

TAN: AR 9300075

INIS-mf--13257

ALGUNAS APLICACIONES DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X
DISPERSIVA EN ENERGÍAS CON FUENTE DE EXCITACION
RADIOISOTOPICA

FOR

F. ADELFRANG y C. VAZQUEZ

Gerencia de Desarrollo
Comisión Nacional de Energía Atómica
República Argentina

Trabajo a ser presentado a la XVIII Reunión Anual
de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear,
22-26 octubre de 1990 en Buenos Aires, Argentina.

ALGUNAS APLICACIONES DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X DISPERSIVA
EN ENERGÍAS CON FUENTE DE EXCITACION RADIOISOTOPICA

P. Adelfang (*), C. Vázquez (+)

(*) Div. Tecnología del Plutonio. Gerencia de Desarrollo. CNEA

(+) Dep. de Química Analítica. Gerencia de Desarrollo. CNEA

1. INTRODUCCION

La espectrometría de rayos X es una técnica analítica de emisión que tiene una amplia aplicación en el análisis multielemental. Es ampliamente aceptada en aplicaciones metalúrgicas, geoquímicas, ambientales, etc., en las cuales se necesita una rápida información cuali-cuantitativa.

En particular en la industria de los metales la que tradicionalmente se divide en los sectores ferrosos y no ferrosos, se emplea en los procesos continuos de producción que demandan el control de la calidad de los materiales de entrada y salida, para la caracterización de los productos finales o bien para decidir sobre la continuidad en el proceso de producción.

Para determinaciones cuantitativas y en el caso de muestras metálicas donde las concentraciones elementales son extremadamente variables, debe tenerse especial atención al efecto de matriz o interelemento. Esto puede definirse como la influencia que tienen sobre el analito el resto de los componentes del material lo que determina que su comportamiento sea diferente dependiendo del entorno químico que lo acompaña.

Este efecto interelemento es especialmente importante en materiales de matriz compleja y de no ser tenido en cuenta puede falsear los datos analíticos.

Varios modelos matemáticos propuestos por distintos autores se han presentado en los últimos años tendientes a encontrar un algoritmo de cálculo eficiente que pueda brindar resultados satisfactorios para cualquier combinación de elementos en diferentes matrices.

El propuesto en este trabajo se basa en el empleo de coeficientes de corrección interelementales que son calculados a través de los parámetros fundamentales. Para ello se necesitan conocer las constantes físicas para cada elemento que incluyen los valores de los coeficientes de absorción y rendimiento de

fluorescencia, la energía de la radiación de incidencia y parámetros instrumentales y geométricos.]

Este procedimiento fue empleado en el análisis cuantitativo de componentes mayores y menores en productos de la industria metalúrgica con una exactitud comparable a la obtenida por técnicas químicas convencionales.

Se incluye además una aplicación especial del programa para la determinación de la fórmula de un cristal mixto de Nd y La.

2. EQUIPAMIENTO

Para las mediciones se empleó un dispositivo instrumental como el que se muestra en la Figura 1.

La excitación de la muestra se realiza empleando una fuente radioisotópica anular de ^{241}Am , cuyo arreglo geométrico puede verse en la Figura 2. El diseño de la fuente permite la incorporación de distintos materiales cuya función es la de actuar como blancos secundarios siendo su radiación característica la responsable de la excitación de la muestra.

La radiación fluorescente proveniente de la muestra incide en un detector de Si(Li) . El sistema de procesamiento de la información se realiza con una computadora personal AT compatible, conectada a través de una interfase RS 232 al multicanal.

3. METODO DE CALCULO

El software empleado consiste en un conjunto de programas individuales que abarca desde la transferencia de datos del espectro desde el multicanal hasta la determinación de las concentraciones elementales en las muestras.

En una primera parte se efectúa el análisis del espectro usando el programa AXIL (Analysis of X-ray spectra by iterative least squares fitting) que a través de una función matemática calcula las áreas netas de los picos. Los fotopicos se representan por gaussianas y el fondo por una línea recta o una función polinomial. El método de ajuste se realiza por cuadrados mínimos no lineales empleando el parámetro estadístico que relaciona los valores experimentales con los calculados.

En particular para el ajuste del fondo se puede optar por varios modelos. La elección dependerá del tipo de espectro a analizar el cual está directamente relacionado con su complejidad.

dad.

Finalizado este primer paso, se procede a la evaluación cuantitativa de la composición la que se realiza utilizando las áreas netas de los picos característicos en el programa NBSCGS. Este programa corrige por efecto de absorción-refuerzo de un elemento sobre otro usando un algoritmo de cálculo de coeficientes α teóricos propuestos por Lachance cuya expresión es la siguiente:

$$C_i = R_i \left(1 + \sum_J \alpha_{iJ} C_J + \sum_J \sum_K \alpha_{iJK} C_J C_K \right) \quad (\text{Ec. 1})$$

donde:

C_i = la fracción en peso del analito,

C_J, C_K , = las correspondientes fracciones en peso de los elementos J y K , respectivamente,

R_i = la intensidad relativa al elemento puro del analito i ,

α_{iJ} = cuantifica el efecto del elemento J sobre el elemento i .

La ecuación 1 muestra que la intensidad del elemento i depende de su concentración y de la de los restantes componentes de la muestra.

Los coeficientes α son también función de la concentración según:

$$\alpha_{iJ} = \alpha_1 + \frac{\alpha_2 C_m}{1 + \alpha_3 (1 - C_m)}$$

donde:

$$C_m = C_J + C_K + \dots$$

Una expresión similar puede hallarse para el coeficiente α_{iJK}

Los valores de α_1, α_2 y α_3 son constantes y se calculan teóricamente a través de hipotéticas muestras binarias. Los estándares se emplean para readecuar el sistema comparando los valores de intensidad calculados con los medidos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ALEACIONES

Este procedimiento fue empleado para el análisis de diferentes conjuntos de aleaciones multielementales de composiciones certificadas por el National Bureau of Standard.

Las muestras analizadas consistían en piezas macizas en forma de disco o bloque, de espesor infinito. La superficie irradiada fue pulida para evitar la presencia de rayaduras, que pueden

Se emplearon dos modos de irradiación: a) excitación directa empleando una fuente de ^{241}Am de 30 mCi y b) empleando un blanco secundario de Sn, cuya radiación fluorescente característica producida por la fuente de ^{241}Am , es la que incide sobre la muestra. Las energías de excitación para ambas condiciones de irradiación pueden verse en la Tabla 1.

Exc. directa 241 Am		Exc. secund. Sn	
Ener. (keV)	Abund. %	Ener. (keV)	Abund. %
13.92	17.20	25.27	53.53
17.48	26.20	25.04	28.60
21.02	6.44	28.49	9.93
26.34	3.19	28.44	5.12
33.07	0.19	29.11	2.83
59.54	46.78	---	---

Tabla 1. Valores de las energías incidentes para los dos modos de excitación empleados.

4.1.1. ACEROS INOXIDABLES

El estudio se realizó sobre los materiales de referencia D845, D846, D847, D848, D849 y D850. Espectros típicos para ambas condiciones de irradiación se muestran en las Figuras 3 y 4.

En las tablas 2, 3, 4, 5 y 6 se muestra la comparación entre los valores certificados y los obtenidos, empleando ambas condiciones de excitación, para los materiales de referencia D845, D846, D847, D848 y D850. Para todas estas determinaciones se usó como estándar el material de referencia D849. Los tiempos de medición para la excitación directa y secundaria fueron de 1000 segundos y 4000 segundos respectivamente.

El.	Cert. (% m/m)	XRF (% m/m)	
		Dir.	Sec.
Cr	13.31	13.3	13.0
Mn	0.77	0.9	0.7
Fe	83.2	82.0	83.3
Ni	0.28	0.25	----
Cu	0.065	0.09	----
Nb	0.11	---	0.11
Mo	0.92	---	0.91

Tabla 2. Resultados para el material de referencia D845

El.	Cert. (% m/m)	XRF (% m/m)	
		Dir.	Sec.
Cr	18.35	18.6	18.4
Mn	0.53	0.6	0.8
Fe	68.8	67.6	70.2
Ni	9.11	9.4	9.1
Cu	0.19	0.20	0.26
Nb	0.60	---	0.62
Mo	0.43	---	0.41

Tabla 3. Resultados para el material de referencia D846

El.	Cert. (% m/m)	XRF (% m/m)	
		Dir.	Sec.
Cr	23.72	24.6	23.7
Mn	0.23	0.41	0.31
Fe	61.8	60.8	62.7
Ni	13.26	13.5	13.3
Cu	0.19	0.16	0.22
Nb	0.03	---	0.04
Mo	0.059	---	0.060

El.	Cert. (% m/m)	XRF (% m/m)	
		Dir.	Sec.
Cr	9.09	9.0	8.9
Mn	2.13	2.1	2.2
Fe	85.3	85.1	85.3
Ni	0.52	0.65	---
Cu	0.16	0.16	0.17
Nb	0.49	---	0.52
Mo	0.33	---	0.33

Tabla 4. Resultados para el material de referencia D847.

Tabla 5. Resultados para el material de referencia D848.

El.	Cert. (% m/m)	XRF (% m/m)	
		Dir.	Sec.
Cr	2.99	3.2	3.1
Mn	---	0.28	---
Fe	70.8	72.5	71.6
Ni	24.8	25.6	24.8
Cu	0.36	0.28	0.31
Nb	0.05	---	0.05
Mo	---	---	0.09

Tabla 6. Resultados para el material de referencia D850.

Del análisis de los resultados se deduce que para los elementos de transición presentes en concentraciones menores que el 1%, tal es el caso de Ni, Mo y Cu, sólo pueden ser determinados satisfactoriamente empleando excitación directa. Esto se explica debido a que la intensidad del espectro de la fuente es elevada permitiendo así su detección.

Esta situación conduce además al empleo de tiempos de conteo cortos (1000 segundos).

Sin embargo, debido a que la fuente emite en la región de los 17 keV, las dispersiones coherente e incoherente de estas líneas se superponen con las líneas de emisión fluorescente del Nb (Nb $K\alpha$ =16,58 keV) y del Mo (Mo $K\alpha$ =17,44 keV). El programa de cálculo no resuelve eficientemente esta situación de deconvolución del espectro por lo que estos elementos deben ser determinados empleando excitación secundaria. En este caso, la excitación se produce con las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ del Sn. Esta situación es particularmente favorable para los elementos Nb y Mo pues los valores de energía de sus cantos de absorción se encuentran energéticamente

mente a la energía de emisión del blanco secundario (aprox. 27keV) hace más eficiente el proceso de excitación.

4.1.2. ACEROS PARA HERRAMIENTAS

El estudio se realizó sobre los materiales de referencia D836, D837, D838, D839 y D840. Espectros típicos para las condiciones de excitación empleadas se observan en las Figuras 5 y 6.

En las tablas 7, 8, 9 y 10 se muestra la comparación entre los valores certificados y obtenidos experimentalmente, empleando condiciones de excitación diferentes. Los tiempos de medición para excitación directa y secundaria fueron de 2000s y 4000 segundos, respectivamente. Para todas estas determinaciones se empleó como estándar el material de referencia D839.

El.	Cert. (% m/m)	XRF (% m/m)	
		Dir.	Sec.
V	0.63	0.6	0.6
Cr	6.02	6.2	6.1
Mn	0.21	0.26	---
Fe	79.2	---	80.4
Co	---	0.41	0.33
Cu	0.075	0.09	---
Mo	2.80	---	2.8
W	9.7	10.8	10.2

El.	Cert. (% m/m)	XRF (% m/m)	
		Dir.	Sec.
V	3.04	3.1	3.7
Cr	7.79	7.5	7.4
Mn	0.48	0.46	---
Fe	79.7	---	78.0
Co	2.9	3.5	3.3
Cu	---	0.11	---
Mo	1.50	1.9	1.6
W	2.8	3.2	2.9

Tabla 7. Resultados para el material de referencia D836.

Tabla 8. Resultados para el material de referencia D837.

El.	Cert. (% m/m)	XRF (% m/m)	
		Dir.	Sec.
V	1.17	1.2	1.2
Cr	4.66	4.6	4.6
Mn	0.20	0.22	---
Fe	77.6	---	78.6
Co	4.9	5.2	5.0
Cu	0.17	0.12	---
Mo	8.26	---	8.3
W	1.7	1.8	1.9

El.	Cert. (% m/m)	XRF (% m/m)	
		Dir.	Sec.
V	2.11	2.2	2.5
Cr	2.12	2.2	2.1
Mn	0.15	0.18	---
Fe	69.1	85.1	73.8
Co	11.8	11.8	12.2
Cu	0.059	0.08	---
Mo	0.070	---	0.08
W	13.0	12.8	14.4

Tabla 9. Resultados para el material de referencia D838.

Tabla 10. Resultados para el material de referencia D840.

Para aquellos elementos minoritarios, los mejores resultados se obtienen empleando la excitación directa de la fuente de Am.

Debe mencionarse que el W es el único elemento cuya línea característica medida es una línea L, pues para los restantes analitos se midieron sus líneas K. Esto es ventajoso ya que el canto de absorción W LIII de 10.20 keV, está preferencialmente excitado por una línea de dispersión de la fuente

4.1.3. ALEACIONES BASE NIQUEL

Se emplearon los estándares NBS 1206 y 1207. Espectros característicos en ambas condiciones de excitación pueden verse en las Figuras 7 y 8. Los tiempos de conteo fueron de 400 y 4000 segundos para excitación directa y secundaria, respectivamente.

Los resultados obtenidos para el material de referencia 1206 empleando el SRM 1207 como único estándar pueden verse en la Tabla II.

El.	Cert. (% m/m)	XRF (% m/m)	
		Dir. ^a	Sec.
Al	1.7	---	---
Si	0.21	---	---
Ti	2.9	2.6	3.3
Cr	19.17	16.5	16.4
Mn	0.030	---	0.3
Fe	0.46	0.44	0.60
Co	11.5	10.7	10.7
Ni	53.3	52.4	53.2
Cu	0.04	0.01	0.01
Ni	10.3	---	10.2

Tabla II. Resultados para el material de referencia SRM1206.

Las diferencias encontradas para los elementos mayoritarios respecto de los valores certificados puede ser explicada por la imposibilidad de efectuar en las condiciones de trabajo mediciones por fluorescencia X de la totalidad de los elementos presentes. En estos casos el programa de cálculo no resuelve satisfactoriamente esta situación. El material de referencia tiene un importante contenido de Al del 1.0 % que no puede determinarse.

5. CRISTAL MIXTO DE Nd Y La

En la Figura 9 se muestra la fórmula (1) de Sparks que relaciona la concentración de un elemento con la intensidad de relativa de la radiación fluorescente de éste.

demostrarse que la expresión compleja se reduce si se efectúa la relación entre las expresiones correspondientes a los dos elementos a la fórmula (2). La realización de esta simplificación para el caso del Nd y el La no introduce un error mayor que el 0.5 %.

El material analizado consistió en un pequeño cristal mixto (aproximadamente 3mm x 3mm x 1mm), de fórmula $La_x Nd_{(1-x)} P_5 O_{14}$, del cual se estimaba un valor de x, de acuerdo con su preparación.

Como en este caso la muestra tiene una fórmula definida, la obtención de la relación Nd/La con la ecuación presentada, es suficiente para calcular el parámetro x, correspondiente al número de átomos gramo de La presentes en una fórmula gramo de cristal mixto.

La figura 12 presenta también el espectro obtenido por excitación directa de las líneas K del Nd y el La con la fuente de 241Am y la comparación entre los resultados esperados de acuerdo con la síntesis y los obtenidos por el método propuesto.

Es importante destacar que una determinación de este tipo se efectúa completamente sin patrones y representa un claro ejemplo de una aplicación de la fluorescencia de rayos x dispersiva en energías a una situación difícil de resolver por los métodos convencionales. Por supuesto que el ensayo fue completamente no destructivo, lo que era un requerimiento adicional para esta muestra.

6. CONCLUSIONES

El empleo de este sistema de medición de diseño sencillo combinado con un programa de cálculo basado en los parámetros fundamentales brinda resultados satisfactorios en la mayoría de los casos estudiados.

Se pueden efectuar las mediciones directamente sobre muestras de tamaños diversos sin destrucción ni alteración de éstas. Esto conduce a velocidades de respuesta marcadamente menores que las empleadas por las técnicas convencionales de vía húmeda, si bien la exactitud será en general menor. Un acero inoxidable puede caracterizarse completamente en menos de media hora.

En el caso de los aceros inoxidables y para herramientas las diferencias encontradas respecto de los valores certificados no superan el 5%.

En el caso de los aceros base níquel se obtienen diferencias importantes para los elementos mayoritarios. Para mejorar esta situación se intentará en una etapa futura optimizar las condiciones de medición tal que permita la detección de la totalidad de los elementos presentes.

Las características del programa de cálculo reduce al mínimo la necesidad de contar con estándares de composición similar a la de las muestras, pues el empleo de un sólo material de concentración conocida permite la cuantificación de la muestra.

Para ciertos compuestos químicos, tal el caso del cristal mixto de La y Nd, es posible determinar su composición centesimal sin destrucción del material analizado aún en el caso de disponer de escasa cantidad de muestra y careciendo de material de referencia.

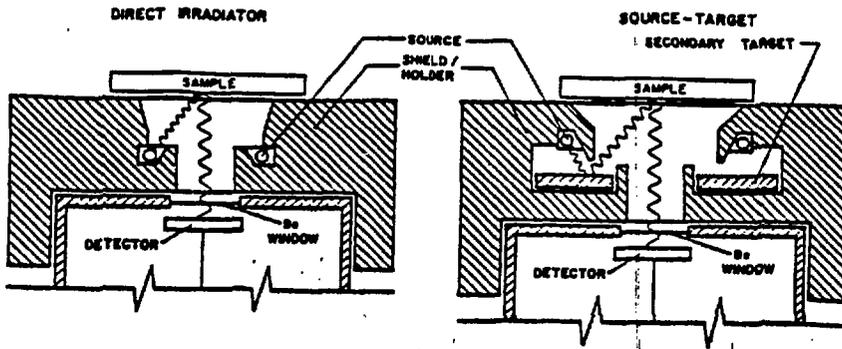


Figura 1: Arreglo geométrico de la fuente en sus dos modos de excitación: directa y secundaria.

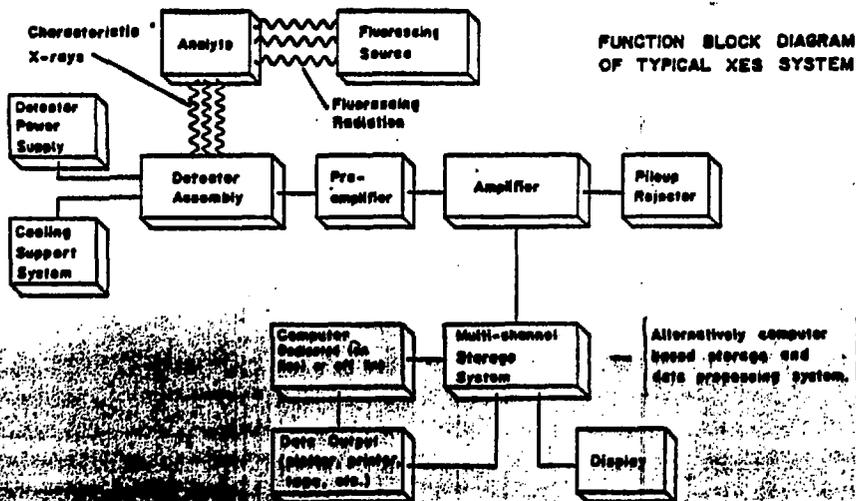


Figura 2: Diagrama en bloque del sistema de medición empleado.

INOXIDABLE

EXCITACION DIRECTA 100s

FUENTE 241 Am

Spectrum 846DIR.SPE

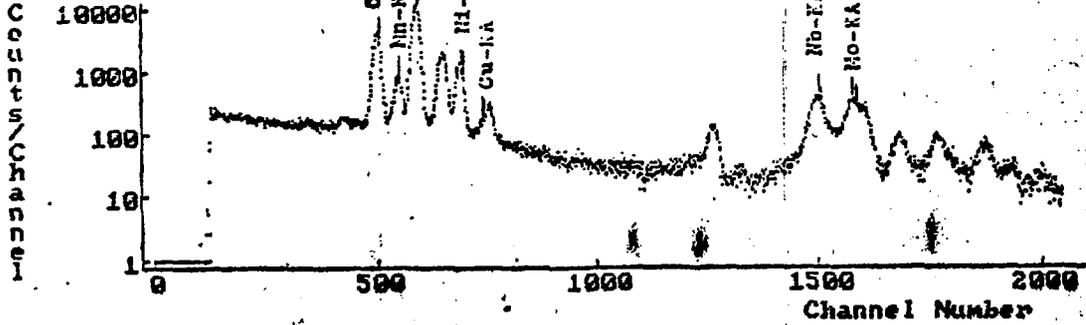


Figura 3: Espectro correspondiente al acero D 846 obtenido con excitación directa.

EXCITACION SECUNDARIA

FUENTE 241 Am TARGET: Sn
4000s

Spectrum SN84640.SPE

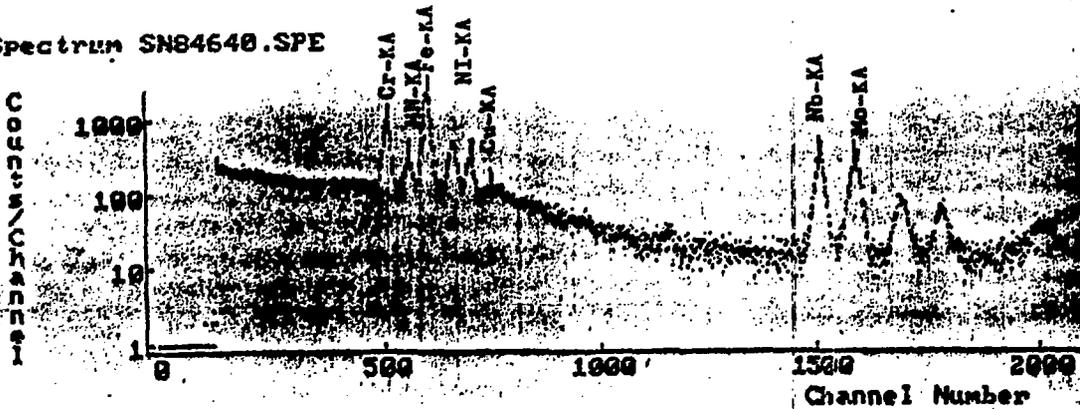


Figura 4: Espectro obtenido del acero D 846 excitando con un blanco secundario de Sn.

HERRAMIENTA

EXCITACION DIRECTA 100m

FUENTE: 241 Am

Spectrum 839DIR.SPE

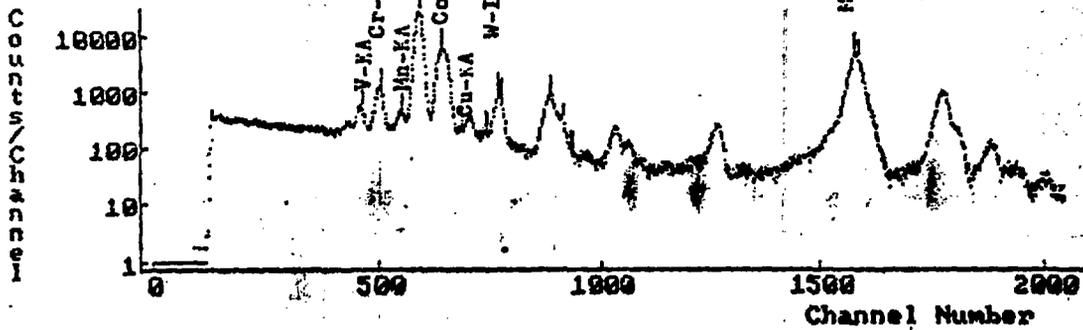


Figura 5: Espectro correspondiente al acero D 839 obtenido con excitación directa.

EXCITACION SECUNDARIA 4000m

FUENTE: 241 Am TARGET: SX

Spectrum 839S241.SPE

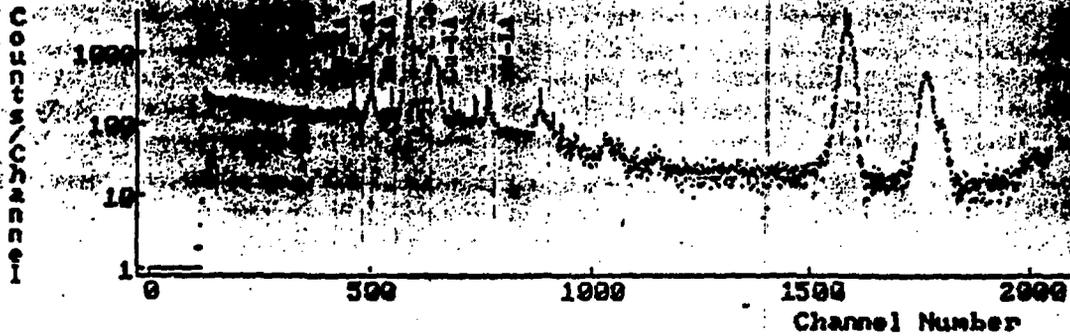


Figura 6: Espectro correspondiente al acero D 839 obtenido con excitación secundaria.

EXCITACION DIRECTA

FUENTE: ²⁴¹Am

Spectrum DI1207.SPE

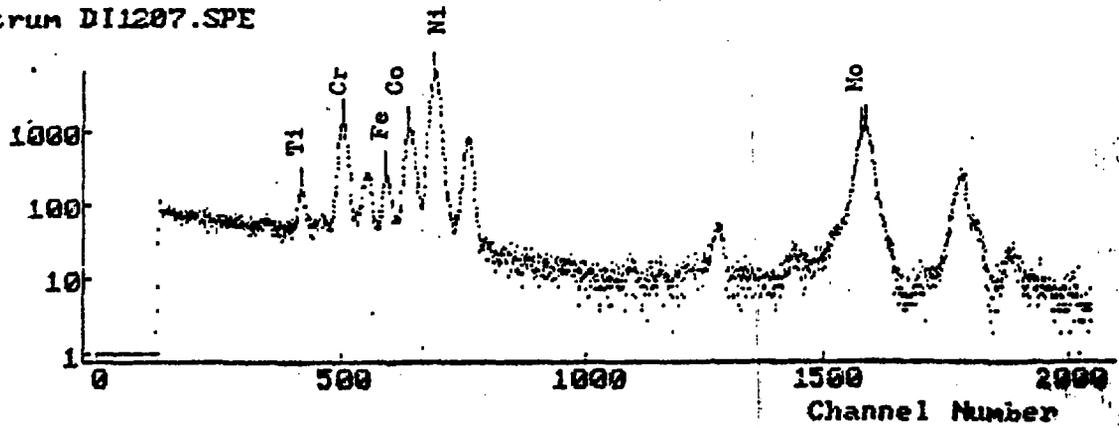


Figura 7: Espectro correspondiente a una aleación base níquel obtenida con excitación directa.

EXCITACION SECUNDARIA

TARGET: Sn

Spectrum SN120740.SPE

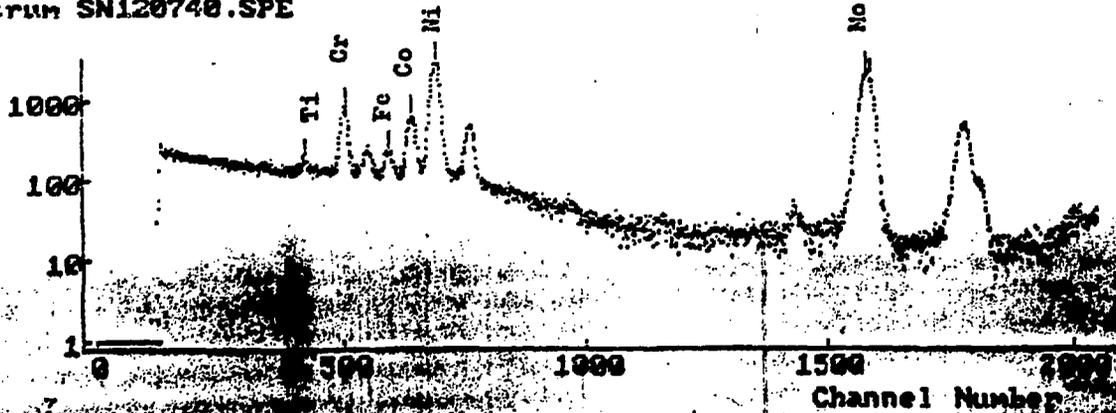
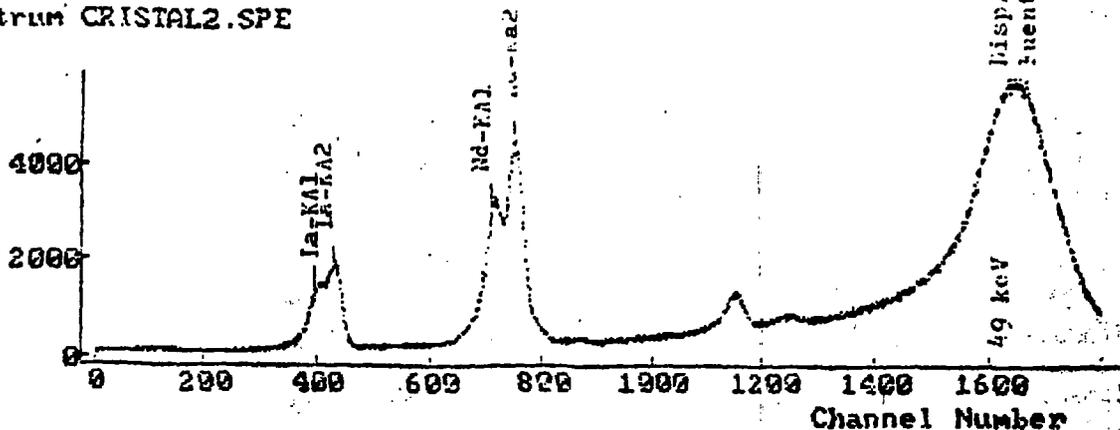


Figura 8: Espectro correspondiente a una aleación base níquel obtenida con excitación secundaria.

Spectrum CRISTAL2.SPE



$$C_i = \frac{I_i k \omega^2 (\mu_{s,o} + \mu_{s,i} \sin\theta / \sin\phi) / \rho_s}{P_o D_i k E[(\mu_k / \rho)_o \omega^2 f_{k,i} (1 - \exp(-(\mu_{s,o} + \mu_{s,i} \sin\theta / \sin\phi) / \rho_s T / \sin\theta))}]$$

$$\frac{Nd}{La} \text{ (m\% / m\%)} = \frac{I(Nd)}{I(La)} * \frac{[(\mu_k / \rho)_o \omega^2 f_{k,i}] (La)}{[(\mu_k / \rho)_o \omega^2 f_{k,i}] (Nd)} * \frac{RE(La)}{RE(Nd)}$$

$$\frac{(A/I)_i}{(A/I)_j} = \frac{P_o [(\mu_k / \rho)_o \omega^2 f_{k,i}]_i [(\mu_k / \rho)_o]_i}{P_o [(\mu_k / \rho)_o \omega^2 f_{k,j}]_j [(\mu_k / \rho)_o]_j} \frac{(\sin\theta / (\mu_{s,o} / \rho_s)) \ln(\frac{\mu_{s,o} / \sin\theta}{\mu_{s,i}} + 1)}{(\sin\theta / (\mu_{s,o} / \rho_s)) \ln(\frac{\mu_{s,o} / \sin\theta}{\mu_{s,j}} + 1)} \quad (17)$$

Valor probable (según preparación) : La = 0.25 Nd = 0.75

Valor determinado por XES : La = 0.26 ± 0.01 Nd = 0.74 ± 0.01

Figura 9: Espectro correspondiente al cristal mixto Nd/La obtenido con excitación directa.

6. REFERENCIAS

1. X-RAY ENERGY SPECTROMETRY, R. WOLDSETH, 1st. Edition, June 1973, Kevex Corporation.
2. NBS Technical Note 1213, Tao G., Pella P. and Rousseau, R., 1985.
3. AXIL, Users Manual, Van Espen P., Janssens K. and Swenters I.; UIA, B-2610, Wilrijk, Belgium.
4. Sparks Jr. C. J., Adv. in X-ray Analysis, Vol. 19, pag. 19, 1975.