

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY.

ESCUELA DE INGENIERIA

ESTUDIO DE LAS POSIBILIDADES DE EFECTUAR
ANÁLISIS CUANTITATIVOS DE ACEROS
MEDIANTE EL USO DE UN APARATO DE
FLUORESCENCIA DE RAYOS X PHILIPS NORELCO,
MODELO No. 52157 - A.

TESIS PROFESIONAL
QUE PRESENTA
ARTURO V. ORNELAS BOLADO
EN OPCIÓN AL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO ADMINISTRADOR

MONTERREY, N. L.

ABRIL DE 1966

TL
QD133
.O76
1966
c.1



1080110829

260

autor: Arturo Vicente Ornelas Bolado

tesis: "Estudio de las posibilidades de efectuar análisis cuantitativos de aceros mediante el uso de un aparato de fluorescencia de rayos X Philips Norelco, Modelo No. 52157 - A"

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

ESCUELA DE INGENIERÍA

ESTUDIO DE LAS POSIBILIDADES DE EFECTUAR ANÁLISIS CUANTITATIVOS DE ACEROS MEDIANTE EL USO DE UN APARATO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X PHILIPS NORELCO, MODELO No. 52157 - A.

TESIS PROFESIONAL

QUE PRESENTA

ARTURO V. ORNELAS BOLADO

EN OPCIÓN AL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO ADMINISTRADOR

MONTERREY, N. L.

ABRIL 1966.

A MIS PADRES

CON CARIÑO Y AGRADECIMIENTO

EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO SE LLEVÓ A CABO EN EL LABORATORIO DE RAYOS X DEL -- INSTITUTO DE INVESTIGACIONES INDUSTRIALES DEL INSTITUTO TÉCNICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY, BAJO LA DIRECCIÓN DE LA SRITA. ING. MA. ESPERANZA. BURÉS.

I N D I C E

	<u>PAGINA</u>
I RESUMEN.	1
II INTRODUCCION	3
III TEORIA	6
IV APARATO.	16
1.- APARATO.	16
2.- CONTADOR GEIGER.	19
3.- CRISTAL ANALIZADOR	23
. V PARTE EXPERIMENTAL	25
1.- DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO	25
2.- REACTIVOS.	27
3.- SOLUCIONES	28
4.- PROCEDIMIENTO GENERAL PARA EFECTUAR ANÁLISIS DE ACEROS MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.	31
5.- OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN	37
VI DATOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS.	39
VII DISCUSION Y CONCLUSIONES	43
VIII BIBLIOGRAFIA	47
IX APENDICE I	49
X APENDICE II.	53

I. RESUMEN

EL OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO FUÉ EL ESTUDIO DE LAS POSIBILIDADES DE EFECTUAR ANÁLISIS CUANTITATIVOS DE ACEROS CON UN APARATO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X PHILIPS - NORLCO MODELO No. 52157 - A.

SE TRATÓ DE OBTENER LA CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LAS DETERMINACIONES CUANTITATIVAS DE UNO DE LOS METALES CONSTITUYENTES DE UN ACERO; EL ELEMENTO ESCOGIDO FUÉ EL VANADIO, Y EL MÉTODO DE ANÁLISIS FUÉ EL DE "CORRECCIÓN DE INTENSIDADES MEDIANTE LA RELACIÓN CONTRA LA INTENSIDAD DE UN ELEMENTO CONTROL AGREGADO". CON ESTE MÉTODO, UN GRAMO DE MUESTRA POR 100 ML DE SOLUCIÓN, ESTE ELEMENTO, MÁS OTROS ELEMENTOS PRESENTES, PUEDEN SER DETERMINADOS EN EL ORDEN DE 0.1 A 99.9% DE LA MUESTRA ORIGINAL.

CIERTO NÚMERO DE CUENTAS FUERON ACUMULADA PARA REDUCIR SUFICIENTEMENTE EL ERROR ESTADÍSTICO EN LA MEDICIÓN DE LAS INTENSIDADES.

LAS POSIBILIDADES DE APLICAR ESTE MÉTODO CON EL APARATO ACTUAL RESULTARON NULAS, YA QUE NO REPRODUCE DATOS A BAJAS CONCENTRACIONES METÁLICAS CUANDO HAY OTROS ELEMENTOS EN LA SOLUCIÓN, DEBIDO A QUE NO SE PRODUCE UNA EXITACIÓN DE VOLTAJE SUFICIENTE EN EL TUBO DE RAYOS X Y LA RELACIÓN PICO-FONDO OBTENIDA ES MUY PEQUEÑA.

EN GENERAL, PARA APARATOS ADECUADOS, EL MÉTODO PUEDE SER CLASIFICADO COMO UN MÉTODO UNIVERSAL ESPECTROGRÁFICO EN EL RESPECTO DE QUE SOLAMENTE SE REQUIERE UN SISTEMA SIMPLE DE CALIBRACIÓN POR ELEMENTO PARA TODOS LOS MATERIALES Y MATRICES ÁCIDAS.

II. INTRODUCCION

LOS RAYOS X (TAMBIÉN CONOCIDOS COMO RAYOS ROENTGEN), FUERON DESCUBIERTOS EL 8 DE NOVIEMBRE DE 1895 POR EL PROFESOR WILHELM KONRAD ROENTGEN.

EL DESCUBRIMIENTO DE ESTOS RAYOS ATRAJO GRAN INTERÉS, E INVESTIGADORES DE TODO EL MUNDO EMPEZARON A ESTUDIAR SUS CARACTERÍSTICAS ENCONTRANDO UN GRAN NÚMERO DE APLICACIONES EN DIVERSOS CAMPOS DE LA CIENCIA.

DENTRO DE LAS DIFERENTES APLICACIONES DE LOS RAYOS X EN LOS MÉTODOS MODERNOS DE INVESTIGACIÓN, DESTACA EL ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA, LA CUAL SE PRODUCE POR LA INCIDENCIA DE LOS RAYOS X SOBRE LA MATERIA. EL ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA ES DE GRAN IMPORTANCIA EN LA QUÍMICA ANALÍTICA, YA QUE LA RADIACIÓN FLUORESCENTE ES ESPECÍFICA PARA CADA ELEMENTO A UN CIERTO ÁNGULO DE EMISIÓN, Y LA INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN PRODUCIDA ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL A LA CANTIDAD DEL MISMO.

LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DESARROLLADOS EN UN PRINCIPIO ERAN APLICADOS SOBRE MUESTRAS SÓLIDAS; PERO EN LA ÚLTIMA DÉCADA SE HAN DESARROLLADO ANÁLISIS EN SOLUCIONES ÁCIDO-ACUOSAS, LAS CUALES PERMITEN EFECTUAR ANÁLISIS CUANTITATIVOS RÁPIDOS Y ELIMINAR

PROBLEMAS COMO ÁREAS IRREGULARES DE EXPOSICIÓN Y EFECTOS DE INTERELEMENTOS (1).

ÉL ANÁLISIS DE ACEROS UTILIZANDO FLUORESCENCIA DE RAYOS X SOBRE MUESTRAS EN SOLUCIONES ÁCIDO-ACUOSAS HA TENIDO UN GRAN DESARROLLO EN LOS ÚLTIMOS 8 AÑOS, CON EL GRAN AVANCE QUE SE HA LOGRADO EN EL CAMPO DE LA INSTRUMENTACIÓN.

EL OBJETO DE ESTE TRABAJO FUÉ EL DE HACER UN ESTUDIO MEDIANTE LA ESPECTROMETRÍA DE RAYOS X SOBRE LAS POSIBILIDADES DE ANALIZAR CUANTITATIVAMENTE ACEROS EN SOLUCIÓN ÁCIDO-ACUOSA.

HACIENDO USO DEL MÉTODO DE CORRECCIÓN DE INTENSIDADES MEDIANTE LA RELACIÓN CONTRA LA INTENSIDAD DE UN ELEMENTO CONTROL AGREGADO EN SOLUCIONES ÁCIDO-ACUOSAS, SE HA LOGRADO HACER ANÁLISIS DE FIERRO, CROMO Y MANGANESO EN MATERIALES MECÁNICOS TALES COMO CHUMACERAS (2), ACEROS INOXIDABLES (3), Y ALEACIONES EN GENERAL TALES COMO ALEACIONES DE BASE COBRE (4).

UNA DE LAS GRANDES VENTAJAS DEL ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X ES EL QUE LOS RESULTADOS OBTENIDOS SON INDEPENDIENTES DE LA COMBINACIÓN QUÍMICA O ESTADO FÍSICO EN QUE SE ENCUENTRA EL ELEMENTO ANALIZADO, YA QUE DURANTE LA EXPOSICIÓN DE LOS RAYOS X SÓLO SE EXCITAN LOS ELECTRONES DE

LAS CAPAS INTERNAS, Y ESTO DEPENDE ÚNICAMENTE DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA.

UN SERIO PROBLEMA QUE SE PRESENTA EN EL MÉTODO DE ANÁLISIS SOBRE SOLUCIONES ÁCIDO-ACUOSAS ES LA INFLUENCIA DE OTROS ELEMENTOS PRESENTES EN LA INTENSIDAD DE LAS LÍNEAS CARACTERÍSTICAS, CONOCIDO COMO "EFECTO INTERELEMENTO", EL CUAL SE DISCUTIRÁ EN EL SIGUIENTE CAPÍTULO, ASÍ COMO LA DISPERSIÓN DE LOS RAYOS X CAUSADA POR LA PRESENCIA DE AGUA U OTRO LÍQUIDO, LA CUAL SE RESTRINGE EN CUANTO A SENSIBILIDAD ESTABLECIENDO UNA RELACIÓN DE "MÁXIMO" A "RUIDO DE FONDO".

EN GENERAL, EL MÉTODO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X ES APLICABLE PARA EFECTUAR ANÁLISIS CUALITATIVOS Y CUANTITATIVOS PARA LOS ELEMENTOS COMPRENDIDOS EN EL SISTEMA PERIÓDICO A PARTIR DEL NÚMERO ATÓMICO 13 (ALUMINIO) USANDO CAMPANA DE VACÍO O GASES LIGEROS TALES COMO HIDRÓGENO Y HELIO EN EL TRAYECTO DE LOS RAYOS X PARA DISMINUIR SU ABSORCIÓN POR EL AIRE PRINCIPALMENTE PARA LONGITUDES DE ONDA RELATIVAMENTE GRANDES.

LA EXACTITUD EN LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE METALES EN ACEROS DEPENDE DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DISPONIBLES, LAS CUALES SON CONSTRUÍDAS BAJO CIERTAS CONDICIONES DE OPERACIÓN, PRESENTADAS EN ESTE TRABAJO.

III. TEORIA

DE ACUERDO CON LAS TEORIAS MODERNAS SOBRE LA ESTRUCTURA ATÓMICA, LOS ELECTRONES ESTÁN DISTRIBUIDOS EN CAPAS U ORBITALES DE DIFERENTE NIVEL ENERGÉTICO; SEGÚN EL MODELO ATÓMICO DE BOHR ESTAS CAPAS SE DENOMINAN K, L, M, N, ETC., EN RELACIÓN CON SU RESPECTIVA DISTANCIA DEL NÚCLEO ATÓMICO.

LOS RAYOS X SON GENERADOS POR EL IMPACTO DE ELECTRONES DE ALTA VELOCIDAD O FOTONES CON ALTA ENERGÍA DE RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA SOBRE UN BLANCO, USUALMENTE UN SÓLIDO. LA ENERGÍA DE LA COLISIÓN ES SUFICIENTE PARA DESPLAZAR UN ELECTRÓN PLANETARIO FUERA DEL ÁTOMO DEL BLANCO. LA RADIACIÓN X SE ASOCIA CON LA CAÍDA DE OTRO ELECTRÓN DESDE UN NIVEL DE MAYOR ENERGÍA PARA OCUPAR EL LUGAR VACANTE. YA QUE EN ESTE FENÓMENO SE ENVUELVEN ALTAS ENERGÍAS, LOS ELECTRONES MÁS CERCANOS AL NÚCLEO SON LOS PRINCIPALMENTE AFECTADOS. ENTONCES, CUANDO UN ELECTRÓN DE LA CAPA K ES DESPLAZADO AL SUMINISTRÁRSELE SUFICIENTE ENERGÍA, SU LUGAR SERÁ OCUPADO POR UN ELECTRÓN DE LA CAPA L, CUYO LUGAR SERÁ, A SU VEZ, OCUPADO POR UN ELECTRÓN DEL EXTERIOR Y ASÍ SUCESIVAMENTE.

EL ÁTOMO REGRESARÁ ENTONCES A SU ESTADO ENERGÉTICO NORMAL EN UNA SERIE DE ETAPAS EN CADA UNA DE LAS CUALES EMITIRÁ UN FOTÓN DE ALTA ENERGÍA (RAYOS X). LA DIFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE NIVELES ENERGÉTICOS DISTINTOS ES TAL, QUE ESOS

FOTONES TIENEN UNA LONGITUD DE ONDA EN UN INTERVALO DE 10^{-2} A 10 ANGSTROMS, ES DECIR, SON RAYOS X (5).

CUANDO SE EXAMINA UN ESPECTRO DE EMISIÓN DE RAYOS X, SE ENCUENTRA UNA DISTRIBUCIÓN DE RADIACIÓN CONTINUA, QUE CONSISTE EN UN REDUCIDO NÚMERO DE LÍNEAS DE DIFERENTES FRECUENCIAS, DEBIDO A QUE SON POCOS LOS NIVELES ENERGÉTICOS COMPRENDIDOS EN ESTE FENÓMENO.

MOSELEY ENCONTRÓ QUE LA RAÍZ CUADRADA DE LA FRECUENCIA DE UNA LÍNEA TÍPICA DE EMISIÓN EN UN ELEMENTO, ERA UNA FUNCIÓN LINEAL DEL NÚMERO ATÓMICO (6), Y QUE DICHA FRECUENCIA SE PODÍA CALCULAR CON MUCHA APROXIMACIÓN POR MEDIO DE LA RELACIÓN (7):

$$\nu = A(Z - B)^2$$

EN DONDE:

- ν ES LA FRECUENCIA DE LA LÍNEA DE EMISIÓN,
- Z = NÚMERO ATÓMICO DEL ELEMENTO EXCITADO,
- A Y B = CONSTANTES.

LAS LÍNEAS DE EMISIÓN DE RAYOS X DE LOS DIFERENTES ELEMENTOS SE DESIGNAN DE ACUERDO CON EL NIVEL ENERGÉTICO DE LOS ELECTRONES DESPLAZADOS. DE ESTA MANERA SE TIENEN LAS LÍNEAS DE EMISIÓN K, DEBIDAS A TRANSICIONES EN EL NIVEL ENERGÉTICO K, LAS LÍNEAS L DEL NIVEL L, LAS M DEL NIVEL M, Y ASÍ -

SUCESIVAMENTE PARA MAYORES NIVELES, NOTÁNDOSE QUE PARA MAYORES NIVELES ES MAYOR LA LONGITUD DE ONDA DE RADIACIÓN.

LAS LÍNEAS DE LA SERIE K SE OBSERVAN PARA TODOS LOS ELEMENTOS, LAS DE LA L SOLAMENTE EN EL ZINC Y ELEMENTOS DE PESO ATÓMICO MAYOR, Y LAS DE LA M SOLAMENTE EN LOS ELEMENTOS MÁS PESADOS.

CADA UNA DE LAS LÍNEAS DE EMISIÓN CONTIENE VARIAS LÍNEAS DEFINIDAS DE DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA (8). LAS SERIES K CONSISTEN DE CUATRO LÍNEAS PRINCIPALES, QUE SON: K ALFA-1, K ALFA-2, K BETA-1 Y K BETA-2, DE LAS CUALES, LAS K ALFA SON MÁS INTENSAS, Y DENTRO DE LAS K ALFA, LA K ALFA-1 ES LA MÁS INTENSA, SIENDO LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN MAYOR AL DISMINUIR LA LONGITUD DE ONDA. PRÁCTICAMENTE, ÉSTAS SON LAS SERIES MÁS IMPORTANTES, YA QUE SON LAS MÁS USADAS EN ANÁLISIS DE RAYOS X. LAS LÍNEAS DE LA SERIE L, MÁS NUMEROSAS QUE LAS ANTERIORES, EXISTEN EN TRES GRUPOS: ALFA, BETA Y GAMMA, CORRESPONDIENTES A LAS TRES DESCONTINUIDADES DE ABSORCIÓN L. SE HAN IDENTIFICADO ALREDEDOR DE TREINTA. LAS MEDICIONES DE LAS SERIES M Y N SE HAN CONFINADO A LOS ELEMENTOS PESADOS DEBIDO A LAS GRANDES LONGITUDES DE ONDA.

EL INTERVALO DE LONGITUDES DE ONDA PARA LA RADIACIÓN K VÁ DESDE 0.1 \AA PARA EL URANIO A 11.9 \AA PARA EL SODIO. EL INTERVALO PARA LA RADIACIÓN L ES DE 0.6 \AA PARA EL

URANIO A 15.2 \AA° PARA EL COBRE; LA RADIACIÓN M QUE TIENE LA MAYOR LONGITUD DE ONDA Y POR LO TANTO ES LA MÁS DÉBIL, MUESTRA UN INTERVALO DE 2.4 \AA° PARA EL URANIO A 7.3 \AA° PARA EL TÁNTALO.

LA RELACIÓN DE INTENSIDADES ENTRE LA RADIACIÓN K Y LA RADIACIÓN L ES DE APROXIMADAMENTE 10 Á 1.

EN LA APLICACIÓN PRÁCTICA DEL ANÁLISIS ESPECTROQUÍMICO DE RAYOS X EXISTEN DOS PROBLEMAS: LA EXCITACIÓN DEL ESPECTRO CARACTERÍSTICO DEL MATERIAL O ELEMENTO Y SU ANÁLISIS.

PARA LOGRAR ESTO, EXISTEN DOS MANERA DE EXCITAR EL ESPECTRO CARACTERÍSTICO DE RAYOS X DE UN ELEMENTO: POR BOMBARDEO CON ELECTRONES ACCELERADOS MEDIANTE UN ALTO VOLTAJE, O BIEN, IRRADIANDO EL MATERIAL CON UN HAZ DE FOTONES DE ALTA ENERGÍA, CON LO QUE SE LOGRA QUE EL ÁTOMO DEL BLANCO RECIBA LA ENERGÍA NECESARIA PARA EMITIR RADIACIÓN.

LA EXCITACIÓN DE UNA MUESTRA MEDIANTE UN HAZ DE FOTONES DE ALTA ENERGÍA (RAYOS X) RECIBE EL NOMBRE DE "FLUORESCENCIA DE RAYOS X", AUNQUE ES MUY COMÚN EL NOMBRARLO "ANÁLISIS POR EMISIÓN DE RAYOS X".

EL ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE RAYOS X SE EFECTÚA -- APLICANDO EL PRINCIPIO DE DIFRACCIÓN.

YA QUE LOS RAYOS X SON ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS DE

LA MISMA NATURALEZA QUE LA LUZ, PUEDEN DIFRACTARSE DE UNA -
MANERA SIMILAR; POR LO TANTO, SE PUEDE UTILIZAR COMO REJILLA
DE DIFRACCIÓN UN CRISTAL EN EL CUAL SE CONOCE LA DISTANCIA -
INTERATÓMICA ENTRE SUS PLANOS ADYACENTES.

LA DIFRACCIÓN DE UN CRISTAL SIGUE LA LEY DE BRAGG
(6):

$$n\lambda = 2D \text{ SEN } \theta \text{ - - - - - } ^2$$

EN DONDE: N = NÚMERO DE ORDEN DE LA DIFRACCIÓN.

λ = LONGITUD DE ONDA DEL RAYO DIFRACTADO.

D = DISTANCIA INTERPLANAR ENTRE CAPAS ATÓMICAS -
ADYACENTES.

θ = ÁNGULO DE INCIDENCIA.

EN ANÁLISIS POR EMISIÓN DE RAYOS X O FLUORESCENCIA
SE UTILIZA UN CRISTAL COMO REJILLA DE DIFRACCIÓN ENTRE LA -
MUESTRA Y UN CONTADOR DE RADIACIÓN, COMÚNMENTE UN CONTADOR -
GEIGER O UN TUBO DE CENTELLEO.

YA QUE NINGUNA SUBSTANCIA QUÍMICA FORMA CRISTALES
CON LA MISMA DISTANCIA INTERATÓMICA ENTRE SUS PLANOS ADYACEN
TES, SE UTILIZA UN CIERTO TIPO DE CRISTAL PARA OBTENER RESUL
TADOS ÚNICOS PARA UN ELEMENTO DADO.

ABSORCIÓN DE RAYOS X. -

SE HA NOTADO QUE LOS RAYOS X SON MÁS FUERTEMENTE -

ABSORBIDOS POR ALGUNAS SUBSTANCIAS QUE POR OTRAS, Y EL GRADO DE ABSORCIÓN ES CONTROLADO POR LA NATURALEZA Y CANTIDAD DEL MATERIAL ABSORBENTE.

LA ABSORCIÓN SIGUE LA LEY DE BEER, LA CUAL PUEDE -
ESCRIBIRSE EN LA FORMA (5):

$$\text{LONG } (P_0/P_x) = Ux \text{ -----}^3$$

EN DONDE:

P_0 = INTENSIDAD INICIAL DE RADIACIÓN.

P_x = INTENSIDAD DESPUÉS DE PASAR A TRAVÉS DE LA MUESTRA ABSORBENTE DE "X" CENTÍMETROS DE LONGITUD.

U = COEFICIENTE DE ABSORCIÓN LINEAL, EN ENERGÍA ABSORBIDA POR CENTÍMETRO.

PARA PODER HABLAR DE LA ABSORCIÓN CUANTITATIVAMENTE, ES CONVENIENTE DEFINIR LO QUE SE CONOCE COMO COEFICIENTE DE ABSORCIÓN DE MASA, DADO POR LA ECUACIÓN (5):

$$U_M = U/D \text{ -----}^4$$

EN DONDE: D = DENSIDAD DEL MATERIAL ABSORBENTE.

EL COEFICIENTE U_M SE ENCUENTRA EMPÍRICAMENTE RELACIONADO CON LA LONGITUD DE ONDA Y LAS PROPIEDADES ATÓMICAS DE LA SUBSTANCIA ABSORBENTE POR LA FÓRMULA (5):

$$U_M = \frac{C N Z^4 \lambda^{5/2}}{A} \text{ -----}^5$$

EN DONDE: U_M = COEFICIENTE DE ABSORCIÓN DE MASA.

A = PESO ATÓMICO DEL ELEMENTO ABSORBENTE.

N = NÚMERO DE AVOGADRO.

Z = NÚMERO ATÓMICO.

λ = LONGITUD DE ONDA.

C = CONSTANTE QUE ES IGUAL PARA TODOS LOS ELEMENTOS MÁS PESADOS QUE EL ALUMINIO, CUANDO SE MIDE EN CONDICIONES COMPARABLES.

LA VARIACIÓN DE U_M CON LA LONGITUD DE ONDA SIGUE - UNA LEY EXPONENCIAL, DE MODO QUE SI SE GRAFICA EL LOGARITMO, DE U_M CONTRA λ RESULTA UNA LÍNEA RECTA CON PENDIENTE IGUAL AL EXPONENTE DE LA LONGITUD DE ONDA, O SEA, $5/2$. SIN EMBARGO, SE HA ENCONTRADO EXPERIMENTALMENTE QUE ESTA VARIACIÓN NO ES CONTINUA, DEMOSTRANDO CIERTAS DISCONTINUIDADES, LAS CUALES SE CONOCEN CON EL NOMBRE DE "LONGITUDES DE ONDA K CRÍTICAS DE ABSORCIÓN".

LA RADIACIÓN CON LONGITUD DE ONDA MAYOR QUE LA LONGITUD DE ONDA K CRÍTICA DE ABSORCIÓN TIENE INSUFICIENTE ENERGÍA PARA HACER QUE UN ELECTRÓN DE LA CAPA K SEA DESPEDIDO - DEL ÁTOMO, O SEA, NO EMITE RADIACIÓN K . POR LO TANTO, LA RADIACIÓN DE LONGITUD DE ONDA MENOR PRÓXIMA A LA "LONGITUD DE ONDA K CRÍTICA DE ABSORCIÓN" SERÁ ABSORBIDA CON MÁS INTENSIDAD POR EL ELEMENTO QUE LA RADIACIÓN DE LONGITUD DE ONDA MAYOR.

ABSORCIÓN DE LOS RAYOS X POR EL AIRE.-

SE HA ENCONTRADO QUE LA INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN PRIMARIA POR UNIDAD DE SUPERFICIE DISMINUYE CON LA INVERSA - DEL CUADRADO DE LA DISTANCIA DESDE EL SITIO DE EMISIÓN DEL - TUBO DE RAYOS X A LA MUESTRA, POR LO TANTO, LA DISTANCIA ENTRE LA MUESTRA Y EL CRISTAL ANALIZADOR DEBE SER LO MÁS CORTA POSIBLE (9). ESTA DISMINUCIÓN DE LA INTENSIDAD SE DEBE A LA ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN POR EL AIRE. ESTA ABSORCIÓN NO ES MUY GRANDE EXCEPTO PARA LONGITUDES DE ONDA MAYORES DE 3,3 - \AA .

PARA EL ANÁLISIS DE ELEMENTOS DE BAJO PESO ATÓMICO, ES NECESARIO USAR UN SISTEMA CERRADO EN EL CUAL SE INTRODUCE HELIO O HIDRÓGENO QUE TIENEN UNA BAJA ABSORCIÓN DE RAYOS X, O BIEN, UNA CAMPANA DE VACÍO PARA ELIMINAR DE ESTA MANERA - LOS EFECTOS DE ABSORCIÓN DEBIDOS AL AIRE.

ELEMENTO CONTROL.-

EN LOS ÚLTIMOS AÑOS SE HA DESCUBIERTO QUE LA INTENSIDAD FLUORESCENTE DE UN ELEMENTO BAJO LA INFLUENCIA DE UN - HAZ DE RAYOS X, NO SÓLO DEPENDE DE LA CANTIDAD DE DICHO ELEMENTO EN LA MUESTRA. EN EFECTO, ADEMÁS DE LA CANTIDAD DE UN CIERTO ELEMENTO, LA INTENSIDAD ESTÁ AFECTADA POR: A) CAMBIOS EN LA INTENSIDAD FLUORESCENTE DEBIDOS A VARIACIONES EN EL VO

LUMEN DE LA MUESTRA, B) LA TEMPERATURA, C) LA MATRIZ ÁCIDA, -
D) LA CONCENTRACIÓN DE LA MATRIZ ÁCIDA, E) LA INFLUENCIA DE
OTROS ELEMENTOS EXISTENTES EN LA SOLUCIÓN, F) LA RADIACIÓN -
NATURAL.

DEBIDO A ESTOS FACTORES, SE HIZO IMPERIOSA LA NECESIDAD DE ENCONTRAR UN MÉTODO DE ANÁLISIS EN EL CUAL ESTAS INFLUENCIAS FUERAN REDUCIDAS CASI EN SU TOTALIDAD. DE ESTA MANERA, NACIÓ EL MÉTODO ANALÍTICO FLUORESCENTE DE RAYOS X MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE UN "ELEMENTO CONTROL", LLAMADO DE "CORRECCIÓN DE INTENSIDADES MEDIANTE LA RELACIÓN CONTRA LA INTENSIDAD DE UN ELEMENTO CONTROL AGREGADO" (2).

SELECCIÓN DEL ELEMENTO CONTROL.-

PARA SELECCIONAR EL ELEMENTO CONTROL, SE ANALIZA LA MUESTRA CUALITATIVAMENTE CON EL OBJETO DE CONOCER LOS ELEMENTOS POR ANALIZAR. UNA VEZ CONOCIDOS LOS ELEMENTOS CONSTITUYENTES SE PUEDE ESTABLECER QUÉ CONTROL SE USARÁ PARA CADA UNO DE ELLOS. SI SE VAN A DETERMINAR FIERRO Y CROMO, SE PUEDE AGREGAR MANGANESO, NÍQUEL O COBRE COMO CONTROL; SI SE VAN A DETERMINAR MANGANESO Y FIERRO, SE PUEDE AGREGAR CROMO, NÍQUEL O COBRE COMO CONTROL, ETC. (2). SI ALGUNO DE ESTOS ELEMENTOS ESTÁ PRESENTE EN LA MUESTRA Y SE QUIERE UTILIZAR COMO CONTROL, SE ELIMINA CUANTITATIVAMENTE POR LOS MÉTODOS QUÍMICOS TRADICIONALES DE VIDA HÚMEDA.

EN GENERAL, PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE UN ACERO, EN DONDE SE DESEA ANALIZAR EL FIERRO, CROMO, NÍQUEL Y MANGANESO, SE UTILIZA EL COBRE COMO CONTROL, PUDIÉNDOSE UTILIZAR EL ZINC, AUNQUE SE DA PREFERENCIA AL PRIMERO (2).

EL ELEMENTO CONTROL SE AGREGA EN TODOS LOS CASOS EN LA RELACIÓN DE 5 ML DE UNA SOLUCIÓN DE 50 MG POR MILILITRO A 50 ML DE UNA SOLUCIÓN QUE CONTIENE 10 MG POR MILILITRO DE MUESTRA. LA RELACIÓN DE 5 A 50 ML PERMITE EL ANÁLISIS DE MUESTRAS POR DUPLICADO DE UNA MUESTRA DE 100 ML Y ES EQUIVALENTE A LA ADICIÓN DE 0,5 G DEL CONTROL A 1,0 G DE MUESTRA. ÉSTA PROPORCIÓN ES SATISFACTORIA PARA CONCENTRACIONES DEL ELEMENTO DESDE 0,001 A 1,0 G POR 100 ML (2).

IV. APARATO

1.- APARATO.

UN ESQUEMA DEL APARATO USADO PARA EL ANÁLISIS POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE RAYOS X SE MUESTRA EN LA FIGURA 1.

LOS RAYOS X PROVENIENTES DE UN TUBO DE TUNGSTENO EXCITADOS POR UN ALTO VOLTAJE SE HACEN INCIDIR SOBRE LA MUESTRA. LOS RAYOS X FLUORESCENTES OBTENIDOS DE LA MUESTRA PASAN A TRAVÉS DE UN COLIMADOR DE PLACAS PARALELAS, EL CUAL LOS DIRIGE HACIA EL CRISTAL ANALIZADOR. LOS RAYOS YA DIFRACTADOS PASAN POR OTRO COLIMADOR DE PLACAS PARALELAS Y SON RECIBIDOS EN UN CONTADOR GEIGER, EL CUAL ESTÁ MONTADO SOBRE UN GONIÓMETRO.

EN LA DETERMINACIÓN DEL ESPECTRO DE RAYOS X, EL GONIÓMETRO GIRA ALREDEDOR DE SU CENTRO DE ROTACIÓN EN EL CUAL ESTÁ MONTADO EL CRISTAL ANALIZADOR. LA VELOCIDAD ANGULAR CON LA QUE SE DESPLAZA EL GONIÓMETRO ES EL DOBLE DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN DEL CRISTAL, DEBIDO A LA GEOMETRÍA DE LA DIFRACCIÓN DE ACUERDO CON LA LEY DE BRAGG.

CUANDO SE DETERMINA LA INTENSIDAD DE UNA LÍNEA CARACTERÍSTICA, EL GONIÓMETRO SE COLOCA EN EL ÁNGULO CORRESPONDIENTE A LA LONGITUD DE ONDA DEL ELEMENTO POR INVESTIGAR. EN ESTE CASO, LAS DESCARGAS DEL CONTADOR GEIGER SON REGISTRADAS POR MEDIO DE UN CIRCUITO ELECTRÓNICO CONTADOR, EL CUAL PUEDE OPERAR A "TIEMPO FI-

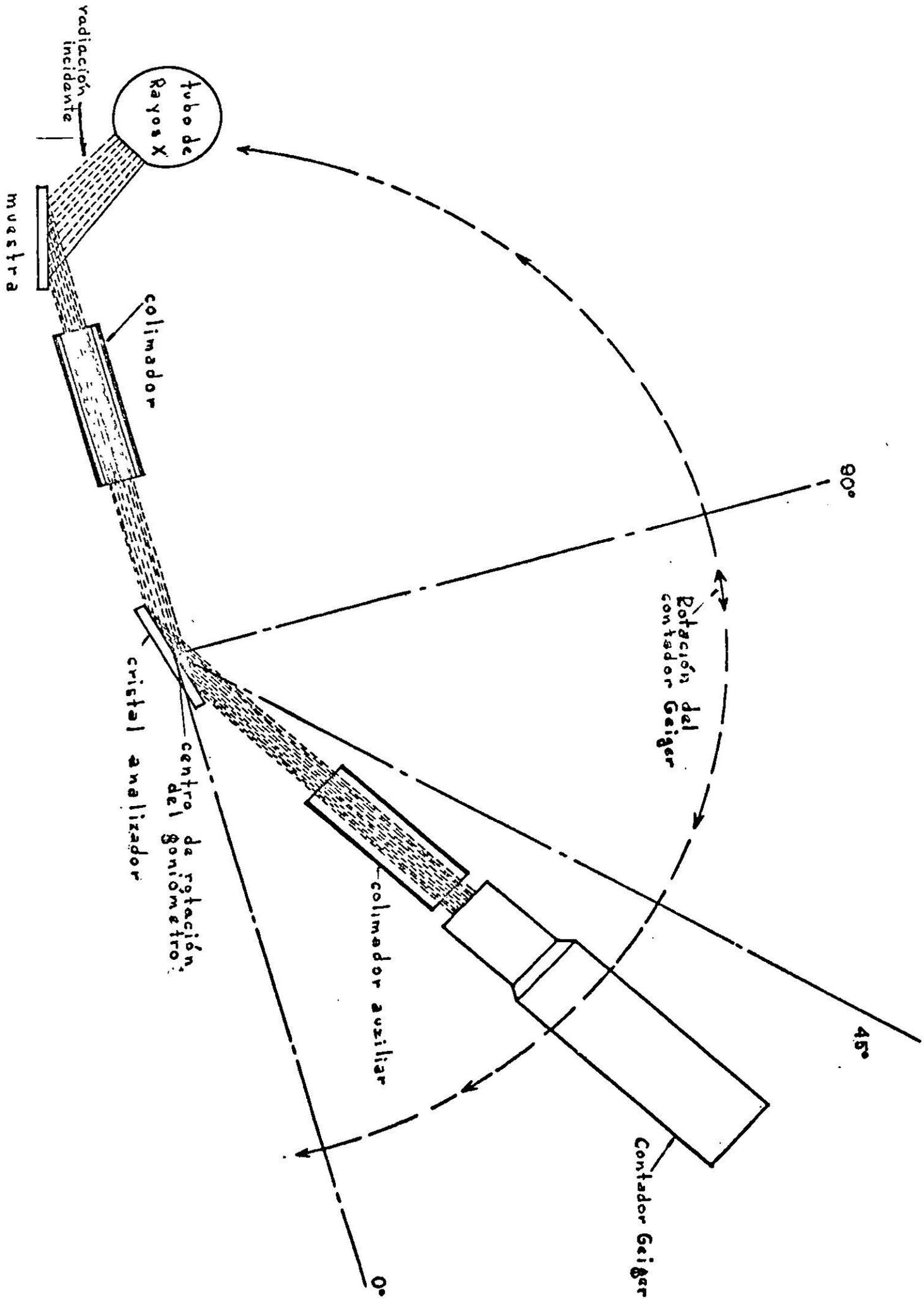
JO" O A "CUENTA FIJA", ES DECIR, DETERMINANDO EL NÚMERO DE CUENTAS DEL CONTADOR EN UN TIEMPO FIJO O MIDIENDO EL TIEMPO PARA UN NÚMERO FIJO DE CUENTAS.

LA INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN PRIMARIA ES DEPENDIENTE DE LA CORRIENTE Y EL VOLTAJE APLICADOS AL TUBO DE RAYOS X. EN LA PRÁCTICA, EL LÍMITE PARA LA INTENSIDAD ES LA POTENCIA DE DISIPACIÓN DEL TUBO DE RAYOS X.

UNA LONGITUD DE ONDA DETERMINADA REQUIERE, PARA SER OBTENIDA, DE UN VOLTAJE MÍNIMO DADO POR LA EXPRESIÓN.

$$V\lambda_{\min} = 12,350$$

DONDE λ_{\min} SE EXPRESA EN UNIDADES ÅNGSTROMS Y V EN VOLTS.



2.- CONTADOR GEIGER.-

EL CONTADOR GEIGER ES UN INSTRUMENTO UTILIZADO PARA DETECTAR EL PASO A TRAVÉS DE ÉL DE UNA PARTÍCULA SIMPLE. EL CONTADOR CONSISTE DE UN RECIPIENTE CILÍNDRICO CONDUCTOR LLENO CON GAS A UNA PRESIÓN CONSIDERABLEMENTE MENOR QUE LA ATMOSFÉRICA, CON UN ALAMBRE FINO A TRAVÉS DE SU CENTRO EL CUAL ESTÁ ELÉCTRICAMENTE AISLADO DEL RECIPIENTE.

EL ALAMBRE CENTRAL TIENE UN POTENCIAL ELÉCTRICO POSITIVO ΔV DE VARIOS CIENTOS DE VOLTS CON RESPECTO AL RECIPIENTE. ÉSTE VALOR DE ΔV DEBE SER LIGERAMENTE MENOR DEL QUE RESULTA DE UNA DESCARGA GASEOSA ESPONTÁNEA. SI UNA PARTÍCULA QUE PASA POR EL RECIPIENTE IONIZA UNA MOLÉCULA DEL GAS, EL ELECTRÓN ES ATRAÍDO HACIA EL ALAMBRE CENTRAL Y EL IÓN POSITIVO HACIA EL OTRO CONDUCTOR. LA FUERZA DEL CAMPO ELÉCTRICO CERCA DEL ALAMBRE ES MUY ALTA, DE TAL MANERA QUE EL ELECTRÓN GANA SUFICIENTE ENERGÍA PARA IONIZAR UNA SEGUNDA MOLÉCULA. AHORA, CADA UNO DE LOS DOS ELECTRONES GANA ENERGÍA Y IONIZAN OTRA MOLÉCULA.

TAL COMO EN UN TUBO DE DESCARGA, LA MULTIPLICACIÓN EN EL GAS TOMA LUGAR, Y APARECE UNA DESCARGA GENERAL. HAY ENTONCES UNA PULSACIÓN REPENTINA DE CORRIENTE EN EL CIRCUITO EN LA DIRECCIÓN MOSTRADA EN LA FIGURA 2. LA RESISTENCIA R ES UNA RESISTENCIA GRANDE Y LA CIRCULACIÓN DE LA CORRIENTE

CREA UNA CAÍDA DE VOLTAJE A TRAVÉS DE ESTA RESISTENCIA, LA CUAL REDUCE MOMENTÁNEAMENTE EL POTENCIAL DEL ALAMBRE CENTRAL. A MEDIDA QUE EL VOLTAJE A TRAVÉS DEL TUBO CAE, LA DESCARGA SE EXTINGUE Y LA CORRIENTE EN EL CIRCUITO BAJA A CERO. ENTONCES EL VOLTAJE DEL PUNTO A CAE DE REPENTE Y LUEGO REGRESA A SU VALOR ORIGINAL. ÉSTA ES UNA PULSACIÓN ELÉCTRICA QUE PUEDE SER AMPLIFICADA Y REGISTRADA POR MEDIO ELECTROMECA--COS.

INFLUENCIA DEL VOLTAJE EN EL CONTADOR GEIGER.

EL VOLTAJE APLICADO AL CONTADOR GEIGER TIENE UNA GRAN INFLUENCIA EN EL NÚMERO DE DESCARGAS POR SEGUNDO.

EL CONTADOR GEIGER ES INESTABLE A VOLTAJES ALTOS, YA QUE SE INCREMENTA LA VELOCIDAD DE LAS DESCARGAS NO PERMITIENDO OBTENER RESULTADOS REPRODUCIBLES.

EL CASO CONTRARIO SUCEDE CON VOLTAJES BAJOS, LOS CUALES DISMINUYEN LA EFICIENCIA DE CONTEO Y HACEN EL CONTADOR MUY POCO SENSIBLE.

ES POR ESTO QUE PARA PODER OPERAR EL CONTADOR CORRECTAMENTE, SE DEBE HACER UNA CALIBRACIÓN DEL MISMO CON EL OBJETO DE TRABAJAR A UN DETERMINADO VOLTAJE EN DONDE UN CAMBIO EN EL VOLTAJE NO AFECTE SENSIBLEMENTE AL NÚMERO DE DESCARGAS CAUSADAS POR LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN DE UN ELEMEN-

TO BAJO ANÁLISIS. EN EL SIGUIENTE CAPÍTULO SE DETALLARÁ EL
PROCEDIMIENTO NECESARIO PARA OBTENER LA CALIBRACIÓN DE UN --
CONTADOR GEIGER.

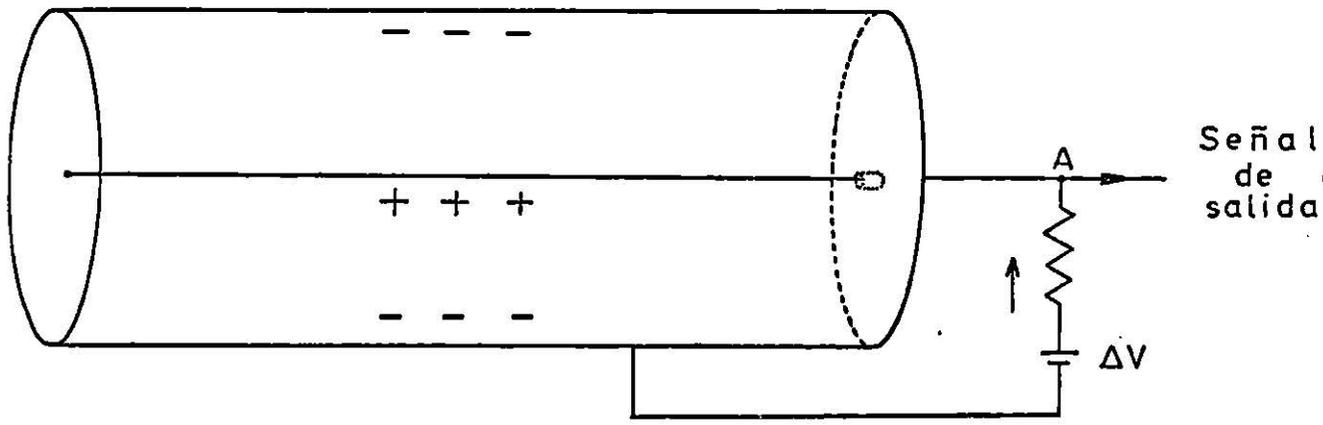


FIG 2
Esquema. de un contador Geiger

3.- CRISTAL ANALIZADOR.-

LOS CRISTALES ANALIZADORES TIENEN EL MISMO PROPÓSITO QUE LAS REJILLAS EN ESPECTROGRAFÍA ÓPTICA, ES DECIR, DIFRACTAR UN HAZ HETEROGÉNEO DE RAYOS X DE TAL MANERA QUE LOS RAYOS DE DIFERENTE LONGITUD DE ONDA SEAN DIFRACTADOS EN ÁNGULOS SEPARADOS.

LOS CRISTALES SE CARACTERIZAN POR LA DISTANCIA ENTRE SUS CAPAS ATÓMICAS ADYACENTES PARALELAS AL PLANO DE DIFRACCIÓN. ESTA DISTANCIA ES EXPRESADA EN UNIDADES ÅNGSTROM Y SE DENOMINA "D".

DE ACUERDO CON LA ECUACIÓN PARA DIFRACCIÓN DE BRAGG, $n\lambda = 2d \sin \theta$, MIENTRAS MENOR SEA EL ESPACIO "D" DE UN CRISTAL, MAYOR SERÁ EL ÁNGULO DE REFLEXIÓN PARA UN MISMO ORDEN ESPECTRAL Y UNA MISMA LONGITUD DE ONDA.

ESTO ES DE SUMA IMPORTANCIA PARA EL CASO DE RESOLUCIÓN DE LÍNEAS ADYACENTES EN EL ESPECTRO, ES DECIR, QUE TENGAN UNA LONGITUD DE ONDA SIMILAR Y SE PRODUZCA UNA SUPERPOSICIÓN DE ELLAS EN EL MISMO.

OTRA DE LAS CONSIDERACIONES QUE DEBEN TOMARSE EN CUENTA PARA LA SELECCIÓN DE UN CRISTAL ANALIZADOR ES SU EFICIENCIA EN REFLECTIVIDAD. LA REFLECTIVIDAD VARÍA ENTRE LOS DIFERENTES CRISTALES DEPENDIENDO DE SU GRADO DE PERFECCIÓN.

LOS CRISTALES ANALIZADORES MÁS USADOS EN ESPECTROMETRÍA DE RAYOS X SON LOS SIGUIENTES:

CLORURO DE SODIO.....	2D = 5,639 Å ^o
FLUORURO DE LITIO.....	2D = 4,028 Å ^o
MONOFOSFATO DE AMONIO (ADP).....	2D = 10,646 Å ^o
ETILEN-DIAMINO DEXTROTARTRATO (LDDT)	2D = 8,808 Å ^o

EL CRISTAL ANALIZADOR QUE SE UTILIZÓ EN EL PRESENTE TRABAJO FUE EL DE FLUORURO DE LITIO.

LAS INTENSIDADES NETAS DE AMBOS ELEMENTOS SE OBTIENEN RESTANDO A SUS RESPECTIVAS INTENSIDADES LA INTENSIDAD DEL "RUIDO DE FONDO" EN SUS ÁNGULOS CARACTERÍSTICOS DE EMISIÓN.

LA RELACIÓN DE INTENSIDADES SE OBTIENE DIVIDIENDO LA INTENSIDAD NETA DEL ELEMENTO ANALIZADO ENTRE LA INTENSIDAD NETA DEL ELEMENTO CONTROL.

D) CURVAS DE CALIBRACIÓN.- LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA UN CIERTO ELEMENTO SE OBTIENEN GRAFICANDO LA RELACIÓN DE INTENSIDADES DEL ELEMENTO CONTRA LA DEL ELEMENTO CONTROL EN LAS ORDENADAS Y EL POR CIENTO DEL ELEMENTO, O LOS GRAMOS DEL ELEMENTO POR MILILITRO DE SOLUCIÓN, EN LAS ABSCISAS.

2.- REACTIVOS.-

ACIDO CLORHÍDRICO.....	Q.P.
ACIDO SULFÚRICO.....	Q.P.
ACIDO NÍTRICO.....	Q.P.
ACIDO PERCLÓRICO.....	Q.P.
SULFATO DE MANGANESO MONOHIDRATADO.....	Q.P.
CROMATO DE POTASIO.....	Q.P.
SULFATO NIQUELOSO HEXAHIDRATADO.....	Q.P.
MOLIBDATO DE SODIO BIHIDRATADO.....	Q.P.
PENTÓXIDO DE VANADIO.....	Q.P.
TRIÓXIDO DE FIERRO.....	Q.P.
SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO.....	Q.P.
ZINC METÁLICO.....	Q.P.
AGUA DESTILADA.	

3.- SOLUCIONES.- (APENDICE 1)

3.1.- SOLUCIÓN DE VANADIO:

SE PREPARÓ UNA SOLUCIÓN DE VANADIO AL 100% QUE CONTENÍA 1.0 G DE VANADIO POR 100 ML DE SOLUCIÓN.

3.2.- SOLUCIÓN DE FIERRO A VANADIO 1 : 1

SE PREPARÓ UNA SOLUCIÓN DE FIERRO A VANADIO AL 50% DE CADA UNO, QUE CONTENÍA 0.50 G DE FIERRO Y 0.50 G DE VANADIO EN 100 ML DE SOLUCIÓN.

3.3.- SOLUCIONES DE FIERRO + VANADIO (1.0 G DE AMBOS/100 ML)

3.3.1.- SOLUCIÓN DE FIERRO A VANADIO 1:2

SE PREPARÓ UNA SOLUCIÓN AL 66.66% DE VANADIO Y -- 33.33% DE FIERRO QUE CONTENÍA 0.6666 G DE VANADIO Y 0.3333 G DE FIERRO EN 100 ML DE SOLUCIÓN.

3.3.2.- SOLUCIÓN DE FIERRO A VANADIO 1:3

SE PREPARÓ UNA SOLUCIÓN DE 75.00% DE VANADIO Y - 25.00% DE FIERRO, QUE CONTENÍA 0.7500 G DE VANADIO Y 0.2500 G DE FIERRO POR 100 ML DE SOLUCIÓN.

3.3.3.- SOLUCIÓN DE FIERRO A VANADIO 4:1

SE PREPARÓ UNA SOLUCIÓN AL 20.00% DE VANADIO Y -

80.00% DE FIERRO, QUE CONTENÍA 0.2000 G DE VANADIO Y 0.8000 G DE FIERRO POR 100 ML DE SOLUCIÓN.

3.4.- SOLUCIONES SINTÉTICAS DE ACEROS:

SE PREPARARON TRES MUESTRAS SINTÉTICAS DE ACEROS A PARTIR DE SALES Y ÓXIDOS METÁLICOS, LAS CUALES CONTENÍAN LOS SIGUIENTES ELEMENTOS EN % EN BASE METÁLICA:

% ELEM.	MUESTRA I	MUESTRA II	MUESTRA III
MN	0.0641	0.2033	0.3398
CR	0.1295	0.5425	0.8498
NI	0.2591	0.6782	1.1332
MO	0.0775	0.2169	0.4284
V	0.3105	1.3021	2.2662
FE	98.9510	96.8290	94.6414
CU	0.2073	0.2278	0.3444
	99.9999	99.9999	99.9999

ESTAS SOLUCIONES AFORADAS A 100 ML CONTENÍAN - -
2.1300, 7.2940 Y 12.6950% DE VANADIO RESPECTIVAMENTE.

3.5.- SOLUCIÓN DE ZINC (CONTROL).-

SE PREPARÓ UNA SOLUCIÓN QUE CONTENÍA 5.0 G DE ZINC

POR 100 ML DE SOLUCIÓN.

3.6.- SOLUCIÓN DE COBRE (CONTROL).

SE PREPARÓ UNA SOLUCIÓN QUE CONTENÍA 5.0 G DE COBRE POR 100 ML DE SOLUCIÓN.

3.7.- SOLUCIONES DE ACEROS ESTÁNDAR (NATIONAL BUREAU OF STANDARDS DE EE.UU.).-

SE PREPARARON DOS SOLUCIONES DE ACEROS ESTÁNDAR DE LAS SIGUIENTES COMPOSICIONES:

% PESO	ACERO TIPO 153-A	ACERO TIPO 132-A
CR	3.73	4.21
V	2.06	1.94
Mo	8.85	4.51
W	1.76	6.20
Co	8.46	-
N	0.024	-
FE	75.116	83.14
	100.000	100.000

1.0 G DE MUESTRA DE CADA UNO DE ESTOS ACEROS AFORADOS A 100 ML CONTENÍAN 2.06 Y 1.94% DE VANADIO RESPECTIVAMENTE.

4.- PROCEDIMIENTO GENERAL PARA EFECTUAR ANÁLISIS CUANTITATIVOS DE ACEROS MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.-

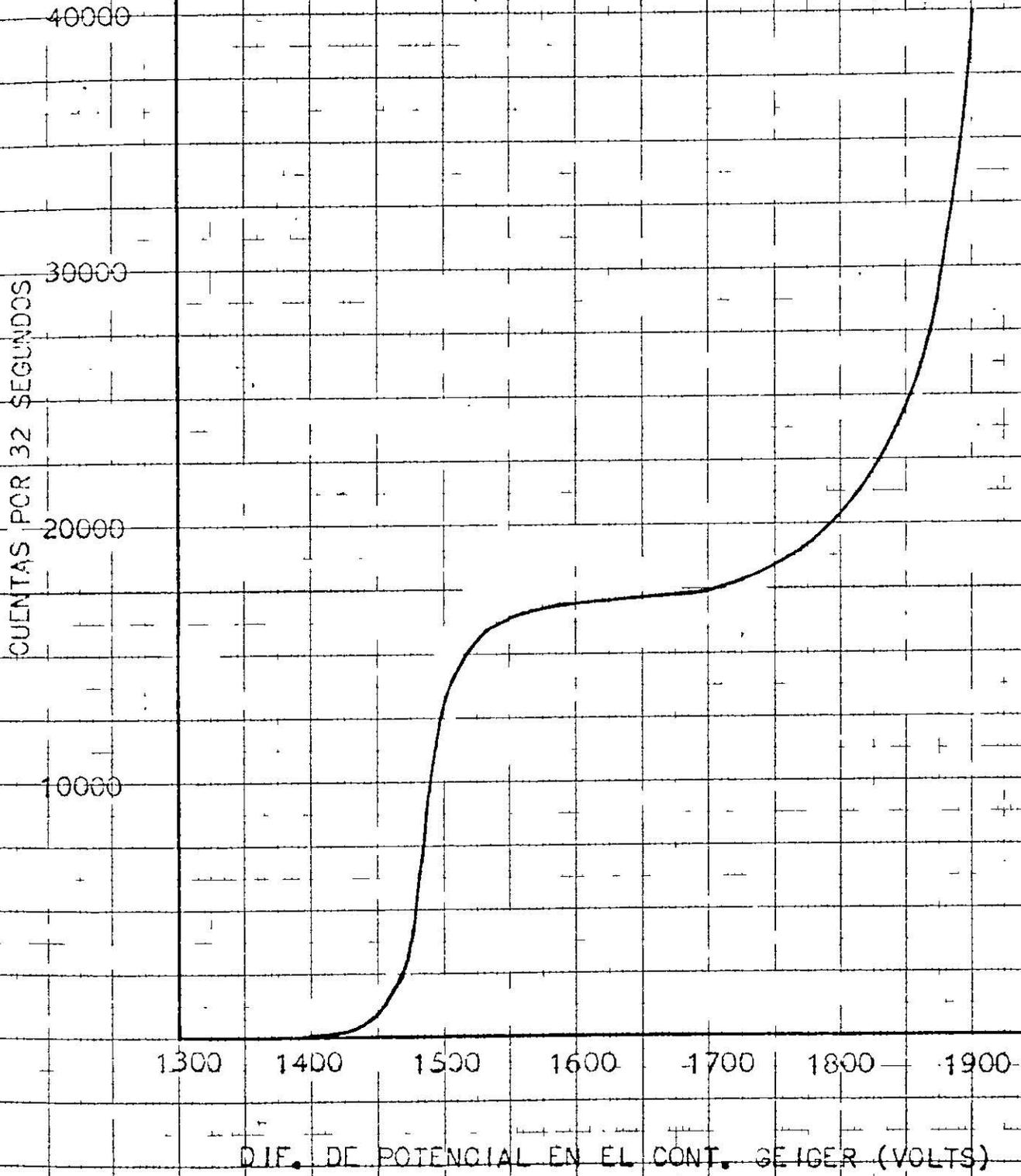
4.1.- CALIBRACIÓN DEL CONTADOR GEIGER.-

EL CONTADOR GEIGER ES UN INSTRUMENTO QUE SE UTILIZA PARA LA MEDICIÓN DE LA RADIACIÓN QUE SOBRE ÉL INCIDE. DICHA RADIACIÓN LA TRANSFORMA EN SEÑALES ELÉCTRICAS, LAS CUALES -- PUEDEN REGISTRARSE POR MEDIOS ELECTROMECÁNICOS EN PULSACIONES O CUENTAS POR UNIDAD DE TIEMPO. COMO ESTE INSTRUMENTO TRABAJA BAJO CIERTO POTENCIAL ENTRE SUS TERMINALES (CAP. IV, #2), UN CAMBIO DE VOLTAJE ENTRE DICHAS TERMINALES CAUSARÁ UN CAMBIO EN LAS SEÑALES O PULSACIONES DE SALIDA DEL CONTADOR PARA UNA CANTIDAD CONSTANTE DE RADIACIÓN RECIBIDA. ESTOS INSTRUMENTOS TIENEN LA PARTICULARIDAD DE QUE MANDAN UNA SEÑAL CONSTANTE DE SALIDA PARA UN CIERTO INTERVALO DE VOLTAJE APLICADO A SUS TERMINALES. ÉSTE INTERVALO DE VOLTAJE ES EL QUE INTERESA, YA QUE PARA CUALQUIER CAMBIO DE VOLTAJE EN SUS TERMINALES SE REGISTRARÁ LA MISMA INTENSIDAD DE RADIACIÓN EMITIDA -- POR EL ELEMENTO BAJO ANÁLISIS.

DICHO INTERVALO DE VOLTAJE SE DENOMINA COMÚNMENTE -- "MESETA DEL CONTADOR", LA CUAL SE OBTIENE GRAFICANDO LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN PRODUCIDA POR UN ELEMENTO CONTRA DIFERENTES VOLTAJES APLICADOS A LAS TERMINALES DEL CONTADOR. LA MESETA TÍPICA DE UN CONTADOR SE MUESTRA EN LA FIGURA # 3.

FIGURA 3

"MESETA" DEL CONTIADOR GEIGER.



4.2.- OBTENCIÓN DE LOS ÁNGULOS DE EMISIÓN.-

EL SIGUIENTE PASO ES EL DE LOCALIZAR LOS ÁNGULOS -- (PICOS) DE MÁXIMA EMISIÓN DE RADIACIÓN PARA LOS ELEMENTOS CON QUE SE VA A TRABAJAR.

EL ÁNGULO DE MÁXIMA EMISIÓN SE ENCUENTRA GRAFICANDO LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN DEL ELEMENTO CONTRA EL ÁNGULO DE EMISIÓN.

EL ÁNGULO DE MÁXIMA EMISIÓN DEL VANADIO SE MUESTRA COMO EJEMPLO EN LA FIGURA 4, EL CUAL RESULTÓ SER 77.11° ,

4.3.- SELECCIÓN DEL ELEMENTO CONTROL.

DE ACUERDO CON LOS ELEMENTOS POR ANALIZAR, SE SELECCIONA EL ELEMENTO CONTROL BUSCANDO SIEMPRE QUE DICHO ELEMENTO SEA CERCANO EN NÚMERO ATÓMICO AL ELEMENTO DEL CUAL SE VA A -- CONSTRUIR LA CURVA DE CALIBRACIÓN.

4.4.- PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES ESTÁNDAR.-

A CONTINUACIÓN SE PREPARAN LAS SOLUCIONES ESTÁNDAR DE ACUERDO CON EL ELEMENTO O ELEMENTOS QUE SE QUIERAN INVESTIGAR, SIGUIENDO LA TÉCNICA DESCRITA EN EL CAPÍTULO V, IF 3.

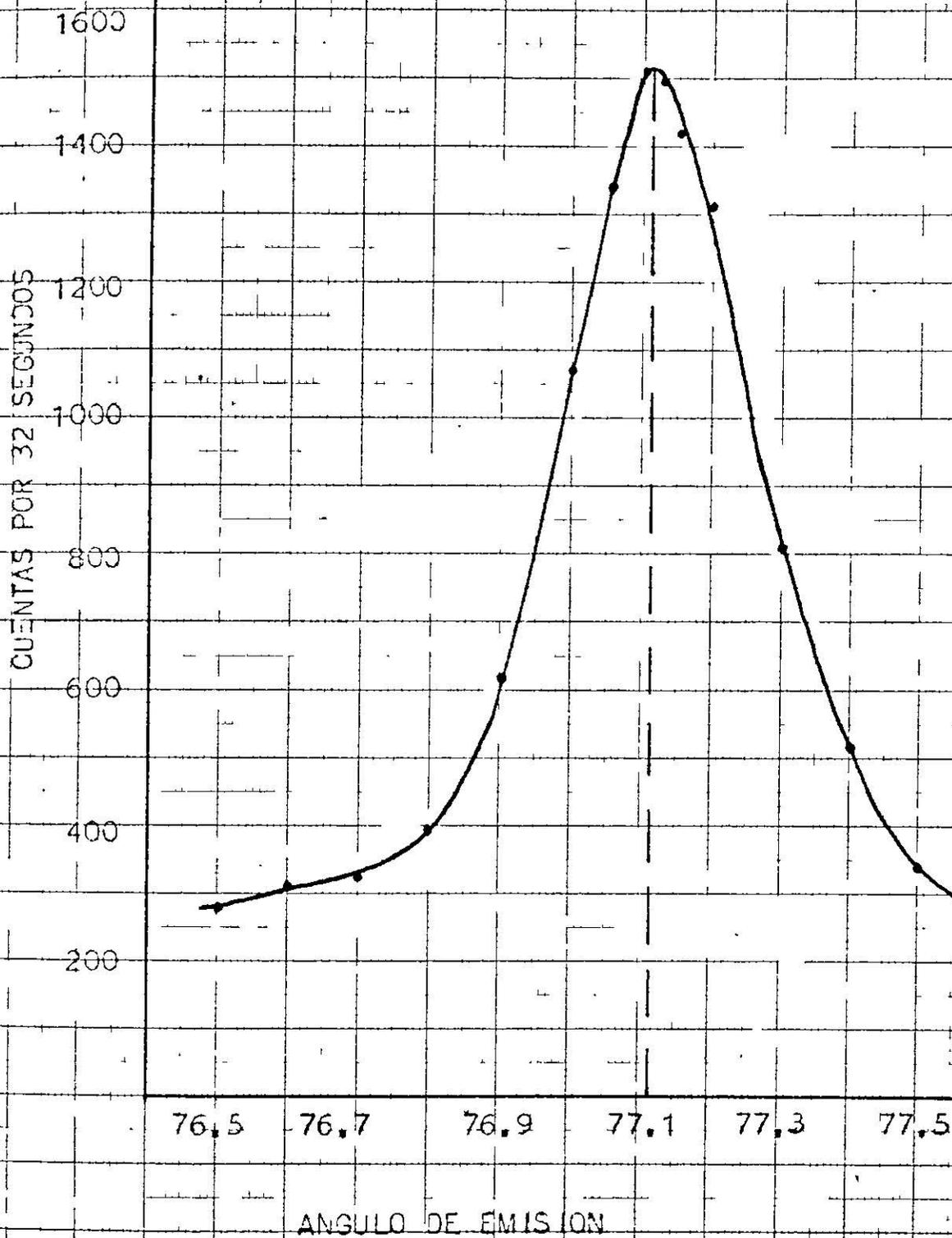
4.5.- RECOLECCIÓN DE DATOS.

CON LAS SOLUCIONES ESTÁNDAR PREPARADAS, SE CORREN -

FIGURA 4

PICO DE MAXIMA EMISION
PARA EL VANADIO

$$\theta_V = 77.11^\circ$$



PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ELEMENTO ANALIZADO DILUYENDO LA MUESTRA CON AGUA DESTILADA.

LA INTENSIDAD SE REGISTRA PARA CADA SOLUCIÓN A DIFERENTES CONCENTRACIONES EN EL ÁNGULO MÁXIMO DE EMISIÓN DEL ELEMENTO ANALIZADO Y DEL ELEMENTO CONTROL, ASÍ COMO LA INTENSIDAD EMITIDA POR UNA MUESTRA DE AGUA DESTILADA EN AMBOS ÁNGULOS, LA CUAL SE DENOMINA "RUIDO DE FONDO".

LA INTENSIDAD NETA SE OBTIENE RESTANDO A LA INTENSIDAD DEL ELEMENTO EN SU ÁNGULO CORRESPONDIENTE, LA INTENSIDAD DEL "RUIDO DE FONDO".

4.6.- CONSTRUCCIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN.

UNA VEZ OBTENIDOS LOS DATOS DE LAS INTENSIDADES EN CUENTAS POR SEGUNDO PARA LAS DIFERENTES SOLUCIONES ESTÁNDAR, SE PROCEDE A CONSTRUIR LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN, PARA LO CUAL SE GRAFICA LA RELACIÓN DE INTENSIDADES DEL ELEMENTO AL ELEMENTO CONTROL (I_E/I_C) EN LAS ORDENADAS, CONTRA EL POR CIENTO DEL ELEMENTO ANALIZADO EN LAS ABSCISAS.

4.7.- ANÁLISIS DEL ACERO PROBLEMA.-

YA CON LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN OBTENIDAS, SE PUEDE ANALIZAR EL ELEMENTO O ELEMENTOS QUE SE DESEE DEL ACERO PROBLEMA. LA TÉCNICA QUE SE SIGUE PARA OBTENER LA MUESTRA DEL ACERO EN SOLUCIÓN SE DESCRIBE EN EL APÉNDICE I.

A 5.0 ML DE ESTA SOLUCIÓN SE AGREGAN 0.5 ML DE LA SOLUCIÓN CONTROL. SE REGISTRAN LAS INTENSIDADES TANTO DEL RUIDO DE FONDO COMO LA DEL ELEMENTO ANALIZADO Y DEL ELEMENTO CONTROL EN SUS ÁNGULOS CORRESPONDIENTES. A CONTINUACIÓN SE OBTIENEN LAS INTENSIDADES NETAS RESTANDO EL RUIDO DE FONDO; LA RELACIÓN DE INTENSIDADES I_E/I_C OBTENIDA SE LLEVA A LA CURVA DE CALIBRACIÓN DEL ELEMENTO, OBTENIÉNDOSE ASÍ LA CONCENTRACIÓN EN POR CIENTO DEL MISMO.

5.- OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN.

APARATO

ESPECTRÓGRAFO DE RAYOS X, NORELCO (NORTH AMERICAN - PHILIPS Co. INC.) MODELO No. 52157-A,

ELEMENTOS CONTROL.

SE UTILIZARON ALTERNADAMENTE SOLUCIONES CONTROL DE ZINC Y COBRE.

PROCEDIMIENTO

- A) SE PREPARARON LAS MUESTRAS ESTÁNDAR.
- B) SE CALIBRÓ EL CONTADOR GEIGER.
- C) SE OBTUVIERON LOS PICOS DE MÁXIMA EMISIÓN PARA EL VANADIO, ZINC Y COBRE.
- D) DE LAS SOLUCIONES ESTÁNDAR CONTENIENDO 6.25, 12.5, 25.0, 50.0 Y 100.0% DE VANADIO SE TRANSFIRIÓ UNA ALÍCUOTA DE 5.0 ML CON UNA PIPETA VOLUMÉTRICA A UN PORTAMUESTRAS DE VIDRIO, ASÍ COMO 0.5 ML DE SOLUCIÓN CONTROL DE ZINC PARA ALGUNAS PRUEBAS Y 0.5 ML DE SOLUCIÓN CONTROL DE COBRE PARA OTRAS PRUEBAS.
- E) SE DETERMINÓ EN CADA UNA DE ESTAS SOLUCIONES EL NÚMERO DE CUENTAS POR SEGUNDO, ASÍ COMO EL RUIDO DE FONDO, TOMÁNDOSE EL PROMEDIO DE UN TOTAL DE CINCO DETERMINACIONES

POR MUESTRA.

CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL APARATO.

EN EL TUBO DE RAYOS X: 35 KV, 15 MA.

ÁNODO DE TUNGSTENO.

EN EL CONTADOR GEIGER..... = 1810 VOLTS.

CRSITAL ANALIZADOR: FLORURO DE LITIO CON DISTANCIA INTERA-
TÓMICA DE $2D = 4.0276 \text{ \AA}$.

CONSTANTE DE TIEMPO = 64 SEGUNDOS.

OPERACIÓN..... = "TIEMPO FIJO"

FACTOR DE ESCALA = 128.

VI DATOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

I.- PARA LA CURVA DE REFERENCIA DE LA SOLUCIÓN DE VANADIO SOLO
CON ZINC COMO CONTROL.

TABLA I

%V	CUENT. POR SEGUNDO: V	CUENT. POR SEGUNDO ZN	CUENT. REALES POR SEG.: V	CUENT. REALES POR SEG.: ZN.	$\frac{I_V}{I_{Zn}}$
"R DE F"	6.02	18.73	0.00	0.00	0.0000
6.25	11.43	30.38	5.41	11.65	0.4644
12.50	15.51	33.47	9.49	14.74	0.6430
25.00	16.82	67.32	10.80	48.59	0.2222
50.00	29.11	31.55	23.09	12.83	1.8010
100.00	43.74	227.83	37.72	209.10	0.1804
100.00*	42.53	105.40	36.51	86.67	0.4212
100.00*	40.72	147.68	34.70	128.95	0.2690

ESTOS DATOS SE PRESENTAN EN LA FIGURA 5.

"R DE F" = RUIDO DE FONDO.

CUENTAS REALES/SEG. = CUENTAS/SEG. PARA MÁXIMO- CUENTAS/SEG --
PARA "R DE F".

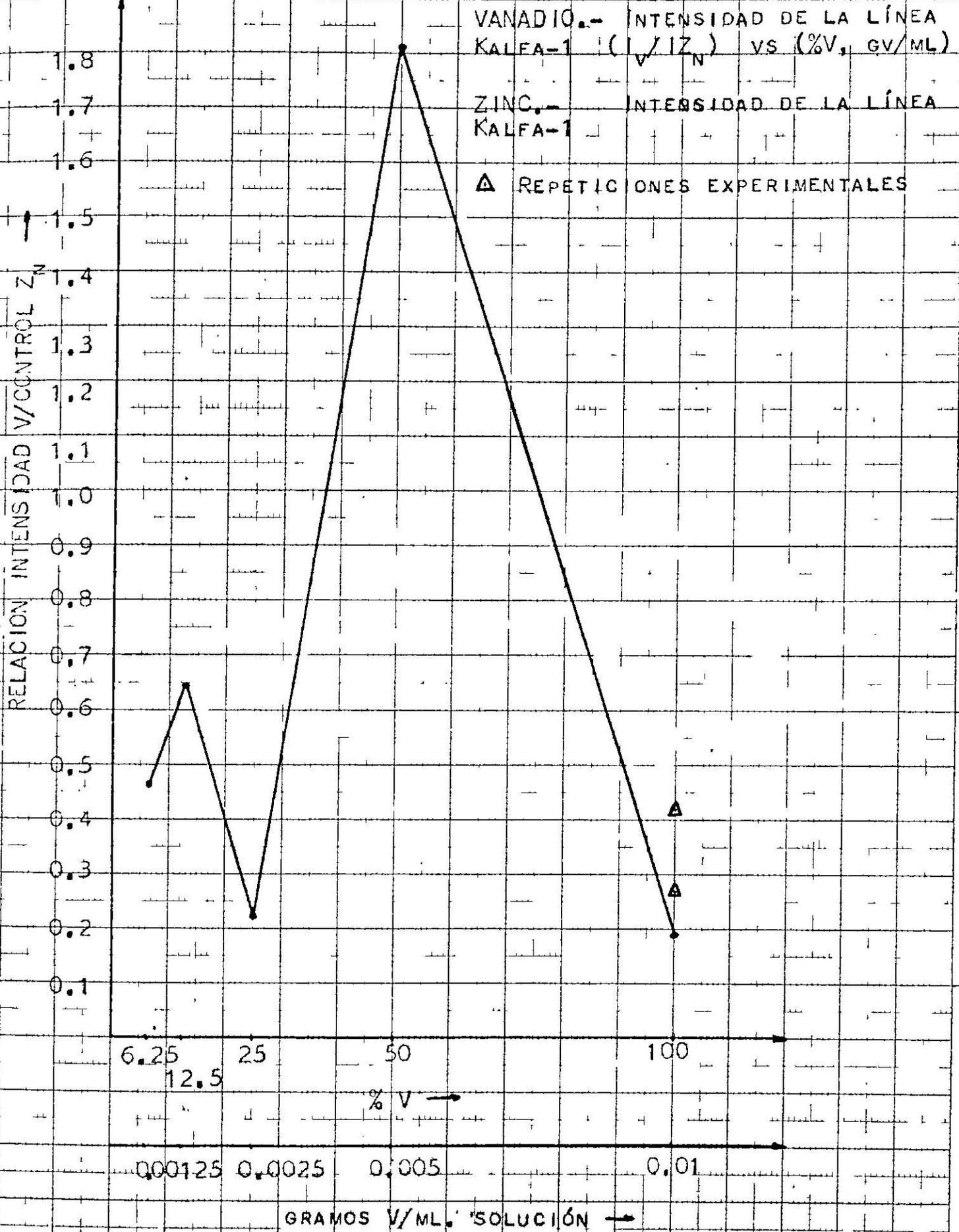
ÁNGULOS DE REFERENCIA PARA RUIDOS DE FONDO:

$$O_V = 77.11^\circ ; O_{Zn} = 42.00^\circ$$

LÍNEAS DE EMISIÓN A LAS CUALES SE DETERMINÓ LA INTENSIDAD PARA
EL VANADIO Y ZINC: K ALFA-L PARA AMBOS.

* DETERMINACIONES REPETIDAS A MANERA DE COMPROBACIÓN.

FIGURA 5



2.- PARA LA CURVA DE REFERENCIA DE LA SOLUCIÓN DE VANADIO SOLO; CON COBRE COMO CONTROL.

TABLA II

%V	CUENT. POR SEGUNDO: V	CUENT. POR SEGUNDO: ZN	CUENT. REALES POR SEG. V.	CUENT REALES POR SEG. ZN	$I_V/I_{ZN}^{..}$
"R DEF"	6.15	68.444	0.00	0.00	0.0000
6.25	17.79	86.40	5.64	17.96	0.3140
12.50	16.49	79.00	10.34	10.56	0.9791
25.00	22.77	74.13	16.62	5.69	2.9200
50.00	34.06	82.17	27.91	13.73	2.0330
100.00	53.33	105.67	47.18	37.23	1.2670
"R DE F"*	4.45	64.99	0.00	0.00	0.0000
50.00*	25.21	426.06	20.76	361.07	0.0574
100.00*	57.37	100.23	52.92	35.24	1.5010

** ESTOS DATOS SE PRESENTAN EN LA FIGURA 6

" R DE F" = RUIDO DE FONDO.

CUENTAS REALES/SEG = CUENTAS/SEG/ PARA MÁXIMO - CUENTAS/SEG PARA "R DE F"

ANGULOS DE REFERENCIA PARA RUIDOS DE FONDO:

$$O_V = 77.11^\circ ; O_{Cu} = 45.15^\circ$$

LÍNEAS DE EMISIÓN A LAS CUALES SE DETERMINÓ LA INTENSIDAD PARA EL VANADIO Y COBRE: K ALFA-1 PARA AMBOS.

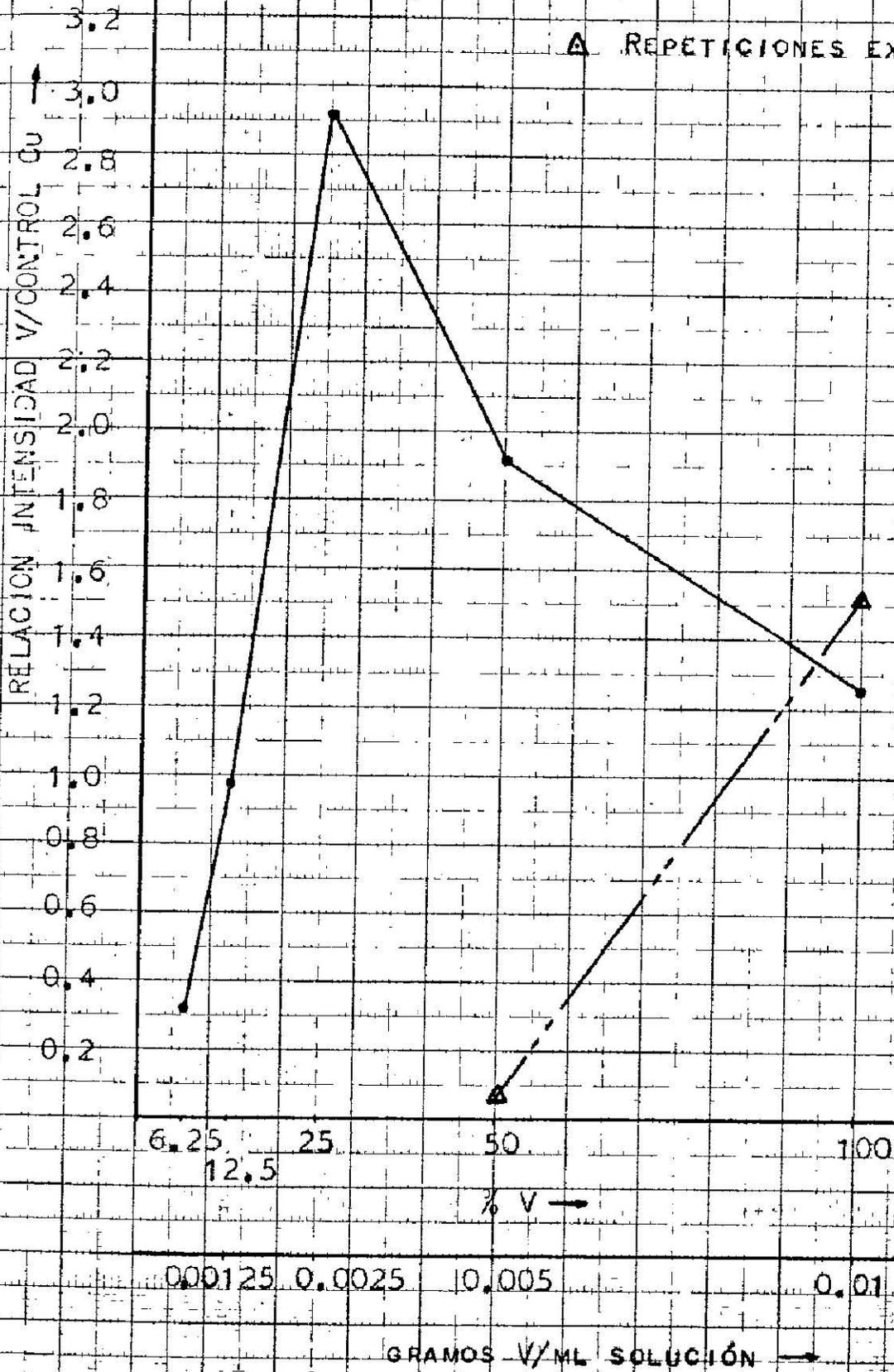
* DETERMINACIONES REPETIDAS A MANERA DE COMPROBACIÓN.

FIGURA 6

VANADIO.- INTENSIDAD DE LA LÍNEA
KALFA-1

COBRE.- INTENSIDAD DE LA LÍNEA
KALFA-1

▲ REPETICIONES EXPERIMENTALES



VII. DISCUSION Y CONCLUSIONES

COMO SE PUEDE OBSERVAR EN LOS RESULTADOS OBTENIDOS, LAS POSIBILIDADES DE EFECTUAR ANÁLISIS CUANTITATIVOS DE ACE-RCS BAJO LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DESARROLLADAS EN ESTE TRABAJO SON NULAS, YA QUE LOS DATOS NO SON REPRODUCIBLES POR LAS RAZONES QUE A CONTINUACIÓN SE MENCIONAN:

- 1.- EL EXPERIMENTO NO SE PUEDE LLEVAR A CABO EN LAS CONDICIONES DE 35 KV Y 15 MA EN EL TUBO DE RAYOS X DEBIDO A QUE SE NECESITA UNA EXCITACIÓN MAYOR, DEL ORDEN DE 100 KV Y 20 MA PARA MEJORAR LA RELACIÓN PICO-FONDO QUE RESULTA EN LAS CONDICIONES ACTUALES FIGURA 7.
- 2.- ADEMÁS, LOS DATOS NO SON REPRODUCIBLES DEBIDO A QUE LA INTENSIDAD DEL RUIDO DE FONDO ESTÁ DISTRIBUÍDA ESTADÍSTICAMENTE, Y COMO LA RELACIÓN PICO-FONDO DEL VANADIO ES MUY PEQUEÑA, EN ALGUNAS OCASIONES LA INTENSIDAD DEL RUIDO DE FONDO PUDO IGUALAR O FUÉ AÚN MAYOR QUE LA INTENSIDAD DEL VANADIO.
- 3.- DEBIDO A LA MISMA RAZÓN DE RELACIÓN POBRE DE PICO-FONDO, LAS INTENSIDADES, TANTO DEL VANADIO COMO LA DE OTROS METALES QUE SE DESEE ANALIZAR, PERO QUE SE ENCUENTREN IGUALMENTE EN PEQUEÑAS CANTIDADES, SE VERÍAN AFECTADAS POR EMISIONES DE SEGUNDO, TERCERO O MAYOR ORDEN DE OTROS ELEMENTOS PRESENTES.

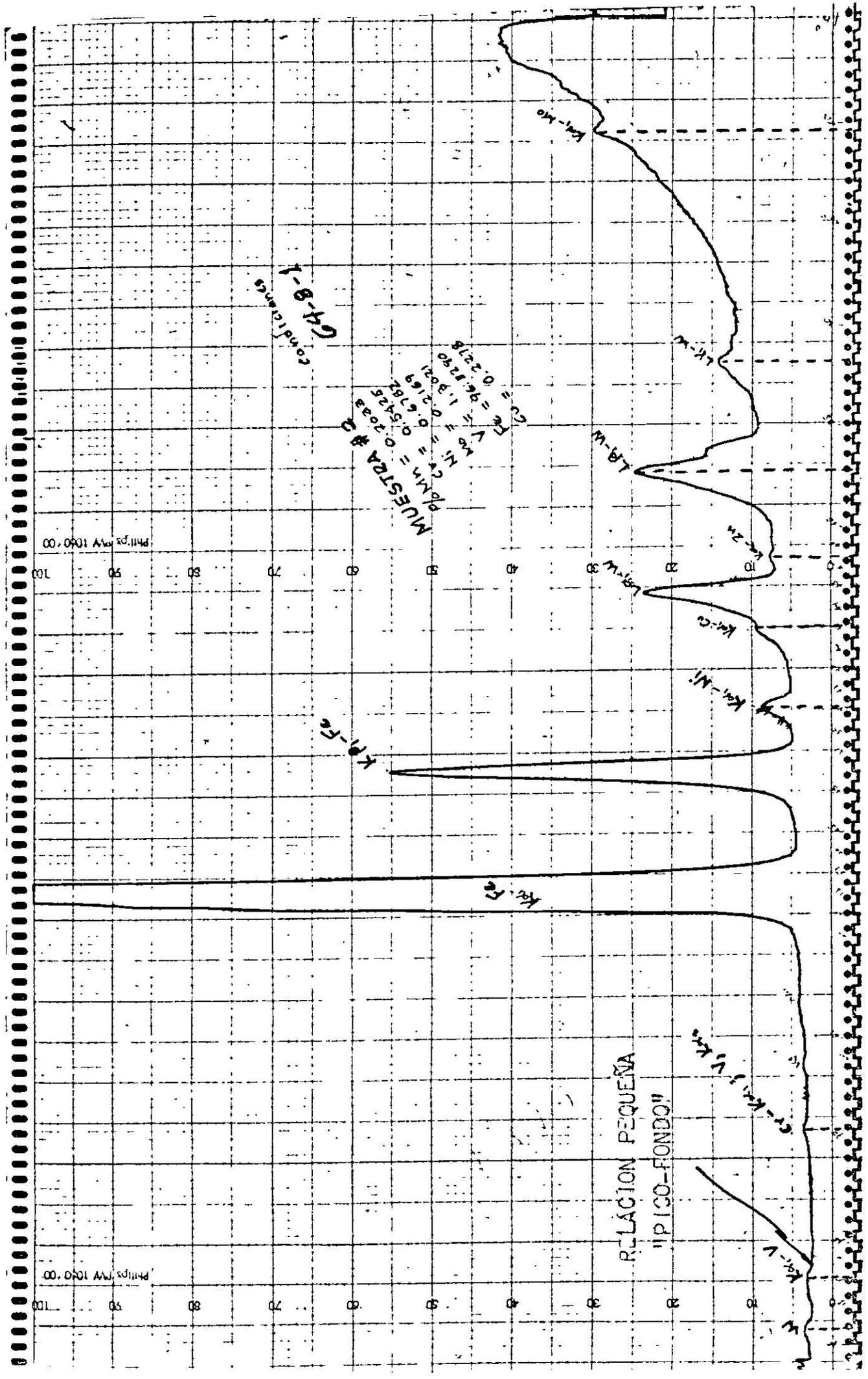


FIGURA 7

RELACION "PICO FONDO"

4.- OTRO FACTOR QUE INTERVINO EN LA BAJA INTENSIDAD DE LA --
RADIACIÓN DE LOS METALES QUE SE ENCUENTRAN EN PEQUEÑA -
CANTIDAD, FUÉ LA GRAN ABSORCIÓN DEL FIERRO PRESENTE, --
PUES SE ENCUENTRA SIEMPRE EN GRAN PROPORCIÓN EN LOS ACE-
ROS. AQUÍ SE RECOMIENDA PRIMERAMENTE ELIMINARLO POR VÍA
QUÍMICA TRADICIONAL.

EL ANÁLISIS SE PUEDE LLEVAR A CABO (15):

- 1.- UTILIZANDO UN APARATO QUE PRODUZCA UNA EXCITACIÓN MAYOR,
COMO SE DIJO ANTERIORMENTE, LO CUAL MEJORA EN GRAN CANTI-
DAD LA RELACIÓN PICO-FONDO.
- 2.- COLOCANDO UNA CÁMARA DE VACÍO EN LA TRAYECTORIA DE LOS -
RAYOS X PARA ELIMINAR LA ABSORCIÓN POR EL AIRE Y AUMEN--
TAR LA INTENSIDAD DEL ELEMENTO.
- 3.- OTRO DISPOSITIVO QUE SE UTILIZA PARA AUMENTAR LA RELA- -
CIÓN PICO-FONDO ES EL "DISCRIMINADOR DE ALTURA DE PUL- -
SOS", EL CUAL PERMITE EL PASO AL REGISTRO DE CUENTAS DE
LOS RANGOS ESPECIFICADOS DE ALTURA QUE SE DESEE.

SE RECOMIENDA QUE EL ÁNGULO DE MÁXIMA EMISIÓN DE -
LOS ELEMENTOS QUE SE QUIERA ANALIZAR DEBE DE DETERMINARSE -
CON MUESTRA LÍQUIDA, YA QUE UN MISMO ELEMENTO EMITE SU RADIA

CIÓN MÁXIMA A ÁNGULOS DIFERENTES CUANDO ESTÁ EN SOLUCIÓN --
QUE CUANDO ESTÁ EN FORMA SÓLIDA.

VIII. BIBLIOGRAFIA

- 1 HOUK, W. W. Y L. SILVERMAN. DETERMINATIONS OF IRON, - -
CHROMIUM AND NICKEL BY FLUORESCENT X-RAY ANALYSIS. AQUEOUS
SOLUTION METHOD. ANAL. CHEM. 31, 1069, (1959).
- 2 MITCHELL, E. J. Y H. J. O'HEAR. GENERAL X-RAY SPECTROGRAPHIC
SOLUTION METHOD FOR ANALYSIS OF IRON - CHROMIUM AND/OR -
MANGANESE BEARING MATERIALS. ANAL. CHEM. 34, 1620, (1962).
- 3 JONES, R. W. Y R. W. ASHLEY. X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF
STAINLESS STEEL IN AQUEOUS SOLUTIONS. ANAL. CHEM. 31, -
1629, (1959).
- 4 U. S. DEP. OF COMMERCE. NAT. BUREAU OF STANDARDS. ACCURACY
OF SOLUTION X-RAY SPECTROMETRIC ANALYSIS OF COPPER - BASE
ALLOYS. NBS PUBLICATIONS, 260 - 5.
- 5 EWING, G. W. INSTRUMENTAL METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS. -
P. 218. MCGRAW-HILL BOOK CO. INC. N. YORK, 1954.
- 6 COMPTON, A. H. Y S. K. ALLISON. X-RAYS IN THEORY AND EXPERI
MENT. 2A. ED. D. VAN NOSTRAND CO. INC. N. YORK, 1935.
- 7 MOELLER, T. QUÍMICA INORGÁNICA. 3A. ED. EDITORIAL REVERTÉ
S. A., MÉXICO, 1961.
- 8 CLARK, G. L. "APPLIED X-RAYS". 3A. ED. MCGRAW-HILL BOOK -
CO. INC. N. YORK, 1940.

- 9 SALMON, M.L. Y J.P. BLACKLEDGE. ANALYSIS OF RARE EARTHS - BY FLUORESCENT X-RAY SPECTROGRAPHY. ANAL. CHEM. 26, 1667, (1954).
- 10 PARRISCH, W. X-RAY SPECTROCHEMICAL ANALYSIS. NORELCO REPORTER 3, 7, (1956).
- 11 ZINGARO, P.W. STATISTICS IN X-RAY INTENSITY MEASUREMENTS. NORELCO REPORTER, 5, 4, (1958).
- 12 ZEMANY, P.D., H.G. PFEIFFER, Y H.A. LIEBHAFSKY. PRECISION IN X-RAY EMISSION SPECTROGRAPHY, BACKGROUND PRESENT. ANAL. CHEM. 31, 1776, (1959).
- 13 BIRKS, L.S. Y D.M. BROWN. PRECISION IN X-RAY SPECTROCHEMICAL ANALYSIS. FIXED TIME VS FIXED COUNT. ANAL. CHEM. 34, 240, (1962).
- 14 ANDERMANN, G. Y J.W. KEMP. SCATTERED X-RAYS AS INTERNAL STANDARDS IN X-RAY EMISSION SPECTROSCOPY. ANAL. CHEM. 30, 1306, (1958).
- 15 CANO, OCTAVIO. COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA NUCLEAR. MÉXICO, D. F. COMUNICACIÓN PERSONAL.

IX APENDICE I

1.- SOLUCIONES.-

SE DIRÁ QUE UNA SOLUCIÓN CONTIENE 100% DE UN ELEMENTO CUANDO HAYA 1.0 G DE DICHO ELEMENTO POR 100 ML DE SOLUCIÓN.

1.1.- SOLUCIÓN DE VANADIOS:

SE PESARON 3.5697 G DE PENTÓXIDO DE VANADIO, SE DISOLVIERON EN ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO Y SE AFORÓ A 200 ML CON AGUA DESTILADA.

DE ESTA SOLUCIÓN QUE CONTENÍA 100% DE VANADIO 2 G DE VANADIO EN 200 ML DE SOLUCIÓN, SE HICIERON DILUCIONES CON AGUA DESTILADA PARA OBTENER SOLUCIONES DE 50, 25, 12.5 Y 6.25 % DE VANADIO.

1.2.- SOLUCIÓN DE FIERRO A VANADIO 1:1

SE PESARON 0.8925 G DE PENTÓXIDO DE VANADIO Y - -
0.7148 G DE TRIÓXIDO DE FIERRO, SE DISOLVIERON EN ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO Y SE AFORÓ A 100 ML CON AGUA DESTILADA.

DE ESTA SOLUCIÓN QUE CONTENÍA 50% DE VANADIO Y 50% -
DE FIERRO, SE HICIERON DILUCIONES CON AGUA DESTILADA PARA OBTENER SOLUCIONES DE 25, 12.5 Y 6.25 % DE VANADIO.

1.3.- SOLUCIONES DE FIERRO + VANADIO (1.0 G DE AMBOS/100 ML)

1.2.1.- SOLUCIÓN DE FIERRO A VANADIO 1:2 (%V = 66.66)

SE PESARON 1.1899 G DE PENTÓXIDO DE VANADIO Y --
0.45765 G DE TRIÓXIDO DE FIERRO, SE DISOLVIERON CON ÁCIDO --
CLORHÍDRICO CONCENTRADO Y SE AFORÓ A 100 ML CON AGUA DESTILA
DA.

1.3.2.- SOLUCIÓN DE FIERRO A VANADIO 1:3 (%V = 75.00)

SE PESARON 1.3388 G DE PENTÓXIDO DE VANADIO Y --
1.1437 G DE TRIÓXIDO DE FIERRO, SE DISOLVIERON EN ÁCIDO --
CLORHÍDRICO CONCENTRADO Y SE AFORÓ A 100 ML CON AGUA DESTILA
DA.

1.3.3.- SOLUCIÓN DE FIERRO A VANADIO 4:1 (%V = 20.00)

SE PESARON 0.3570 G DE PENTÓXIDO DE VANADIO Y --
1.1437 G DE TRIÓXIDO DE FIERRO, SE DISOLVIERON CON ÁCIDO --
CLORHÍDRICO CONCENTRADO Y SE AFORÓ A 100 ML CON AGUA DESTILA
DA.

1.4.- SOLUCIONES SINTÉTICAS DE ACEROS.-

MUESTRA # 1.

SE PESARON 0.1356 G DE SULFATO DE MANGANESO MONO--
HIDRATADO, 0.3222 G DE CROMATO DE POTASIO, 0.8220 G DE --

SULFATO NIQUELOSO HEXAHIDRATADO, 0.1343 G DE MOLIBDATO DE SODIO BIHIDRATADO, 0.3807 G DE PENTÓXIDO DE VANADIO, - - 97.1403 G DE TRIÓXIDO DE FIERRO, 0.5591 G DE SULFATO DE -- COBRE PENTAHIDRATADO. SE DISOLVIERON CON ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO Y SE AFORÓ A 1 LITRO CON AGUA DESTILADA.

MUESTRA # II.

SE PESARON 0.4192 G DE SULFATO DE MANGANESO MONO HIDRATADO 1.3571 G DE CROMATO DE POTASIO, 2.0991 G DE - - SULFATO NIQUELOSO HEXAHIDRATADO, 0.3662 G DE MOLIBDATO DE SODIO BIHIDRATADO, 1.5571 G DE PENTÓXIDO DE VANADIO, - - 92.7372 G DE TRIÓXIDO DE FIERRO, 0.5994 G DE SULFATO DE -- COBRE PENTAHIDRATADO. SE DISOLVIERON CON ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO Y SE AFORÓ A 1 LITRO CON AGUA DESTILADA.

MUESTRA # III.

SE PESARON 0.6828 G DE SULFATO DE MANGANESO MO-- NOHIDRATADO, 2.0722 G DE CROMATO DE POTASIO, 3.4188 G - - DE SULFATO NIQUELOSO HEXAHIDRATADO, 0.6994 G DE MOLIBDATO DE SODIO BIHIDRATADO, 2.6415 G DE PENTÓXIDO DE VANADIO, - - 88.3476 G DE TRIÓXIDO DE FIERRO Y 0.8834 G DE SULFATO DE - COBRE PENTAHIDRATADO. SE DISOLVIERON CON ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO Y SE AFORÓ A 1 LITRO CON AGUA DESTILADA.

1.5.- SOLUCIÓN DE ZINC (CONTROL).

SE PESARON 5.0 G DE ZINC METÁLICO Q.P., SE DISOLVIERON CON ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO Y SE AFORÓ A 100 ML CON AGUA DESTILADA.

1.6.- SOLUCIÓN DE COBRE (CONTROL)

SE PESARON 19.6405 G DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO, SE DISOLVIERON CON AGUA DESTILADA Y SE AFORÓ A 100 ML.

2.- PROCEDIMIENTO PARA DISOLVER LOS ACEROS.

SE PESAN 1.0 G DE MUESTRA. SE AGREGAN 10 ML DE ÁCIDO CLORHÍDRICO Y 5.0 ML DE AGUA DESTILADA; SE CALIENTA LENTAMENTE. DESPUÉS DE QUE LA REACCIÓN HA CESADO, SE AGREGAN 10 ML DE ÁCIDO NÍTRICO CONCENTRADO, VARIAS GOTAS DE ÁCIDO FLUORHÍDRICO Y 8 ML DE ÁCIDO PERCLÓRICO AL 60%. LA MUESTRA SE CALIENTA EN UNA PARRILLA HASTA LA APARICIÓN DE FUMAROLAS. SI HAY CROMO PRESENTE, SE AGREGAN DE 1 A 2 ML DE ÁCIDO NÍTRICO Y LA SOLUCIÓN SE CALIENTA SUAVEMENTE POR VARIOS MINUTOS DESPUÉS DE QUE EL CROMO SE HA OXIDADO. SE ENFRÍA, SE DILUYE CON 30 Ó 40 ML DE AGUA DESTILADA Y SE CALIENTA SI ES NECESARIO PARA DISOLVER LAS SALES. LA SOLUCIÓN SE TRANSFIERE CUIDADOSAMENTE A UNA MATRAZ VOLUMÉTRICO DE 100 ML Y SE AFORA CON AGUA DESTILADA.

X. APENDICE II

ESTADÍSTICA EN LA MEDICIÓN DE INTENSIDADES.

LAS DESCARGAS DEL CONTADOR GEIGER SE LLEVAN A CABO AL AZAR, ES DECIR, CUANDO SUCEDE UNA DESCARGA DENTRO DEL CONTADOR EXISTE CIERTO TIEMPO MUERTO DESPUÉS DE LA DESCARGA, EN EL CUAL LA PRESENCIA DE UN FOTÓN NO ES REGISTRADA (10).

LAS FLUCTUACIONES EN LA MEDICIÓN DE LAS INTENSIDADES DE LAS LÍNEAS CARACTERÍSTICAS VARÍAN ALREDEDOR DE UN VALOR MEDIO DE ACUERDO CON LAS LEYES DE LA ESTADÍSTICA, SIGUIENDO UNA DISTRIBUCIÓN NORMAL DE FRECUENCIAS (CURVA DE GAUSS).

SE HA DEMOSTRADO (11) QUE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR - DE ESTA DISTRIBUCIÓN ESTÁ DEFINIDA POR:

$$D.E. = 1/N^{\frac{1}{2}}$$

DONDE N ES EL NÚMERO TOTAL DE CUENTAS OBTENIDAS QUE SE ACUMULAN EN UNA DISTRIBUCIÓN.

EL ERROR PROBABLE (E.P.) ESTÁ DEFINIDO COMO LA MÁXIMA DESVIACIÓN DEL VALOR REAL QUE SE PUEDE ESPERAR EN UN - 50% DE UNA GRAN SERIE DE MEDICIONES.

DE ACUERDO CON LO ANTERIOR, DEBERÁN DE ACUMULARSE UN NÚMERO CONSIDERABLE DE CUENTAS EN UNA MEDICIÓN PARA REDUCIR ESTE ERROR.

EL ERROR PRÓBABLE ES IGUAL A 0.67 DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR, DEBIDO A LA GEOMETRÍA DE LA CURVA DE GAUSS.

EN LA TABLA SIGUIENTE SE PRESENTA EL ERROR PROBABLE QUE SE TIENE CUANDO CIERTO NÚMERO DE CUENTAS SE ACUMULAN EN UNA MEDICIÓN.

EL NÚMERO DE CUENTAS ESCOGIDO ESTÁ DE ACUERDO CON MÚLTIPLOS DEL FACTOR DE ESCALA DE UN ESPECTRÓGRAFO NORELCO.

TABLA III

NO. DE CUENTAS	E.P. %
3200	1.12
6400	0.84
8000	0.75
25600	0.42
51200	0.30
102400	0.21

SE HIZO ADEMÁS, UN ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA COMPROBAR SI EXISTÍA DIFERENCIA EN LAS LECTURAS CUANDO SE TRABAJABA A DIFERENTES TIEMPOS DE MEDICIÓN Y CON DIFERENTES FACTORES DE ESCALA PARA LA RECEPCIÓN DE SEÑALES EMITIDAS POR EL -

CONTADOR GEIGER.

EN ANÁLISIS CONSISTIÓ DE UNA PRUEBA DE PROMEDIOS - LLAMADA ESTADÍSTICAMENTE "ANÁLISIS DE VARIANCIA" DE UN SOLO FACTOR.

SE ANALIZÓ PARA TIEMPOS DE MEDICIÓN DE 8, 16, 32 Y 64 SEGUNDOS Y PARA FACTORES DE ESCALA DE 16, 32, 64 Y 128.

SE TOMÓ ARBITRARIAMENTE UNA SEGURIDAD DE 95% PARA PODER AFIRMAR SI EXISTÍA O NO DIFERENCIA ENTRE LAS LECTURAS PARA LOS DIFERENTES TIPOS DE COMBINACIONES.

A CONTINUACIÓN SE MUESTRAN LOS RESULTADOS OBTENIDOS:

ANÁLISIS DE VARIANCIA DE UN SOLO FACTOR PARA UN TIEMPO DE MEDICIÓN DE 8 SEGUNDOS Y FACTORES DE ESCALA DE 16, 32, 64 Y 128.

	F = 16	F = 32	F = 64	F = 128
	87	101	100	104
	101	101	110	117
T = 8 SEG	115	111	98	115
	117	92	98	111
	118	103	114	111

CODIFICANDO EN 107, TENEMOS:

	F = 16	F = 32	F = 64	F = 128
	-20	-6	-7	-3
	- 6	-6	3	10
	8	4	-9	8
	10	-15	-9	4
	11	- 4	7	4
$T_{\cdot j}$	3	-27	-15	23

TABLA DE ANÁLISIS DE VARIANCIA:

FUENTE DE VARIACIÓN	SUMA DE CUAD.	G.L.	CUAD. MEDIOS	F EXP.	F CRÍTICA
ENTRE FACTORES	287	3	96	1.26	3.24
ERROR	1221	16	76.5	--	--
VARIACIÓN TOTAL	1508	19	--	--	--

COMO LA F EXPERIMENTAL ES MENOR QUE LA F CRÍTICA, SE CONCLUYE QUE NO HAY VARIACIÓN ENTRE LAS LECTURAS PARA LOS DIFERENTES FACTORES DE ESCALA.

SE HIZO EL MISMO ANÁLISIS PARA TIEMPOS DE MEDI- --

CIÓN DE 16, 32 Y 64 SEGUNDOS CON LOS MISMOS FACTORES DE ESCALA, OBTENIÉNDOSE QUE NO HABÍA VARIACIÓN EN LAS LECTURAS CUANDO SE TRABAJÓ CON LOS DIFERENTES FACTORES DE ESCALA.

LOS RESULTADOS MUESTRAN QUE EL ANALISTA PUEDE TRABAJAR CON EL FACTOR QUE DESEE PARA UN TIEMPO DE CONTEO FIJO, CON UN 95% DE SEGURIDAD DE QUE LA LECTURA OBTENIDA NO VÁ A ESTAR DESVIADA DE LA REALIDAD.

ESTE TIPO DE ANÁLISIS NO ES ÚTIL CUANDO EL CONTADOR GEIGER RECIBE UNA INTENSIDAD MUY ALTA DE RADIACIÓN Y EL REGISTRO DE PULSACIONES TRABAJA A UN FACTOR BAJO, PUES LA AGUJA DEL REGISTRO EMPIEZA A "PATINAR" Y LOS RESULTADOS SON AFECTADOS POR UN CAMBIO DEL FACTOR DE ESCALA.

