

ANÁLISIS DE SEDIMENTOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X EN ENERGÍA DISPERSIVA

Olivera P. ⁽¹⁾ polivera@ipen.gob.pe

(1) Departamento de Química – IPEN / Lima, Perú

RESUMEN

Se ha analizado mediante Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva con excitación radioisotópica, una muestra desconocida de sedimento junto a un material de referencia, de matriz similar (SL-1/IAEA). Los errores observados fueron menores del 10% en la mayoría de los casos, excepto para el Ti. Se utilizó una fuente anular de Cd-109 para la excitación de los elementos y un detector semiconductor de Si(Li), acoplado a una tarjeta multicanal incorporado en una PC para la detección de los rayos X característicos. Se ha usado el método de sensibilidad elemental para la determinación de concentraciones de los elementos presentes en rango de número atómico de 19 a 42 (K a Mo) mediante sus líneas $K\alpha$ y de 50 a 93 (Sn a U), mediante sus líneas $L\alpha$.

ABSTRACT

An unknown sediment sample beside a certified sample of similar matrix (SL-1/IAEA) were quantitatively analysed by energy dispersive X-ray fluorescence with radioisotopic excitation. The observed errors were less than 10% for the majority of the elements except for Ti. Annular radioactive source Cd-109 were utilized for the excitation of elements while a Si(Li) semiconductor detector compled to a multichannel emulation card inserted in a PC was used for the detection of the characteristic X-rays. The Elemental Sensitivities method was used for the determination of the concentrations of elements presents, on the range of atomic number 20 to 42 (K to Mo) by $K\alpha$ lines and 50 to 93 (Sn a U), by $L\alpha$ lines.

1. INTRODUCCIÓN

El Organismo Internacional de Energía Atómica, con cierta frecuencia, organiza Test de Eficiencia para Laboratorios de Fluorescencia de Rayos X, con la finalidad

de evaluar la calidad de los resultados, que los laboratorios asistidos por ellos, entregan a sus usuarios. En esta ocasión se trató de analizar una muestra de sedimento, considerado como una muestra de origen ambiental.

Los fotones gamma

2. EQUIPOS Y MATERIALES

Fuente de excitación:

Fuente radiactiva de Cd-109
Actividad : 0.07055mci al 26-02-02

Sistema de espectrometría de rayos-x:

1. Detector de Silicio – Litio, marca ORTEC, Modelo SLP 10190
2. Fuente de alto voltaje Marca ORTEC, Modelo 459
3. Amplificador marca CANBERRA, Modelo 2025
4. Portanim BNC Modelo AP-2H.
5. Osciloscopio Marca TRIO Modelo CS-1830.
6. Tarjeta multicanal Modelo PCA (NUCLEUS) incorporado a una computadora AT/ 386 Marca DATAWORLD con procesador matemático.

3. TRABAJO EXPERIMENTAL

Tabla 1. Elementos utilizados para la calibración en energía del sistema.

Energías (Kev)	Elementos	Canal
4.508	Ti	154
5.894	Mn	208
8.04	Cu	294
15.744	Zn	603

Calibración del Sistema en Energía

La calibración en energías es el paso previo para la identificación de elementos, se irradió láminas de: Ti, Mn, Cu, Zr de

99.99% de pureza simultáneamente durante 500s

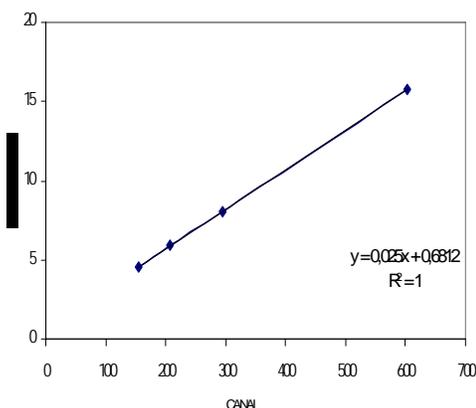


Figura 1. Curva de calibración de Energía vs Canal.

Calibración en sensibilidad elemental

Angulo de incidencia

Se determinó el ángulo de incidencia con la siguiente fórmula:

$$\phi = \text{Arcsen} \left[\frac{mc^2}{E_o E_s} (E_o - E_s) - 1 \right]$$

Donde:

$E_o = 22,101\text{Kev}$

$mc^2 = 511\text{Kev}$

$E_s = 20.55$

$$\phi_{Al} = 48.17^\circ$$

Tabla 2. Elementos utilizados para la calibración en sensibilidad elemental.

Elem	Forma química	% de pureza	Espesor Másico (g/cm ²)
K	KBr	99.50	1.23598 0
Ti	metal	99.99	0.112745
Mn	Mno2	99.00	0.3062
Fe	FeSo4.7H2O	99.50	0.500271
Co	metal	99.00	0.23428
Ni	metal	99.99	0.044872
As	As2O3	89.83	0.370167
Br	Kbr	99.50	1.235980
Sr	Sr(NO3)2	99.00	0.8158309
Mo	MoO3	99.50	0.1941423
Ag	metal	99.99	0.0791749
Sn	SnCl2.2H2O	99.0	0.3642688
Cs	CsCl	99.50	1.161855
Ba	Ba(NO3)2	99.4	1.210922
Gd	metal	99.99	0.0401066
Dy	metal	99.99	0.1300886
Ta	metal	99.99	1.6500
Hg	HgCl	99.90	∞
Pb	metal	99.90	1.059632
U	U3O8	89.94	0.211561

En las figuras (2 y 3) se muestran las curvas de calibración por sensibilidad elemental de los elementos de la línea Kα. Y Lα.

Análisis de muestras

Se trabajó paralelamente con la muestra desconocida y un material de referencia.

Determinación de la humedad

Se calentó las muestras a 105 °C por 24 horas.

Preparación de la pastilla para su irradiación

Se pesó aproximadamente 900mg de muestra y de material de referencia y 100mg de aglutinante orgánico "celulosa" (C₆H₁₀O₅). Para cada uno, se homogenizó la mezcla agitando vigorosamente el frasco cerrado durante 15 minutos, se preparó las pastillas correspondientes y se determinó su espesor.

Tabla 3. Condiciones de irradiación de la muestra y el material de referencia.

Muestra	Humedad (%)	Espesor másico	Concentración Celulosa (%)
Desconocida	5.77948	0.2032701	9.99
MR SL-1	5.84566	0.209952	9.88

Irradiación y medición de las pastillas

Tiempo de irradiación: 56000 s.

En la Figura 4 se muestra un espectro de la muestra desconocida.

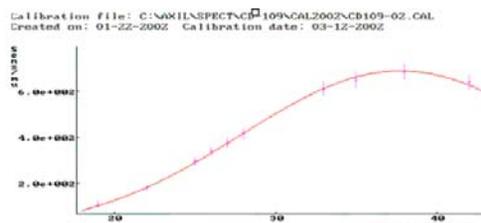


Figura 2. Curva de calibración por sensibilidad elemental de la línea K

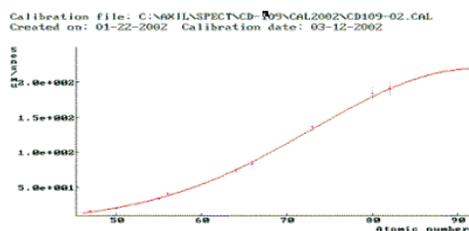


Figura 3. Curva de calibración por sensibilidad elemental de la línea L

Spectrum 01EA-D7.SPE Iteration 4: ChiSquare = 59.0: Dif = .01%
 01EA-FRM 9.98% celulosa (0.2032701g/cm²)

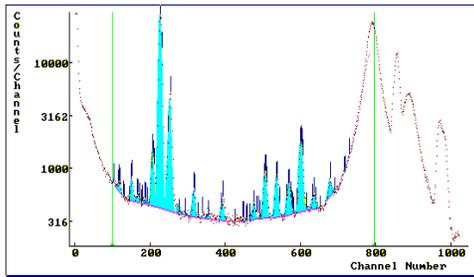


Figura 4. Espectro de la muestra.

Tabla 4. Resultados de análisis de la muestra desconocida y el material de referencia.

Elem.	Muestra desconocida (mg/Kg)	Material de Referencia SL-1 (mg/Kg)	Valor certf.	Error (%)
K	13558 ± 1039	15051 ± 1533	15000	0
Ca	2554 ± 625	2523 ± 895	2500	1
Ti	4717 ± 289	6277 ± 407	5170	21
Mn	3518 ± 92	3691 ± 87	3460	7
Fe	67505 ± 1160	68798 ± 1100	67400	2
Zn	254 ± 10	235 ± 6	223	5
Rb	115 ± 2	116 ± 2	113	3
Sr	82 ± 2	82 ± 1	80	3
Y	86 ± 1	88 ± 1	85	4
Zr	240 ± 2	249 ± 2	241	3
Nb	20 ± 1	16 ± 1	17	-6
Pb	40 ± 7	39 ± 5	37.7	3
Th	11 ± 2	13 ± 2	14	-7

4. CONCLUSIONES

La técnica aplicada da resultados con alto grado de exactitud, como se observa en la tabla 4, habiendo obtenido errores menores al 10%, excepto para el Ti, para el que se observa un error del 21 %.

El uso de un material de referencia, certificado similar a la muestra desconocida, analizado en paralelo con la misma, permite garantizar la calidad de los resultados.

El Cd-109 como fuente de excitación permite, dadas las energías de sus fotones de 22.101 KeV ($K\alpha$ de Ag), 24.928 KeV ($K\beta$ de Ag) y 88 KeV (γ), determinar elementos cuyos Z, se encuentran entre 19 a 42 y 50 a 92, vale decir, del K al Mo y del Sn al U, respectivamente.

Es una técnica versátil, que permite analizar diferentes tipos de muestras, como sedimentos, arcillas, suelos, etc.

5. REFERENCIAS

- [1] Manual de software Quantitative X-Ray Analysis System (QXAS) Version 3.5
- [2] Strelci C. and Wobrauschek P. Practical Course X-Ray Analytical Methods, 1998
- [3] Bertin E. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, 1979