, tanto más rápido será el proceso.

b) Conjunto de Instrucciones.

El microprocesador tiene la capacidad de decodificar un pequeño número de instrucciones lógicas, las que constituirán la base sobre la que se podrá implementar cualquier programa. A este conjunto de instrucciones se les dá el nombre de "lenguaje de máquina". Debido a que el ordenador requiere un período fijo para la decodificación y ejecución de instrucciones, otro de los parámetros que nos permite juzgar su capacidad, es la cantidad de instrucciones distintas que puede interpretar y su complejidad.

Como cualquier instrucción compleja puede realizarse como una serie de instrucciones más simples, se puede apreciar rápidamente que el tiempo asociado a la ejecución de la primera es la suma de los tiempos característicos de las últimas. Esto permite visualizar la velocidad que se puede alcanzar cuando el ordenador puede interpretar una instrucción compleja como una única instrucción, y asociarle por ende el mismo tiempo que a una instrucción simple.

c) Memorias direccionables:

La capacidad de almacenamiento del sistema depende del número de unidades de memoria (bytes) a las que se puede acceder a través del microprocesador. Cuando nos referimos a una unidad de memoria (byte), decimos la menor unidad direccionable, o sea la menor unidad de memoria a la que se puede acceder para leer o escribir un dato. A su vez cada unidad de memoria posee un cierto número de unidades de información (bits) a las que no se puede acceder individualmente.

Otra característica interesante está relacionada con el mayor número de unidades de información (bits) que el microprocesador reconoce como constituyentes de la unidad de memoria (byte). Cuantos más bits estén asociadas a un byte, mayor será la capa-

cidad de almacenamiento intrínseca de un byte. Con esta observación esperamos alertar al lector sobre el hecho de que un byte no es una unidad fija, sino que su longitud puede cambiar de un sistema a otro.

Otro de los dispositivos básicos que conforma un sistema es la memoria. Como ya vimos, la elección de un determinado microprocesador fija algunas características de la memoria, de tal manera que existe una estrecha relación entre ambos.

Es en este dispositivo donde se organiza y se ejecuta un programa, y se almacenan los datos durante la ejecución. Entonces queda claro hasta que punto la capacidad del proceso es determinada por la amplitud del área de memoria. Este dispositivo es uno de los que más se ha abaratado con la integración en gran escala de circuitos electrónicos; hasta el punto que un área mediana de memoria (64 Kbytes), prácticamente no pesa en el precio de un sistema.

Completando la configuración básica necesaria para el funcionamiento de un sistema, trataremos las unidades de entrada y de salida. Estos dispositivos son usados respectivamente para comunicar información al ordenador y para presentar e imprimir los resultados obtenidos durante el proceso.

Existen actualmente en el mercado una gran variedad de estos dispositivos, dependiendo su elección del uso que se les quiera dar. Por este motivo sólo nos referiremos a las unidades de entrada y salida de uso corriente en microcomputadoras en el momento actual.

Históricamente el desarrollo de los ordenadores fué acompañado por un paralelo de los dispositivos de comunicación con éstos. Aparecieron así gran número de estos dispositivos, algunos de los cuales todavía encuentran algunas aplicaciones, a pesar de haber sido superados por otros más modernos.

Como unidad de entrada usualmente se usa un teclado alfanumérico similar al de una máquina de escribir pero con algunos símbolos especiales adicionales. Este teclado está asociado a una unidad de salida en donde se produce un eco de cada carácter introducido para que el operador pueda llevar un registro de lo que está haciendo. Si esta unidad de salida es un tubo de rayos catódicos -que tiene la gran ventaja de ser silencioso- el operador

podrá llevar un registro de los últimos caracteres introducidos. Usualmente éste será de 24 filas de 80 columnas caracteres. En cambio si es una teletipo imprimirá cada caracter introducido permitiendo llevar un registro documentado.

De cualquier forma siempre es posible adicionar una impresora para documentar la información, existiendo una gran variedad que abarca un amplio espectro de requisitos sobre tipo de caracteres, velocidad de impresión, número de columnas, modo de impresión, etc.

Es posible también hacer funcionar un sistema con más de una unidad de entrada/salida, compartiendo las capacidades del microprocesador. A este modo de uso se le llama precisamente tiempo compartido y a cada unidad de entrada/salida independiente, terminal.

Para hacer eficiente el uso de un sistema son necesarias unidades adicionales de almacenamiento, donde se puedan grabar datos o programas de interés mientras no son usados. Estos dispositivos también cumplen las funciones de unidades de entrada y salida, ya que la información almacenada debe enviarse hacia y desde el ordenador. Podemos diferenciarlas por la capacidad de almacenamiento, por la velocidad de transferencia de datos, por la facilidad de acceso a un dato específico, por su posibilidad de reemplazo y por su costo.

La forma de almacenamiento que posibilita una gran confiabilidad en la lectura o escritura de datos es la grabación magnética, siendo la más usada. Las unidades físicas sobre las que se produce la grabación son discos fijos, discos flexibles y cintas magnéticas.

- Las unidades de discos fijos están constituidas por un manipulador de disco y por uno o mas discos magnéticos, que por la alta densidad de almacenamiento que poseen deben estar fijos debido a requerimientos tecnológicos de alineación. Poseen la mayor capacidad de almacenamiento y la mayor velocidad de acceso y no son intercambiables.

- Las unidades de discos flexibles son las más usadas ya que tienen una respetable capacidad de almacenamiento (250K/500K), una muy buena velocidad de acceso y son intercambiables, lo que permite, si es necesario, contar con una memoria auxiliar ilimi-

tada.

- Las unidades de cinta magnética poseen una gran capacidad de almacenamiento y son intercambiables, pero su uso está restringido a tratamiento secuencial de datos ya que la velocidad de acceso es muy pobre.

Todos los dispositivos mencionados se comunican con el ordenador a través de un cierto número de compuertas que este posee. Un dato dirigido hacia una compuerta que selecciona un dado periférico, es conformado (codificado) en forma apropiada, para ser interpretado por ese periférico, por un circuito que se denomina interface. Cada periférico necesita una interface apropiada para comunicarse con el ordenador. De esta manera, frente a la necesidad de incluir un periférico no convencional o de hacer uso de equipo ya existente adosándolo al sistema, es necesario construir ese "traductor". Vemos entonces que debemos exigir algunas características adicionales que permitan esta versatilidad, y ellas son: disponer de compuertas sobrantes y poder acceder al direccionamiento hacia ellas y tener acceso y espacio físico en el sistema para la inclusión de estos circuitos.

Esta posibilidad incrementa tremendamente la utilidad del sistema ya que le permite, si es necesario, procesar señales analógicas, permitiendo la computación en tiempo real y el control automático.

SOPORTE LOGICO

El soporte lógico (software) del sistema de proceso de datos sirve para elaborar, a partir de las operaciones lógicas, aritméticas y de control "propias" del ordenador, toda la diversidad de complejos procesos necesarios para llevar a cabo la resolución de los problemas de computación.

El programa básico de un sistema es el denominado sistema operativo y es el que permite el reconocimiento por parte del ordenador de los periféricos que deberá usar y como hacerlo. En general, el sistema operativo contiene una variedad de definiciones compatibles con los circuitos electrónicos empleados en la configuración; lo que crea una dependencia a-priori que debe tenerse en cuenta.

Debido a este hecho, normalmente el sistema operativo es suministrado por el fabricante del equipo.

Una vez que se implementa el sistema operativo, estamos en condiciones de comunicarnos con el ordenador, y a través de este último con los dispositivos disponibles. Ya estamos en condiciones de usar el equipo, pero aún no sabemos como codificar nuestros problemas.

Debemos pensar que para efectuar la codificación existe una gran variedad de lenguajes de programación que diferenciaremos en principio por ser de bajo nivel o de alto nivel.

Los lenguajes de bajo nivel son aquellos que más se aproximan a la codificación propia del ordenador, entre ellos podemos destacar el ASSEMBLER que puede consistir solamente de las instrucciones del ordenador o puede estar reforzado con algunas macroinstrucciones que conforman instrucciones más complejas preprogramadas en el lenguaje a partir de las básicas. La programación en este nivel es muy engorrosa y difícilmente sea usada por el usuario para codificar sus problemas. Usualmente es empleada para programas utilitarios de poca complejidad debido a la gran velocidad de ejecución que se puede obtener. Los programas en ASSEMBLER son prolijos y reiterativos, y obligan a ocuparse del funcionamiento físico de periféricos, además del intrincado proceso de asignación de compartimientos de memoria, desplazamiento de datos de unos a otros compartimientos e invocación de operaciones básicas.

Las instrucciones de los lenguajes de programación de alto nivel son enunciados complicados, cada uno de ellos equivalentes a varias instrucciones en lenguaje de máquina. Para mencionar compartimientos o localizaciones de la memoria se utilizan nombres (llamadas variables). La tarea de transformar los programas escritos en estos lenguajes a órdenes inteligibles por la máquina está encomendada a un programa que puede ser un compilador o un intérprete.

A diferencia de los programas ensambladores, los compiladores no se limitan a transcribir el programa; también lo analizan y reelaboran. Un programa compilador realiza tareas tan complejas como reordenar operaciones, elegir representaciones internas para los datos, eliminar operaciones superfluas o redundantes y reservar compartimientos extra en la memoria (no explícitamente requeridas en el programa) donde alojan resultados intermedios; todo ello para generar un programa eficiente en lenguaje de máquina. Conforme el programa compilador va traduciendo un programa, la traducción -ya en lenguaje de máquina-

se va almacenando en la memoria del ordenador; concluida la traducción, comienza a ejecutar la versión de máquina.

Los intérpretes en cambio están orientados a implementaciones conversacionales, traduciendo una sentencia de programa fuente por vez y ejecutando la o las instrucciones de máquina resultantes de esa traducción. Esto incrementa el tiempo de ejecución de un programa pero facilita la interacción del usuario con el programa fuente en tiempo de ejecución.

Existen muchos lenguajes de alto nivel compatible con algunos sistemas operativos y su selección depende de la orientación requerida:

En la figura 2 se muestran algunos de estos lenguajes de uso más difundidos junto con su principal campo de aplicación.

Es importante recalcar que la variedad de lenguajes disponibles depende en gran medida del sistema operativo que emplea el sistema. Se puede encontrar algunos equipos en el mercado, para los cuales el software es provisto exclusivamente por el fabricante, con la consiguiente dependencia en precios y variedad. Por otro lado algunos equipos protegen el acceso al software usando protocolos desconocidos para el ordenador, impidiendo de esta manera toda libertad del usuario.

Con respecto al uso principal de los lenguajes debemos notar que aún aquellos que no sean explícitamente científicos pueden, en algunos casos, tener aplicación del LISP, cuya función principal es el procesamiento de caracteres, a la implementación de lenguajes para el manipuleo simbólico de ecuaciones y operadores.

El BASIC por otro lado, a pesar de usarse principalmente para enseñanza es una herramienta poderosa para el cálculo en problemas que no demanden una mayor velocidad, por sus posibilidades de uso interactivo.

El primer lenguaje de alto nivel que alcanzó una amplia difusión como lenguaje científico fue el FORTRAN, y debido a su permanencia en el uso y a que fué rápidamente llevado a una forma normalizada, aún hoy tiene una gran aceptación.

Algunas características de otros lenguajes científicos mas modernos, como el PASCAL, han superado ampliamente las expectativas del usuario, permitiendo desde definiciones recursivas de funciones hasta mayores velocidades de ejecución provocadas por

el uso de compiladores estructurados en forma harto suficiente en cuanto al manejo y asignación de memorias tanto como en la versatilidad de instrucciones aplicables a determinados modelos de codificación.

DESCRIPCION DE UN SISTEMA ORIENTADO A APLICACIONES CIENTIFICAS

Corrientemente ocurre que la elección de un equipo, cualquiera sea su aplicación, está fuertemente determinada por la moda del momento. Actualmente los sistemas de procesamiento más difundidos son aquellos basados en manejo de discos magnéticos flexibles, que a un costo reducido proveen una capacidad de almacenamiento moderadamente importante y comparable a la de sistemas costosos de hace una década. Debemos notar que la mayor ventaja de estos sistemas es la poseer un sistema operativo basado en manejo de discos, por lo que no sólo debemos estar interesados en que sea posible el uso de discos sino de que se verifique la condición anterior.

El sistema instalado en el IMAF posee estas características, las que sumadas a un importante paquete de lenguajes y programas utilitarios le confieren una gran versatilidad.

Este equipo está constituido por un microprocesador central Z80 trabajando en 2 MHz, pero vinculado a 64 Kbytes de memoria dinámica RAM rápida, lo que permite el funcionamiento en 4 MHz con una pequeña modificación en la unidad central de proceso. Cuenta actualmente con una unidad de manejo de disco lo que le confiere una memoria auxiliar de 256 K bytes, habiéndose iniciado la implementación de una unidad adicional con la que se duplicará esta capacidad.

En la primera etapa de la selección de características básicas se optó por la normalización S-100 para la conducción de información ya que ésta es ampliamente usada y existen interfases a periféricos de todo tipo compatible con ella. Se consideraron posibilidades de ampliación para uso como unidad de control o computación en tiempo real por lo que el diseño del tablero madre y de la fuente de poder fué realizado a partir de esta premisa.

Como unidades de entrada y salida se implementaron un teclado ASCII, una pantalla de rayos catódicos de 24 x 80 caracteres y

una impresora de matriz de puntas que usa papel común.

El sistema operativo utilizado es CP/M con capacidad de manejo de hasta 4 unidades de disco, (existe una versión de este sistema llamada MP/M que posibilita el uso de más de una terminal trabajando en tiempo compartido, (la que se usaría en ese caso), y que tiene en cuenta la comunicación con una amplia variedad de periféricos sumadas a la posibilidad de acceso para definir algún periférico no tenido en cuenta en la versión estandar.

Por su difusión, este sistema operativo tiene la enorme ventaja de que existe una gran cantidad de lenguajes de alto nivel y utilitarios que son compatibles con él.

En la actualidad disponemos de cuatro versiones distintas de BASIC, una de ellas el MBASIC que es intérprete y transforma el sistema de una máquina BASIC, y las tres restantes BASIC-F (Expanded BASIC), CBASIC y CBASIC-2 (Comercial BASIC) que son pseudo compiladores que traducen el programa fuente a un estado intermedio en el cual se realiza la ejecución.

Poseemos una versión de FORTRAN, compatible con la versión estandar ANSI 66, de tipo compilador que posee una gran velocidad de ejecución. Además contamos con una versión PASCAL, también compatible con la versión estandar, cuyo compilador es sumamente eficiente. Dentro de los compiladores, es posible una vez que un subprograma ha sido compilado, (o sea se ha construido un archivo de tipo hexadecimal que puede ser cargado en cualquier lugar de memoria), usar este programa objeto que ya está en lenguaje de máquina llamándolo desde un programa fuente principal escrito en otro lenguaje compilable.

Esta situación incrementa poderosamente las herramientas del programador ya que este puede elegir -ya sea por características óptimas o simplemente por comodidad- el lenguaje con el que escribirá los subprogramas, independizándose del que use para escribir el programa principal.

Por último también poseemos una versión LISP (procesador de caracteres) y una de un lenguaje basado en este último y que se llama MUMATH, ambas de tipo intérprete, MUMATH es una implementación para microcomputadoras de lenguajes simbólicos más completos que funcionan en computadoras muy grandes. Al decir "simbólico" queremos expresar que puede procesar símbolos a gran velocidad, y

por su orientación matemática es posible implementar propiedades como las del álgebra o del análisis matemático por ejemplo. De esta manera es posible definir en forma simbólica operaciones tan útiles como el álgebra matricial, diferenciación, integración, etc.. También posee la posibilidad de definir operaciones en forma recursiva lo que incrementa aún más su utilidad.

Esta variedad de lenguajes es necesaria porque los problemas a resolver poseen características propias que hacen que su codificación y posterior ejecución sea más conveniente en un lenguaje que en otro. De esta manera, dado un problema debemos seleccionar primero en cual lenguaje se optimiza su implementación y luego realizar esta última. Los criterios usados para esta elección son muy variados y dependen de las necesidades del programador y de su conocimiento del soporte lógico disponible para la codificación y del sistema en general.

APLICACIONES A LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X

A continuación describiremos algunos problemas típicos en Análisis por Fluorescencia de Rayos X cuya solución es posible en la práctica mediante el uso de una computadora debido a la enorme cantidad de cálculo involucrada.

Los dos primeros están vinculados al cálculo de intensidades en muestras multicomponentes excitadas con radiación policromática, considerando las componentes primaria, secundaria y terciaria mediante la ecuación de parámetros fundamentales; y a la simulación de los procesos físicos básicos que tienen lugar en una muestra excitada por una fuente radiactiva para extraer información sobre la influencia de la geometría del sistema en la intensidad fluorescente.

Los dos restantes están relacionados con el tratamiento experimental de los datos obtenidos, ya sean de un espectrómetro dispersivo en energías -realizando un ajuste automático del espectro intensidad vs. energía- o bien de mediciones con error a las que debemos tratar estadísticamente.

Debemos hacer notar en este punto que existen innumerables problemas cuya solución requiere del uso de una computadora, pero por razones obvias es imposible mencionarlos en este informe.

PARAMETROS FUNDAMENTALES

Las ecuaciones básicas que relacionan la intensidad fluorescente de Rayos X de una muestra con su composición química son las llamadas ecuaciones de Parámetros Fundamentales, que se deducen de la interacción de Rayos X con la materia utilizando un conjunto de parámetros físicos que le dan a las ecuaciones su nombre.

Estas fórmulas resultan bastante complejas y dificultosas de manejar como consecuencia del gran número de parámetros involucrados y especialmente por la policromaticidad del haz incidente de rayos-X. Debido a esto, se trata de evitar su utilización directa en el análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos-X.

En su reemplazo han surgido ecuaciones empíricas simples de calibración cuya forma funcional con las concentraciones varía de un modelo a otro. Estas fórmulas empíricas necesitan de estándares de calibración para obtener sus coeficientes.

Sin embargo el incremento de sistemas de computación en laboratorios de investigación o de análisis hace más accesible la utilización directa de las fórmulas de Parámetros Fundamentales como método de cálculo para derivar de ellas las concentraciones a partir de intensidades fluorescentes medidas.

Siguiendo esta línea y con la incorporación a nuestro grupo de investigación de una computadora, hemos implementado un programa de cálculo de intensidades fluorescentes usando las ecuaciones de Parámetros Fundamentales.

Este programa en su versión actual contempla la posibilidad de generar intensidades fluorescentes primaria, secundaria y terciaria para muestras de hasta 10 elementos químicos. La posibilidad de excitación puede ser monocromática o policromática.

Principalmente debemos tener en cuenta dos factores: capacidad total de memoria y rapidez de ejecución.

Necesitamos buena disponibilidad de memoria central ya que al programa de cálculo de intensidades debemos complementarlo con un programa de cálculo iterativo y en caso de utilizar ecuaciones empíricas con un programa de ajuste de curvas.

Pero además requerimos capacidad necesaria de memoria auxiliar para almacenar en ella los numerosos parámetros fundamentales de

la mayoría de los elementos químicos. Por otro lado si trabajamos con espectros medidos experimentales también deberán ser almacenados en memoria auxiliar para ser leídos cada vez que se los necesite.

En nuestro caso esta memoria auxiliar son discos flexibles magnéticos (Diskettes) en los cuales se grabaron un archivo de parámetros y un archivo de espectros incidentes.

Es posible reemplazar esta memoria auxiliar almacenando los datos iniciales dentro del mismo programa del cálculo, esto incrementa fuertemente la necesidad de memoria central disminuyendo el tiempo de ejecución del programa.

Dado el sistema operativo propio de la computadora, la rapidez de ejecución del programa, dependerá del lenguaje utilizado y dentro del mismo de la optimización del programa en sí.

Si utilizamos archivos en memoria auxiliar, debemos computar el tiempo necesario de identificación del mismo, lectura y asignación a las variables del programa.

Actualmente, orientamos nuestro intento a desarrollar un método absoluto de análisis por Fluorescencia de Rayos X basado en las ecuaciones de Parámetros Fundamentales.

SIMULACION DE MONTE CARLO

El estudio de la influencia de ciertos parámetros en la intensidad fluorescente emitida por una muestra que es excitada con un haz divergente de Rayos-X -como el que proviene de una fuente radiactiva- puede realizarse a través de una simulación del experimento en las condiciones de interés, obteniéndose resultados que deben ser interpretados en forma estadística.

Para ello se utiliza el llamado Método de Simulación de Monte Carlos, con el cual se reproducen numéricamente los procesos de interacción entre los rayos X emitidos por la fuente y la materia de la muestra, que tienen lugar durante el experimento. Estos procesos están caracterizados por la bien conocida ley de atenuación exponencial, de tal manera que, para realizar la simulación se implementa una secuencia lógica de interacciones de este tipo que conduzcan al resultado final.

Debido al carácter secuencial iterativo del programa y a que

dentro de cada secuencia son necesarias diversas decisiones, el tiempo asociado con el cálculo es bastante grande si se espera obtener una estadística confiable.

La ventaja principal de la simulación es la de poder controlar no sólo las características exteriores del experimento como son la geometría fuente-muestra-detector y el medio donde esta se realiza -describiéndolas por medio de parámetros apropiados- sino también los procesos que tienen lugar dentro de la muestra, seleccionando aquellos que sean de nuestro interés pero libres de las interferencias producidas por procesos indeseables como ocurre en un experimento real.

Entonces es necesario codificar el programa en un lenguaje que sea esencialmente rápido y que tenga la versatilidad necesaria para implementar los subprogramas que tendrán a su cargo describir las condiciones de la experiencia a simular.

AJUSTE AUTOMATICO DE ESPECTROS

Cuando se excita una muestra con radiación X se producen transiciones radiativas discretas en los átomos constituyentes de ésta, dando origen a la radiación fluorescente. Esta última es detectada por medio de un contador proporcional o por un detector de estado sólido (Ge), a través de procesos cuyas fluctuaciones obedecen a una estadística normal. La radiación detectada tiene otras componentes aparte de la debida al efecto fotoeléctrico que nos interesa, y que son, en orden de importancia, la debida al efecto Compton producida por el haz incidente, la componente Compton producida por la radiación cósmica presente. La eficiencia del detector es una función conocida de la energía de los fotones incidentes.

Otro proceso que se produce dentro del detector, da origen al llamado pico de escape, desplazado hacia energías decrecientes, en una cantidad igual a la energía de la línea característica del gas si es un contador proporcional (o del material semiconductor si es un detector de estado sólido), con respecto a la energía de la radiación que penetra en el detector.

Toda esta información es clasificada por un analizador multi-canal que acumula los eventos correspondientes en cada intervalo de energía, dando lugar a la formación del espectro.

De esta manera, la información que disponemos consiste de aquellas de interés que ha sido modificada y conformada a través de una convolución con la respuesta de todo el sistema de detección, incluyendo la discretización realizada por el multicanal. Es necesario entonces recuperar la información original y clasificarla para poder diferenciar los elementos constitutivos y su concentración.

Esta tarea de deconvolucionar el espectro característico de una muestra, determinando las intensidades de cada línea en forma individual, es lo que llamamos ajuste de espectros.

Para implementar un programa de esta naturaleza es necesario conocer de antemano la respuesta del sistema como función de la energía. Debido a los procesos estadísticos propios de la detección, resulta que el espectro a analizar contiene multipletes formados por la superposición de varias líneas, obligando de esta manera a realizar un ajuste de varias funciones simultáneas.

Al ser estas funciones no lineales, resulta en un programa de ajuste no lineal, dependiente de una gran cantidad de parámetros.

Este tipo de ajuste requiere una gran cantidad de tiempo pues es de carácter iterativo, y debe verificarse permanentemente la convergencia por métodos numéricos. Debe implementarse entonces en un lenguaje que posea una gran variedad de ejecución.

ESTADISTICA

En todo laboratorio donde se obtienen datos experimentales es necesario contar con programas que permitan realizar un tratamiento estadístico de las mismas.

La selección de las características de la estadística a utilizar depende fundamentalmente del tipo de datos con los que se trabaja habitualmente. Los parámetros estadísticos de interés se denominan estimadores y se calculan a partir de los datos y de ciertas hipótesis previas formuladas en base al conocimiento del proceso de mediación.

Pero también son necesarios programas de ajuste de uso general que permiten testear hipótesis de trabajo y contribuyen a vincular las relaciones numéricas existentes entre los datos

medidos y las leyes que rigen estas relaciones. La aplicación estadística en nuestro laboratorio está fuertemente inclinada hacia esta última dirección habiéndose implementado varios programas de esta naturaleza.

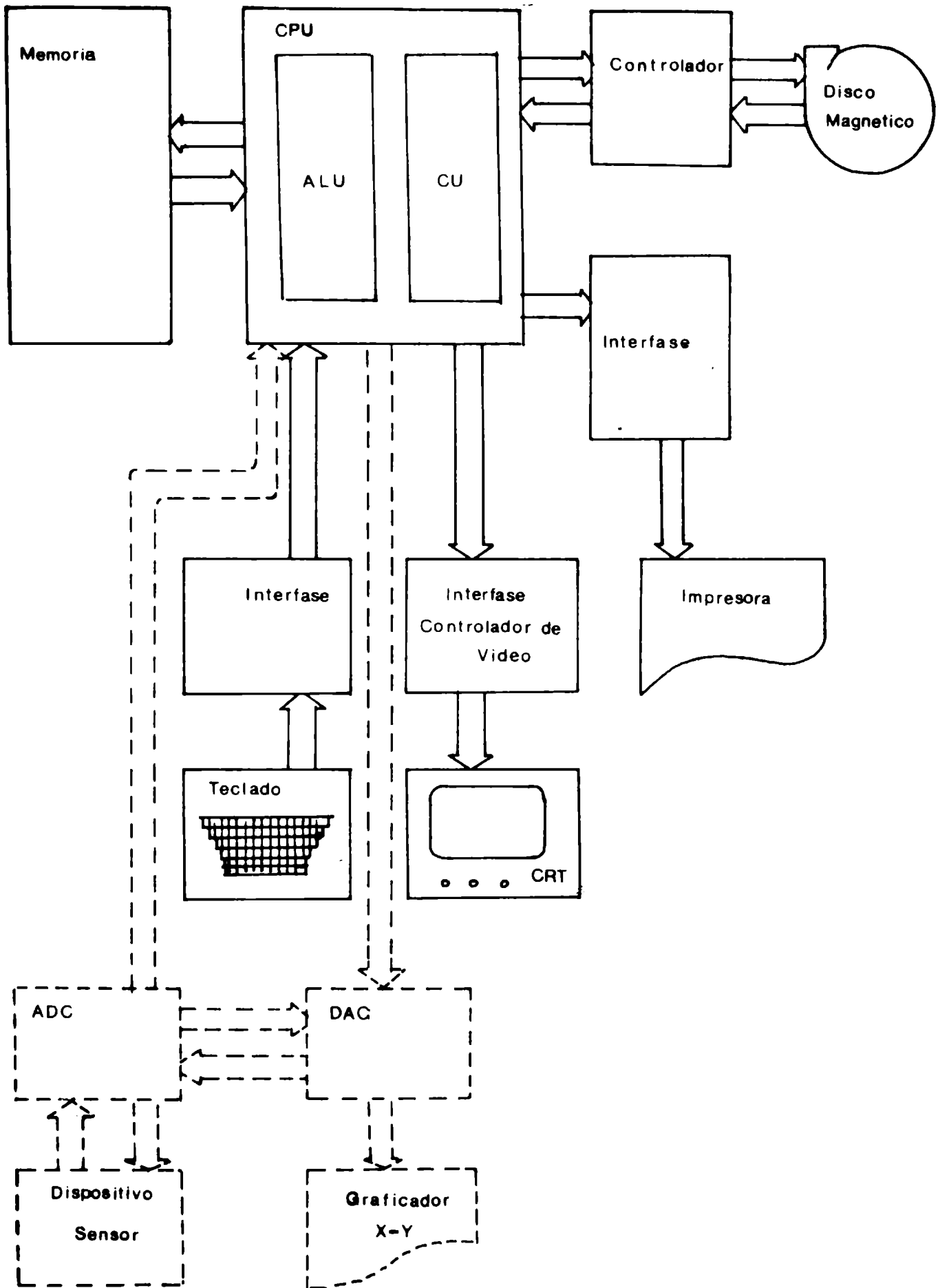
CONCLUSIONES

A lo largo de este informe nos hemos referido a los sistemas basados en microprocesadores y sus aplicaciones como herramienta de cálculo en algunos problemas de interés en Análisis por Fluorescencia de Rayos X. Nos hemos permitido omitir una descripción más detallada de todas las características de los dispositivos que intervienen en un sistema de esta naturaleza a fin de lograr una presentación compacta. De cualquier manera, la tarea de diseñar o seleccionar un sistema en particular depende de las exigencias propias del usuario y requiere una meditación cuidadosa.

Esperamos haber llamado la atención sobre las clases que determinarán, a partir de una dada configuración, su futura vigencia o ampliación para cubrir nuevas necesidades, o su obsolescencia.

A pesar de no constituir en este momento una inversión de gran magnitud, la vida útil de este tipo de sistemas puede ser ampliada con una buena selección, asegurando además una utilización óptima en los problemas del laboratorio.

La posibilidad de usar una gran variedad de lenguajes -obtenibles a bajo costo amplía enormemente el campo de aplicación de estos equipos, permitiendo hoy en día aplicaciones que hasta hace muy poco eran privativas de las grandes computadoras.



CONFIGURACION BASICA DE UN SISTEMA BASADO EN MICROPROCESADORES: Se muestran los dispositivos básicos en trazo lleno. También puede usarse el sistema como controlador de experiencias o para cálculo en tiempo real.

FIGURA I

FIGURA II

LENGUAJE	AÑO	ORIGEN DEL NOMBRE	AUTORES	USO PRINCIPAL
FORTRAN	1954	Formula Translator	John Bakus	Científico
LISP	1956	List Processor	John Mc Carthy	Inteligencia artificial simbólico.
COBOL	1959	Common business-oriented language	Jean Sammet	Comercial
ALGOL	1960	Algorithmic	Alan Perlis y Peter Naur	Científico
APL	1962	A Programming language	Kenneth Iverson	Científico, modelos
PL/I	1964	Programming language I	George Radin	Comercial, científico
BASIC	1965	Beginner's al-purpose symbolic instruction code	Tom Kurtz	Enseñanza
PASCAL	1971	Blaise Pascal	Kathleen Jensen y Niklaus Wirth	Enseñanza, sistemas

LENGUAJES DE PROGRAMACION MAS EXTENSAMENTE UTILIZADOS: Los programas redactados mediante estos lenguajes, que son a un tiempo precisos y expresivos, están formados por enunciados complejos, que para referirse a lugares de memoria utilizan nombres simbólicos llamados variables en lugar de direcciones numéricas. Cada enunciado de programa equivale a varias instrucciones en lenguaje de máquina. Los lenguajes de alto nivel se diferencian entre sí por el tipo de datos que están preparados para manejar, las operaciones que pueden efectuar sobre esos datos y funciones de control disponibles para la estructuración de programas.

INFLUENCIA DE LA GEOMETRIA FUENTE-MUESTRA-DETECTOR EN AFRX DE MUESTRAS EXCITADAS CON RADIOISOTOPOS

J.E. Fernández y R.T. Mainardi

I.M.A.F. Universidad Nacional de Córdoba

Es de interés en AFRX cuando se excita con fuentes radioactivas, el conocimiento de la influencia de la geometría del sistema fuente-muestra-detector en la radiación fluorescente, ya que las intensidades de rayos X disponibles no permiten la colimación de los haces incidentes o fluorescente.

En este trabajo, se presentan cálculos realizados para un sistema dispersivo de energías, para fuentes radioactivas anulares o circulares y para casos de transmisión y reflexión, aplicables a films delgados o muestras gruesas respectivamente.

El objetivo final es predecir la forma analítica de las curvas de calibración.

INTRODUCCION

En el análisis por Fluorescencia de Rayos X, la excitación de la muestra puede efectuarse de dos maneras diferentes en lo que hace a la naturaleza de la fuente emisora: por tubos de rayos X o por fuentes radioactivas. En ambos casos se puede cubrir la amplia gama de energías, necesarias para excitar a la mayor parte de los elementos de la tabla periódica.

Cuando se trabaja con tubos convencionales de rayos X, los altos flujos de fotones producidos permiten el usuario colimar y filtrar el haz de rayos X para seleccionar apropiadamente tanto el ángulo de incidencia como la energía de excitación, sin una pérdida significativa del flujo necesario para una óptima utilización del equipo de análisis.

Sin embargo cuando se excita con fuentes radioactivas o con tubos compactos de baja potencia, una moderada colimación del haz conduce a una disminución intolerable del flujo incidente, lo que a su vez se refleja en un prolongado tiempo de análisis.

Cuando se fijan los ángulos de entrada y salida de la radiación en la muestra, se pueden obtener expresiones analíticas con soluciones explícitas en forma cerrada para fluorescencia

con soluciones explícitas en forma cerrada para fluorescencia primaria y secundaria. La expresión resultante para fluorescencia terciaria encierra integrales múltiples que deben ser resueltas numéricamente. Sherman ^{1,2} y Shiraiwa y Fujino ^{3,4,5} derivaron estas relaciones para radiación monocromática el primero y para un espectro continuo los segundos.

Para excitación con haces divergentes, Hawthorne y Gardner ^{6,7} realizaron una Simulación Monte Carlo para geometría de reflexión usando las expresiones derivadas por Shiraiwa y Fujino.

Intentaremos describir a través de este trabajo, la influencia del arreglo fuente-muestra-detector sobre la forma de la curva de calibración, encontrada por medio de soluciones exactas a algunos problemas simples, realizando algunas aproximaciones válidas en el caso más general, o realizando una simulación del experimento.

SOLUCIONES EXACTAS

Reflexión

Si consideramos una fuente puntual de rayos X que emite radiación monocromática isotrópicamente -Figura 1- excitando a una muestra homogénea de espesor d que presenta un ángulo sólido $d\Omega_m$ a la radiación, será:

$$dI_f = W_i I_o \tau_i^k e^{-\mu r} e^{-\mu_f r'} \frac{d\Omega_m}{4\pi} dr \quad (1)$$

donde se verifica la relación geométrica

$$r \cos \theta_i = r' \cos \theta_s = z$$

como

$$d\Omega_m = \sin \theta_i d\theta_i d\phi$$

podemos reescribir la ecuación (1) de la siguiente manera

$$dI_f = W_i I_o \tau_i^k \frac{\sin \theta_i d\theta_i}{2} dr e^{-\mu r} e^{-\mu_f r} \left(\frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_s} \right)$$

La intensidad integral es entonces

$$I_f = \frac{W_i I_o \tau_i^k}{2} \int_0^\infty dr e^{-\mu r} \int_0^1 e^{-\mu_f r} \frac{t}{\cos \theta_s} dt$$

Esta integral es inmediata y su resultado es

$$I_f = \frac{W_i I_o \tau_i^k \cos \theta_s}{2\mu_f} \ln \left(1 + \frac{\mu_f}{\cos \theta_s} \right)$$

Redefiniendo la intensidad como $I'_o = \frac{I_o}{2}$, o sea la fracción de intensidad que interactúa con la muestra, obtenemos,

$$I_f = \frac{W_i I'_o \tau_i^k}{\mu_f} \cos \theta_s \ln \left(1 + \frac{\mu_f}{\cos \theta_s} \right) \quad (2)$$

A partir de esta ecuación podemos construir la expresión para la intensidad relativa definida como el cociente entre la intensidad calculada según la expresión (2) y la intensidad correspondiente al elemento puro I_f^* ,

$$R = \frac{I_f}{I_f^*}$$

De esta manera obtenemos

$$R_i = W_i \frac{\mu_f^*}{\mu_f} \frac{\ln \left(1 + \frac{\mu_f}{\mu} \cos \theta_s \right)}{\ln \left(1 + \frac{\mu_f^*}{\mu^*} \cos \theta_s \right)} \quad (3)$$

Para una muestra binaria la expresión de $\frac{W_i}{R_i}$ obtenida a partir de la ecuación (3) tiene el siguiente aspecto

$$\frac{W_i}{R_i} = \left[1 + \left(\frac{\mu_{fj} - \mu_{fi}}{\mu_{fi}} \right) W_j \right] \frac{\ln \left(1 + \frac{\mu_{fi}}{\mu_f \cos \theta_s} \right)}{\ln \left(1 + \frac{(\mu_{fj} - \mu_{fi}) W_j + \mu_{fi}}{(\mu_j - \mu_i) W_j + \mu_i \cos \theta_s} \right)} \quad (4)$$

Si comparamos la ecuación (4) con la que se obtiene¹ al excitar con un haz colimado de intensidad I_0 , una muestra con características similares, desde una dirección que forma un ángulo θ_i con la normal a la superficie de la muestra:

$$\frac{W_i}{R_i} = 1 + \left[\frac{\frac{\mu_j}{\cos \theta_i} + \frac{\mu_{fj}}{\cos \theta_s}}{\frac{\mu_i}{\cos \theta_i} + \frac{\mu_{fi}}{\cos \theta_s}} \right] W_j$$

observamos que la principal diferencia es la pérdida de linealidad de $\frac{W_i}{R_i}$ como función de W_j . Esto significa que obtenemos una curva de calibración distinta. En la figura 2 se puede apreciar la diferencia existente entre estas dos expresiones para una muestra de Fe-Ni. Notemos que la curva debida a la ecuación (4) está deprimida con respecto a la recta; esto significa que la intensidad relativa es mayor, o sea que el proceso es más eficiente.

TRANSMISION

Consideremos ahora una fuente puntual excitando una muestra delgada y realicemos la detección de la radiación fluorescente desde la otra cara de la muestra como se muestra en la figura 3.

La intensidad diferencial fluorescente producida en un elemento de volumen de espesor dr que presenta un ángulo sólido $d\Omega_m$ a la radiación incidente tiene la siguiente expresión

$$dI_f = \frac{W_i \tau_i^k I_0}{2} e^{-\mu r} e^{-\mu_f (t-r \cos \theta_i) / \cos \theta_s} \frac{d\Omega_m}{\sin \theta_i} d\theta_i \quad (5)$$

A los efectos de considerar a la muestra de espesor finito, integramos r entre 0 y $t/\cos \theta_i$ obteniendo

$$dI'_f = \frac{W_i \tau_i^k I_0}{2} \sin \theta_i d\theta_i e^{-\mu_f t / \cos \theta_s} \int_0^{t/\cos \theta_i} e^{-(\mu - \mu_f \frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_s}) r} r dr$$

Es necesario considerar la apertura del haz, para lo cual integramos θ_i obteniendo la intensidad integral

$$\begin{aligned}
I_f &= \frac{W_{i i_0} \tau_{i_0}^k I_0}{2} e^{-\mu_f t / \cos \theta_s} \int_0^t dz e^{-\mu_f z / \cos \theta_s} E_1(\mu z) = \\
&= \frac{W_{i i_0} \tau_{i_0}^k I_0}{2 \mu_f} \cos \theta_s e^{-\mu_f t / \cos \theta_s} \left\langle \ln \left| \frac{\mu}{\mu - \mu_f / \cos \theta_s} \right| + E_1(\mu t) e^{\mu_f t / \cos \theta_s} - \right. \\
&\quad \left. - E_1(t |\mu - \mu_f / \cos \theta_s|) \right\rangle
\end{aligned} \tag{6}$$

donde $E_1(x)$ es la integral exponencial definida por

$$E_1(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt \tag{7}$$

En forma similar a la realizada anteriormente podemos encontrar la forma de la curva de calibración W/R obteniendo

$$\frac{W_i}{R_i} = \frac{\mu_f}{\mu_f^*} e^{-(\mu_f^* - \mu_f) t / \cos \theta_s} \left\langle \frac{\left(\ln \left| \frac{\mu^*}{\mu^* - \mu_f / \cos \theta_s} \right| + E_1(\mu^* t) e^{\mu_f^* t / \cos \theta_s} - E_1(t |\mu^* - \mu_f / \cos \theta_s|) \right)}{\left(\ln \left| \frac{\mu}{\mu - \mu_f / \cos \theta_s} \right| + E_1(\mu t) e^{\mu_f t / \cos \theta_s} - E_1(t |\mu - \mu_f / \cos \theta_s|) \right)} \right\rangle \tag{8}$$

Esta expresión debe ser comparada con la obtenida cuando la excitación se realiza por medio de un haz colimado cuya dirección forma un ángulo θ_i con la normal a la superficie de la muestra, o sea

$$\frac{W_i}{R_i} = \left(\frac{\mu / \cos \theta_i e^{-\mu_f / \cos \theta_s}}{\mu^* / \cos \theta_i - \mu_f^* / \cos \theta_s} \right) \left\langle \frac{e^{-\mu_f^* t / \cos \theta_s} - e^{-\mu^* t / \cos \theta_i}}{e^{-\mu_f t / \cos \theta_s} - e^{-\mu t / \cos \theta_i}} \right\rangle \tag{9}$$

Para calcular valores numéricos de la ecuación (8) se usó una aproximación polinomial¹⁰ para la función (7). Los valores obteni-

dos para una muestra de Fe-Ni usando distintos espesores fueron graficados en la figura 4 y 5.

Ambas curvas de calibración R_{Ni} vs. W_{Ni} son muy similares en todos los casos. Podríamos pensar que la desaparición del efecto notado para la geometría de reflexión se debe a que la muestra es de espesor delgado.

SOLUCIONES APROXIMADAS

Transmisión

Consideramos la solución formal del problema de excitación de una muestra delgada por medio de una fuente radiactiva de forma circular. Supondremos que la fuente está formada por una superposición de fuentes puntuales de igual intensidad que emiten isotrópicamente radiación monocromática. Es conveniente definir la actividad por unidad de área de la fuente como

$$N = \frac{I_0}{\pi R_f^2}$$

donde R_f es el radio de la fuente

La geometría de transición supone que la muestra está ubicada entre la fuente y el detector, de tal modo que su espesor sea pequeño para que la radiación producida en ella pueda alcanzar al detector. Consideraremos un sistema con simetría cilíndrica como el que se muestra en la figura 6.

La definición de los parámetros que usaremos a continuación es la siguiente:

D_{fm} : distancia fuente-muestra

T : espesor de la muestra

R_m : radio de la muestra

D_{md} : distancia muestra-detector

R_d : radio del detector

H : distancia fuente-detector

μ : coeficiente de atenuación lineal a la energía incidente

μ_f : coeficiente de atenuación lineal a la energía fluorescente.

Como primera aproximación supondremos que no hay atenuación en el aire. Se puede ver fácilmente que por definición

$$H = D_{fm} + T + D_{md}$$

Escribiendo r y r' en función de las coordenadas cilíndricas de los elementos de superficie tenemos que

$$r^2 = \rho_f^2 + \rho_m^2 - 2\rho_f\rho_m \cos(\phi_f - \phi_m) + Z^2$$

y

$$r'^2 = \rho_m^2 + \rho_d^2 - 2\rho_m\rho_d \cos(\phi_m - \phi_d) + (H - Z)^2$$

si definimos a_1 y a_2 como

$$a_1 = \rho_f^2 + \rho_m^2 - 2\rho_f\rho_m \cos(\phi_f - \phi_m).$$

y

$$a_2 = \rho_d^2 + \rho_m^2 - 2\rho_d\rho_m \cos(\phi_m - \phi_d),$$

podemos escribir a r' como función de r de la siguiente manera

$$r'^2 = a_2 + (H - \sqrt{r^2 - a_1})^2$$

claramente se verifica que

$$(\rho_m - \rho_f)^2 \leq a_1 \leq (\rho_m + \rho_f)^2$$

$$(\rho_m - \rho_d)^2 \leq a_2 \leq (\rho_m + \rho_d)^2$$

La intensidad diferencial de radiación fluorescente producida en un elemento de volumen de espesor dr que presenta un ángulo sólido $d\Omega_m$ a la radiación incidente y que es detectada luego de alcanzar un elemento de superficie en el detector que presenta un ángulo sólido $d\Omega_d$ a la radiación fluorescente, es

$$W_i N dS_f e^{-\mu r_1} \frac{d\Omega_m}{4\pi} \tau_i^k dr e^{-\mu_f r_2} \frac{d\Omega_d}{4\pi} \quad (10)$$

donde r_1 y r_2 son las fracciones de camino recorridas dentro de la muestra respectivamente por la radiación incidente y la fluorescente, y tienen la siguiente expresión

$$r_1 = r \left(1 - \frac{D_{fm}}{\sqrt{r^2 - a_1}} \right)$$

y

$$r_2 = \sqrt{a_2 + (H - \sqrt{r^2 - a_1})^2} \left(1 - \frac{D_{md}}{H - \sqrt{r^2 - a_1}} \right)$$

la expresión (10) puede ser reescrita como

$$W_i \frac{\tau_i^k N}{(4\pi)^2} e^{-\mu r_1} e^{-\mu_f r_2} \frac{\sqrt{r^2 - a_1} [H - \sqrt{r^2 - a_1}]}{r^3 \{a_2 + (H - \sqrt{r^2 - a_1})^2\}^{\frac{3}{2}}} dr dS_f dS_m dS_d \quad (11)$$

Aquí dr varía a lo largo del radio vector r acotado por el volumen de la muestra. En la figura 7 se puede ver cual es la variación del diferencial de espesor en la muestra cuando la variación de camino se realiza manteniendo constantes las coordenadas del elemento de superficie, lo que provoca una pequeña rotación en el radio vector r .

Haciendo el cambio de variable

$$t = \frac{\sqrt{r^2 - a_1} - D_{fm}}{D_{md}}$$

obtenemos la siguiente expresión

$$W_i \frac{\tau_i^k N}{(4\pi)^2} D_{md} e^{-\mu r_1} e^{-\mu_f r_2} \frac{(t D_{md} + D_{f_m})^2 [T + D_{md}(1-t)] dt dS_f dS_m dS_d}{[a_1 + (t D_{md} + D_{f_m})^2]^2 [a_2 + (T + D_{md}(1-t))^2]^{\frac{3}{2}}}$$

En la aproximación de espesores pequeños, medimos estos espesores en unidades de D_{md} por el hecho de que esta última tiene en la práctica un valor numérico dado por la distancia ventana-detector (típicamente 10 mm), la que puede ser considerada como una magnitud grande si se compara con el espesor de una muestra delgada. Para que haya transmisión, el espesor de la muestra debe ser del orden de 0.1 mm o menor, entonces

$$\frac{T}{D_{md}} \lesssim 10^{-3} \ll 1$$

es una buena aproximación. Claramente

$$\frac{T}{D_{md}} - t \approx \frac{T}{D_{md}}$$

dado que t varía entre 0 y T/D_{md} .

Debido a la simetría angular del problema, podemos integrar directamente sobre uno de los ángulos y dejar la dependencia en los restantes explicitada por las diferencias

$$\phi = \phi_m - \phi_f$$

$$\phi' = \phi_m - \phi_d$$

con lo que obtenemos, luego de aproximar a espesores pequeños la siguiente expresión para la intensidad fluorescente integral:

$$I_f \sim \frac{W_i N \tau_i^k}{8\pi} \frac{D_{md}^4}{D_{md}^4} \int_0^{T/D_{md}} dt \int_0^{R_f} \rho_f d\rho_f \int_0^{R_m} \rho_m d\rho_m \int_0^{R_d} \rho_d d\rho_d \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\phi' \frac{e^{-\mu \tilde{r}_1} e^{-\mu_f \tilde{r}_2}}{[a_2 + D_{md}^2]^{\frac{3}{2}}} \times$$

$$\times \frac{\left(t + \frac{D_{fm}}{D_{md}}\right)^2}{\left[a_1 + D_{md}^2 \left(t + \frac{D_{fm}}{D_{md}}\right)^2\right]^2} \quad (12)$$

donde r_1 y r_2 son

$$\tilde{r}_1 = \sqrt{a_1 + D_{md}^2 \left(t + \frac{D_{fm}}{D_{md}}\right)^2} \left\{ \frac{t}{t + \frac{D_{fm}}{D_{md}}} \right\}$$

$$\tilde{r}_2 = \sqrt{a_2 + D_{md}^2} \left\{ \frac{T}{D_{md}} - t \right\}$$

Ante la imposibilidad de resolver exactamente la integral múltiple, podemos considerar una aproximación extra en los argumentos de los exponenciales. Esta aproximación se justifica si el espesor de la muestra es mucho menor que el espesor crítico. Supondremos que la radiación siempre ve el mismo espesor de muestra. Esto equivale a considerar que la radiación, a los efectos de la atenuación, recorre un camino transversal a la muestra. Pero como seguimos teniendo en cuenta la orientación del elemento de superficie con respecto a la dirección de la radiación incidente, mantenemos el efecto geométrico de tener un menor ángulo sólido cuando la dirección de incidencia se aleja de lo normal. Esta aproximación resultará en un pequeño reforzamiento a la intensidad fluorescente, ya que se tendrán en cuenta contribuciones de radiación que se hubiera atenuado en mayor proporción antes de alcanzar el detector.

Matemáticamente equivale a considerar que

$$\tilde{r}_1 = D_{md} t$$

y

$$\tilde{r}_2 = D_{md} \left(\frac{T}{D_{md}} - t \right)$$

A continuación resolveremos algunos casos de interés, imponiendo algunas condiciones a los parámetros del sistema

1- Fuente en contacto con la muestra ($D_{fm} = 0$)

En esta situación no hay atenuación de la radiación en el aire. La ecuación (12) toma la forma:

$$I_f = W_i \frac{N\tau_i^k D_{md}^4}{8\pi} \int dt \int \rho_f d\rho_f \int \rho_m d\rho_m \int \rho_d d\rho_d \int d\phi \int d\phi' \frac{e^{-\mu t D_{md}} e^{-\mu_f D_{md} \left(\frac{T}{D_{md}} - t\right)}}{(a_2 + D_{md}^2)^{\frac{3}{2}}} \times$$

$$\times \frac{t^2}{|a_1 + D_{md}^2 t^2|^2}$$

Integrando sobre las coordenadas de la fuente, se tiene

$$I_f \approx W_i \frac{N\tau_i^k D_{md}^2}{16} \int dt \int \rho_m d\rho_m \int \rho_d d\rho_d \int d\phi' \frac{e^{-\mu t D_{md}} e^{-\mu_f D_{md} \left(\frac{T}{D_{md}} - t\right)}}{\left(a_2 + D_{md}^2\right)^{\frac{3}{2}}} \times$$

$$\times \left\{ 1 + \frac{1 - \left(\frac{\rho_m}{R_f}\right)^2 - \left(\frac{D_{md} t}{R_f}\right)^2}{\sqrt{\left[1 + \left(\frac{\rho_m}{R_f}\right)^2 + \left(\frac{D_{md} t}{R_f}\right)^2\right]^2 - 4 \left(\frac{\rho_m}{R_f}\right)^2}} \right\}$$

Debemos realizar un análisis de la expresión entre llaves para determinar su peso en la integración sobre las coordenadas de la muestra. Si se verifica la condición

$$\frac{D_{md}}{R_f} \sim 1,$$

entonces

$$\Delta = \frac{t D_{md}}{R_f} \ll 1 .$$

En la figura 8 se puede ver la variación de la función entre llaves versus $\frac{\rho_m}{R_f}$. Cuando Δ es pequeño, esta función es del tipo escalón. Se anula rápidamente cuando la coordenada radial de la muestra supera al radio de la fuente. Este efecto era esperado, ya que la radiación que incide sobre la muestra está fuertemente ligada a la superficie de contacto fuente-muestra, que es la intersección de ambas superficies. Debemos hacer notar en este punto que si la muestra está apoyada sobre la ventana del detector, la coordenada radial de la muestra queda acotada superiormente por la radio de la ventana. No podemos esperar contribuciones importantes desde la periferia

Si denotamos

$$m = \text{mín} (R_f, R_m, R_{\text{vent}}),$$

obtenemos luego de integrar sobre t

$$I_f \approx N T_i k W_i \left[\frac{e^{-\mu T} e^{-\mu_f T}}{\mu_f - \mu} \right] \left\{ \frac{D_{md}}{4} \int_0^m \rho_m d\rho_m \int_0^{R_d} \rho_d d\rho_d \int_0^\pi \left[a_2 + D_{md}^2 \right]^{-\frac{3}{2}} d\phi' \right\} \quad (13)$$

donde la expresión entre llaves es responsable de la dependencia geométrica y será denotada por G .

Para hacer una determinación exacta del valor de G , no hay otro recurso que integrar numéricamente la integral múltiple que aparece en él. Pero teniendo en cuenta que el integrando es positivo, podemos determinar una expresión aproximada para describir el comportamiento de ese factor en función de los parámetros geométricos del sistema. Si reemplazamos la integral angular por

$$\pi (\rho_m^2 + \rho_d^2 + D_{md}^2)^{-\frac{3}{2}}$$

lo que equivale a suponer que $\bar{\phi}' = \frac{\pi}{2}$, obtenemos

$$G \approx \frac{\pi}{4} D_{md} \left(\sqrt{m^2 + D_{md}^2} + \sqrt{R_d^2 + D_{md}^2} \right) \left\{ 1 - \frac{\frac{R_d^2 + m^2}{D_{md}^2} + 1}{\sqrt{1 + \frac{m^2}{D_{md}^2}} + \sqrt{1 + \frac{R_d^2}{D_{md}^2}}} \right\} \quad (14)$$

Esta expresión tiene el comportamiento esperado.

2. Fuente alejada de la muestra.

En esta situación debemos corregir la expresión que se obtenga debido a la atenuación en el aire que sufre la radiación incidente. Consideraremos que D_{fm} es del orden o mayor que D_{md} , a los efectos de asegurarnos que el cociente T/D_{fm} también sea pequeño.

En este caso la ecuación (12) toma la forma

$$I_f \approx W_i \frac{NT_i^k D_{md}^2 D_{fm}^2}{8\pi} \int dt \int \rho_f d\rho_f \int \rho_m d\rho_m \int \rho_d d\rho_d \int d\phi \int d\phi' \frac{e^{-\mu t D_{md}} e^{-\mu_f D_{md} \left(\frac{T}{D_{md}} - \dots \right)}}{\left[a_1 + D_{fm}^2 \right]^2 \left[a_2 + D_{md}^2 \right]^{3/2}}$$

Integrando sobre t tenemos

$$I_f \approx NT_i^k W_i \left(\frac{e^{-\mu T} - e^{-\mu_f T}}{\mu_f - \mu} \right) \left\{ \frac{D_{md} D_{fm}^2}{8\pi} \int \rho_f d\rho_f \int \rho_m d\rho_m \int \rho_d d\rho_d \int d\phi \int d\phi' (a_1 + D_{fm}^2)^{-2} \cdot (a_2 + D_{md}^2)^{-\frac{3}{2}} \right\}$$

Si definimos un factor geométrico G' equivalente a la expresión entre llaves y consideramos nuevamente un valor medio angular obtenemos

$$G' \approx \frac{G}{2} + \frac{D_{md}\pi}{8} \int_{\rho_m}^{\rho_m} \rho_m d\rho_m \frac{(R_f^2 - \rho_m^2 - D_{fm}^2)}{\sqrt{(R_f^2 + \rho_m^2 + D_{fm}^2)^2 - 4\rho_m^2 R_f^2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\rho_m^2 + D_{md}^2}} \right\}$$

$$- \frac{1}{\sqrt{\rho_m^2 + R_d^2 + D_{md}^2}} \left. \right\}$$

donde G es el mismo de la ecuación (14). La última integral de la expresión de arriba se puede escribir en función de integrales elípticas, pero no aporta claridad para visualizar la dependencia con los parámetros. Evaluando numéricamente G' podemos apreciar que su comportamiento es el esperado. En la figura 9 se graficó G' en unidades arbitrarias para mostrar su dependencia con la distancia fuente-muestra para distintos valores del radio de la muestra. Se usaron valores típicos para los parámetros restantes, medidos todos en unidades de la distancia muestra-detector. Tanto cuando D_{fm} tiende a cero, como cuando R_f tiende a infinito, G' tiende a G evaluando en los parámetros restantes. Además podemos notar que cuando R_f crece, la dependencia con D_{fm} se hace mucho más suave.

Notemos que tanto en el caso 1 como en el caso 2, la expresión para W_i/R_i es muy similar a la de la ecuación (8).

$$\frac{W_i}{R_i} \approx \left(\frac{\mu_f - \mu}{\mu_{fi} - \mu_i} \right) \frac{e^{-\mu_i T} - e^{-\mu_{fi} T}}{e^{-\mu T} - e^{-\mu_f T}}$$

SIMULACION DE MONTE CARLO

El método de simulación de Monte Carlo ^{8,9} es un método matemático basado en la utilización de números al azar, que permite representar la evolución de un proceso en forma estadística. La importancia de la simulación radica en que el material con el que se trabaja consiste de objetos matemáticos que pueden ser distorsionados, controlados o modificados a voluntad, no así las condiciones experimentales reales. En el caso que nos interesa, el objeto de la simulación es un experimento que consiste de la detección de fluorescencia primaria producida en una muestra homogénea, cuando se la irradia por medio de una fuente que emite isotrópicamente radiación monocromática, para el caso de geometría de reflexión. El detector fué considerado con dimensiones reales y con eficiencia ideal.

El proceso de simulación se realizó de la siguiente manera:

1. Dada la geometría de la fuente se generan las coordenadas del lugar donde se produce el fotón incidente. Para una fuente plana, se calculan dos coordenadas con sendos números al azar.
2. Se genera la dirección que conservará el fotón hasta la interacción. Son necesarias dos coordenadas.
3. Se determina la posición donde ocurre la interacción. Teniendo en cuenta la historia anterior a la interacción, se determina el peso que le corresponde a esta última.

NOTA: Para determinar esta posición se hace uso del concepto de camino libre medio. Este paso debe repetirse a diferentes profundidades hasta alcanzar una situación para la cual la fracción transmitida, luego de penetrar hasta esa profundidad, sea despreciable.

4. Durante cada interacción se asignan pesos a cada uno de los procesos físicos posibles, de acuerdo a la probabilidad de ocurrencia de los mismos.
5. Al producirse fluorescencia, se determina una nueva dirección que es interpretada como la que tiene la radiación fluorescente que abandona la muestra.
6. Se determina si esta radiación puede ser detectado y de ser así, que fracción se transmite hasta alcanzar el detector.

Este seguimiento debe ser realizado con cada fotón, lo que determina una gran inversión de tiempo de computación cuando se desea reducir la dispersión estadística de los resultados. En la figura 10 se pueden ver gráficos de R_i y W_i/R_i obtenidos para una muestra de Fe-Ni contando 5000 procesos para cada concentración. Se han marcado los errores estadísticos asociados, debiéndose notar que la probabilidad de encontrar algún dato fuera de la franja de error es menor que el 0.01%. El cálculo se realizó considerando que la fuente tiene forma anular, y el detector es circular y está ubicado en el interior del anillo.

CONCLUSIONES

A través del cálculo por distintas aproximaciones, aplicables a casos particulares de geometría de irradiación se encuentra que la

forma analítica de la curva de calibración es fuertemente dependiente de la dispersión angular de la fuente de excitación. La complejidad analítica de las expresiones integrales hacen imposible la integración exacta de las mismas, obligando a la introducción de aproximaciones de diversas índole como las que delineamos en el desarrollo de este trabajo.

Los procedimientos de cálculo han sido desarrollados para el caso de interés mas simple: muestras binarias y excitación monocromática. Las ecuaciones son extendibles analíticamente a radiación policromática.

REFERENCIAS

1. J. Sherman, Spectrochim. Acta 7, 283 (1955).
2. J. Sherman, Spectrochim. Acta 15, 466 (1959)
3. T. Shiraiwa y N. Fujino, J. Appl. Phys. Japan 5, 866 (1966)
4. T. Shiraiwa y N. Fujino, Advan. X-Ray Analysis 12, 446 (1968)
5. T. Shiraiwa y N. Fujino, X-Ray Spectrometry 3, 64 (1974)
6. R. Gardner y A. Hawthorne, X-Ray Spectrometry 4, 138 (1975)
7. A. Hawthorne y R. Gardner, Anal. Chem 47, 2220 (1975).
8. J.M. Hammersley y D.C. Handscomb, Monte Carlo Methods, London 1965.
9. Yu A. Schreider, Method of Statistical Testing, Amsterdam, 1964.
10. M. Abramowitz and I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover New York 1972, Capítulo 5.

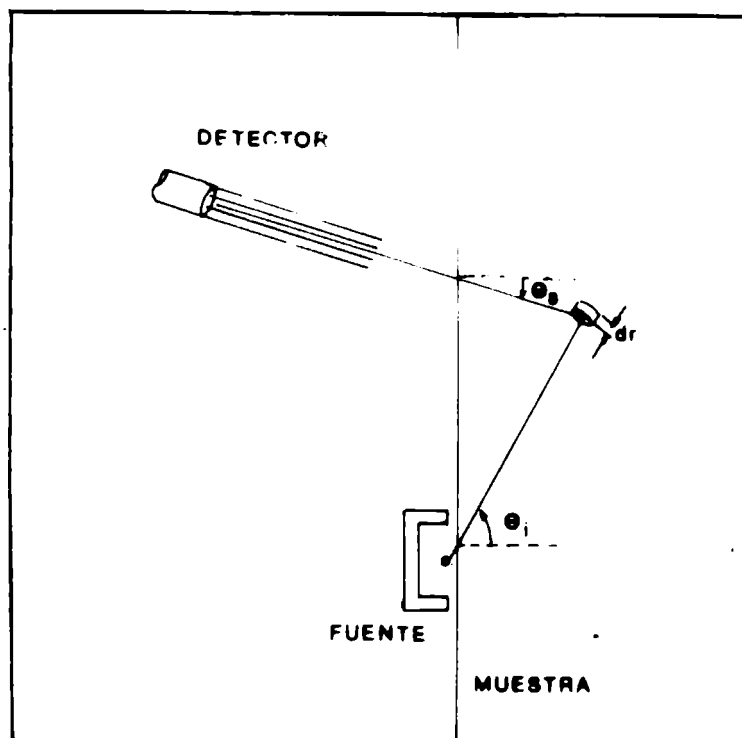


Figura 1: EXCITACION DE UNA MUESTRA EXTENSA POR MEDIO DE UNA FUENTE PUNTUAL. El detector recibe radiación fluorescente en una dada dirección, que forma un ángulo θ_s con la normal a la superficie de la muestra. Se encuentra que esta forma de excitación aumenta la eficiencia del proceso de producción de fluorescencia, obteniéndose una curva de calibración w_i/R_i vs. w_j no lineal.

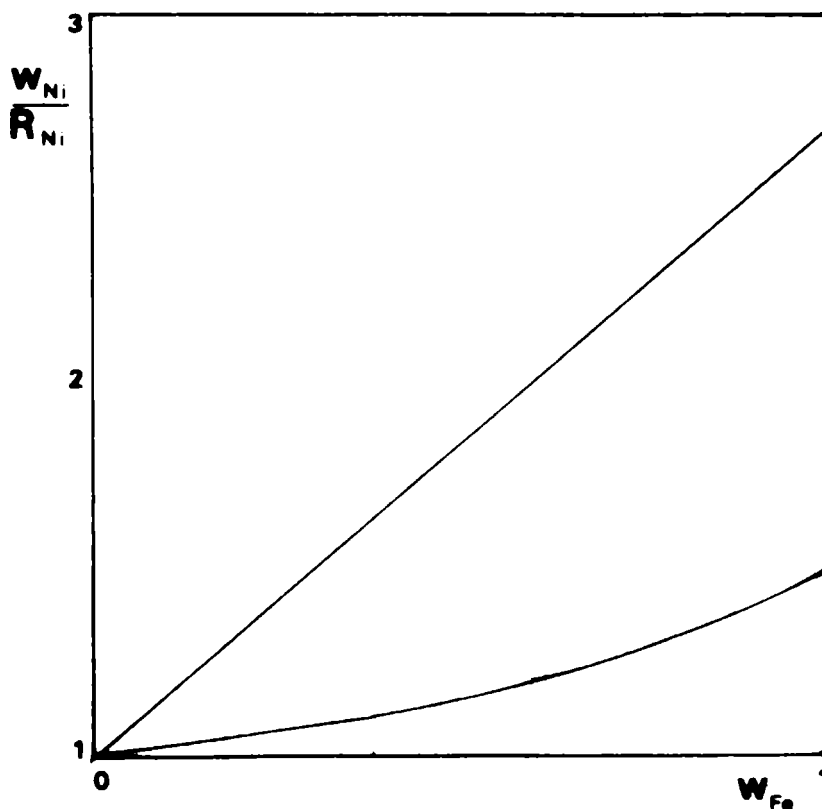


Figura 2: COMPARACION ENTRE LAS CURVAS DE CALIBRACION OBTENIDAS POR EXCITACION COLIMADA Y DIVERGENTE. La recta de calibración corresponde a la excitación con haz colimado. Cuando se excita con una fuente puntual que emite isotrópicamente, se producen la pérdida de linealidad y una depresión producida por el aumento de R_{Ni} . El proceso resulta ser más eficiente.

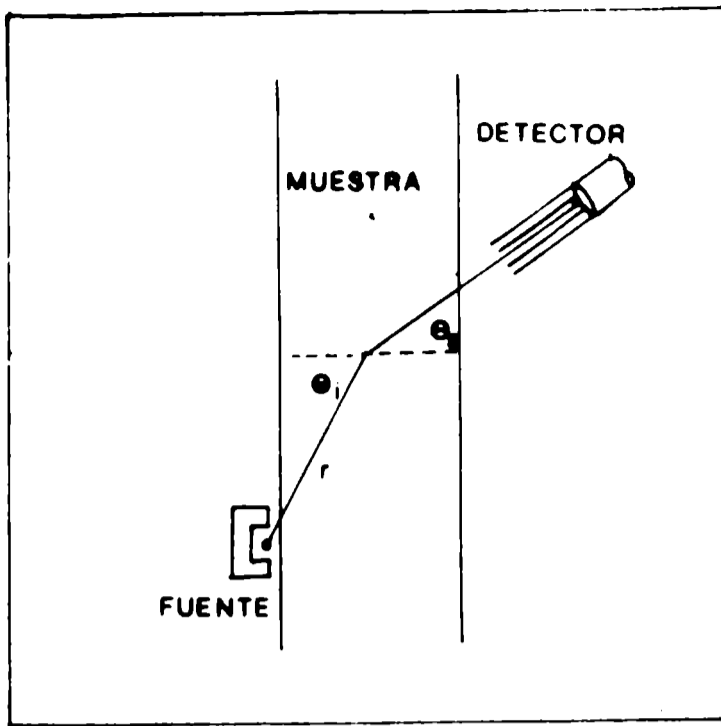


Figura 3: EXCITACION DE UNA MUESTRA DELGADA POR MEDIO DE UNA FUENTE PUNTUAL. El detector recibe radiación fluorescente proveniente de una única dirección.

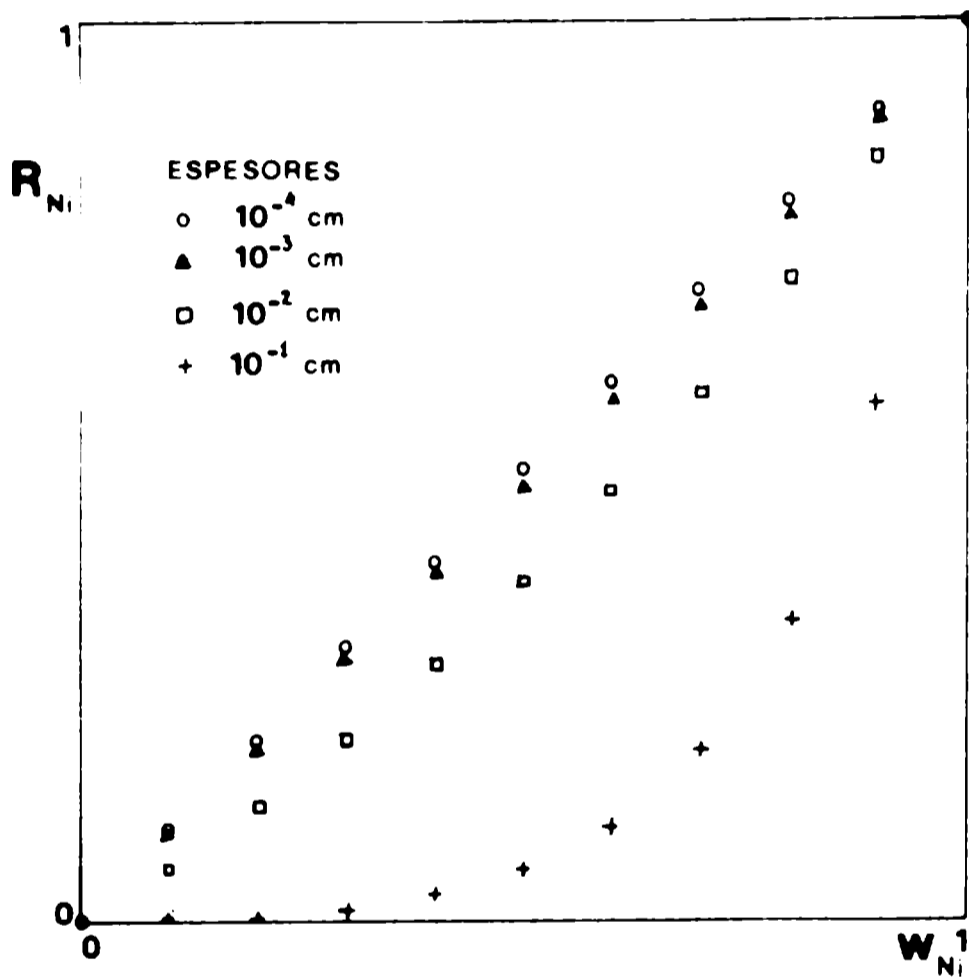
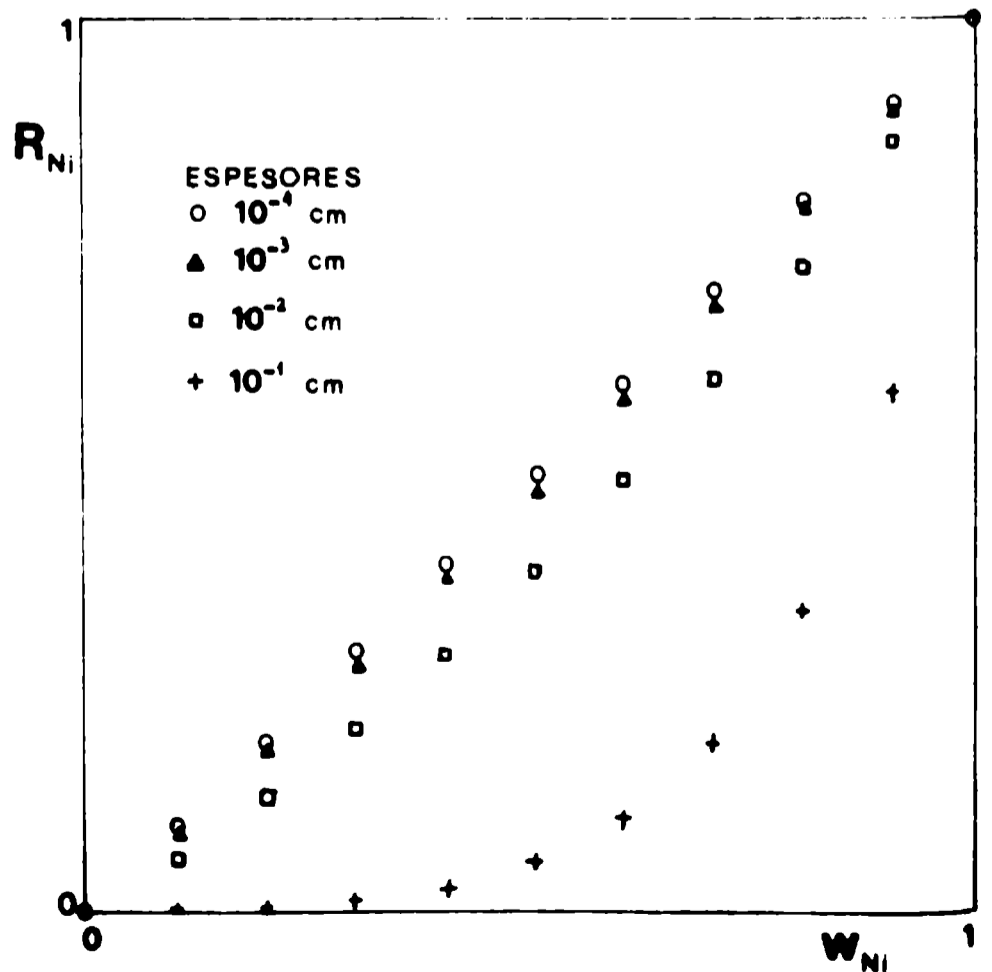


Figura 4: CUPVA DE CALIBRACION OBTENIDA PARA EXCITACION COLIMADA DE UNA MUESTRA DE Fe-Ni. Se puede apreciar la influencia del espesor de la muestra.

Figura 5: CUPVA DE CALIBRACION OBTENIDA PARA EXCITACION DIVERGENTE DE UNA MUESTRA DE Fe-Ni. La dependencia con la concentración y el espesor es similar al que se obtuvo cuando se excitó con un haz colimado.



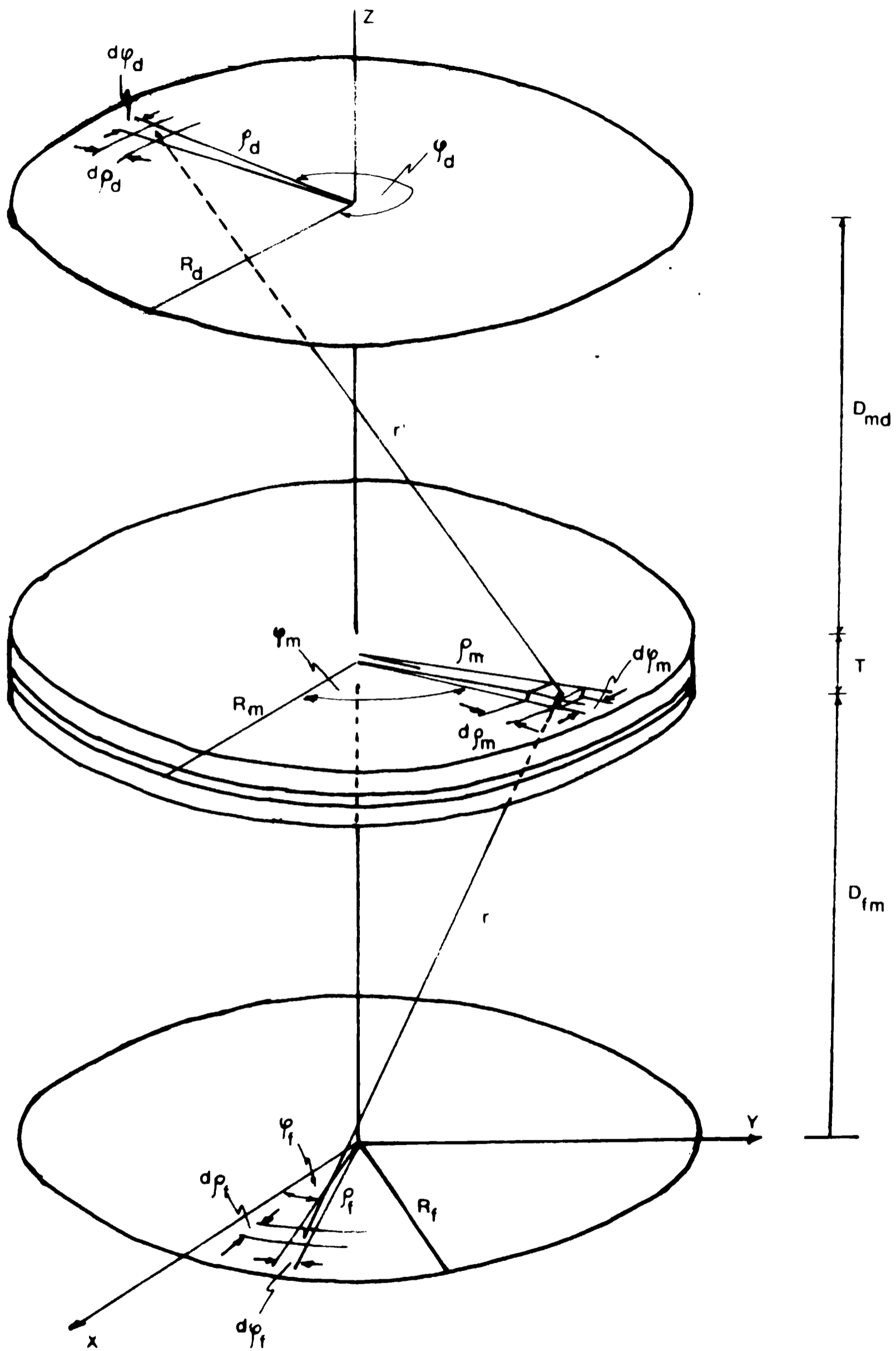


Figura 6: REPRESENTACION DE LOS PARAMETROS GEOMETRICOS PARA EL CASO DE TRANSMISION. Se utiliza simetría cilíndrica para obtener una solución aproximada del problema planteado en forma general.

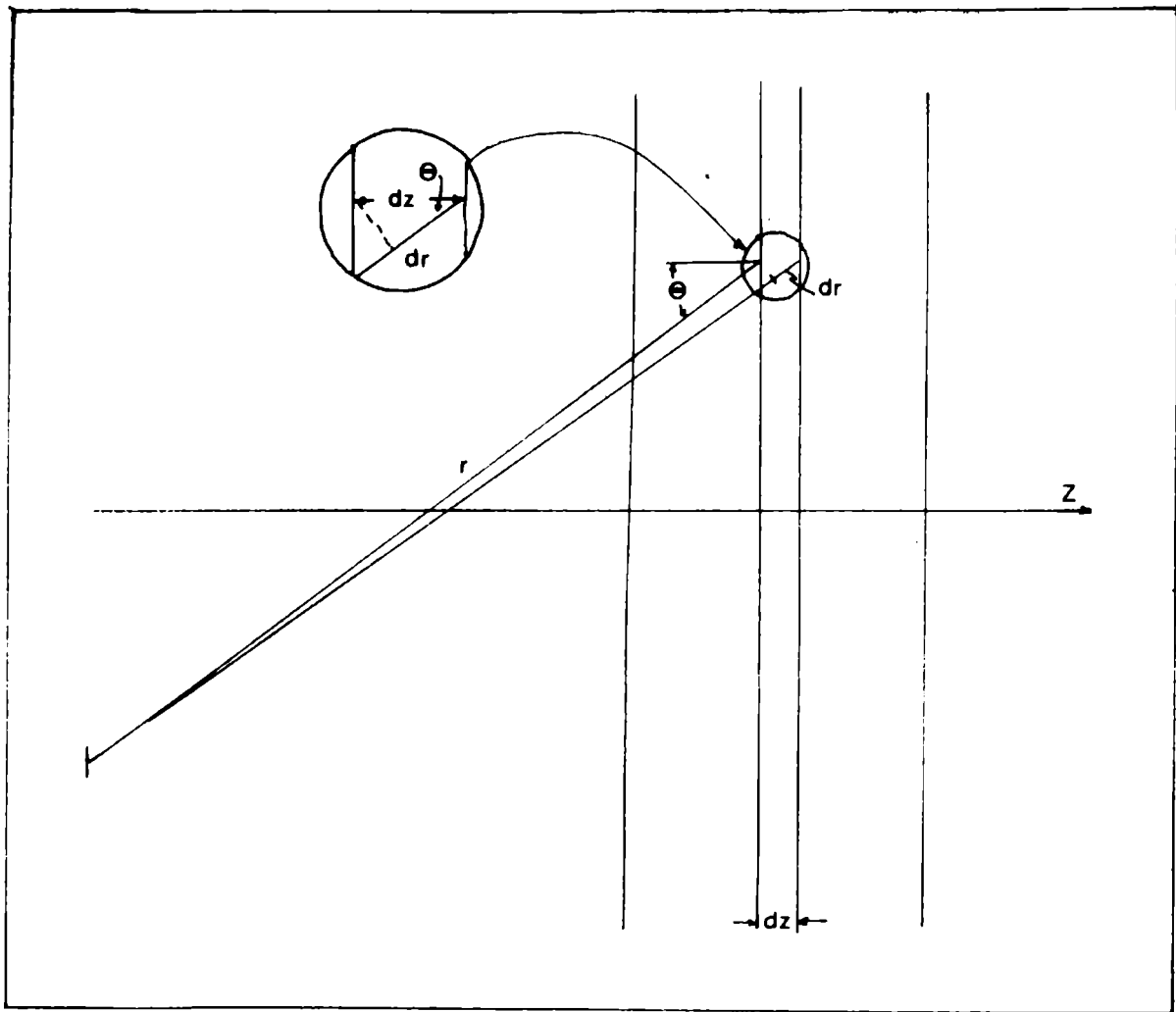


Figura 7: VARIACION DE CAMINO MANTENIENDO CONSTANTES LAS COORDENADAS SUPERFICIALES.

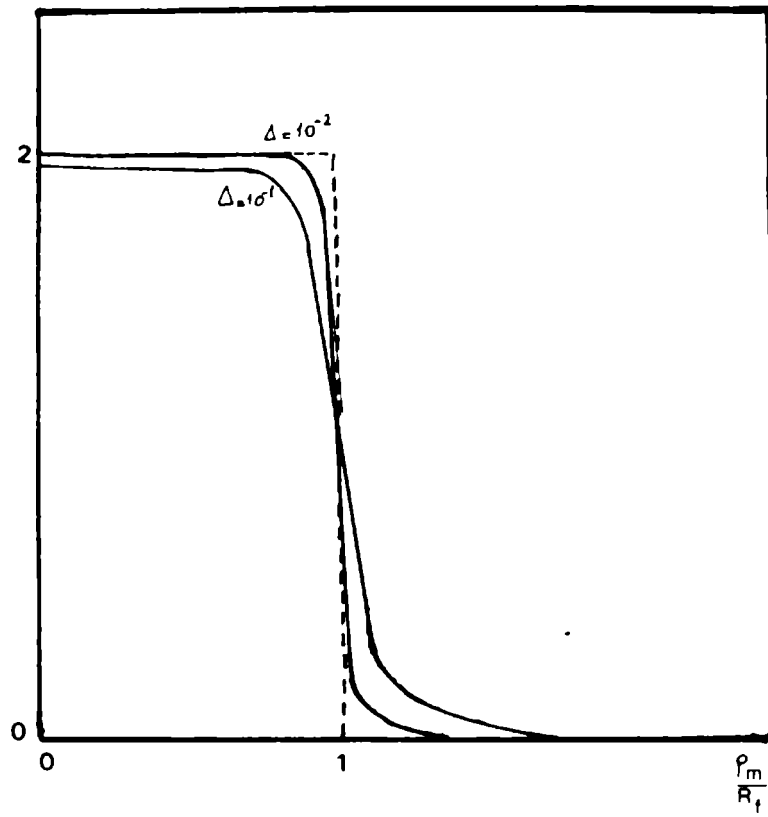


Figura 8: UNA BUENA APOXIMACION A ESTA FUNCION ES UN ESCALON. Nótese que para valores pequeños de ρ_m / R_f , la función toma únicamente los valores 2 y 0.

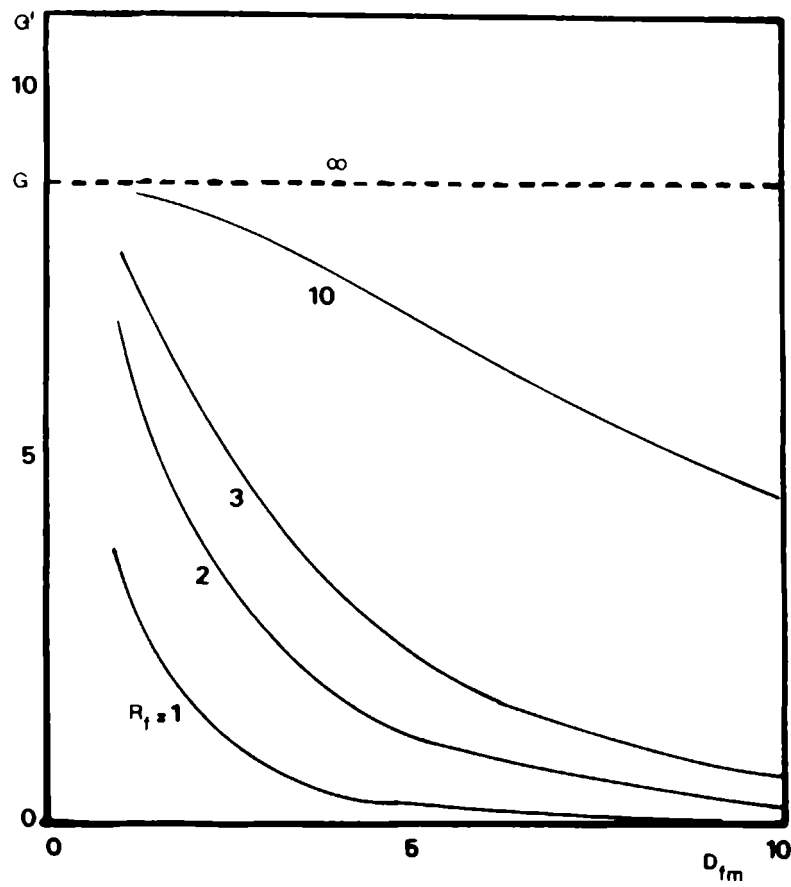


Figura 9: EL FACTOR GEOMETRICO G' COMO FUNCION DE LA DISTANCIA FUENTE-MUESTRA Y DEL RADIO DE LA FUENTE. Los restantes parámetros tienen asignados valores típicos.

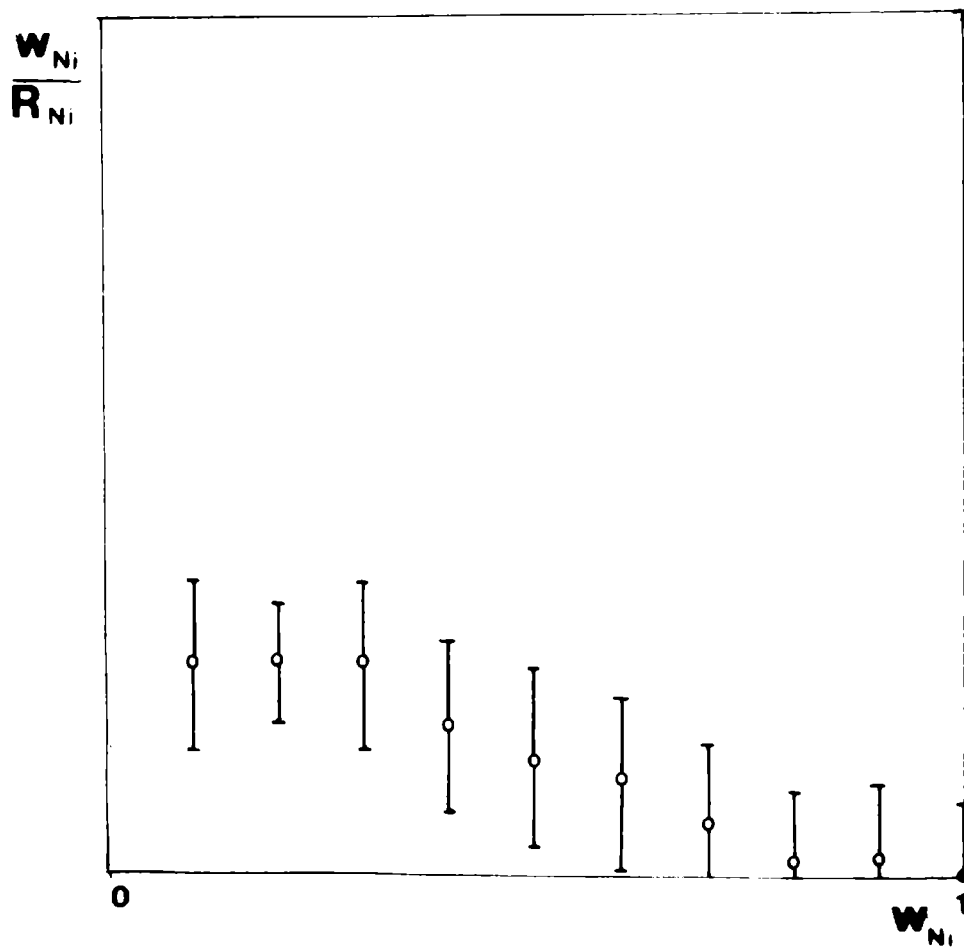
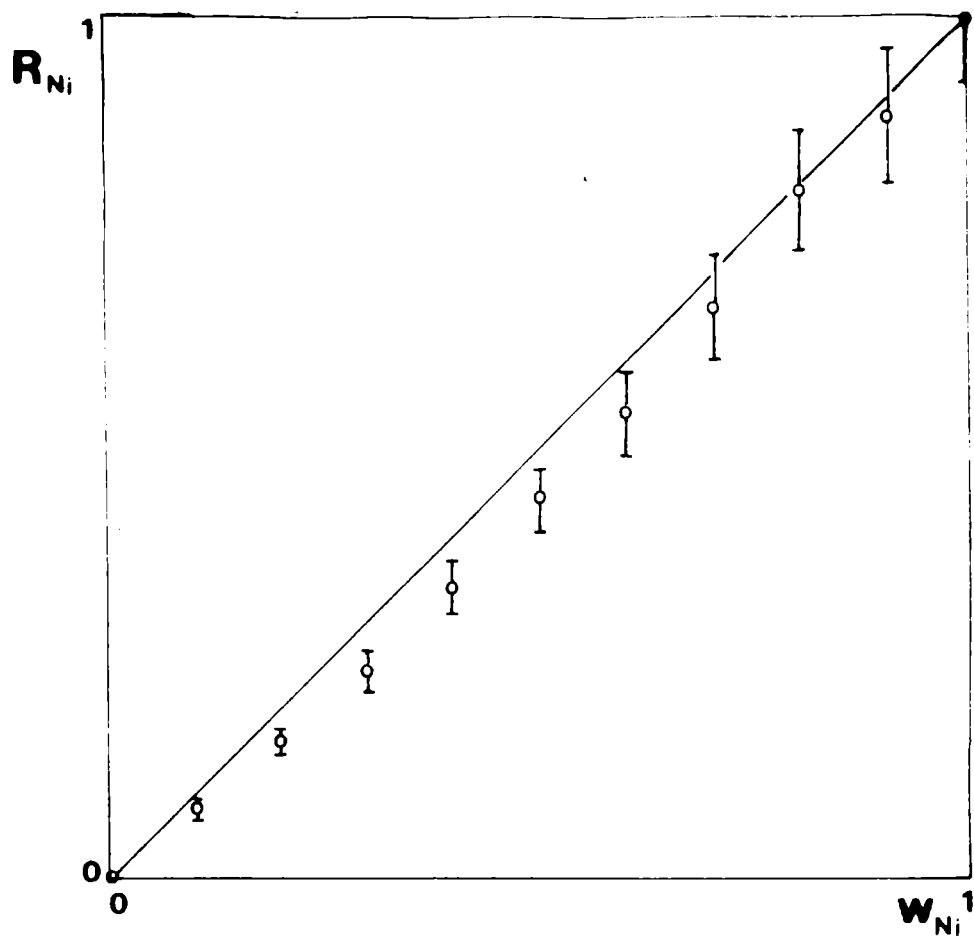


Figura 10: SIMULACION MONTE CARLO PARA GEOMETRIA DE REFLEXION. Para la generaci3n de cada punto fueron necesarias 5000 historias.

DIAGRAMAS DE KOSSEL POR MICROSONDA ELECTRONICA

Marta Ruch - Gustavo Vigna
Gerencia de Desarrollo - C.N.E.A.

INTRODUCCION

La técnica de diagrama de Kossel es un método radiocristalográfico que usa la radiación X generada por una fuente puntual próxima a la superficie del cristal a estudiar. El diagrama de difracción resultante de la interacción de los Rayos X con la red cristalina permite estudiar las características cristalográficas del monocristal en cuestión.

OBTENCION DEL DIAGRAMA:

En general un rayo ST (fig. 1) del haz divergente incidirá sobre los planos (hkl) formando un ángulo α cualquiera, de modo que luego de sufrir absorción al atravesar el cristal contribuirá al nivel de fondo de la placa fotográfica ubicada debajo (diagrama por transmisión) del cristal. Un rayo formado el ángulo de Bragg θ_{hkl} será "parcialmente reflejado" en la dirección AC de manera que la intensidad transmitida en la dirección AB, será menor que aquella según ST. La dirección SAB constituye la generatriz de un cono con vértice en S, semiángulo igual a $(\pi/2 - \theta_{hkl})$ y eje perpendicular al plano (hkl). La intersección de éste cono con la placa fotográfica será una cónica más clara cuya forma dependerá de los ángulos θ_{hkl} y φ formado por el plano y la superficie del cristal. El rayo SP incide sobre el plano ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) formando el ángulo de Bragg y es reflejado en la dirección PQ, de manera que la intensidad en esa dirección será mayor que el fondo. La dirección PQ es la generatriz de un cono con vértice en S' (la imagen de S por reflexión en el plano (hkl), semiángulo $(\pi/2 - \theta_{hkl})$ y eje normal al plano (hkl). La intersección de este cono con la placa será una cónica oscura aproximadamente paralela a la producida por rayos como el AB y del lado convexo de ésta.

Las cónicas registradas sobre la placa fotográfica tanto en el diagrama por transmisión como reflexión dependerán de los

- si $\varphi = 0$ se registra una circunferencia clara en transmisión y oscura en reflexión.
- si $\varphi > \theta$ se forma una hipérbola. Sobre la placa aparecerán 2 hipérbolas, una clara y otra oscura, ya sea por transmisión o por reflexión.
- si $\varphi = \theta$ la intersección es una parábola clara en transmisión y oscura en reflexión.
- si $\varphi < \theta$ la figura que se obtiene es una elipse clara en transmisión y oscura en reflexión.

El único caso en el cual sobre la placa aparecen las cónicas por exceso y por defecto es cuando $\varphi > \theta$. En consecuencia los diagramas de transmisión que hemos obtenido contienen elipses y circunferencias claras e hipérbolas claras y oscuras complementarias.

Para explicar la geometría de los diagramas de Kossel se puede usar una esfera de radiounitario centrada en la fuente puntual de rayos X (fig. 2). Los conos por defecto intersectarán la esfera en las denominadas circunferencias de Kossel; también se puede considerar a éstas como la intersección de los "planos de Kossel" con la esfera. Las proyecciones gnomónicas de las circunferencias sobre el plano de la placa fotográfica constituyen los diagramas.

Para calcular la ecuación de los planos de Kossel consideremos 2 planos del cristal separados una distancia θhkl , uno de los cuales pasa por la fuente S. La distancia p desde el centro de la esfera al plano de Kossel es $p = \frac{1}{2} \sin \theta$, como se puede ver en la figura 2. Además, por la condición de Bragg es

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

La ecuación del plano que está a una distancia p del origen de las coordenadas se puede escribir como

$$Ax + By + Cz = p \quad (1)$$

A, B y C se pueden relacionar con los parámetros cristalógraficos y los índices de Miller del plano de la siguiente manera (fig. 3) : el plano cristalográfico (hkl) a una distancia del origen, paralelo al plano de Kossel, responde a la ecuación

$$Ax + By + Cz = d$$

y corta los ejes coordenados

$$\text{en } x_0 = a/h$$

$$y_0 = b/k$$

$$z_0 = c/l$$

$$\text{Luego, } A = \frac{hd}{a}; \quad B = \frac{kd}{b} \quad \text{y } C = \frac{ld}{c}$$

$$\text{Además } p = \text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

En consecuencia, la ecuación (1) resulta:

$$\frac{hd}{a}x + \frac{kd}{b}y + \frac{ld}{c}z = \frac{\lambda}{2d} \quad (2)$$

$$\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} = \frac{\lambda}{2d^2}$$

En el caso de un cristal cúbico esto resulta

$$hx + ky + lz = \frac{\lambda}{2a} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

La ecuación 3 representa un plano de Kossel. La intersección de 2 cónicas sobre la placa implica que los planos de Kossel correspondientes se han intersectado en la esfera de referencia, o lo que es equivalente, que los conos de Kossel tienen un generatriz común. Los cosenos directores (u,v,w) de esta generatriz

satisfacen las siguientes ecuaciones:

$$h_i u + k_i v + l_i w = \frac{\lambda}{2a} (h_i^2 + k_i^2 + l_i^2) \quad i=1,2 \quad (4)$$

$$u^2 + v^2 + w^2 = 1 \quad (5)$$

En la ecuación (4) h_i , k_i , l_i representan los índices de Miller de cada una de las cónicas que se intersectan en P.

Hay distintos métodos para identificar las cónicas. El que se utilizó en el presente trabajo es el método desarrollado por Lonsdale (1947), que consiste en trazar distintas proyecciones esteográficas patrón de las circunferencias de Kossel posibles, utilizando los ángulos θ_{hkl} de Bragg para los planos (hkl), para el cristal estudiado y la longitud de onda de la radiación utilizada. En este trabajo, se estudió un acero inoxidable austenítico y se emplearon las proyecciones estereográficas (100), (010) y (111). El diagrama de Kossel, que es una proyección gnomónica, presenta distorsiones respecto de la proyección estereográfica, pero ellas no impiden una buena identificación de las cónicas.

Para determinar la orientación del cristal se empleó el método de Pitsch, que no exige conocer la ubicación del centro del diagrama.

METODO DE PITSCH

La aplicación del método Pitsch exige conocer la longitud de onda de la radiación incidente, el parámetro de red en forma aproximada y la indexación de las líneas.

Es necesario poder encontrar sobre el diagrama cuatro puntos determinados cada uno por la intersección de dos cónicas. En la figura 5 se han representado en forma esquemática estos cruces como P_1 , P_2 , P_3 y P_4 . El punto T está determinado por la intersección de los segmentos $P_1 P_2$ y $P_3 P_4$. Las distancias $d_i = P_i T$ se miden sobre la placa.

El método permite determinar la dirección, de la normal a la placa fotográfica que es paralela a la normal a la superficie de la muestra de la siguiente manera:

Primero se buscan los cosenos directores de los vectores \vec{SP}_i respecto de la celda unitaria de la red cristalina, tomando S (la fuente de rayos X) como origen. Los cosenos directores satisfacen para cada intersección las ecuaciones (4) y (5).

Al elegir la raíz correcta de la ecuación cuadrática se debe tener en cuenta las relaciones de simetría del cristal.

A partir de las ecuaciones (4) y (5) se determinan los vectores $r_i = (u_i, v_i, w_i)$ para cada intersección. Por supuesto es $r_i // SP_i$. El vector r_T , paralelo a ST, está en la intersección de los planos SP_1P_2 y SP_3P_4 , generados por $(\vec{r}_1$ y $\vec{r}_2)$ y $(\vec{r}_3$ y $\vec{r}_4)$ respectivamente. Luego,

$$r_T = \frac{(\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2) \wedge (\vec{r}_3 \wedge \vec{r}_4)}{|(\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2) \wedge (\vec{r}_3 \wedge \vec{r}_4)|} = (v_T, v_T, w_T)$$

ya que $\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2 \perp SP_1P_2$

$$\vec{r}_3 \wedge \vec{r}_4 \perp SP_3P_4$$

y por lo tanto $(\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2) \wedge (\vec{r}_3 \wedge \vec{r}_4)$ es simultáneamente paralelo a SP_1P_2 y a SP_3P_4 , o sea, está en la intersección de ambos.

Para calcular los cosenos directores de la normal, los únicos datos que se poseen son los \vec{r}_i , \vec{r}_T y d_i . Es necesario encontrar la dirección de dos vectores sobre el plano de la placa, \vec{r}_{12} y \vec{r}_{34} , ya que la normal será paralela al producto vectorial de esos dos. Los vectores \vec{r}_{12} y \vec{r}_{34} son paralelos al $\overline{P_1P_2}$ y $\overline{P_3P_4}$. Para hallar su dirección se procede de la siguiente manera:

En el triángulo de la figura 6

$$\psi_i = \arccos \vec{r}_i \cdot \vec{r}_T \quad y$$

$$\overrightarrow{P_1T} = \overrightarrow{ST} - \overrightarrow{SP_1} \quad \text{donde}$$

$$\overrightarrow{ST} = m\vec{r}_T \quad y \quad \overrightarrow{SP_1} = l_1 \vec{r}_1$$

Reemplazando

$$\vec{TP}_1 = l_1 \vec{r}_1 - m \vec{r}_T$$

y

$$\frac{\vec{TP}_1}{l_1} = \vec{r}_1 - \frac{m}{l_1} \vec{r}_T \quad // \quad \vec{TP}_1$$

Pero

$$\frac{l_1}{\text{sen } \epsilon} = \frac{m}{\text{sen } \alpha} = \frac{d_1}{\text{sen } \psi_1}$$

con lo cual resulta que r_{12} , de módulo unitario es

$$\vec{r}_{12} = \frac{\vec{r}_1 - \frac{\text{sen } \alpha}{\text{sen } \epsilon} \vec{r}_T}{\left| \vec{r}_1 - \frac{\text{sen } \alpha}{\text{sen } \epsilon} \vec{r}_T \right|}$$

y análogamente se encuentra el r_{34} .

Todavía falta determinar los ángulos α y ϵ . En la figura ?

$$\begin{aligned} h_1 &= m \text{ sen } \psi_1 = d_1 \text{ sen } \alpha = d_1 \text{ sen } \epsilon = d_1 \text{ sen} [\tilde{n} - (c_1 + \epsilon)] \\ &= m \text{ sen } \psi_1 = d_1 \text{ sen } (\psi_1 + \epsilon) \\ h_2 &= m \text{ sen } \psi_2 = d_2 \text{ sen } (\epsilon - \psi_2) \end{aligned}$$

y

Desarrollando

$$\frac{m}{d_1} \text{ sen } \psi_1 = \text{sen } \psi_1 \cos \epsilon + \cos \psi_1 \text{ sen } \epsilon$$

$$\frac{m}{d_2} \text{ sen } \psi_2 = \text{sen } \epsilon \cos \psi_2 - \cos \epsilon \text{ sen } \psi_2$$

de donde

$$\frac{m}{d_1 \text{ sen}} = \text{ctg } \epsilon + \text{ctg } \psi_1$$

y

$$\frac{m}{d_2 \text{ sen}} = \text{ctg } \psi_2 - \text{ctg } \epsilon$$

resultando

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{\operatorname{ctg} \varepsilon + \operatorname{ctg} \varphi_1}{\operatorname{ctg} \varphi_2 - \operatorname{ctg} \varepsilon}$$

Despejando $\operatorname{ctg} \varepsilon$ se llega a que

$$\operatorname{ctg} \varepsilon = \frac{d_2 \operatorname{ctg} \varphi_2 - d_1 \operatorname{ctg} \varphi_1}{d_1 + d_2}$$

y análogamente se encuentra que

$$\operatorname{ctg} \eta = \frac{d_4 \operatorname{ctg} \varphi_4 - d_3 \operatorname{ctg} \varphi_3}{d_3 + d_4}$$

Los ángulos α y δ (fig. 5) satisfacen

$$\alpha = \pi - (\varphi_1 + \varepsilon)$$

$$\delta = \pi - (\varphi_3 + \eta)$$

después de lo cual se puede calcular

$$\vec{r}_{12} = \frac{\vec{r}_1 - \frac{\operatorname{sen} \alpha}{\operatorname{sen} \varepsilon} \vec{r}_T}{\left| \vec{r}_1 - \frac{\operatorname{sen} \alpha}{\operatorname{sen} \varepsilon} \vec{r}_T \right|}$$

$$y \quad \vec{r}_{34} = \left(\vec{r}_3 - \frac{\operatorname{sen} \delta}{\operatorname{sen} \eta} \vec{r}_T \right) / \left| \vec{r}_3 - \frac{\operatorname{sen} \delta}{\operatorname{sen} \eta} \vec{r}_T \right|$$

La normal a la superficie de la muestra será

$$\vec{N} = \frac{\vec{r}_{12} \wedge \vec{r}_{34}}{\left| \vec{r}_{12} \wedge \vec{r}_{34} \right|}$$

Para calcular las coordenadas del centro del diagrama respecto de T se procede de la siguiente manera (fig. 8).

Sea O la proyección de la fuente S sobre el diagrama, por lo que $SO \perp N$ y en particular

$$\vec{SO} = \lambda \vec{N}$$

El punto H es la proyección de S sobre el segmento $P_1 P_2$, tal que verifica.

$$|HT| = s \operatorname{ctg} \epsilon \quad \text{y} \quad |HO| = s \cos \psi$$

El segmento s resulta ser

$$s = m \operatorname{sen} \epsilon \quad \text{y} \quad l = s \operatorname{sen} \psi$$

El segmento m satisface que

$$\frac{m}{\operatorname{sen} \alpha} = \frac{d_1}{\operatorname{sen} \psi_1} \quad ; \quad m = d_1 \frac{\operatorname{sen} \alpha}{\operatorname{sen} \psi_1}$$

por lo cual $s = d_1 \frac{\operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \epsilon}{\operatorname{sen} \psi_1}$.

El ángulo ψ está formado por \vec{SH} y \vec{HO} y será igual al ángulo formado por dos vectores respectivamente perpendiculares a ellos tales como $(\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2)$ y \vec{N} . Luego

$$\cos \psi = \frac{\vec{N} \cdot (\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2|}$$

Para ajustar el valor del parámetro de red se procede de la siguiente manera:

Se busca un par de intersecciones P_5 y P_6 cuyos cosenos directores dependan del parámetro de red y se mide d_{56} , la distancia entre ellas (fig. 9).

Luego de encontrar la orientación del cristal usando un valor del parámetro de red aproximado, se calcula d_{56c} como sigue:

Se resuelven las ecuaciones (4) y (5) para P_5 y P_6 , determinando \vec{r}_5 y \vec{r}_6 .

$$l_5 = \frac{1}{\cos \psi_5}$$

$$l_6 = \frac{1}{\cos \psi_6}$$

donde $\varphi_5 = \arccos (\vec{N} \cdot \vec{r}_5)$

y $\varphi_6 = \arccos (\vec{N} \cdot \vec{r}_6)$

Finalmente, $d_{56c}^2 = l_5^2 + l_6^2 - 2l_5 \cdot l_6 \cos \varphi_{56}$

con $\varphi_{56} = \arccos (\vec{r}_5 \cdot \vec{r}_6)$

Se compara d_{56c} con d_{56m} y teniendo en cuenta que d aumenta al disminuir el parámetro de red, se repetirá el cálculo de la orientación, tomando $a_0 = a_0 \pm 0,1\% a_0$ según corresponda.

Cuando d_{56c} y d_{56m} difieran en el error de medición se da por finalizada la iteración.

PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para el presente trabajo se utilizó la microsonda CAMECA MS 46 del Departamento Materiales de la C.N.E.A. A fin de trabajar por transmisión fue necesario cambiar el portamuestras del equipo reemplazándolo por uno para observación de muestras delgadas. La muestra era una lámina delgada de acero inoxidable austenítico preparada según las técnicas convencionales.

La placa, envuelta en el polietileno negro, estaba colocada 68 mm por debajo de la muestra, sobre un soporte de caras paralelas. Se utilizó película AGFA D7, con un tiempo de exposición de 6 minutos y una tensión de aceleración de los electrones de 30 KV.

Para poder observar el diagrama con mayor comodidad, se hizo una copia en papel, con una amplificación de 2,4 veces. Se procedió a indexar el diagrama usando las proyecciones estereográficas 100, 110 y 111 del acero inoxidable austenítico, con un parámetro de red de 3,5900 Å y radiación de 1,9360 Å de longitud de onda.

Se eligieron los puntos determinados por la intersección de las cónicas correspondientes a los siguientes planos:

P_1	$(1\bar{3}\bar{1})$	y	$(1\bar{3}1)$
P_2	$(0\bar{2}0)$	y	$(00\bar{2})$
P_3	$(0\bar{2}0)$	y	(200)

P ₄	($\bar{3}\bar{1}\bar{1}$)	y	($\bar{3}\bar{1}\bar{1}$)
P ₅	($0\bar{2}0$)	y	($20\bar{2}$)
P ₆	($0\bar{2}0$)	y	($\bar{3}\bar{1}\bar{1}$)

Las distancias d_1 y d_{56} se midieron sobre la copia en papel del diagrama, siendo:

$$\begin{aligned} d_1 &= 92,4 \text{ mm} & d_2 &= 18,8 \text{ mm} \\ d_3 &= 41,2 \text{ mm} & d_4 &= 85,1 \text{ mm} \end{aligned}$$

$$d_{56} = 37,5 \text{ mm}$$

Usando los valores d_{56m} como control, se efectuó una serie de iteraciones hasta encontrar el parámetro de red de nuestro cristal. Para comenzar la iteración se tomó $a = 3,5900 \text{ \AA}$ y la longitud de onda de la línea K del Fe, $\lambda = 1,9360 \text{ \AA}$.

La tabla I presenta los valores d_{56c} para cada uno de los parámetros de red usados en las iteraciones, que se ha graficado en la fig. 10.

a	d_{56c}
(\AA)	(mm)
3,5864	38,2
3,5900	37,1
a	d_{56c}
(\AA)	(mm)
3,5936	35,9
3,5972	33,9

TABLA I

De una interpolación para el valor d_{56m} surge que el valor del parámetro de red del material utilizado en esta experiencia es

$$a_0 = 3,5886 \text{ \AA}$$

Repitiendo todos los cálculos del método de Pitsch para este valor del parámetro se pudo determinar que la dirección de la normal a la superficie de la muestra es

$$\vec{N} = (07404; - 0,4630; - 0,4874)$$

La figura 11 muestra un positivo del diagrama de Kossel utilizado para el presente trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su agradecimiento al Ing. TULLIO PALACIOS, Jefe de la Sección Técnicas Especiales, por haber hecho posible la realización de este trabajo y a la Doctora ALICIA SARCE por la valiosa colaboración que les ha prestado.

BIBLIOGRAFIA

- R. Tixier y C. Waché - J. Appl. Cryst. 3, 466 (1970)
- F. Maurice - Les lignes de Kossel et leurs applications. C.E.A.
- D.J. Dingley - Scanning, Vol 1. 79-99 (1978)
- J. J. H. Mackay en "Optique des Rayons X et microanalyse" editores.
- R. Castaing, P. Deschamps, J. Philibert - Hermann (1965).

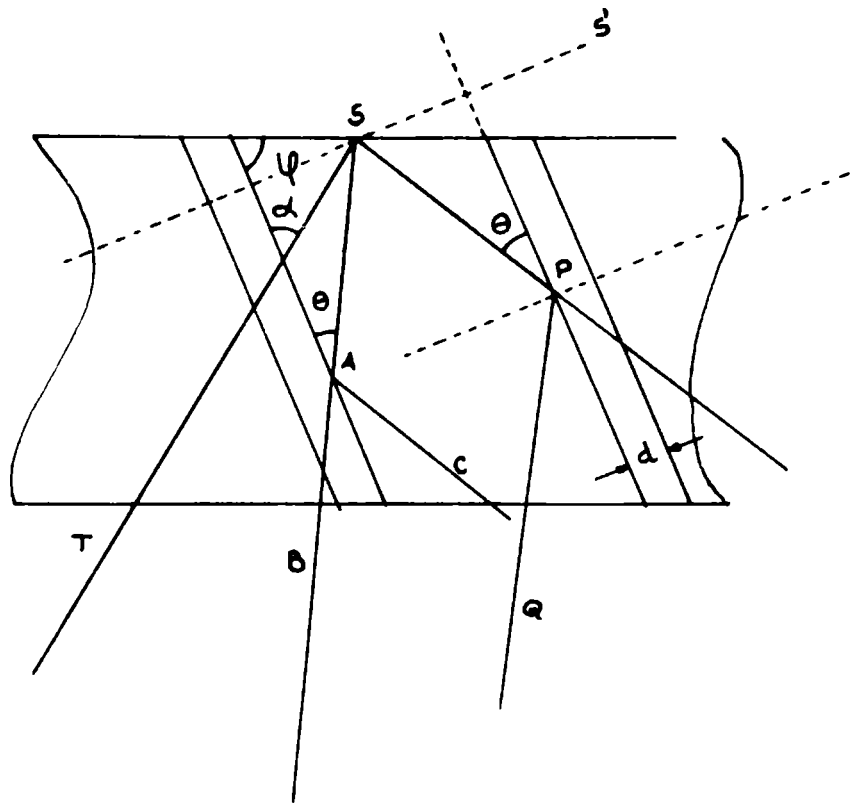


Figura 1

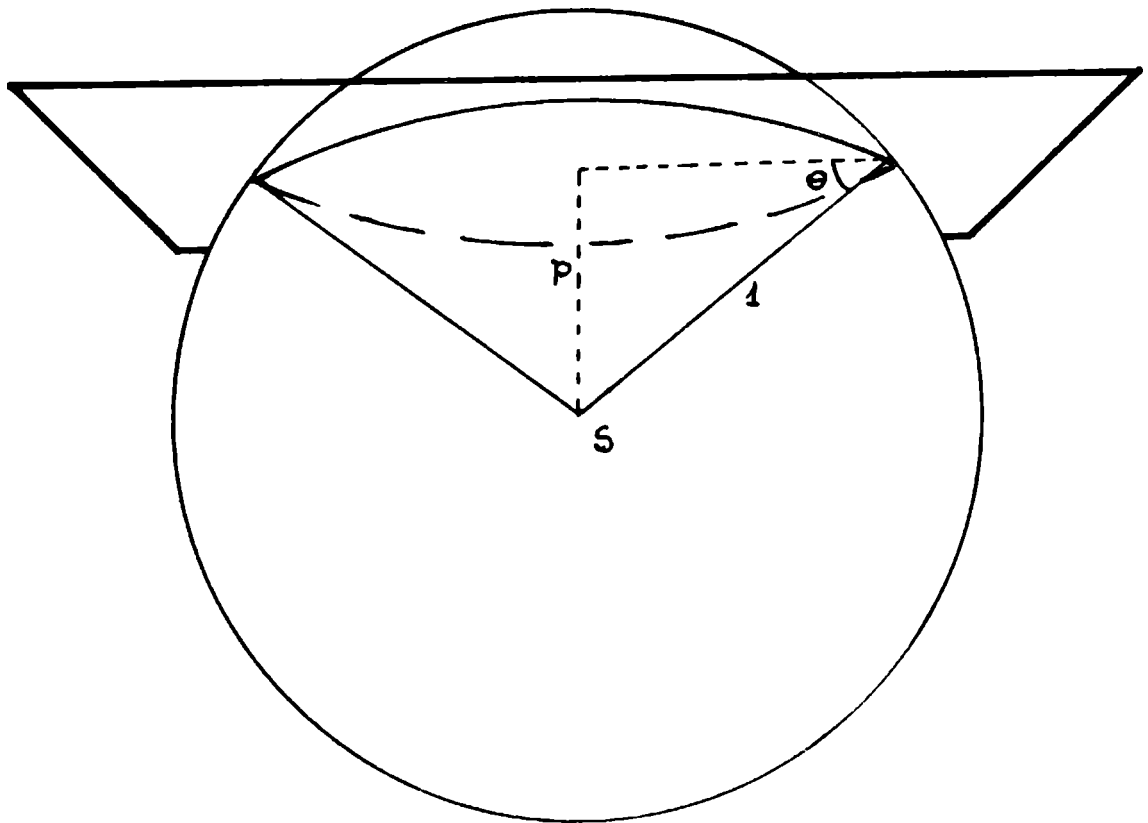


Figura 2

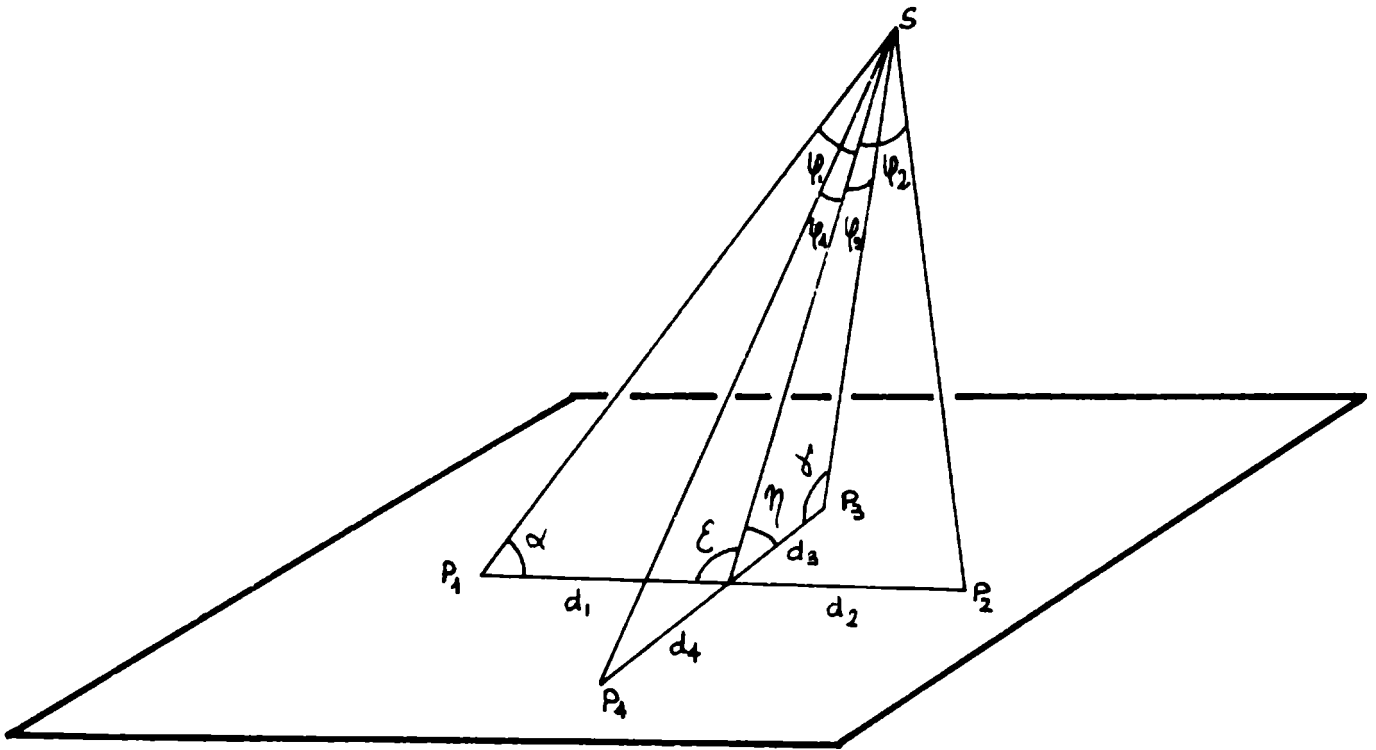


Figura 5

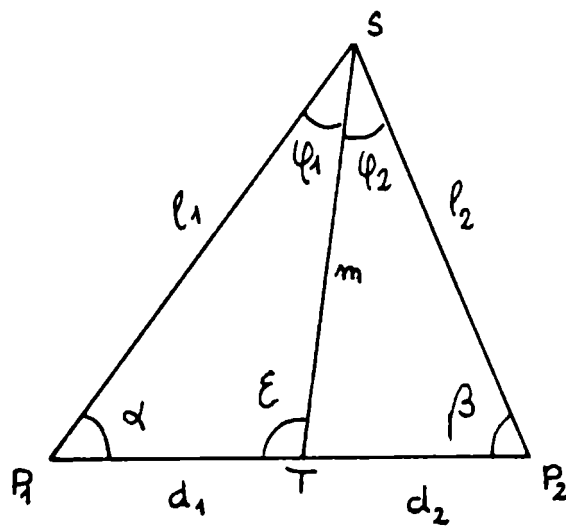


Figura 6

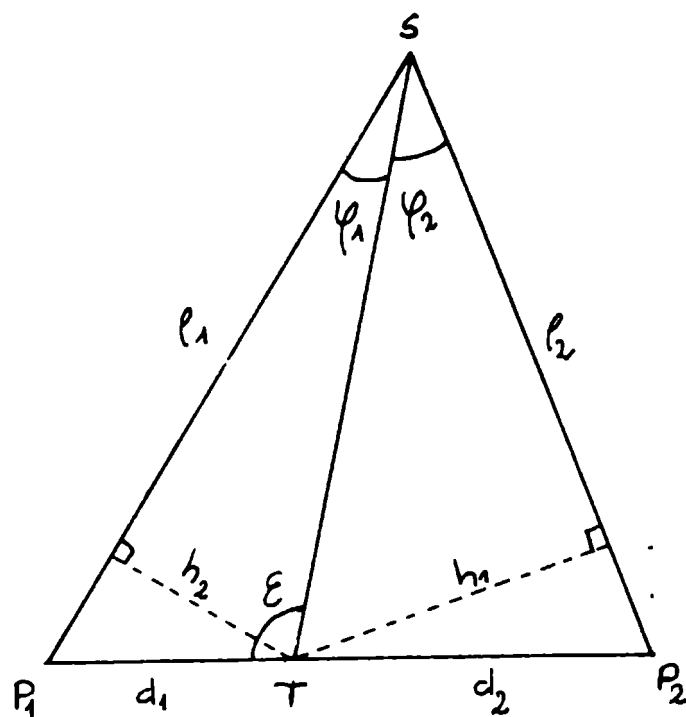


Figura 7

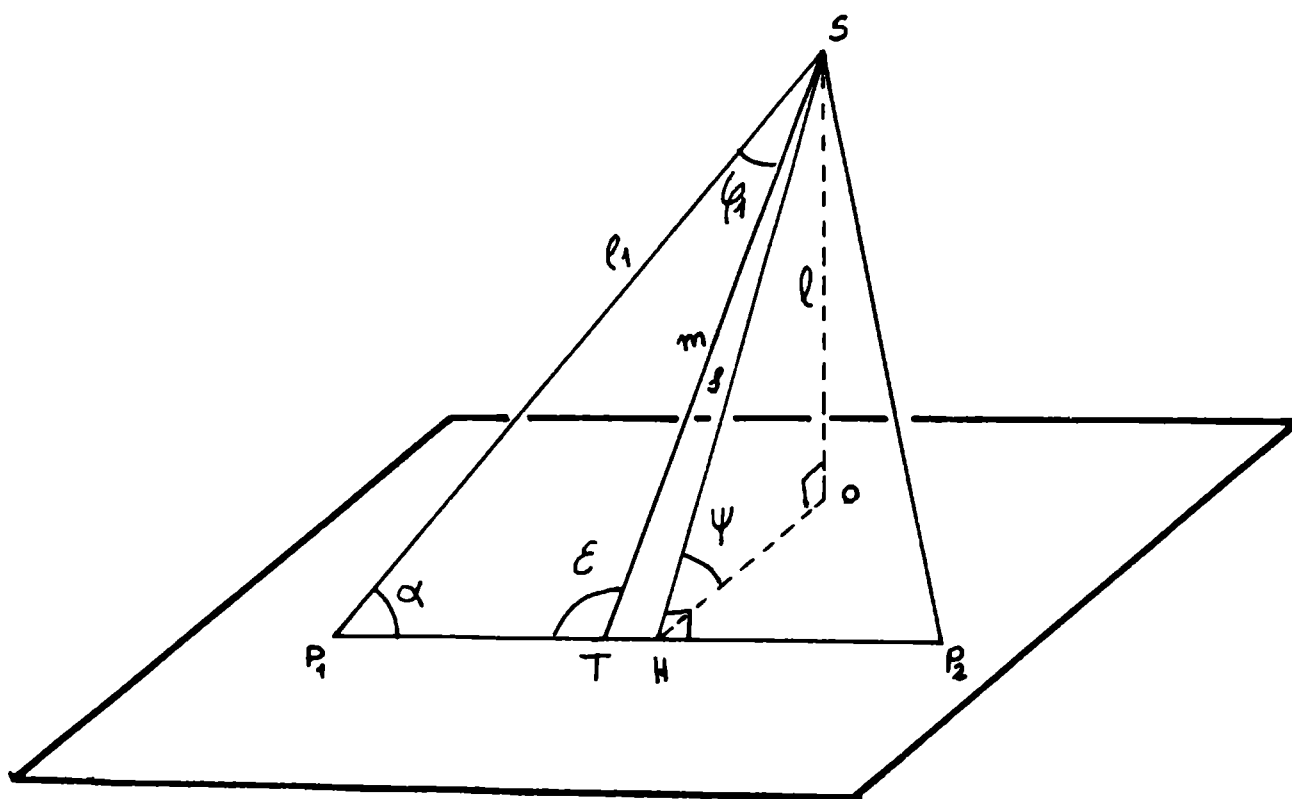


Figura 8

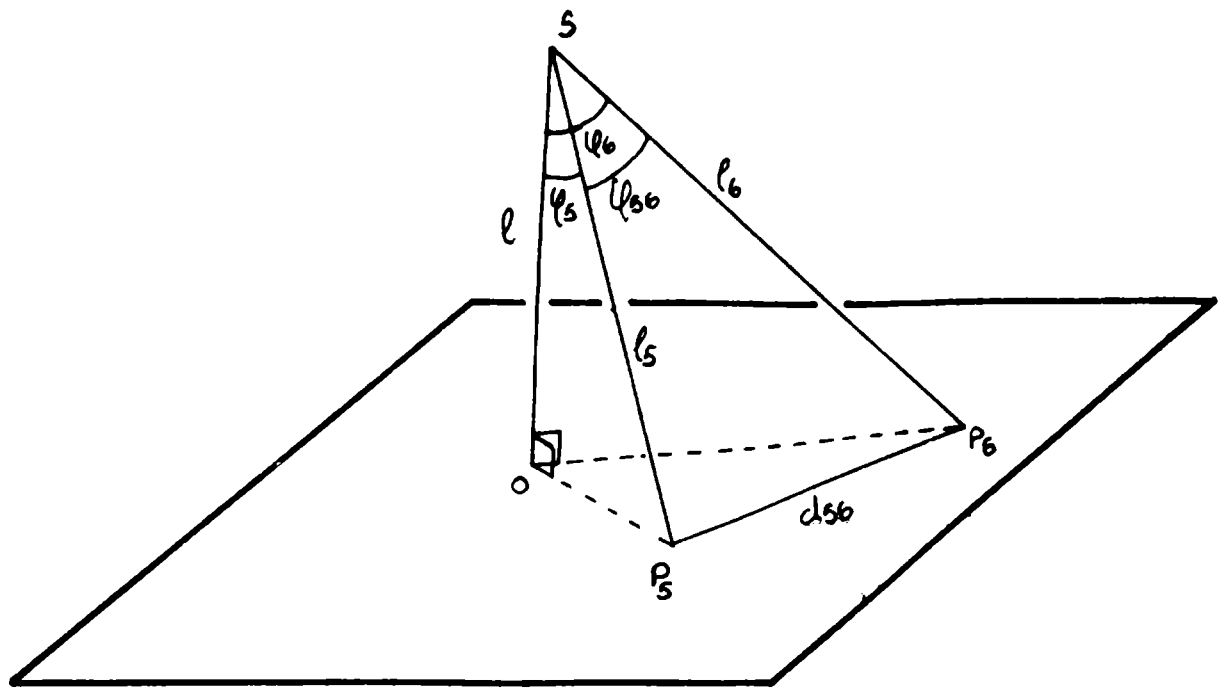


Figura 9

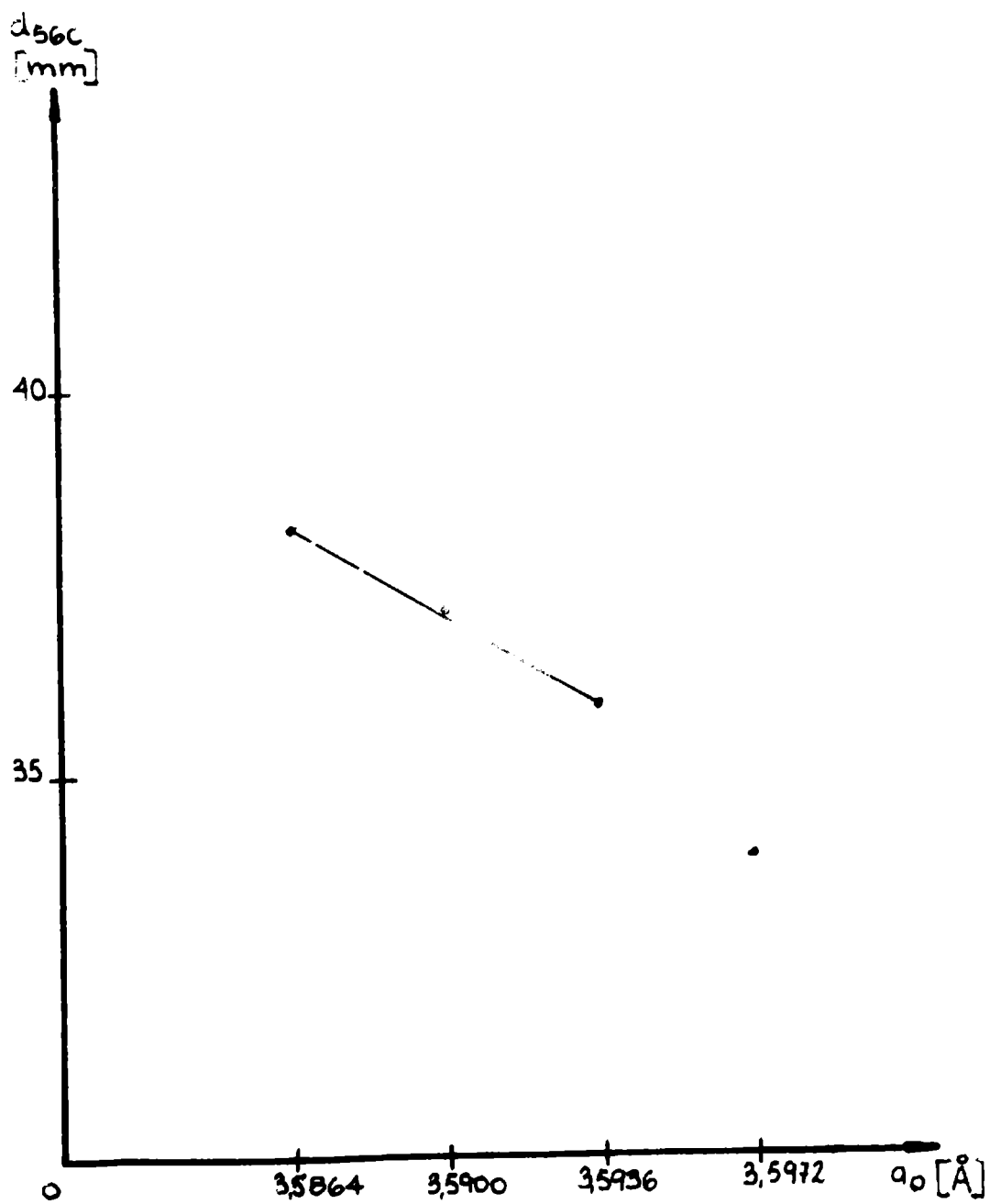


Figura 10



Figura 11

DETERMINACION DE URANIO EN SOLUCION POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X APLICACION A LIQUIDOS DE LIXIVIACION DE MINERALES

Dora Vigoda de Leyt

Departamento Química, Gerencia Procesos Químicos, Dirección de Investigación y Desarrollo, C.N.E.A.

Los ensayos hidrometalúrgicos de lixiviación de menas uraníferas, por vía ácida o alcalina, generan gran número de líquidos que requieren ser analizados por uranio.

El tratamiento ácido es, de los dos citados, el más utilizado y, de los posibles, se elige casi universalmente el sulfúrico por sus ventajas económicas y operacionales.

La lixiviación alcalina se basa en la propiedad del uranio VI de formar complejos solubles en soluciones de carbonato (neutro o ácido) de sodio.

En ambos casos, los líquidos de lixiviación se someten a tratamientos de extracción líquido-líquido (vg. con solventes aminados) o a separación por resinas intercambiadoras con el propósito de separar el uranio de otros iones; se obtienen así soluciones de mayor concentración, cuya composición depende del eluyente y pueden contener cloruro, carbonato o nitrato.

Para el análisis de estas soluciones, la fluorescencia de rayos x ofrece una interesante posibilidad frente a otras, si se cumple con los requisitos de confiabilidad de resultados y velocidad de respuesta con el mínimo de manipulación.

Además de las interferencias de ciertos elementos que pueden presentarse en cada caso particular, una de las causas más importantes de error, en análisis realizados por fluorescencia de rayos X, es el efecto de absorción (o refuerzo) de la matriz que depende de la clase y concentración de los átomos que la constituyen. De ahí que en el análisis de muestras de diferentes matrices no se obtendrán los mismos valores de la intensidad absoluta de la radiación emitida por la misma concentración de un analito.

La determinación cuantitativa del uranio en cada medio en particular es sencilla pues solamente es necesario referir las

intensidades medidas a una curva analítica preparada sobre la base de soluciones patrones de composición similar a la de las muestras.

Pero esto implica el preconocimiento de la calidad y cantidad de los aniones y cationes que constituyen la matriz; y en el caso de muestras (o grupos de muestras) de composición diversificada, se insumiría un tiempo y esfuerzo inadecuado para un control rutinario.

El objeto de este trabajo fue establecer un método de determinación de uranio suficientemente exacto, reproducible y rápido, para ser aplicado a muestras de diferente matriz, utilizando un patrón interno y principalmente llevando todas las muestras a un medio tal que suministre una gráfica de calibración única que representa la intensidad de fluorescencia en función de la concentración del analito, independientemente de la naturaleza de la muestra original.

1.- SELECCION DEL PATRON INTERNO

El procedimiento que utiliza el agregado de un patrón interno, si éste es correctamente seleccionado, compensa los efectos de matriz pues lo que se utiliza como parámetro de referencia es la relación de las intensidades del analito y del patrón elegido y ambos estarán igualmente afectados tanto por la absorción (o esfuerzo) de la matriz como por las fluctuaciones en el equipo instrumental.

En nuestro caso, además, la adición del patrón interno no presenta dificultades operacionales por tratarse de medios homogéneos líquidos.

La elección de un patrón interno debe hacerse considerando las posiciones espectrales relativas de las discontinuidades de absorción y de la línea de emisión de referencia respecto a las correspondientes al analito. Entre las dos líneas (del analito y del patrón interno) no debe interponerse una discontinuidad de absorción que debilite sólo una de ellas, ni entre los cantos de absorción debe hallarse una línea que pudiera excitar preferencialmente uno de los dos elementos(1).

Esta situación no es siempre posible pero se elige el patrón que mejor se aproxima a esas condiciones.

Los elementos más utilizables como patrón interno en la determinación de uranio figuran en la tabla 1.

En la figura 1 se observa gráficamente las posiciones espectrales de las discontinuidades de absorción y línea de emisión de elementos entre $0,6 \text{ \AA}$ y $1,0 \text{ \AA}$ de longitud de onda.

De los elementos mencionados en la tabla 1 se estudió primero el estroncio porque su línea de emisión principal $\text{Sr } K_{\alpha}$ se encuentra libre de efectos interferentes y muy próxima a $\text{U } L_{\alpha} 1$.

Se ensayó en medios de ácidos clorhídrico y nítrico, obteniéndose resultados satisfactorios en el segundo con el agregado de 1 mg de estroncio a cada muestra. Las curvas que representan la relación de intensidades del $\text{U } L_{\alpha} 1$ en función de la concentración de uranio prácticamente la misma pendiente para medios de concentraciones tan diferentes como 10 y 30% en ácido nítrico. Para medios ácido clorhídrico las pendientes obtenidas difieren para cada concentración clorhídrica.

Pero la razón principal de desechar el estroncio como patrón interno es su insolubilidad en medios de ácido sulfúrico y de carbonato.

También el bismuto es insoluble en esos medios.

El itrio es un elemento soluble en ácidos, en exceso de carbonato alcalino de carbonato doble, pero por razones económicas no puede ser aplicado para numerosos análisis de rutina.

En lo que respecta al molibdeno, su línea de emisión $\text{Mo } K_{\alpha}$ es comparable con $\text{U } L_{\beta} 1$ cuya intensidad es aproximadamente el 80% respecto de $\text{U } L_{\alpha} 1$; el utilizar aquella como línea analítica constituiría una desventaja para la detección de bajas concentraciones de uranio (del orden de $30 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$). Además no puede usarse molibdeno como patrón interno en el caso de utilizarse un tubo de rayos X con el mismo ánodo.

Como resultado de esta selección se optó por el torio por la proximidad de su línea de emisión $\text{Th } L_{\alpha}$ y su canto de absorción $\text{Th } L \text{ III}$ con la línea y canto de absorción del uranio (tabla 1). El torio tiene la ventaja de ser soluble, igual que el uranio, tanto en medios ácidos como en soluciones fuertemente carbonata-

das. Es evidente que no puede ser empleado si existe torio originalmente en la muestra (Ver apéndice).

2. Parte experimental

2.1. Equipo instrumental y condiciones operatorias

Se trabajó en un equipo Philips PW 1540
Excitación con tubo de rayos X con anticatodo de molibdeno o de tungsteno.

Tensión: 48 Kv

Corriente: 20 mA

Detector: Centelleo con cristal de INa (T1)

Cristal analizador: Fli (200)

Mediciones a tiempos fijos de 64 segundos

2.2. Ensayos efectuados y resultados obtenidos

2.2.1. Selección de la concentración del patrón interno y del medio óptimo para una curva analítica única.

Se realizaron numerosos ensayos con series de soluciones de uranio de concentración 0 y 1000 mg L⁻¹ en distintas concentraciones de ácido sulfúrico a las cuales se agregaron sucesivamente distintas cantidades de torio disuelto en el mismo medio ácido que las respectivas soluciones de uranio. Se midieron las intensidades de las radiaciones de fluorescencia del U L_α y del Th L_α representándose en gráficos la relación de esas intensidades en función de la concentración del uranio.

En la fig. 2 se observan las curvas para soluciones de uranio en ácido sulfúrico desde 0,5 hasta 10% (V/V). Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: a 20 mL de la solución de uranio se agregaron 5mL de la solución de torio de 0,5 mg mL⁻¹, es decir 2,5 mg de torio en total. Las curvas resultaron rectas pero de diferentes pendientes para cada medio en particular. Se disminuye algo esas divergencias al incrementar el agregado de torio a 5 mg operando esta vez con 15 mL de solución de uranio y 10 mL de solución de torio (de 0,5 mg mL⁻¹). Se observan las curvas obtenidas en los gráficos de la figura 2.

Aumentando luego a 7 mg la cantidad de torio agregada se observó un considerable error para las menores concentraciones de uranio.

Se adoptó finalmente como referencia patrón el agregado de 5mg de torio a cada muestra, cantidad que no introduce cambios significativos en la composición final de la matriz.

Observando en la figura 2 las curvas para las distintas concentraciones de ácido sulfúrico, se aprecia que la acción del patrón interno no alcanza a anular por completo la influencia del medio (que se traduce en las diferencias en las pendientes, demostrando menor sensibilidad con el aumento de la concentración del ácido).

Por otra parte la interacción entre los componentes individuales puede ser reducida con el método de dilución que consiste en el agregado de un solvente adecuado.

Esto puede realizarse en dos formas diferentes: agregar una alta concentración de un diluyente de bajo coeficiente de absorción para la longitud de onda del haz primario y especialmente del analito; o bien adicionar a la muestra una baja concentración de un diluyente fuertemente absorbente.

En ambos casos es el diluyente el que determina predominantemente el coeficiente de absorción de la solución, ya sea para la radiación primaria como para la radiación fluorescente del analito, y las variaciones de intensidades causadas por variaciones de las concentraciones de los elementos de la matriz resultan prácticamente anuladas.

Se realizaron ensayos de orientación y por los resultados obtenidos se concluyó que era conveniente llevar todas las soluciones finalmente a un medio alrededor de 10% (V/V) en ácido sulfúrico. En dicha concentración una variación en la concentración ácida original en muestras provenientes de diferentes tratamientos no debiera introducir diferencias sensibles en la relación de las intensidades medidas del uranio y del torio, permitiendo así representar dichos valores con una sola curva de calibración.

Se prepararon series de soluciones de uranio de distinta concentración, en diferentes medios: acuoso, H_2SO_4 0,5; 1; 2 y 5%.

A 20 mL de cada solución de uranio se adicionó 10mL de solución de torio de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ en solución al 25% en H_2SO_4 (tabla 2)

El porcentaje final de ácido sulfúrico figura en la 6ta. columna de la misma tabla.

Porciones de 10 mL de cada una de las soluciones obtenidas fueron irradiadas en el espectrómetro, midiéndose las intensidades de las radiaciones del UL_{α} y $Th L_{\alpha}$ en las posiciones goniométricas correspondientes.

Los resultados obtenidos figuran en las tablas 3 y 4 y están representados gráficamente en la figura 3.

Se observa que para concentraciones similares de uranio en cada uno de los diferentes medios varían las intensidades absolutas de UL y ThL , pero su relación se mantiene constante coincidiendo los valores prácticamente en una sola recta de calibración.

2.2.1.1. Soluciones alcalinas.

En los líquidos provenientes de lixiviación alcalina el uranio se presenta como anión complejo $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, que existe en un ámbito de pH comprendido entre 8,5 y 11,5 aproximadamente.

Se reprodujeron sintéticamente dichos medios carbonatados, preparándose soluciones de uranio de distinta concentración a partir de UO_3 , en solución $NaHCO_3$ 0,2 M y Na_2CO_3 0,1 M de pH 9.5 y procediéndose al agregado de solución patrón de torio como para las soluciones ácidas; los resultados obtenidos figuran también en las tablas 3 y 4, coincidiendo los puntos representativos para cada concentración de uranio, con la recta de calibración para medios ácidos.

2.2.2. Influencia de la acidez original de una muestra

En los estudios realizados anteriormente, se ensayaron soluciones de uranio hasta 5% en H_2SO_4 , pero, para comprobar cuál podría ser la incidencia en el resultado final se se partía de una solución originalmente más ácida, se efectuaron ensayos con soluciones 10 y 20% (V/V) en ácido sulfúrico a cada una de las cuales se adicionó el patrón interno (10 mL) en solución sulfúrica al 25%.

Además, a otra solución de U de 10% en sulfúrico se adicionó solución acuosa de torio y se determinaron las intensidades de fluorescencia.

En los resultados obtenidos (tabla 5) se observa un error relativo de 8% para una concentración ácida muy alevada que, excepcionalmente, pueden presentar ciertas muestras. El error

disminuye considerablemente (a -3%) para soluciones originales 10% en ácido sulfúrico.

2.2.3. Interferencias

Se estudiaron los distintos tipos de interferencias que pueden presentarse teniendo en cuenta el origen de las muestras, investigándose experimentalmente el error producido por su presencia.

La observación del diagrama espectral de las líneas de excitación y discontinuidad de absorción más importante (figura 1) entre $0,7 \text{ \AA}$ y $1,0 \text{ \AA}$, es decir la zona de las longitudes de onda que corresponde a las líneas de interés analítico, UL_{α} y ThL_{α} , indica como interferencias principales a una serie de elementos cuyo número se reduce considerablemente si se tiene en cuenta la imposibilidad de su presencia por insolubilidad, ya sea en medio de ácido sulfúrico o carbonatado. Es el caso por ejemplo del plomo, bismuto, estroncio y bario.

Entre los elementos que podrían interferir por las reflexiones de segundo orden de la serie K que caen cerca del UL_{α} está la plata, pero éste tampoco es un componente normal en los minerales de uranio.

Entre los elementos que emiten las líneas de su serie K entre el UL_{α} y ThL_{α} , están el rubidio y bromo.

Se investigó la influencia del rubidio (tabla 6) en distintas concentraciones acusando un error de 25% cuando se encuentra en igual concentración que el uranio. (para 100 mg L^{-1} de uranio). También el bromo constituye una seria interferencia por la posición de su discontinuidad de absorción que absorbe selectivamente el UL_{α} . Pero ambos son elementos cuya presencia en los minerales mencionados es poco probable. El itrio, por su línea YKB, produce una excitación preferencial del torio pues emite en $0,741 \text{ \AA}$ entre las discontinuidades de absorción del uranio y del torio.

Su influencia se observa en la tabla 6; 1 g L^{-1} aparenta producir un error de sólo el 6%. Esto se debe probablemente a que siendo la intensidad del YKB, un 15% relativa a la intensidad del ThL_{α} es necesaria una mayor concentración de itrio para obtener un efecto importante.

Interferencia por absorción selectiva, se produce por la posi-

ción del SeK respecto del Th1 . En los ensayos efectuados no se observó su influencia hasta por lo menos 1gL^{-1} .

Un elemento frecuente en líquidos de lixiviación alcalina es el arsénico. Se ensayó su influencia comprobándose que su presencia no interfiere hasta por lo menos 2gL^{-1} , para 100 mg UL^{-1} .

2.2.3.1. Influencia de sulfato, nitrato y cloruro.

Considerando que los líquidos de elución por resinas son habitualmente soluciones de nitrato de amonio, nitrato de sodio o cloruro de sodio, se estudió la influencia de esos aniones en concentraciones similares a las de las muestras a analizar.

Para nitrato de amonio hasta 1 M (85 gL^{-1}) no se observó influencia alguna en la determinación de 100 mg UL^{-1} y se obtuvo un error de 4% para $10\text{g Cl}^{-1}\text{ L}^{-1}$ y $10\text{ g SO}_4^{-1}\text{ L}^{-1}$, este último muy superior a la que podría contener una solución de una muestra real (tabla 7)

2.3. Estimación de la exactitud y precisión

Para comprobar la exactitud del método se prepararon muestras sintéticas de distinta naturaleza, ácida y alcalina, en un ámbito de concentraciones de uranio desde 0 a 1000mgL^{-1}

La precisión fue determinada analizando 9 veces porciones de una muestra de 100mg L^{-1} . Se obtuvo un valor de la desviación estándar de: $1,27\text{ mg L}^{-1}$ y

$$S\% = 1,32\%$$

y una desviación estándar del promedio: 96,6

$$S_m = \frac{S \cdot t}{\sqrt{N}} = 0,97 \quad \text{para } 95\% \text{ de probabilidad.}$$

que corresponde a una desviación estándar relativa de la media de 1.0 %.

El error así calculado engloba los errores parciales que se cometen en la preparación de la muestra, instrumentales y el error estadístico de conteo.

Finalmente, se ha comprobado el método por comparación con el análisis de muestras realizados por vía húmeda, obteniéndose resultados que arrojan diferencias de aproximadamente $\pm 2\%$. (tabla 9 y figura 4).

El ámbito de trabajo en la curva de calibración es entre

20 mgL⁻¹ y 1200 mgL⁻¹, cantidad máxima ensayada para la cual no se observaron efectos de autoabsorción.

El límite de detección está afectado directamente por el gran agregado de absorbente (H₂SO₄) que aumenta considerablemente la absorción de la matriz provocando una disminución de sensibilidad; esta desventaja se compensa ampliamente por la amplitud de aplicación del método.

APENDICE

Caso en presencia de torio en la muestra original

En el caso de conocerse la presencia de torio en la muestra original no puede emplearse éste como patrón interno. En consecuencia puede procederse a la confección de una curva de calibración con los valores absolutos de la intensidad de fluorescencia del uranio.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

A 20 ml de solución de uranio se le agregan 10 mililitros de solución de ácido sulfúrico al 25%. Las lecturas de intensidades de fluorescencia en la posición goniométrica correspondiente a la línea UL 1, se corrigen por fondo en función de las concentraciones de uranio.

Se obtiene así una curva de calibración en la que la intensidad de la línea del UL 1 es función lineal de la concentración hasta aproximadamente 800 mg U L⁻¹ y luego presenta una curva en sentido descendente debido al proceso de autoabsorción del uranio cuando éste se encuentra en concentraciones mayores.

Tabla 1

Elemento	Línea de referencia	λ (Å)	Discontinuidad de absorción	λ (Å)
Bromo	Br K β 1	0,933	Br K	0,920
Estroncio	Sr K α	0,877	Sr K	0,770
Ytrio	Y K α	0,831	Y K	0,727
Molibdeno	Mo K α	0,710	Mo K	0,620
Bismuto	Bi L α 1	1,144	Bi L III	0,924
Torio	Th L α 1	0,956	Th L III	0,761
Uranio	U L α 1	0,911	U L III	0,722
	U L β 1	0,720	U L II	0,592

TABLA 2

SOLUCIÓN DE U		SOLUCIÓN DE Th 0,5 mg.ml ⁻¹		VOL. FINAL	ACIDEZ FINAL EN % H ₂ SO ₄
ML	MEDIO	ML	MEDIO		
20	ACUOSO	10	H ₂ SO ₄ 25% (v/v)	30 ML	8,3
"	H ₂ SO ₄ 0,5% (v/v)	"	" "	"	8,6
"	H ₂ SO ₄ 1 % "	"	" "	"	9,0
"	H ₂ SO ₄ 2 % "	"	" "	"	9,7
"	H ₂ SO ₄ 5 % "	"	" "	"	11,7
"	H ₂ SO ₄ 10 % "	"	H ₂ SO ₄ 10%	"	10,0

TABLA 3

MEDIO	BLANCO			200 MG U.L ⁻¹		
	IUL α 1 c/s	ITHL α 1 c/s	IUL α 1 /ITHL α 1 x 100	IUL α 1 c/s	ITHL α 1 c/s	IUL α 1 /ITHL α 1 x 100
ACUOSO	680	871	78,0	910	869	104,7
SO ₄ H ₂ 1%	669	858	77,9	891	853	104,4
SO ₄ H ₂ 2%	660	839	78,7	882	842	104,7
SO ₄ H ₂ 3%	655	829	79,0	868	832	104,3
SO ₄ H ₂ 5%	643	813	79,1	848	807	105,1
SO ₄ H ₂ 10%	666	843	79,0	883	843	104,7
ALCALINO	667	859	77,6	899	857	104,9

TABLA 4

MEDIO	400 MG U.L ⁻¹			600 MG U.L ⁻¹		
	IUL α 1 c/s	ITHL α 1 c/s	IUL α 1 /ITHL α 1 x 100	IUL α 1 c/s	ITHL α 1 c/s	IUL α 1 /ITHL α 1 x 100
ACUOSO	1138	872	130,5	1357	869	156,1
SO ₄ H ₂ 1%	1114	855	130,3	1333	855	156,0
SO ₄ H ₂ 2%	1100	843	130,5	1318	844	156,2
SO ₄ H ₂ 3%	1081	833	129,8	1297	834	155,5
SO ₄ H ₂ 5%	1055	812	129,9	1263	816	154,8
SO ₄ H ₂ 10%	1101	846	130,1	1301	844	155,3
ALCALINO	1086	840	129,3	1316	841	156,4

TABLA 5

U AGREGADO 600 mg.ml ⁻¹	TORIO 0,5 mg.ml ⁻¹		ACIDEZ FINAL H ₂ SO ₄	U OBTENIDO mg.ml ⁻¹	ERROR
MEDIO	ML	MEDIO			
1) H ₂ SO ₄ 10%	10	ACUOSO	6.6%	600	0
2) H ₂ SO ₄ 10%	10	H ₂ SO ₄ 25%	15 %	580	3.3%
3) H ₂ SO ₄ 20%	10	H ₂ SO ₄ 25%	21.6 %	550	8.3%

TABLA 6

INTERFERENCIAS

U AGREGADO = 100 mg.l⁻¹

ELEMENTO AGREGADO		U OBTENIDO
	CONCENTR.	
RUBIDIO	5 mg.l ⁻¹	100 mg.l ⁻¹
	25 "	100 "
	50 "	104 "
	100 "	126 "
	500 "	213 "
YTRIO	500 mg.l ⁻¹	100 mg.l ⁻¹
	1 G/L	106 "
SELENIO	100 mg.l ⁻¹	100 mg.l ⁻¹
	200 "	94 "
	400 "	100 "
	1 g.l ⁻¹	100 "
ARSÉNICO	1 g.l ⁻¹	100 mg.l ⁻¹
	2 g.l ⁻¹	100 "

U mg. l ⁻¹	SUBSTANCIA AGREGADA		IUL _{α1} / ITHL _{α1}	U OBTENIDO mg. l ⁻¹
		CONC.		
100	H ₄ NNO ₃	1 M	91.6	100
100	NA ₂ SO ₄	10 G SO ₄ ⁼ /L	92.2	104
100	NACL	10 G CL ⁻ /L	92.1	104

Tabla 8

N°	Uranio agregado		U hallado mg L ⁻¹	Diferencia mg . L ⁻¹
	mg . L ⁻¹	radio		
1	0	H ₂ SO ₄ 1%	0	0
2	20	H ₂ SO ₄ 5%	25	+5
3	30	H ₂ SO ₄ 1%	30	0
4	50	alcalino	52	+2
5	64	H ₂ SO ₄ 1%	68	+4
6	100	acuoso	100	0
7	124	H ₂ SO ₄ 2	124	0
8	150	alcalino	150	0
9	250	H ₂ SO ₄ 3%	254	+4
10	350	H ₂ SO ₄ 1%	340	-10
11	350	H ₂ SO ₄ 1%	355	+5
12	400	H ₂ SO ₄ 5%	400	0
13	400	H ₂ SO ₄ 5%	400	0
14	580	H ₂ SO ₄ 1%	580	0
15	600	H ₂ SO ₄ 2%	604	+4
16	720	alcalino	720	0
17	720	alcalino	712	-8
18	720	acuoso	730	+10
19	750	H ₂ SO ₄ 5%	736	-14
20	820	H ₂ SO ₄ 3%	812	-8
21	1000	H ₂ SO ₄ 2%	990	-10
22	1000	alcalino	1000	0

Tabla 9

N°	Determ.por F.X. mgU.L ⁻¹	Determ.Química mgU.L ⁻¹	Diferencia mgU.L ⁻¹
V 46	208	213	-5
V 48	210	216	-6
V 50	196	197	-1
V 52	146	145	+1
V 54	125	122	+3
V 56	93	90	+3
V 57	83	84	-1
V 58	82	84	-2
V 59	98	98	0
V 60	106	107	-1
V 62	152	149	+3
V 63	90	90	0
V 70	107	106	+1
F 84	94	93	+1
F 104	104	103	+1
F 106	284	285	-1
F 83	186	184	+2

Diagrama espectral de líneas de emisión y Discontinuidades de absorción

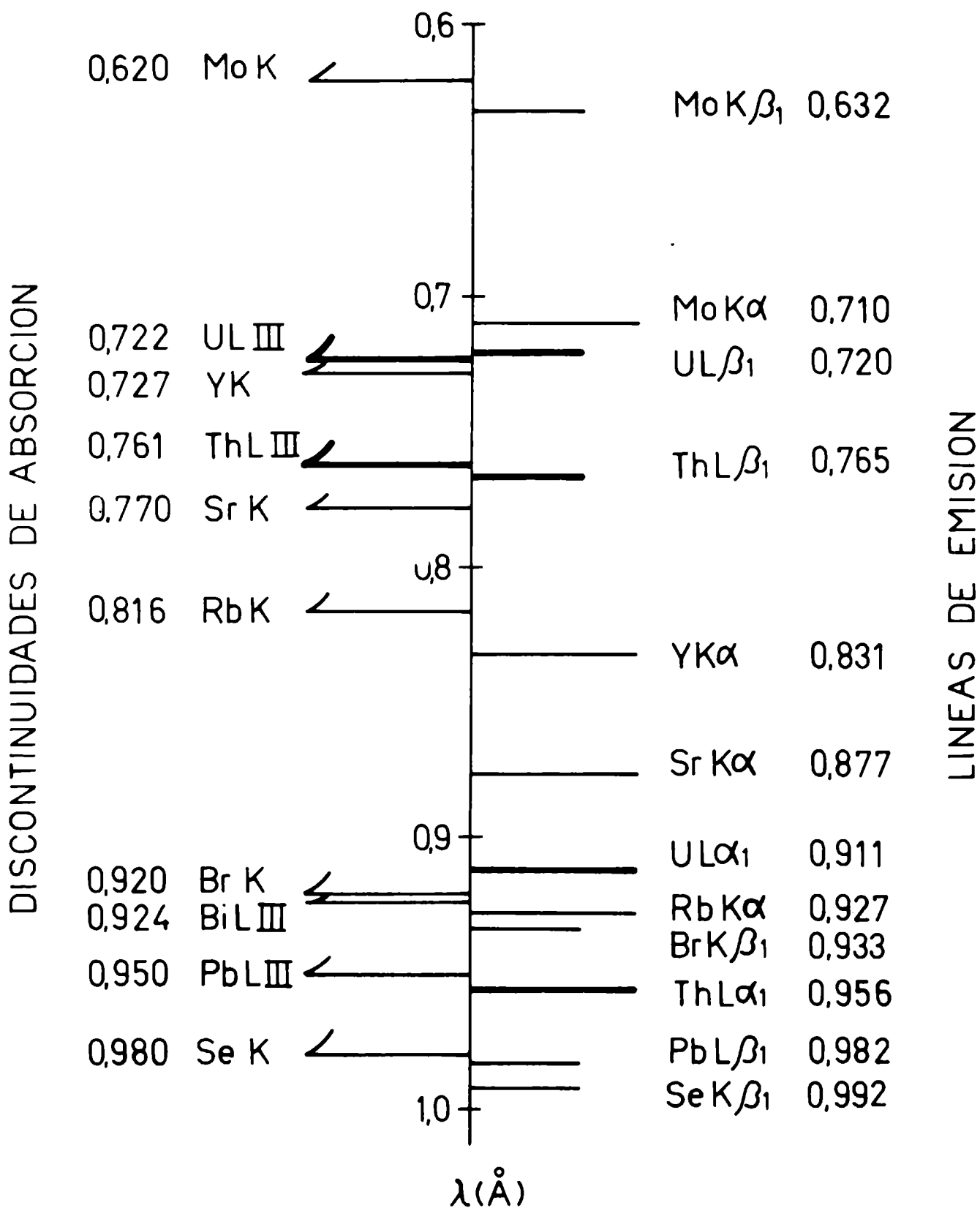


FIG. 1

SOLUCION DE URANIO CON TORIO
COMO PATRON INTERNO

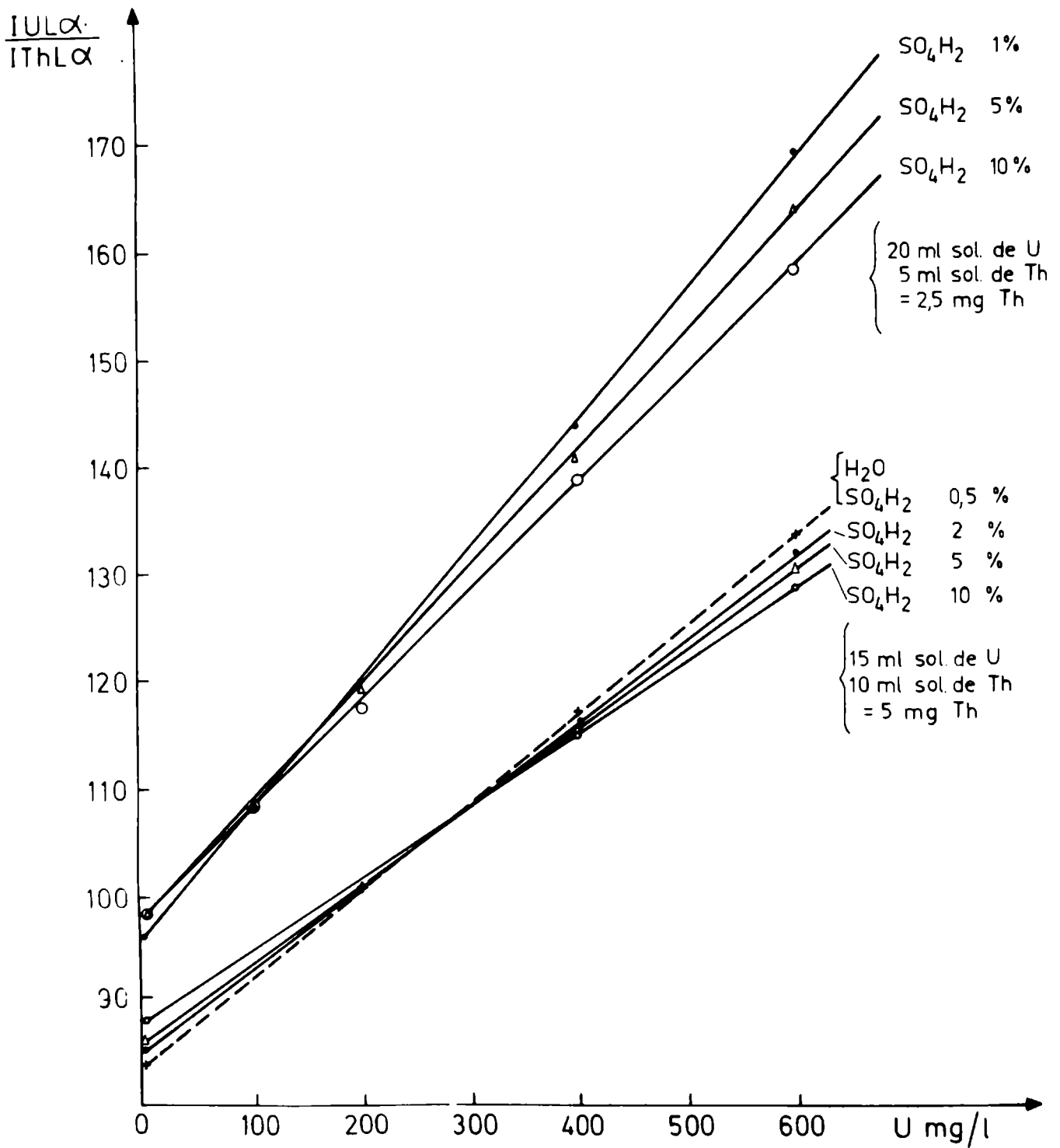


FIG. 2

Solución de Uranio con Torio como patrón interno
Curva de calibración

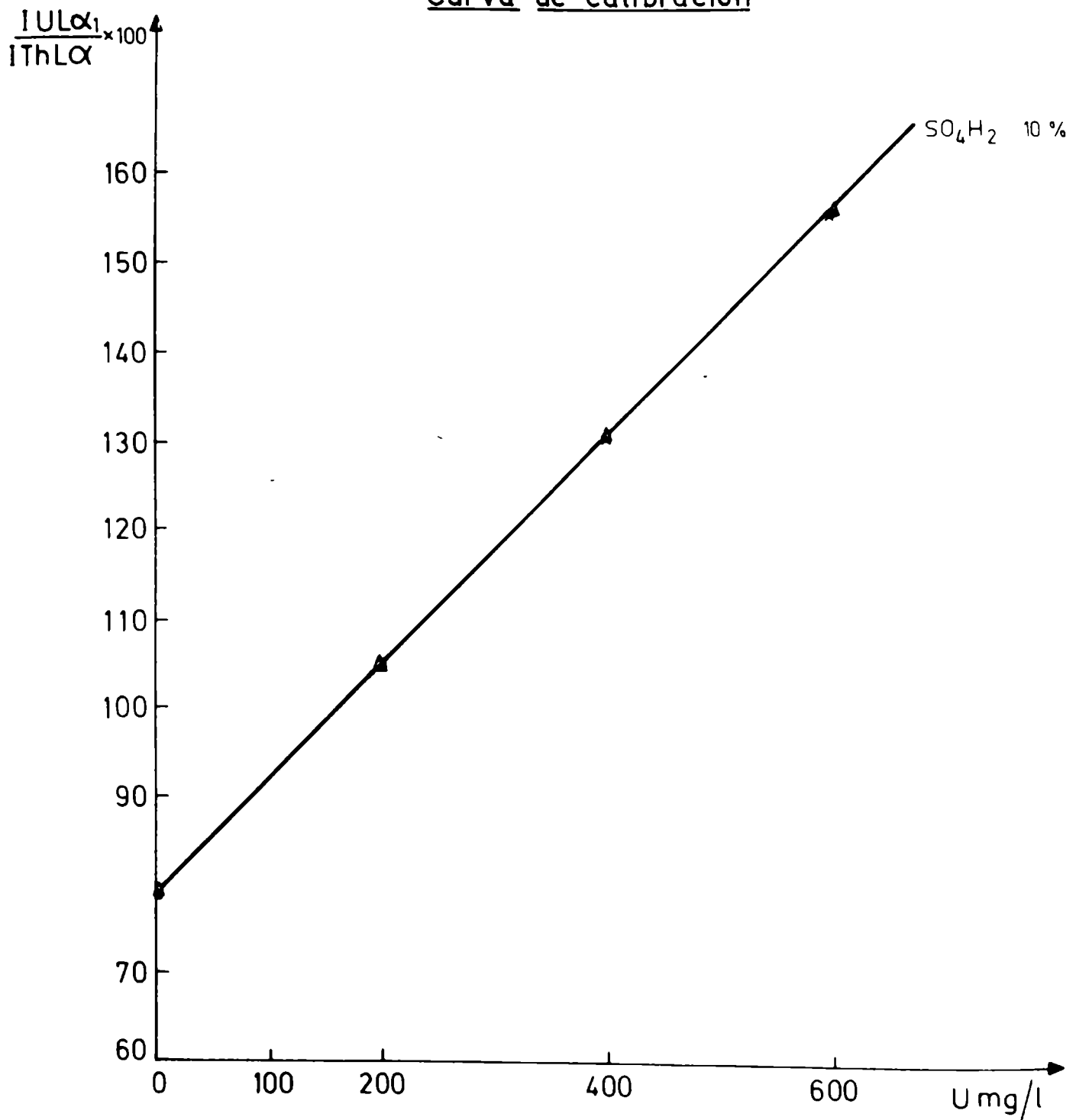


FIG. 3

Comparación de resultados obtenidos
por F.X. y por vía química

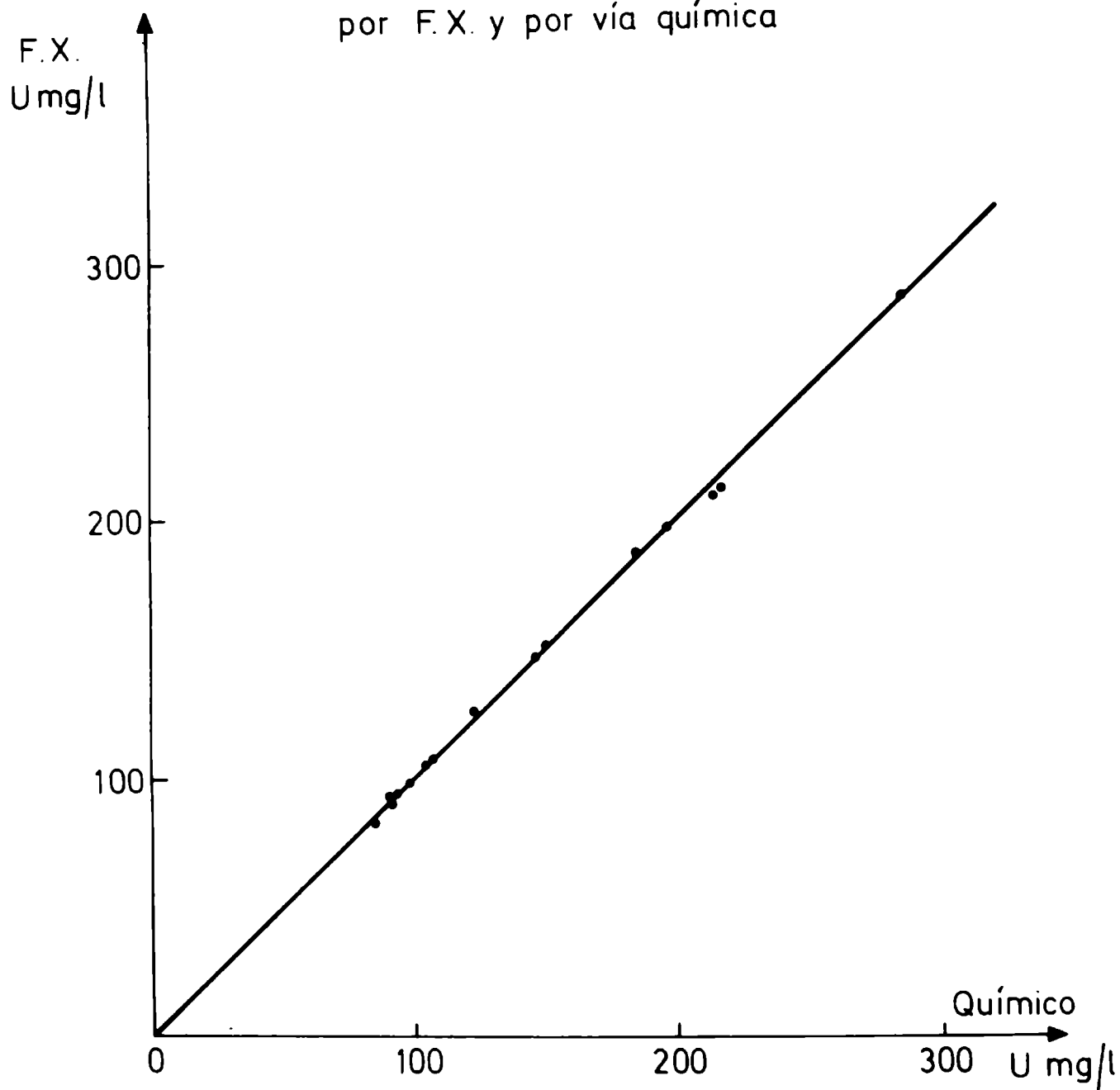


FIG. 4

INDICE GENERAL

	Página
Relaciones de los coeficientes de interacción binaria, para el caso de absorción pura, con la energía, el número atómico y la geometría. Lic. A. RIVEROS -IMAF - UNC.....	5
El espectro policromático de un tubo de Rayos X y los coeficientes de interacción binaria. Lic. R.D.BONETTO -IMAF -UNC -Lic. A.RIVEROS -IMAF -UNC	21
Aplicación de un modelo matemático para la obtención de curvas en el análisis de aceros aleados incluyendo efectos de interferencias inter-elementales. Lic. J.M.SOSA -ALTOS HORNOS ZAPLA -Ing. M.M. OTAIZA- ALTOS HORNOS ZAPLA.....	41
Texturas de polvos de Cu. compactadas mediante explosivos. Lic. E.CABANILLAS- CONICET Ing. G. CUSMINSKY -Fac. Ingeniería UNLP	57
Determinación de potasio, bario y plomo, por espectrometría de Rayos X, en óxidos de manganeso isoestructurales: criptomeland-hollandita coronadita. Dra. E. ARCIDIACONO de DURAN-Centro de Investigaciones en Recursos Geológicos. Dra. D. BEDLIVY -Fac. de Cs. Exactas y Naturales-UBA.....	73
Correcciones por scattering (compton y coherente) en el método de parámetros fundamentales. Lic. J.M. MARTINEZ -IMAF-UNC -Lic. A. RIVEROS-IMAF -UNC	89
Método de reflexión -Transmisión por Rayos X para la obtención de la figura completa de polos. Dr. M.ORTIZ y Dr. A. SARCE -Depto. de Materiales CNEA-	113
Inhibición de la expansión de montmorillonita. Dr. A.G.ALVAREZ -Dto. de Física -UNLP -Lic. C. HUWILER -Lab. de Invest. y Desarr. Y.P.F.....	123
Comparación de algunos algoritmos propuestos como curvas de calibración en AFRX -Dr. R.T. MAINARDI -IMAF -UNC -Lic. M. RUBIO -IMAF -UNC- Sr. J. MEDA -CIDEPINT	137

Procesos de absorción y de reforzamiento y su manifestación en las curvas de calibración en análisis por fluorescencia de Rayos X. Lic. M. NORES; Dr. R.T. MAINARDI; Lic. J. FERNANDEZ, IMAF -UNC.....	153
x Análisis por fluorescencia de Rayos X de elementos mayoritarios y trazas en arcillas de la Pcia. de Buenos Aires. Dr. A.M. IÑIGUEZ -IMPSEG - Sr. J.F.MEDA -CIDEPINT -Dra. P.E.ZALBA -CETMIC	173
Identificación de nódulos de calcificación en cartílago. Dr. R. MATALON y Dra. M.R. de BENYACAR -Div. de Invest. y Desarrollo -CNEA -	183
Aspectos numéricos de fluorescencia terciario. Lic. M.RUBIO y Dr. R.T. MAINARDI	189
Un programa de computación dialogado, para todo el procesamiento de datos necesario en el análisis químico cuantitativo por fluorescencia de Rayos X, según el método de Raspberry-Heinrich Lic. H.R.BASSINO.....	201
La computación en el análisis por fluorescencia de Rayos X: sistemas basados en microprocesadores y aplicaciones. Lic. J. FERNANDEZ y Lic. M. RUBIO IMAF -UNC.....	207
Influencia de la geometría fuente-muestra-detector en AFRX de muestras excitadas con radioisótopos. Lic. J.E. FERNANDEZ y Dr. R.T. MAINARDI -IMAF-UNC..	225
Diagramas de Kossel por microsonda electrónica. Dr. M. RUCH y Dr. G. VIGNA -CNEA	247
Determinación de uranio en solución por fluorescencia de Rayos X. Aplicación a líquidos de lixiviación de minerales. Dra. D.V. de LEYT.....	265

Impreso en la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires

