

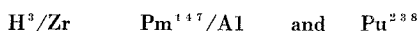
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE NI EN SOLUCIONES AMONIACALES POR FLOURESCENCIA DE RAYOS X CON FUENTES RADIOISOTÓPICAS

M. MARRERO DEDÍN

Lab. de Radioisótopos, DTN, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, Cuba.

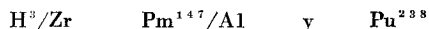
Recibido: 23 de junio de 1975.

ABSTRACT. With the purpose of determining the Ni conten in ammonia solutions, by means of X ray fluorecence, using radioisotopes, three radioactive sources were evaluated:



Considering the obtained results the Pu^{238} source was selected. The influence of the variation in the composition of samples on the determination of the Ni content was determined. To correct this effect, the present appear suggests the use of nomographic methods for the interpretation of the results obtained from separate measurements of Ni characteristic radiation flux and backscattered radiation. The results obtained from ammonia solutions samples, with Ni content intervals from 0.01 to 15 g/l, for different matrix composition variations are presented.

RESUMEN. Para la determinación del contenido de Ni en soluciones amoniaca-les por fluorescencia de rayos X usando radioisótopos, fueron evaluadas tres fuentes radiactivas:



de las cuales la fuente de Pu^{238} fue seleccionada teniendo en cuenta los resultados obtenidos. Se determinó cómo influyen en la determinación del contenido de Ni las variaciones de la composición de la muestra. Para corregir este efecto, en el trabajo se propone el empleo del método nomográfico de interpretación de los resultados obtenidos en las mediciones por separado de los flujos de las radiaciones, características del Ni y las radiaciones retrodispersadas. Se presentan los resultados obtenidos en muestras de soluciones amoniacaes, en un intervalo de contenido de Ni de 0.01 a 15 g/l, para variaciones de la composición de la matriz.

INTRODUCCIÓN

La determinación cuantitativa del contenido de un elemento en una sustancia, utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X, se realiza mediante la medición del flujo de las radiaciones características emitidas por la sustancia excitada.

En la mayoría de los casos el flujo de las radiaciones características no es función solamente del contenido del elemento a determinar sino también de la composición química de la matriz.

La exactitud en el análisis de sustancias, por lo tanto, se encuentra limitado precisamente por el denominado "efecto de la matriz".

En la actualidad existen varios métodos^{1,2} que permiten realizar la corrección de este efecto entre los cuales el más difundido es el que establece la relación entre los flujos de las radiaciones características y retrodispersadas en función del contenido del elemento a determinar.^{3,4}

$$N_f/N_a = f(C_a) \quad (1)$$

donde:

N_f = Flujo de las radiaciones características del elemento analizado A .

N_a = Flujo de las radiaciones retrodispersadas por la sustancia.

C_a = Contenido en peso del elemento A en la sustancia.

Este método de corrección sólo puede ser utilizado en aquellos casos en que la variación de la composición en la matriz sea pequeña. Esto se debe fundamentalmente a las diferentes dependencias de los flujos de las radiaciones características y retrodispersadas del coeficiente másico de absorción de la sustancia.

Para corregir esta limitación^{5,6} se emplea en calidad de parámetro analítico, el flujo de las radiaciones retrodispersadas N_a esto es de forma separada; se toma en consideración N_f y N_a estableciendo la siguiente dependencia.

$$N_f = f(N_a) \quad (2)$$

que para diferentes contenidos del elemento A es una familia de curvas de isocontenidos.

MATERIALES Y MÉTODOS

En las experiencias se emplearon: la geometría central de excitación (Fig. 1); muestras de soluciones amoniacales de diferentes contenidos en su composición: un espectrómetro monocanal con una unidad detectora con cristal de centelleo de NaI(Tl) de 2 mm de espesor y las fuentes radioisotópicas de H^3/Zr , Pm^{147}/Al y Pu^{238} . (Tabla I).

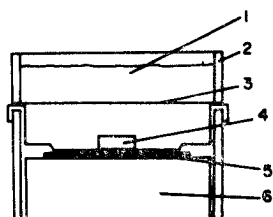


Fig. 1. Geometría central de medición: 1. muestra de solución; 2. recipiente cilíndrico; 3. fondo del recipiente de mylar; 4. fuente radioisotópica Pu^{238} ; 5. cristal de centelleo de NaI (TI) y 6. fotomultiplicador.

TABLA I

Fuente Radioisotópica	Forma de Emisión	Energía Max (Kev)	Intervalo de Energía efectiva (Kev)
H^3/Zr	Bremsstrahlung	18	6 — 10
$\text{Pm}^{147}/\text{Al}$	„	122	20 — 40
Pu^{238}	L-característica del Uranio	—	12 — 17

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La selección de la fuente radioisotópica se realizó de forma que fuera posible la resolución de las radiaciones características de las retrodispersadas y la obtención de la mayor sensibilidad en la medición.

Los resultados obtenidos, utilizando como muestra una solución con una composición de 10.5 g/l Ni, 65 g/l NH_3 , 37.3 g/l CO_2 y 0.02 g/l Co y las fuentes antes mencionadas, se muestran en las Figs. 2-4.

En la Fig. 2 se muestra el espectro logrado excitando la muestra con la fuente de H^3/Zr . Como se aprecia, las radiaciones del Ni y las radiaciones retrodispersadas por la solución son coincidentes lo que imposibilita su resolución y por lo tanto impide el empleo de esta fuente en la determinación de Ni en este intervalo de contenido.

Las Figs. 3 y 4 muestran los espectros obtenidos excitando con las fuentes de $\text{Pm}^{147}/\text{Al}$ y Pu^{238} respectivamente.

En ambos casos se logra la separación de las radiaciones características de las retrodispersadas lo que nos da un índice de la posibilidad del empleo de éstas, en la determinación del contenido de Ni.

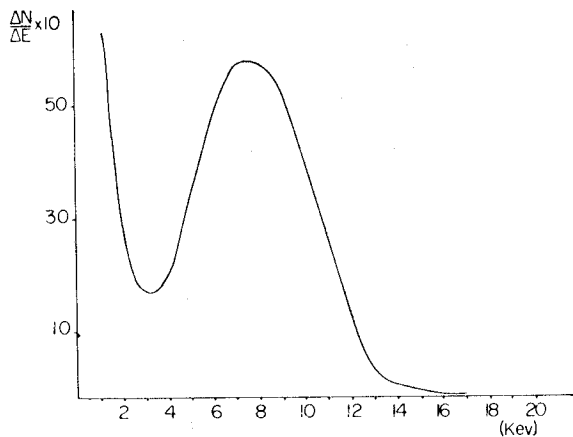


Fig. 2. Espectro secundario de emisión de la solución excitada con la fuente de $111/\text{Zr}$.

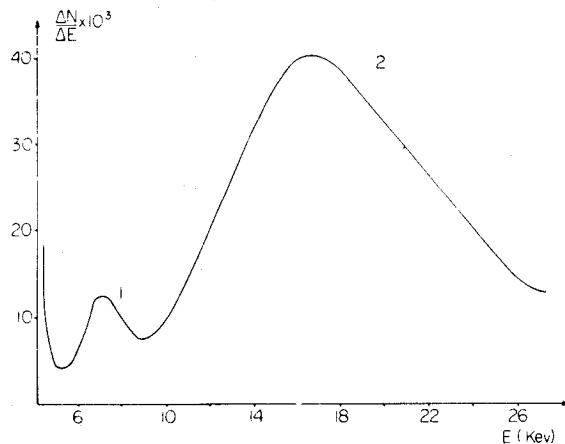


Fig. 3. Espectro secundario de emisión de la solución excitada con la fuente de $\text{Pm}^{147}/\text{Al}$. 1. pico característico del Ni y 2. radiaciones retródispersadas.

Los resultados obtenidos con una serie de muestras en el intervalo de (7-15) g/l de Ni para una misma matriz demostraron que en la determinación de contenido de Ni, la fuente de Pu^{238} es superior.

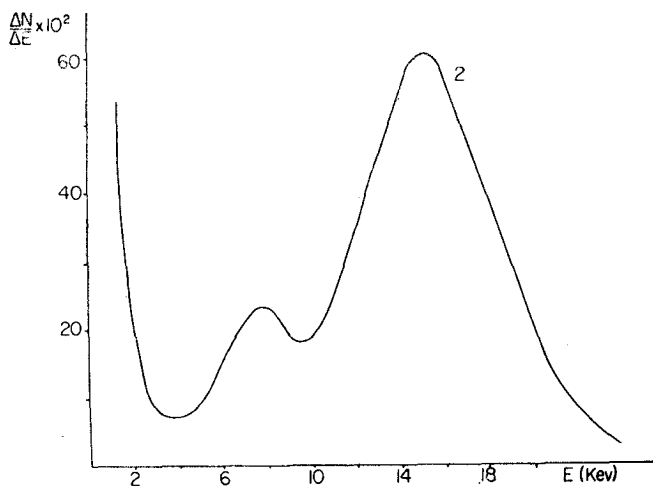


Fig. 4. Espectro secundario de emisión de la solución excitada con la fuente de Pu^{238} . 1. pico característico del Ni y 2. radiaciones retródispersadas.

La sensibilidad obtenida con ésta es de 0.44, siendo cuatro veces mayor a la obtenida con la fuente de $\text{Pm}^{147}/\text{Al}$. (Fig. 5).

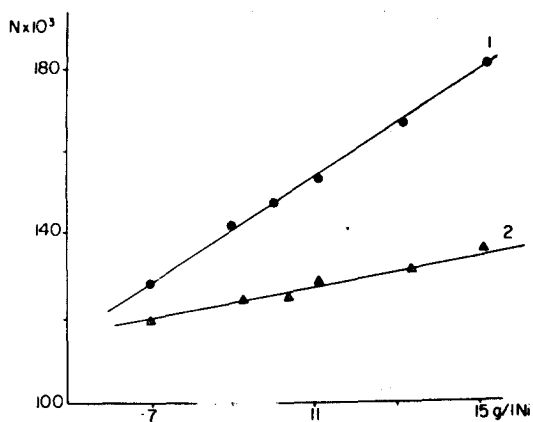


Fig. 5. Dependencia del flujo de las radiaciones características del Ni del contenido de Ni en solución. 1. con la fuente radioisotópica Pu^{238} y 2. con la fuente radioisotópica $\text{Pm}^{147}/\text{Al}$

Para determinar cómo influyen los cambios de la matriz en los flujos de las radiaciones características y retrodispersadas se preparó un grupo de muestras de soluciones en el intervalo de (0.01 - 15) g/l de Ni con diferentes contenidos de NH_3 desde 50 hasta 120 g/l, la fuente empleada en estas experiencias fue la de Pu^{238} .

Los resultados de estas mediciones se muestran en las Figs. 6-9; en ellas se aprecia cómo influyen las variaciones de la matriz en los flujos de las radiaciones características y retrodispersadas.. Una variación de 20 g/l de NH_3 en la matriz introduce una variación del 1.6% en las radiaciones características y de 0.4% en las retrodispersadas.

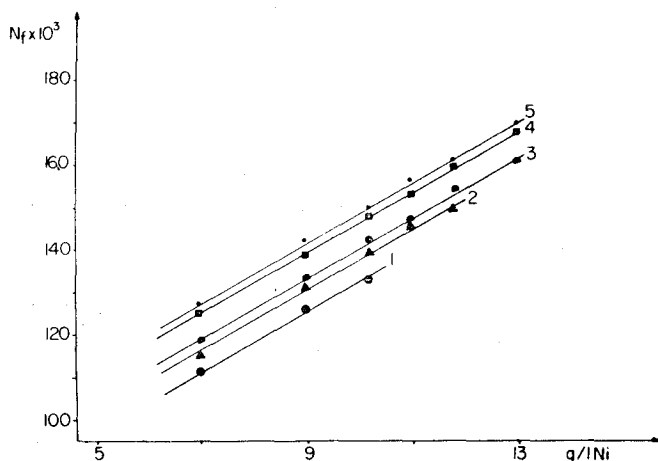


Fig. 6. Dependencia del flujo de las radiaciones características del Ni contra contenido de Ni en solución para diferentes contenidos de NH_3 : 1. 50 g/l NH_3 ; 2. 65 g/l NH_3 ; 3. 72 g/l NH_3 ; 4. 97 g/l NH_3 y 5. 109 g/l NH_3 .

Utilizando los resultados en las mediciones se construyeron los nomogramas que se muestran en las Figs. 10 y 11.

La Fig. 12 muestra la dependencia de la relación N_f/N_d del contenido de Ni.

CONCLUSIONES

Siempre que sea loguable la resolución de las radiaciones características de las retrodispersadas el método nomográfico propuesto corrige los efectos de la matriz.

Teniendo en cuenta lo anterior y la sensibilidad obtenida, quedó demostrado que la fuente de Pu^{238} es la mejor entre las estudiadas.

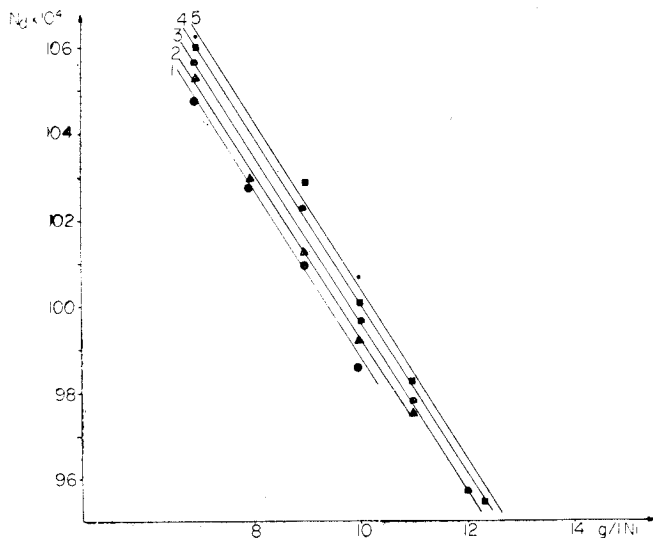


Fig. 7. Dependencia del flujo de las radiaciones retrodispersadas del contenido de Ni en solución para diferentes contenidos de NH_3 : 1. 50 g/l NH_3 ; 2. 65 g/l NH_3 ; 3. 72 g/l NH_3 ; 4. 97 g/l NH_3 y 5. 109 g/l NH_3 .

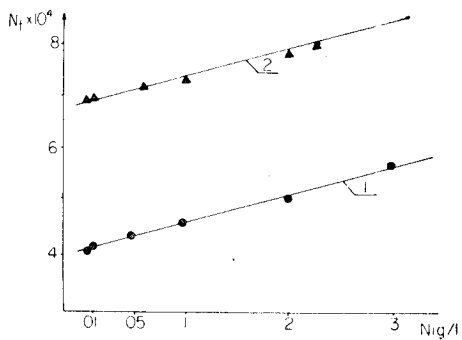


Fig. 8. Dependencia del flujo de las radiaciones características del Ni del contenido de Ni en solución para diferentes contenidos de NH_3 : 1. 50 g/l NH_3 y 2. 109 g/l NH_3 .

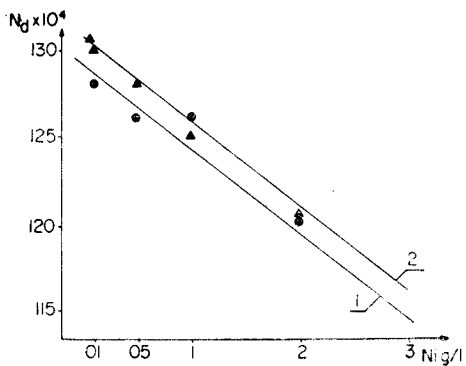
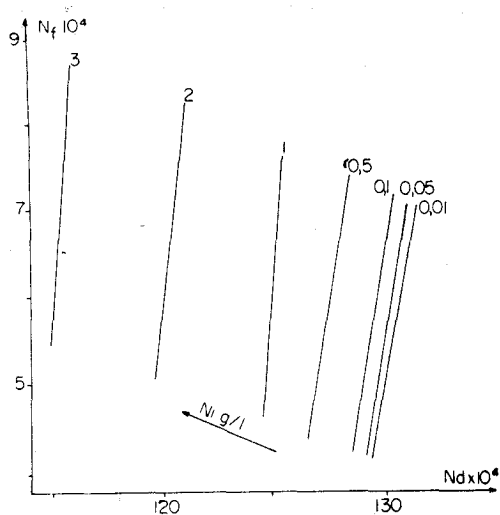
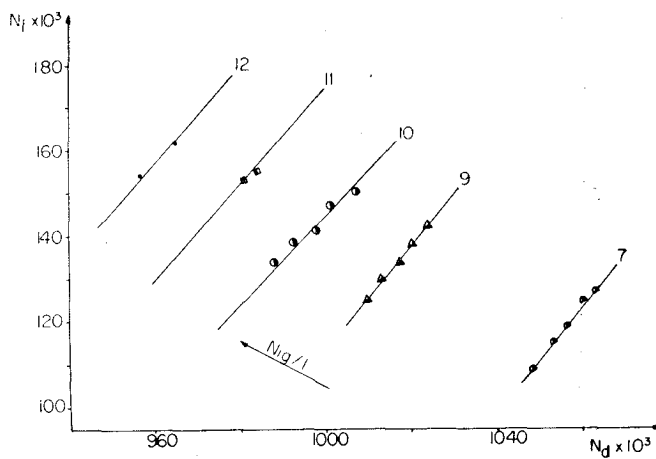


Fig. 9. Dependencia del flujo de las radiaciones retrodispersadas del contenido de Ni en solución para diferentes contenidos de NH_3 : 1. 50 g/l NH_3 y 2. 109 g/l NH_3 .



Figs. 10 y 11. Nomograma para la determinación del contenido de Ni. En el eje de la abscisas, el flujo de las radiaciones características del Ni y en el eje de las ordenadas el flujo de las radiaciones retrodispersadas. Los números en las curvas indican el contenido de N_i .

El error que se obtiene en la determinación del contenido de Ni, tomando en consideración solamente el flujo de las radiaciones características el error, es de ± 1.2 g/l. Con el empleo del método nomográfico el error disminuye considerablemente hasta el valor de ± 0.05 g/l. Sin embargo, no ocurre así cuando se emplea el método de corrección utilizando la relación N_f/N_d en función del contenido de Ni, que como se aprecia de los resultados en la Fig. 12, no corrige el efecto de la matriz.

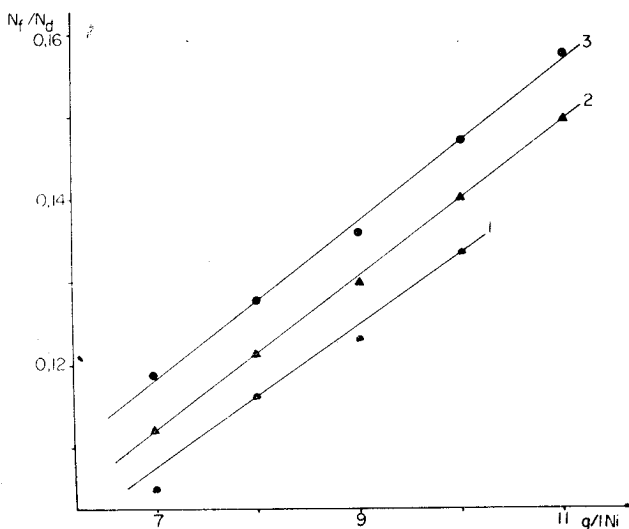


Fig. 12. Dependencia de la relación N_f/N_d del contenido de Ni en la solución.
1. 50 g/l NH_3 ; 2. 72 g/l NH_3 y 3. 109 g/l NH_3 .

REFERENCIAS

1. RHODES, J. R. *Review The Analyst.*, 91. 683, 1966.
2. RHODES, J. R. *American Soc. for Testing and Materials, ASTM STP*, 243, 1971.
3. ANDERMANN, G. AND KEMP, J. W. *Analytical Chemistry*, 30, 1306, 1958.
4. MARTINELLI, P. AND BLANGUET. *Symp. Radiochem. Method Anal.* Salzburg, October, 1964. IAEA Vienna, 1965.
5. LOSEV, N. P. *Análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X (en ruso)* 267, Ed. Nauka, Moscú, 1969.
6. LUBECKI, A., WASILWSKA, M. AND GORSKI, L. *Spectrochimica Acta*, 23A, 831, 1967.