

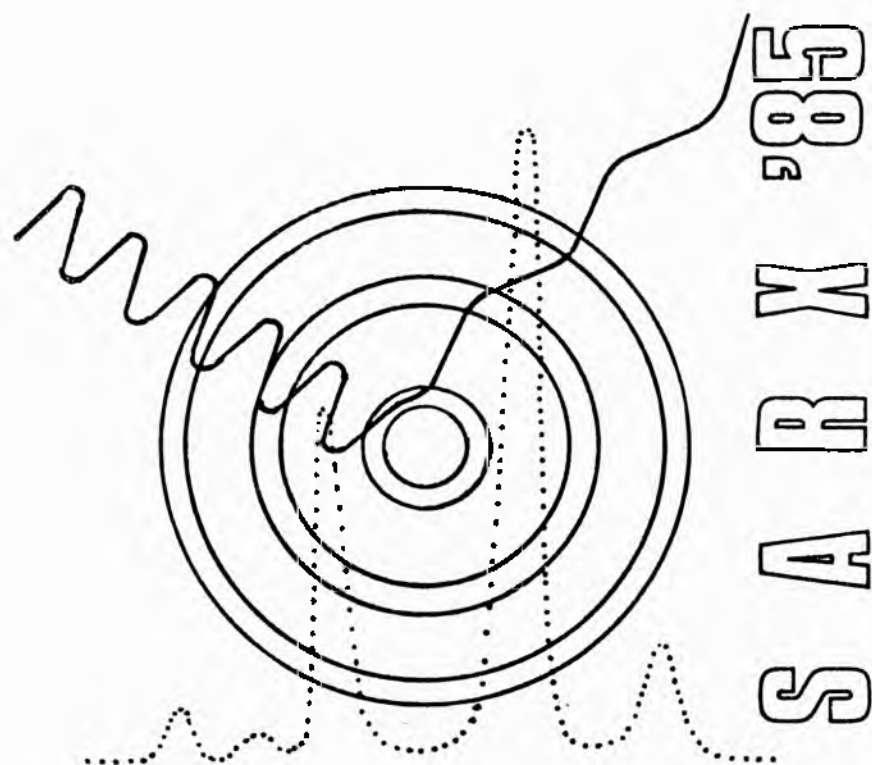
1 1985

04.85.18  
(p-1-5)



# V° Seminario Nacional y I° Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X

LA FALDA — CORDOBA  
ARGENTINA  
1985



# V° Seminario Nacional y I° Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X

LA FALDA – CORDOBA  
ARGENTINA  
1985

***Comité Científico***

Dr. Alberto G. ALVAREZ (CINDECA)  
Dr. Adrián M. IÑIGUEZ (CIG)  
Dra. Dora de LEYT (CNEA)  
Dr. Raúl T. MAINARDI (FaMAF)  
Dr. Enrique PEREYRA (CETMIC)  
Dr. J. Alberto RIVEROS (FaMAF)

***Comité Organizador***

Lic. Mónica BRUNETTO (FaMAF)  
Geól. Inés CORRADI (CIM)  
Lic. Marcelo DEL GIORGIO (CONICET)  
Dr. Jorge E. FERNANDEZ (FaMAF)  
Lic. José A. INDOVINO (CIM)  
Qca. Ana M. IRABURU (CIM)  
Dr. Raúl T. MAINARDI (FaMAF)  
Dr. J. Alberto RIVEROS (FaMAF)  
Dr. Marcelo RUBIO (FaMAF)  
Lic. Jorge TIRIRA SAA (FaMAF)  
Lic. Graciela VÉLEZ (FaMAF)

***Comité de Publicaciones***

Lic. Marcelo DEL GIORGIO (CONICET)  
Dr. J. Alberto RIVEROS (FaMAF)  
Qca. Ana M. IRABURU (CIM)  
Lic. Jorge TIRIRA SAA (FaMAF)

\* \* \* \* \*

PATROCINAN

- Comité Nacional de Espectroscopía de Rayos X.
- Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba.
- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.
- Centro de Investigación de Materiales.

COLABORAN

- Universidad Nacional de Córdoba.
- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.
- Philips Argentina S.A.
- Corcemar.

## PREFACIO

Estos dos volúmenes contienen los resúmenes ampliados de los trabajos presentados en este V Seminario Nacional y I Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X (SARX 85).

Esta publicación resume los esfuerzos de los participantes de este evento científico en cumplir con los objetivos declarados del mismo, los cuales son: contribuir al desarrollo de las Técnicas de Análisis por Técnicas de Rayos X, mediante la difusión de las investigaciones nacionales y latinoamericanas en esas disciplinas y al intercambio de ideas entre especialistas provenientes de Universidades, Centros de Investigación e Industrias.

Desde que estas reuniones se iniciaron en 1977 creemos que ellas han contribuido efectivamente al logro de los referidos objetivos.

En esta ocasión es necesario destacar varios aspectos:

- a) La participación de investigadores latinoamericanos.
- b) La inclusión de otras técnicas de análisis como lo son la Difracción de Rayos X, Espectrometría Auger y PIXE.
- c) El nivel de los trabajos presentados.
- d) La continua interacción que muestran a través de los trabajos los distintos centros de servicios e investigación.

Finalmente, queremos manifestar nuestro agradecimiento y reconocimiento a las instituciones y empresas que de una manera u otra han colaborado y participado para que esta reunión, tan importante para nosotros, haya podido realizarse.

Dr. José A. Riveros  
Presidente C.N.E.R.X.

Dra. Dora V. de Leyt  
Vicepresidente C.N.E.R.X.

Dr. Guillermo Alvarez  
Secretario C.N.E.R.X.

Los trabajos presentados en estos resúmenes han sido arbitrados por miembros del Comité Científico, quienes los clasificaron según las siguientes categorías:

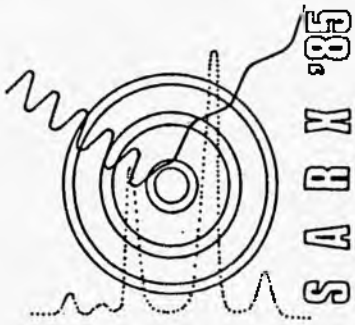
**Trabajo Científico:** Implica haber transitado por las etapas de planteo del problema, solución e interpretación de los resultados.

**Nota Técnica:** Desarrollo o adaptación de equipos o nuevas técnicas.

**Comunicación de Actividades:** Relato de tareas desarrolladas y de aquellas tendientes a la puesta en funcionamiento de un laboratorio.

## INDICE

<p><b>V- Caracterización de inclusiones en aceros con técnicas de microanálisis de láminas delgadas.</b>  Raúl VERSAGI, Estela RODRIGUEZ de SCIIPPARELLI y Sergio MURO . . . . .</p>	1
<p>- Determinación de homogeneidad de pastillas de Te, Cd y Hg por medio de la Microsonda Electrónica.  Celia PUGLISI . . . . .</p>	6
<p>- Evaluación de los principales modelos de correcciones por número atómico en microanálisis cuantitativo.  Jorge TRINCAVELLI, Marcelo del GIORGIO y José A. RIVEROS . . . . .</p>	9
<p>- Corrección por efecto de capas en el poder de frenado y su aplicación al microanálisis cuantitativo.  Horacio BRIZUELA, Marcelo del GIORGIO y José A. RIVEROS . . . . .</p>	19
<p>- Evaluación de una ecuación teórica para razones de pico-fondo en microanálisis con sonda de electrones.  Jorge TIRIRA y José A. RIVEROS . . . . .</p>	26
<p>- Estudio cristalográfico del baño electrolítico para la producción de Aluminio.  Sergio BACCIO y Gabriela MASSIFF . . . . .</p>	32
<p>- La difracción de rayos X y su aplicación a la determinación de estructuras cristalinas y moleculares.  Guillermo ALVAREZ . . . . .</p>	50
<p>- Determinación de 27 elementos por fluorescencia de Rayos X para un relevamiento geológico de prospección de un yacimiento de Fluorita.  Ema MARBEC . . . . .</p>	61
<p>- Influencia de la inclinación del plano de propagación sobre la intensidad fluorescente.  J. E. FERNANDEZ y Marcelo RUBIO . . . . .</p>	65
<p>- Resumen de la mesa redonda sobre materiales estándares de referencia. . . . .</p>	76
<p>- Resumen de la evaluación final del V Seminario de Análisis por Técnicas de Rayos X (SARX V) . . . . .</p>	76



# 5º SEMINARIO NACIONAL Y Iº LATINOAMERICANO DE ANALISIS POR TECNICAS DE RAYOS X

Comité Nacional de Espectroscopia de Rayos X  
Noviembre - 1985

04.85.

La Falda - Córdoba - Argentina

## CARACTERIZACION DE INCLUSIONES EN ACEROS CON TECNICAS DE MICROANALISIS DE LAMINAS DELGADAS

Raúl Versaci, Estela Rodríguez de Schiapparelli y Sergio Muro\*

\* Comisión Nacional de Energía Atómica

### 1. INTRODUCCION

Las inclusiones en los aceros cumplen un papel muy importante en aspectos tales como: Propiedades Mecánicas, Comportamiento frente a la Corrosión, Procesos de Acería, etc.

El estudio de las mismas comprende fundamentalmente el conocimiento del tamaño, forma, distribución y composición química.

El presente trabajo ofrece la posibilidad de analizar inclusiones extraídas de la matriz (con lo que se evita la radiación proveniente de la misma) desde 0,1µm hasta 10µm aproximadamente, mediante un espectrómetro de Rx, EDAX, asociado a un microscopio electrónico de barrido empleando el mismo formalismo que para el caso de láminas delgadas. Los datos obtenidos servirán para inferir los compuestos químicos presentes mediante cálculos estequiométricos simples.

### 2. MICROANALISIS EN LAMINAS DELGADAS

Para el análisis de pequeñas partículas o de láminas delgadas Lorimer (1975) propuso la siguiente relación entre intensidades y composiciones:

$$\frac{C_x}{C_y} = K_{xy} \frac{I_x}{I_y} \quad (2.1)$$

$C_x, C_y$  - Concentraciones

$I_x, I_y$  - Intensidades de Rx

$K_{xy}$  - Cte.

En la primera aproximación se supone que los efectos de número atómico, absorción y fluorescencia son despreciables, debido al tamaño de volumen que produce la emisión de Rx.

De ser necesario, por ejemplo, cuando es violado el criterio de delgadez o el criterio de absorción se puede aplicar la corrección:

$$\frac{C_x}{C_y} = K_{xy} \frac{I_x}{I_y} \left[ \frac{\mu/\rho|_{\text{espec}}^x}{\mu/\rho|_{\text{espec}}^y} \right] \cdot \left[ \frac{1 - \varphi \mu/\rho|_{\text{espec}}^y \cos \theta}{1 - \varphi \mu/\rho|_{\text{espec}}^x \cos \theta} \right] \quad (2.2)$$

donde  $\mu/\rho$  es el coeficiente másico de absorción.

Los valores de  $K_{xy}$  se pueden determinar teóricamente y comparar estos valores con los obtenidos utilizando minerales o aleaciones de composiciones conocidas.

#### 2.1. Cálculo de los valores de $K_{xSi}$

Para este cálculo se utiliza el método empleado por Schreiber (1981) utilizando como elemento de referencia el Si.

La intensidad de los rayos x generados por el elemento x está dada por una expresión de la forma:

$$\Phi_x = c_{\text{re}} \frac{C_x}{A_x} Q_x w_x a_x t \quad (2.3)$$

Donde:

$\Phi_x$ : es la intensidad generada por el elemento x.  
 $C_x$ : es la concentración en peso del elemento x.

- $A_x$  : peso atómico del elemento x.
- $Q_x$  : sección de ionización.
- $w_x$  : rendimiento de fluorescencia.
- $a_x$  : factor de intensidad.
- $t$  : espesor de la muestra.

La intensidad medida por el detector esta dada por:

$$I_x = E_x \Phi_x$$

Donde  $E_x$  es la eficiencia del detector para el elemento x.  
Comparando las ecuaciones anteriores se obtiene

$$I_{x,l} = cte E_x \frac{C_x}{A_x} Q_x w_x a_x t$$

donde el valor de l corresponde a las líneas (K, L ó M). Como es posible medir las intensidades de varios elementos simultáneamente, la relación entre las intensidades de dos elementos cualesquiera es:

$$\frac{I_x}{I_y} = \frac{C_x A_y E_x Q_x w_x a_x}{C_y A_x E_y Q_y w_y a_y}$$

Si se la compara con la fórmula (2.1) se obtiene:

$$K_{xy} = \frac{A_x}{A_y} \frac{E_y Q_y w_y a_y}{E_x Q_x w_x a_x} \quad (2.4)$$

- $E_x$  : Eficiencia del detector.
- $w_x$  : Rendimiento de fluorescencia.
- $a_x$  : Factores de intensidad relativa.
- $Q$  : Sección de ionización.

## 2.2. Cálculo del factor de escala $K_{xSi}$

Los valores de  $K_{xSi}$  calculados según ec. (2.4) se pueden observar en la Fig. 1. Estos valores se los compara con los obtenidos experimentalmente utilizando minerales o aleaciones de composición conocida.

## 2.3. Cálculo de la composición

Para este cálculo se toma el número de cuentas debajo de los picos de los elementos que se desea analizar y una vez eliminado el fondo se lo multiplica por el correspondiente valor  $K_{xSi}$  y se lo normaliza al valor 100 o a algún otro valor de ser conveniente. El resultado obtenido es la composición en peso de los distintos elementos presentes y el error en los valores de la composición es menor del 10%.

## 3. EXPERIMENTAL

Se emplea una probeta de acero calmado con aluminio de la siguiente composición química, expresado en porcentaje en peso:

C: 0.14 , S:0.006, Si:0.25, Al\*:0.05, Mn:1.11, Ca<0.005, Cr:0.002

\* El contenido de aluminio indicado, es la diferencia entre el aluminio total y el que está combinado como  $Al_2O_3$ .

Las probetas se pulen hasta 3µm con pasta de diamante y se atacan con una solución de bromo en metanol, la cual disuelve la matriz dejando las inclusiones en relieve, luego se deposita carbono, se marcan y se despegan con la misma solución. Debe tenerse la precaución de que el metanol utilizado sea de extrema pureza, a fin de evitar presencia de agua, pues el ácido HBr disuelve los sulfuros habituales en aceros.

## 4. OBSERVACIONES

Se analizó la composición química de aproximadamente 20 inclusiones, cuyos datos, de forma, tamaño de partícula, zona analizada y valores porcentuales de cada elemento se indican en la tabla 1. Debe tenerse en cuenta que se omite el oxígeno en la determinación.

En la primera serie de mediciones, tabla I, se corrigieron los valores correspondientes azufre, utilizando minerales puros como patrones. Los valores correspondientes al Silicio no son los correctos por problemas de contaminación del carbón con este elemento.

En base a datos termodinámicos y diagramas de equilibrio entre las posibles fases (teniendo en cuenta los elementos detectados) se pueden mencionar

1 - $Al_2O_3$	7 - $MnO \cdot SiO_2$	13 - $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
2 - $SiO_2$	8 - $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	14 - $CaAl_2Si_2O_8$
3 - $MnOAl_2O_3$	9 - $2MnO \cdot SiO_2$	15 - S Ca
4 - $MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	10 - MnS	16 - $MnO \cdot Mn_2O_3$
5 - $2MnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	11 - MnS . MnO	17 - $Al_2S_3$
6 - $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	12 - (Mn, Fe) S	

Considerando en las mediciones las relaciones entre elementos por ejemplo Mn/S, Si/Al etc. se predicen las fases más probables.

En la primera serie de mediciones las B, D, E, K, L, LL, M, N, O, la relación Mn/S es la correspondiente a MnS, como el porcentaje de silicio es dudoso, las fases de óxidos posibles serían  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  y  $Al_2O_3$ .

La medición C correspondería a un carburo. Los valores correspondientes a G son dudosos, por la ausencia de manganeso y la relación S/Fe no corresponde al FeS. Es de destacar además que los valores correspondientes al azufre en las mediciones A, P, y G son demasiado altos, como si parte se hubiera combinado con el aluminio formando sulfuro de aluminio, situación que puede ser probable en la práctica de acería cuando hay exceso de aluminio.

En la segunda serie de mediciones, tabla I, pueden hacerse las siguientes consideraciones: en las mediciones B', D', G', K', L', LL, en general las fases más probables serían MnS y  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , en proporciones variables. Si bien en algunas la aleación Mn/S excede el valor 1.7 correspondiente al MnS el excedente de manganeso estaría combinado como óxido. Lo mismo puede decirse de la relación Si/Al en las mediciones G' y L', alrededor de 5.2, también en la C' e I', aunque en otras proporciones, además de las dos fases mencionadas el excedente de aluminio se habría combinado como alúmina.

Las mediciones A' y E', fueron realizadas en el centro de dos inclusiones de aproximadamente 10  $\mu$ m x 3  $\mu$ m de diámetro mayor y menor respectivamente. En ambas mediciones las fases más probables son MnS y  $Al_2O_3$ , esta última en gran proporción, esta observación estaría de acuerdo con predicciones teóricas en cuanto a que la alúmina actúa, como núcleo en la formación de sulfuros.

En la medición C', la relación Si/Al correspondería a  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  y  $Al_2O_3$ . En cuanto a la relación Mn/S puede decirse que el 45.89% de manganeso está combinado como óxido y el resto como MnS.

Solo se detectó calcio en las mediciones H' e I'; en la H' las fases posibles son  $Al_2O_3$ , OCa, CaS, y en la I' donde el calcio está en menor proporción que la anterior, las fases posibles son MnS, CaS y  $Al_2O_3$ . Teniendo en cuenta que este acero no ha sido tratado con calcio (menor que 0.005% en peso), las inclusiones H', I' serían provenientes de refractarios u otras contaminaciones exógenas, por esa razón no se hace incipiente en su análisis en las conclusiones.

## 5. RESUMEN

Podría decirse que en la mayoría de las inclusiones, descartando los carburos, los compuestos presentes serían MnS y  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . En varias mediciones aparece además  $Al_2O_3$  en proporciones variables. La presencia de esta última fase junto con  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  está de acuerdo con lo citado por otros autores (Kiesling 1966).

Con respecto al manganeso podría decirse que la proporción del mismo que está combinado como óxido es muy baja, casi siempre está en la forma de MnS. Esto nos daría idea de las condiciones de desoxidación del acero.

No aparece FeS, el cual tiene relación con la velocidad de enfriamiento. También es importante destacar que a pesar de que las inclusiones grandes presentan una gran deformación plástica, a diferencias de las pequeñas de 1  $\mu$ m que no la presentan, no se pudo apreciar diferencias en la composición química que justifique tal diferencia de comportamiento. Quizás son más relevantes en la deformación plástica de estas inclusiones las fuerzas de fricción,

que son mayores en las inclusiones grandes, que la composición química.

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 - Baker T., and Charles J., Journal of the iron and steel Institute. September 1972. 702-706.
- 2 - Ito Y., Yonezawa N., and Matsubara K., Transactions ISIJ, vol. 120 (1980) 19-25
- 3 - Kiessling R., and Lange N., Non-metallic inclusions in steel. Part. II (1966)
- 4 - Lorimer G., and Cliff G., J. Microsc. (London) 103, (1975), 20.
- 5 - Robinson J.N., Handbook of Spectroscopy vol 1, C.R.C. Press, Inc. (1979)
- 6 - Schreiber T.P. and Wins A., Ultramicroscopy 6 (1981) 323 - 334.
- 7 - Takada H., Bessho J., Ito T., Transactions ISIJ vol. 18 (1978) 564-573

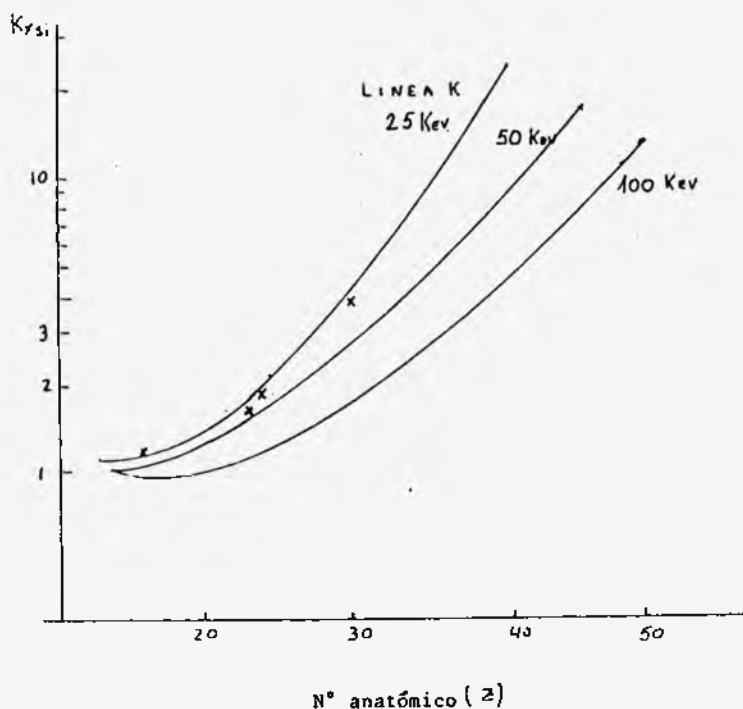
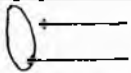
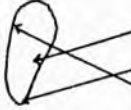
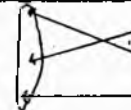
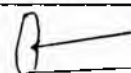
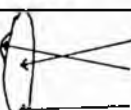
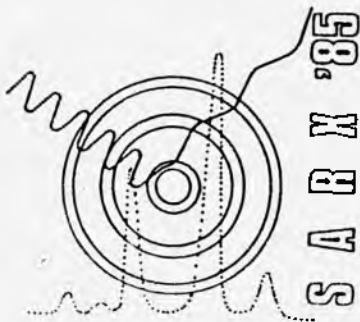


FIGURA 1 - Curvas continuas corresponden a los calculados utilizando la ecuación (28) para 25 y 50 Kev. La curva para 100Kev corresponde al trabajo de Schreiber y Wims. Valores experimentales para 25Kev(x).

TABLA I

Medición	tamaño (en $\mu\text{m}$ )	morfología	(porcentajes en peso)					
			Al	Si	S	Mn	Fe	Ca
A	10 x 3.5		8.1	52.7	19.5	19.8	-	
B			5.1	15.2	29.4	50.3	-	
C	5	geométrica	1.7	8.7	2.5	-	87.1	
D	2	esférica	2.5	10.1	35.9	52.1	-	
E	1	esférica	3.2	4.96	35.88	56.0	-	
F	3	geométrica	0.69	0.97	1	0.68	96.6	
G	0.1	esférica	34.7	28.2	19.2	-	17.1	
K	12 x 3		3.4	10.0	34.3	52.3	-	
L			3.9	11.6	34.9	49.5	-	
LL			4.6	7.0	29.6	58.7	-	
M	10 x 2		5.0	3.1	33.5	38.4	-	
N			5.1	7.4	32.3	55.2	-	
O			6.6	9.2	30.6	53.6	-	
P	5	poco def.	53.8	1.1	31.9	10.2	-	
A'	10 $\mu\text{m}$		12.0	0.9	31.6	55.5	-	-
B'	x 3 $\mu\text{m}$		6.1	1.8	27.5	64.6	-	-
C'	1 $\mu\text{m}$	esférica	8.0	1.5	5.3	85.1	-	-
D'	1 $\mu\text{m}$	esférica	3.5	1.1	35.6	59.7	-	-
E'	12 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$		21.7	0.90	25.9	51.5	-	-
F'			2.9	0.85	35.2	61.1	-	-
G'			4.2	0.8	32.3	62.7	-	-
H'	3 $\mu\text{m}$	esférica	11.0	-	14.2 *	-	-	74.8
I'	3.5 $\mu\text{m}$	esférica	65.1	0.8	17.1	14.4	-	2.6
J'	1 $\mu\text{m}$	esférica	carburo					
K'	1 $\mu\text{m}$	esférica	2.9	1.1	38.9	57.1	-	-
L'	3 $\mu\text{m}$	esférica	4.3	0.9	36.2	58.6	-	-
LL'	0.1 $\mu\text{m}$	esférica	24.3	6.8	34.4	34.5	-	-



# Vº SEMINARIO NACIONAL Y Iº LATINOAMERICANO DE ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X

Comité Nacional de Espectroscopia de Rayos X  
Noviembre - 1985

La Falda - Córdoba - Argentina

## DETERMINACION DE HOMOGENEIDAD DE PASTILLAS DE Te, Cd y Hg POR MEDIO DE LA MICROSONDA ELECTRONICA

Dra. Celia PUGLISI

INTI - Departamento Mecánica

### INTRODUCCION.

El presente trabajo se llevó a cabo a fin de analizar pastillas de  $\text{Te Cd}_x \text{Hg}_{1-x}$  destinadas a fabricar detectores de radiación infrarroja. Estas pastillas fueron obtenidas por fusión de los constituyentes y posterior crecimiento cristalino por tratamiento térmico, obteniéndose barras de aproximadamente 6 cm de longitud y 1 cm de diámetro. El material fue preparado en los laboratorios del PRINSO (Programa de Investigaciones en Sólido del CONICET-CITEFA) y se requirió la comprobación de la homogeneidad de las barras.

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

A fin de verificar la exactitud del método se analizaron pastillas de los compuestos binarios Te Cd y Te Hg de muy alta pureza, utilizando como patrones cadmio y telurio elementales, de muy alta pureza. (La pureza certificada de las muestras es de 99,999 %).

Para el análisis se tomaron trozos de cadmio, de telurio y de los compuestos binarios Te Cd y Te Hg, se incluyeron en una misma preparación y se pulieron en forma convencional.

Las muestras así preparadas se metalizaron con una capa delgada de oro. El análisis se llevó a cabo utilizando la microsonda electrónica dispersiva en energía (EDAX) aunque también se hicieron determinaciones con la microsonda dispersiva en longitudes de onda (MICROSPEC) a fin de comparar resultados.

Para el cálculo de concentraciones se utilizaron las líneas L del cadmio y del telurio. El mercurio se determinó por diferencia a fin de evitar la interferencia del oro en la medición de intensidades de este elemento.

Para determinar las intensidades de los picos característicos de rayos X, se registraron los espectros correspondientes y se procesaron utilizando los programas que constituyen el soporte lógico (software) de la computadora que forma parte del equipo.

Las intensidades se calcularon en cada caso realizando un ajuste del fondo por el procedimiento manual. En este procedimiento el fondo se expresa en una curva por medio de factores de energía, voltaje de aceleración y eficiencia del espectrómetro. Seleccionando una serie de puntos en el espectro y conectándolos con esta curva se obtiene un ajuste rápido del fondo. Las intensidades así obtenidas se procesaron mediante las diversas opciones que ofrece el programa y los resultados pueden verse en la siguiente sección.

Este procedimiento se siguió con distintas preparaciones a fin de tener en cuenta también las diferencias que pudieran resultar de un montaje de la muestra ligeramente diferente (posibles desniveles o error en la inclinación de las superficies analizadas).

En todos los casos el voltaje de trabajo fue de 15 kilovoltios y la corriente de filamento medida oscilaba entre  $0,5$  y  $1,5 \times 10^{-9}$  amp en los distintos experimentos, controlándose que se mantuviera constante (con una variación no mayor de  $0,05 \times 10^{-9}$  amp) durante el registro de los espectros de la muestra y el patrón correspondiente. Las mediciones de corriente se llevaron a cabo haciendo una pequeña caja de Faraday montando una apertura de platino de  $150 \mu\text{m}$  sobre un pequeño orificio en un trozo de cobre (1).

### RESULTADOS.

Las intensidades de los picos de los espectros de rayos X obtenidos, fueron

procesadas utilizando los programas con que cuenta la computadora del equipo a fin de calcular las concentraciones. Se utilizó fundamentalmente el denominado QUAN-CONV, que es una versión del FRAME (2). Se realizó una serie de mediciones para cada preparación de las muestras y los datos que se listan en las tablas 1 y 2 están por lo tanto separados en tandas.

a) Te Cd

El valor de las concentraciones calculadas para el compuesto binario resulta

Cd 46.83 % en peso  
Te 53.13 % en peso

El promedio total de las mediciones realizadas resulta

Prom. Cd (% en peso) = 46,05  
Prom. Te (% en peso) = 53,91  
Desviación standard = 0.83

De la tabla 1 puede verse que dentro de cada tanda de mediciones la dispersión es en general pequeña ( $\sigma$  aprox. 0.2) excepto en una de ellas. Como ya se mencionó anteriormente, se trató de evaluar el error introducido por variaciones involuntarias en el montaje de la muestra o fluctuaciones en el funcionamiento del equipo, por lo cual se promedió el conjunto de medidas y se calculó la desviación sobre el conjunto de datos.

A fin de tener una idea más clara del significado de estos valores, se calculó el número de experimentos a realizar (3). Para esto se utilizó la fórmula

$$n = \frac{(z \cdot SN)^2}{c}$$

donde: n es el número de ensayos que sería necesario realizar si se quiere estimar el promedio con una precisión c y si los datos se obtienen con una dispersión SN. z es el nivel de confianza elegido.

Suponiendo que se desea obtener el resultado con un 2% de error y una confiabilidad del 99%, resulta aplicando la fórmula anterior  $n = 5$ .

b) Te Hg

El valor de las concentraciones calculadas para el compuesto binario resulta:

Te 38.88 % en peso  
Hg 61.12 % en peso

El promedio total de las determinaciones realizadas resulta:

Prom. Te (% en peso) = 39,80  
Prom. Cd (% en peso) = 60,20  
Desviación standard = 1,96

En este caso la dispersión de los valores obtenidos es considerablemente mayor. Una de las posibles causas es el estado de la superficie de la muestra de Tg Hg la cual resulta muy difícil de pulir.

Si en este caso se calcula también el número de experimentos a realizar para obtener un promedio con el 2% de error y una probabilidad del 99% de que el promedio tenga ese error, resulta  $n = 16$ .

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a Laura GARAYCOCHEA la realización de algunas de las mediciones experimentales.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) The Edax Editor - Vol.12, N°3, pg.8.
- 2) Frame: An On-Line Correction Procedure for Quantitative Electron Probe Microanalysis. H. Yakowitz, R. Myklebust, K.F. Heinrich. National Bureau of Standards Technical Note 796 (1973).
- 3) Statistical Methods. G.W. Snedecor, W.G. Cochran. The Iowa State University Press, USA (1967).

TABLA 1

Preparación	Cadmio		Telurio	
	% en peso		% en peso	
1	45.58		54.42	
	45.64		54.36	
	46.03		53.97	
	46.13		53.87	
2	46.17		53.83	
	47.16		52.84	
	47.02		52.98	
	48.00		52.00	
3	47.48		52.52	
	45.31		54.69	
	45.21		54.79	
	45.71		54.29	
4	45.75		54.21	
	45.59		54.41	
	46.08		53.92	
	45.38		54.62	

TABLA 3

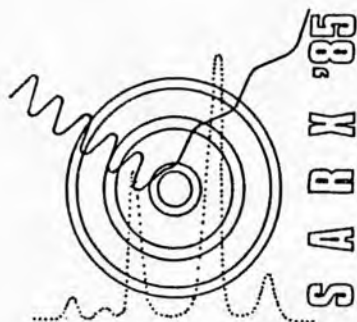
Preparación	Telurio		Mercurio	
	% en peso		% en peso	
1	41.22		58.78	
	39.12		60.88	
	41.13		58.87	
	39.00		61.00	
2	40.48		59.52	
	37.09		62.91	
	40.75		59.25	
	38.68		61.32	
3	38.90		61.10	
	37.58		62.42	
	37.35		62.65	
	36.84		63.13	
	41.76		58.24	
	42.37		57.63	
	42.28		57.72	
	42.23		57.77	

TABLA 2

Preparación	Promedio		Desviación	
	% Cd	% Te	Standard	
45.84	54.15	0.27		
47.16	52.83	0.67		
45.36	54.64	0.23		
47.70	54.29	0.29		

TABLA 4

Preparación	Promedio		Desviación	
	% Cd	% Te	Standard	
40.11	59.88	1.22		
39.25	60.75	1.70		
36.06	62.32	0.80		
42.16	57.84	0.27		



# Vº SEMINARIO NACIONAL Y Iº LATINOAMERICANO DE ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X

Comité Nacional de Espectroscopia de Rayos X  
Noviembre - 1985

La Falda - Córdoba - Argentina

## EVALUACION DE LOS PRINCIPALES MODELOS DE CORRECCIONES POR NUMERO ATOMICO EN MICROANÁLISIS CUANTITATIVO

Jorge Trincavelli\*, Marcelo del Giorgio\*\* y José A. Riveros\*\*\*

\* FaMAF - UNC, Laprida 854 - 5000 Córdoba, Argentina

\*\* FaMAF - CONICET

\*\*\* CIM - CONICET

### Introducción

En microanálisis cuantitativo la concentración  $C_a$  del elemento  $a$  en una muestra y la razón  $K_a$  entre las intensidades de radiación característica generada en la muestra y en un estándar están relacionadas por la siguiente expresión:

$$K_a = C_a \frac{R_a}{R(a)} \frac{\int_{E_0}^{E_c} Q_c / S_a dE}{\int_{E_0}^{E_c} Q_c / S(a) dE} \quad (1)$$

donde  $Q_c$  es la sección eficaz de ionización de la capa  $c$  del elemento  $a$ , cuyo pico de radiación se desea estudiar,  $E_0$  es la energía de los electrones incidentes,  $E_c$  es la energía mínima capaz de ionizar la capa  $c$  del elemento  $a$ ,  $S_a$  y  $S(a)$  denotan la pérdida de energía de los electrones incidentes por unidad de camino en la muestra y en el estándar respectivamente;  $R_a$  y  $R(a)$  son los correspondientes factores de retrodifusión, que se introducen para no contar las ionizaciones perdidas por los electrones retrodifundidos.

Usualmente a la expresión

$$\frac{R_a}{R(a)} \frac{\int_{E_0}^{E_c} Q_c / S_a dE}{\int_{E_0}^{E_c} Q_c / S(a) dE}$$

se la denomina "factor de corrección por número atómico  $Z$ ", ya que es un factor que corrige a la ecuación  $K_a = C_a$  debido a la diferencia de número atómico entre la muestra y el estándar.

Para relacionar  $C_a$  con la razón  $k_a'$  de intensidades medidas es necesario incluir un nuevo factor de corrección que tenga en cuenta la diferencia de absorción de la radiación generada en la muestra y en el estándar. Este factor se conoce como "factor de corrección por absorción  $A$ ".

Además es preciso corregir por reforzamiento debido a la radiación producida por fluorescencia (de las líneas características y del continuo). Con este fin se introduce un factor llamado  $F$  o "corrección por fluorescencia".

De esta manera tenemos:

$$k_a' = C_a Z A F$$

En el transcurso de este trabajo se compararan dos modelos para  $Z$ : el modelo gaussiano ( $Z_G$ ) y otro que llamaremos "convencional" ( $Z_C$ ) y que es aquél al cual nos hemos referido hasta aquí. Esta comparación se hará teniendo en cuenta las variantes del modelo convencional, que se obtienen al cambiar las expresiones para los distintos parámetros que en él intervienen. Para este propósito contamos con un conjunto de 471 determinaciones experimentales de muestras binarias y otro conjunto de 106 determinaciones de óxidos (también muestras binarias), ambos recopilados por Love, Cox y Scott<sup>1,2</sup>.

### El modelo $Z$ convencional

Como habíamos visto:

$$Z_C = \frac{R_a}{R(a)} \frac{\int_{E_0}^{E_c} Q_c / S_a dE}{\int_{E_0}^{E_c} Q_c / S(a) dE} \quad (2)$$

Dada la dependencia suave de  $Q_c/S$  con  $E$ , es correcto aproximar las integrales por los integrandos valuados en una cierta energía EM situada entre los límites de integración; entonces obtenemos:

$$Z_c = \frac{R_a}{R(a)} \frac{S(a)}{S_a} \quad (3);$$

donde  $S(a)$  y  $S_a$  están valuados en EM.

A partir de esta expresión para  $Z_c$ , existe un sinnúmero de variaciones posibles que se obtienen introduciendo distintos modelos para  $R$ ,  $S$ , los parámetros que en ellos intervienen y las distintas formas de promediar estos factores para obtener los correspondientes de la muestra.

#### El factor de retrodifusión R

Springer<sup>3</sup>, propone un polinomio de cuarto grado en  $W_0$  ( $W_0 = E_c/E_0$ ) para R:

$$R = a_0 + a_1 W_0 + a_2 W_0^2 + a_3 W_0^3 + a_4 W_0^4$$

donde los coeficientes  $a_i$  son polinomios de cuarto grado en  $Z$ .

Love, Cox y Scott<sup>4</sup> se basaron en el método de Montecarlo para obtener

$$R = 1 - \eta [I(U_0) + G(u_0)]^{5/3} \quad (U_0 = 1/W_0);$$

donde  $I(U_0)$  y  $U_0 G(U_0)$  son polinomios de cuarto grado en  $\ln(U_0)$  y  $\eta$  es el coeficiente de electrones retrodifundidos. Para Love y Cox<sup>5</sup> propusieron una expresión también basada en el método de Montecarlo, la cual depende de  $Z$  y  $E_0$ . Por otro lado Bishop<sup>6</sup> tabula los valores de  $\eta$  para los primeros 92 elementos de la tabla periódica, despreciando la débil dependencia de  $\eta$  con  $E_0$ .

Hay distintas formas de obtener  $R_a$  a partir de los  $R(a_i)$  de los elementos  $a_i$  que constituyen la muestra:

$$\begin{aligned} \text{el promedio másico: } R_a &= \sum R(a_i) C_i; \\ \text{el promedio atómico: } R_a &= \sum R(a_i) \alpha_i; \\ R_a &= R(Z_m) \quad (\text{en el modelo de Springer}); \\ R_a &= R(\eta_m) \quad (\text{en el modelo de Love}), \end{aligned}$$

donde  $\alpha_i$  es la fracción de átomos del elemento  $a_i$  presente en la muestra,  $Z_m$  y  $\eta_m$  son los valores del número atómico y del coeficiente de electrones retrodifundidos para la muestra. Estos dos magnitudes pueden obtenerse mediante el promedio másico o el atómico.

#### El poder de frenado S

Entre las distintas expresiones de  $S$  que pueden ser usadas en la ecuación (3) podemos mencionar:

a) la más comúnmente usada en microanálisis cuantitativo, debida a Bethe y Ashkin<sup>7</sup>:

$$S = \frac{Z}{A} \ell R(1,166 E/J); \quad (4)$$

donde  $A$  es el peso atómico del elemento considerado y  $J$ , su potencial medio de ionización.

b) La expresión basada en el método de Montecarlo propuesta por Love, Cox y Scott<sup>4</sup>:

$$S = \frac{Z}{A} \left| 1 + 16.05 (J/E_c)^{1/4} \left( \frac{U_0^{1/2} - 1}{U_0 - 1} \right)^{1.07} \right|^{-1} \quad (5)$$

c) La de Livingston-Bethe<sup>8</sup>, quienes obtuvieron una expresión para  $S$  teniendo en cuenta el "efecto de capas", es decir, el cambio en el poder de frenado según se excite o no la capa K:

$$S = \frac{1}{A} (Z - 1.81) + \frac{1}{A} \begin{cases} 0 & \text{baja E} \\ 1.81 \ln(1.166 E./J_K) - C_K + \Delta R & \text{alta E} \end{cases}; \quad (6)$$

donde  $\Delta R$  es una corrección relativista y  $C_K$  es una función de  $E$  y del elemento blanco;

$$J_K = 1.103 (Z - 0.3)^2 / 13.6$$

y  $J'$  se obtiene a partir de la relación

$$Z \ln J = (Z - 1.81) \ln J' + 1.81 \ln J_K$$

La función  $C_K$  tiende a cero para altas energías, de tal manera que si  $E_0$  es tan alta como para necesitar la corrección relativista  $\Delta R$ , y lo suficiente como para despreciar  $C_K$ , la ecuación (6) coincide con la (4).

En las expresiones del poder de frenado intervienen parámetros como EM y J; para cada uno de ellos existen distintos modelos. Para EM el modelo más simple es el del promedio aritmético entre  $E_0$  y  $E_c$ :

$$EM = \frac{E_0 + E_c}{2} \quad (7)$$

Reed<sup>9</sup> propone, en cambio:

$$EM = \frac{2E_0 + E_c}{3}$$

Una tercera posibilidad consiste en resolver las integrales que figuran en la ecuación (2) y utilizar en la expresión (3) la EM para la cual estas ecuaciones son iguales. Este tratamiento para EM fue hecho por O. Riveros y J.A. Riveros<sup>10</sup>, según el cual EM puede expresarse como:

$$EM = E_c \exp \left\langle \frac{1}{n-1} \ln \left[ (1.166 E_c/5) / (1.166 E_c/JM)^{1.7} \right] \right\rangle ;$$

donde

$$JM = \exp \left\langle \frac{\sum c_i (Z/A)_i J_i}{\sum c_i (Z/A)_i} \right\rangle$$

y

$$H = \frac{\int_1^{U_0} \ln U / \ln(1.166 U E_c/JM) dU}{\int_1^{U_0} \ln U / \ln(1.166 U E_c/J) dU}$$

Para el potencial medio de ionización Bloch<sup>11</sup>, Wilson<sup>12</sup>, Jensen<sup>13</sup>, Zeller<sup>14</sup>, Berger y Seltzer<sup>15</sup> Duncumb y da Casa<sup>16</sup>, etc. propusieron distintos modelos.

Finalmente, podemos decir que para obtener el poder de frenado  $S_a$  de una muestra multicomponente, los poderes de frenado  $S(a_i)$  de cada uno de los elementos que la componen pueden pesarse con las concentraciones másicas o atómicas de los mismos.

#### El modelo gaussiano

Este modelo está basado en la función distribución de fotones característicos generados dentro de la muestra, con respecto a la profundidad másica  $\rho x$ , donde  $\rho$  es la densidad del material.

Esta función, comúnmente denotada  $\varphi(\rho x)$ , está definida de tal manera que  $\varphi(\rho x) \cdot d(\rho x)$  es igual al número de fotones característicos de la línea analizada provenientes de un espesor  $d(\rho x)$  situado a una profundidad  $\rho x$ .

Entonces, para la razón de intensidades generadas en la muestra y el estándar tenemos:

$$K_A = C_A \frac{\int_0^{\infty} \varphi_A(\rho x) d(\rho x)}{\int_0^{\infty} \varphi(A)(\rho x) d(\rho x)} \quad (8)$$

Nuevamente, el subíndice a se refiere a ese elemento analizado en la muestra y (a) en el estándar.

Comparando las ecuaciones (1), (2) y (8), obtenemos:

$$Z = \frac{\int_0^{\infty} \varphi_A(\rho x) d(\rho x)}{\int_0^{\infty} \varphi(A)(\rho x) d(\rho x)} \quad (9)$$

El principal problema consiste en conocer las funciones  $\varphi(\rho x)$ . Packwood y Brown<sup>21</sup> utilizando el modelo de "caminata al azar" para el recorrido de los electrones dentro de la muestra, obtuvieron:

$$\varphi(\rho x) = \gamma_0 \exp[-\alpha^2(\rho x)^2] [1 - q \exp(-\beta \rho x)] ; \text{ donde } q = \frac{\gamma_0 - \varphi(0)}{\gamma_0}$$

Esta expresión se puede pensar compuesta por un factor gaussiano:  $\gamma_0 \exp[-\alpha^2(\rho x)^2]$  y un factor transitorio:  $[1 - q \exp(-\beta \rho x)]$ . El primero se debe al comportamiento aleatorio de la trayectoria de los electrones y el segundo, a que estas trayectorias aún no están isotropizadas cuando el haz de electrones ingresa en la muestra.

Si reemplazamos la función distribución  $\varphi(\rho x)$  de Packwood y Brown en la ecuación (8), obtenemos el modelo gaussiano  $Z_G$  para el factor de corrección por número atómico.

Utilizando las mismas ideas, también para el factor de corrección por absorción  $A$  se obtiene un modelo gaussiano.

El uso de  $Z_G$  y  $A_G$  es actualmente generalizado dado que lleva a una satisfactoria concordancia con los datos experimentales.

No obstante, esta concordancia se produce mediante optimizaciones matemáticas de las constantes  $\gamma_0$ ,  $\phi(0)$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ . Para ellas, Tirira, del Giorgio y Riveros<sup>17</sup> encontraron expresiones físicamente más correctas, debido a lo cual obtienen resultados similares a las proclamadas por Packwood y Brown<sup>21</sup> sin necesidad de optimizaciones matemáticas.

### Procedimiento

Lo primero que haremos será confeccionar un histograma del cociente de la razón de intensidad calculada  $k$  (utilizando  $A_G$  y el factor de corr.  $F$  de Reed<sup>18</sup> sobre la medida  $k'$  (utilizando los dos conjuntos de determinaciones experimentales mencionados anteriormente), variando el factor de corrección por número atómico; sea el  $Z_G$ , o las distintas variantes del  $Z$  convencional.

Posteriormente evaluaremos los distintos histogramas correspondientes a cada  $Z$ , mediante el ajuste de una curva gaussiana centrada en  $k/k'$  medio, teniendo en cuenta tres parámetros:

Promedio: Obviamente el promedio de  $k/k'$  debe ser próximo a 1 si el modelo de  $Z$  correspondiente es concordante con los parámetros experimentales.

Simetría: La simetría del histograma respecto de 1, o cociente entre el número de datos situados de un lado y del otro de la unidad, da una idea de los errores sistemáticos introducidos por el modelo  $Z$  utilizado. Cuando la distribución es gaussiana, la simetría es 1.

Desviación estándar ( $\sigma$ ): Este parámetro, que es el ancho de la gaussiana, está relacionado con la precisión del modelo  $Z$  correspondiente, se espera que modelos que se ajusten con precisión a los resultados experimentales produzcan una desviación estándar pequeña (del orden de los errores experimentales c.s. %).

Ahora compararemos los modelos  $Z_C$  con el  $Z_G$ , ya que éste ha sido desarrollado en base a fundamentos físicos y produce resultados que concuerdan con los experimentos. Para ello graficaremos los cocientes  $Z/Z_G$  en función del número atómico del elemento no observado (acompañante) manteniendo fijo el elemento observado, en una muestra binaria. De esta manera, podremos ver para qué valores de  $Z$  y en qué medida, estos modelos  $Z_C$  son aplicables. Además para alguno de los  $Z_C$  graficaremos  $Z/Z_G$  vs.  $Z$ , para distintas concentraciones, lo que nos dará una idea más completa de la eficiencia de estos modelos.

### Resultados.

En la tabla 1 pueden verse listados los tres parámetros mencionados (promedio, simetría y desviación estándar) para el modelo  $Z_G$  y distintas variantes de  $Z_C$  utilizando el conjunto de 471 determinaciones y el de óxidos. Se ha deshechado los datos que caen a  $\pm 3\sigma$  (aproximadamente) del valor medio de  $k/k'$ . Esta banda de error fue fijada en 0.15 para el primer conjunto de determinaciones y en 0.21 para el segundo, ya que las desviaciones estándar de los respectivos histogramas son del orden de 0.5 y 0.7 respectivamente. Lo primero que puede observarse es que todos los modelos funcionan mejor cuando son probados con las 471 determinaciones que con las de óxidos. Lo que sucede es que parámetros que intervienen en la corrección  $A$  como los coeficientes de absorción másicos, son conocidos con poca precisión para bajas energías, como lo es la energía de excitación de la capa  $K$  del oxígeno. Además en la misma corrección  $Z$  los modelos son cada vez más inexactos cuando crece la diferencia de número atómico entre muestra y estándar, porque la corrección aumenta.

Los promedios de  $R_a$  y  $S_a$  se efectuaron utilizando como pesos las concentraciones másicas excepto en dos casos en que se promediaron atómicamente ambos parámetros, estos dos casos en la tabla 1 figuran como promedio atómico y todos los otros como promedio másico. Tanto  $\eta$  como  $R$  de la muestra se calcularon utilizando las expresiones:

$$R_a = \sum R(a_i) C_i$$
$$\eta_a = \sum \eta(a_i) C_i$$

pesadas másicamente, que parten de los coeficientes de electrones retrodifundidos y de retrodifusión, de elementos puros.

Para la energía media se utiliza la de la ecuación (7) y la obtenida por O. Riveros y J.A. Riveros<sup>10</sup>

El parámetro  $\alpha$  del modelo  $Z_G$  depende del potencial medio de ionización. Para este parámetro siempre se ha utilizado el modelo de Wilson y se ha variado el que participa en la expresión del poder de frenado, en el modelo  $Z_G$ . En este caso se ha usado el potencial de Wilson, el de Bloch y un potencial medio de ionización experimental que ha sido obtenido por H. Brizuela<sup>19</sup> a partir de mediciones del poder de frenado realizadas por Bakker y Seggre<sup>20</sup> utilizando muestras del

gadas.

Para el coeficiente de electrones retrodifundidos se han utilizado valores de  $\eta$  tabulados para cada elemento, calculados por Bishop<sup>6</sup>. De la observación de la tabla 1 se puede ver que para el conjunto de 471 determinaciones los mejores modelos son  $Z_C$  con promedio másico y  $Z_C$  con el poder de frenado de Bethe y el factor de retrodifusión de Springer. Ninguno de los otros modelos analizados difiere mucho de estos dos en cuanto a su eficiencia, salvo aquéllos que se ha utilizado el potencial medio de ionización experimental, que empeora un poco los resultados.

Para el conjunto de determinaciones de óxidos los histogramas son mucho más asimétricos. Entre los mejores modelos para este conjunto podemos mencionar  $Z$  con poder de frenado de Love y factor de retrodifusión de Springer y  $Z_C$  promediado atómicamente.

Al utilizar la energía media obtenida por O. Riveros y J.A. Riveros los resultados se modifican sólo ligeramente en los casos observados; sería necesario comparar esta expresión de energía media con la dada por la ecuación (7) utilizando otras variantes del modelo  $Z_C$ .

Se han realizado gráficos de  $Z/Z_C$  en función del número atómico del elemento acompañante donde ahora los  $Z_C$  son los modelos que se obtienen al combinar de distinta forma las expresiones del poder de frenado de Bethe, Love y Livingston-Bethe con las correspondientes a los factores de retrodifusión de Love y Springer. En todos los casos se ha utilizado el potencial medio de ionización de Wilson y la energía media dada en la ecuación (7). El coeficiente de electrones retrodifundidos utilizado para el factor de retrodifusión de Love es el dado por Love y Cox<sup>5</sup>. El elemento analizado en todos los casos es el cobre, presente en la muestra binaria en una concentración igual a 0.8 (figuras 1, 2, 3, 4, 5 y 6), utilizando un sobrevoltaje igual a 3. En cada gráfico se indica la línea observada mediante las letras K y L.

De las figuras mencionadas puede verse claramente que los modelos  $Z_C$  en que se ha utilizado el poder de frenado de Livingston-Bethe son los que más se aproximan al modelo  $Z_C$ ; especialmente cuando observamos la línea L.

En la ecuación (6) del poder de frenado de Livingston-Bethe vemos que queda indefinido prácticamente se reduce a la de Bethe (ecuación (4)) cuando  $EM > E^*$ ; pero difiere de ésta cuando  $EM < E^*$ , pues no tiene en cuenta a los electrones de la capa K.

En una muestra binaria compuesta por elementos a y b:

$$S_a = C_a S(a) + C_b S(b)$$

Si miramos la línea K del elemento a, en este caso el cobre, el poder de frenado de la muestra dado por Livingston-Bethe diferirá del dado por Bethe solamente debido a que pueden diferir los  $S(b)$ , ya que para  $S(a)$  coinciden ambas expresiones, puesto que  $EM_a = (E_0 + E_K)/2 > E^*$  si el sobrevoltaje es 3. En cambio, si miramos la línea L, tenemos:

$$EM_a = (E_0 + E_L)/2 = (3E_L + E_L)/2 = 2E_L < E^*$$

por lo tanto, en este caso los valores de  $S(a)$  difieren según se compare el modelo de Bethe, que no tiene en cuenta el efecto de capas, o el de Livingstone-Bethe.

Por esta razón es lógico el resultado observado: el factor  $Z$  se corrige más cuando observamos la línea L.

Si consideramos las figuras 7 y 8, vemos que los modelos  $Z$  convencionales se apartan de  $Z_C$  para bajas concentraciones ( $C_a = 0.2$ ). Lo que sucede es que el número atómico de la muestra es muy parecido al del acompañante ( $Z_m = \sum Z_i C_i$ ) y, por lo tanto, distinto al del estándar cuando  $z$  se aleja de 29. Como ya dijimos, los modelos de corrección por número atómico son menos exactos cuando aumenta la diferencia de número atómico entre muestra y estándar.

Finalmente, como últimos comentarios, podemos decir que el modelo gaussiano da resultados satisfactorios, especialmente cuando no observamos elementos livianos. Podemos atribuir este hecho a que este modelo ha sido deducido en base a consideraciones teóricas sobre la trayectoria de los electrones en la muestra.

Por otra parte algunos de los modelos convencionales del factor de corrección por número atómico también han dado buenos resultados. En particular, hemos visto que es importante tener en cuenta el efecto de capas en el frenado de los electrones, mediante modelos como el de Livingston-Bethe.

Además, es importante destacar que ningún modelo es igualmente eficiente en todo el rango en que varían sus parámetros; por ejemplo, en elementos livianos (óxidos) no funcionan tan bien como para elementos de número atómico mayor ( $Z > 11$ ); y los modelos convencionales se apartan del gaussiano cuando disminuye la concentración del elemento de interés en la muestra.

#### Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al grupo de microscopía del Centro de Investigación de Materiales (INTI - LNC) por haberles permitido utilizar el equipo EDAX en el cual se llevó a cabo parte de los cálculos computacionales necesarios para este trabajo y al Lic. Marcelo del Giorgio por su valiosa colaboración.

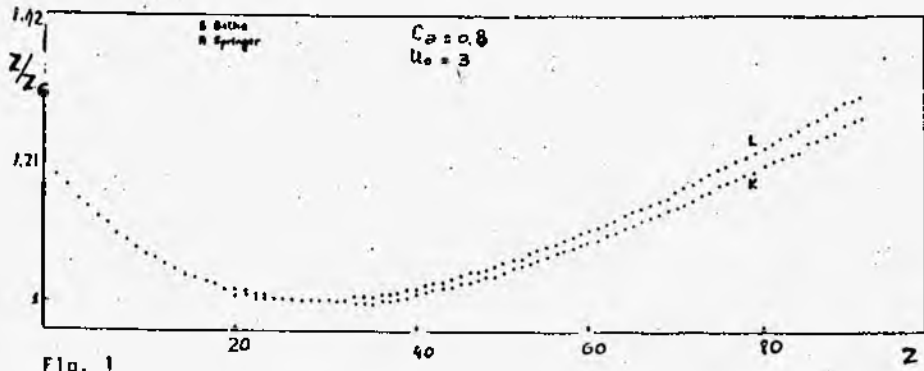


Fig. 1

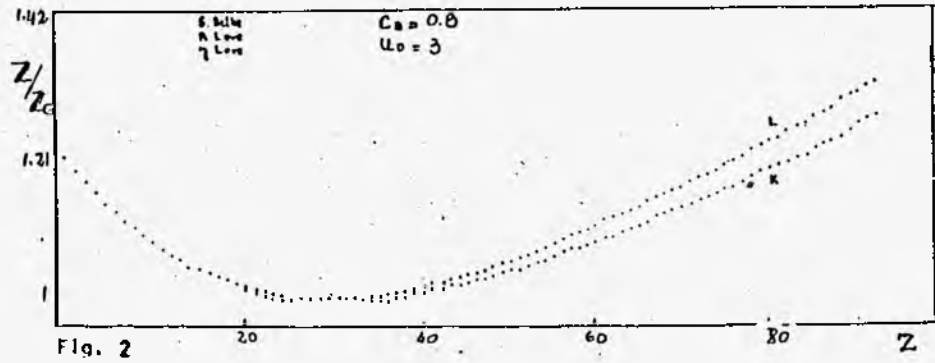


Fig. 2

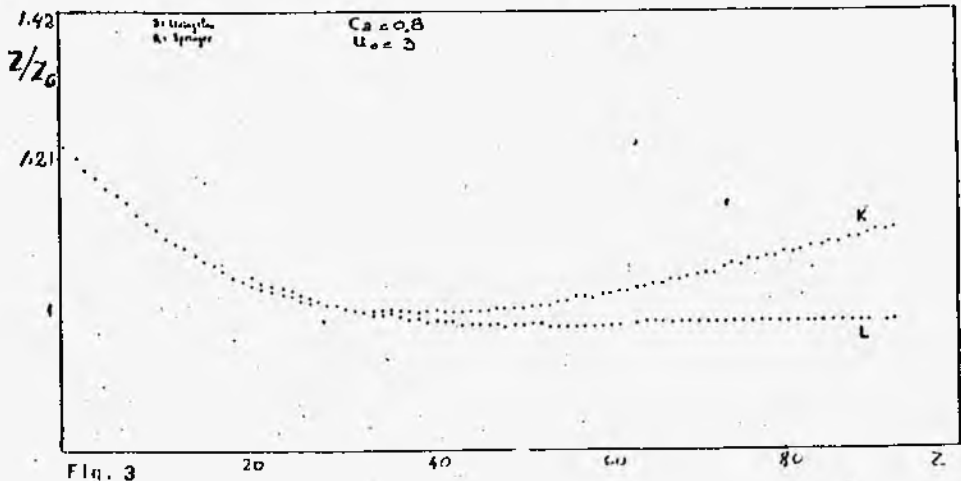
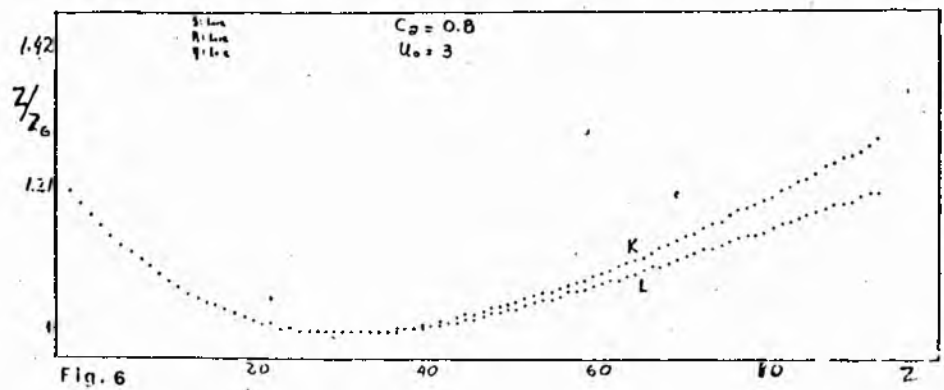
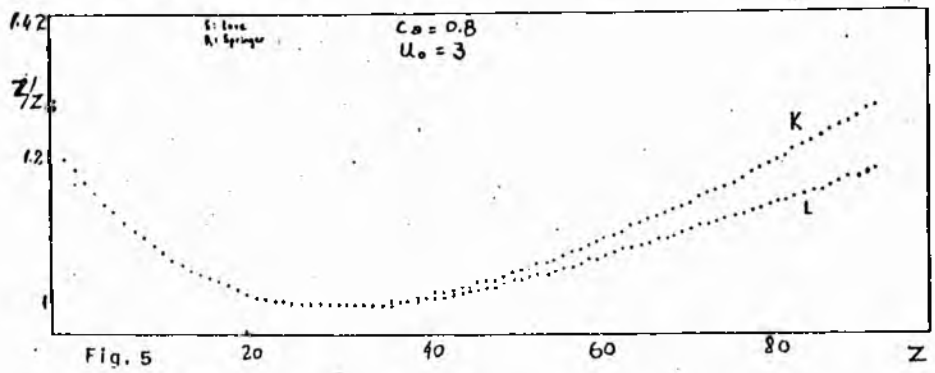
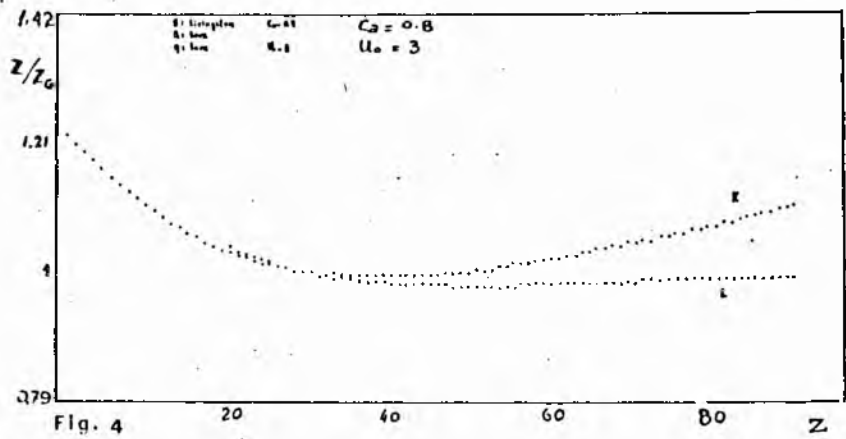


Fig. 3



Figs. 1 - 6. Gráficos de  $Z_i/Z_0$  en función del número atómico  $z$  del acompañante, para distintos  $Z_i$ , con un sobrevoltaje igual a 3. El elemento observado es el cobre, con una concentración del 80%.

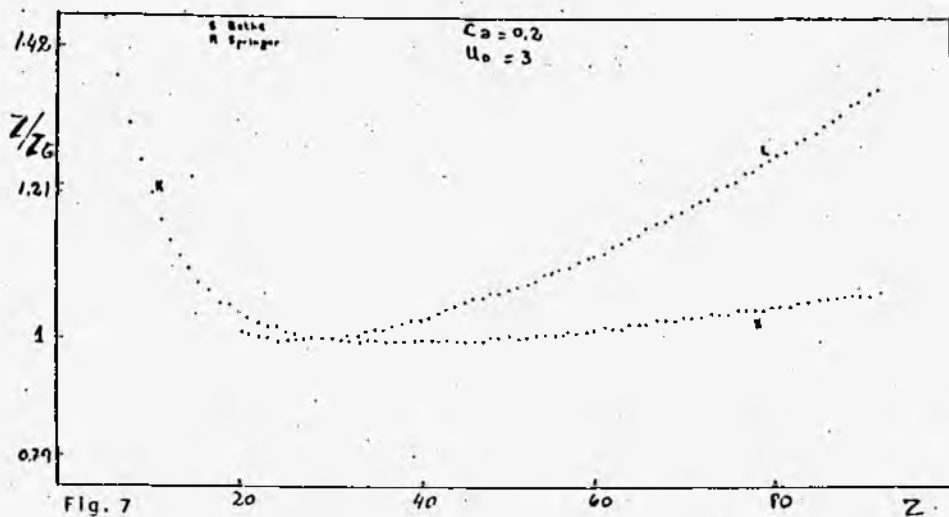


Fig. 7

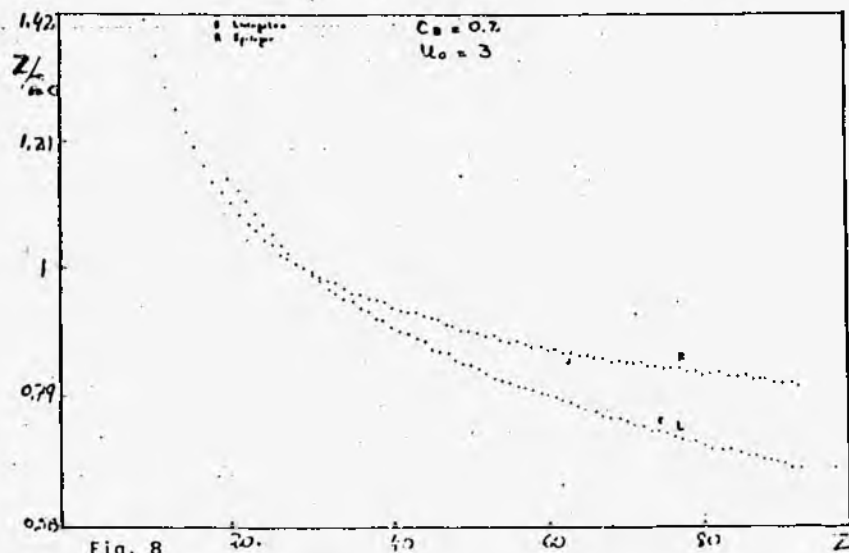


Fig. 8

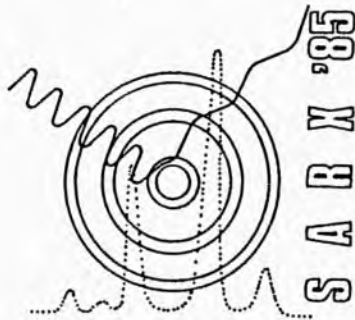
Figs. 7 y 8. Como las figuras 1 - 6, pero con una concentración de cobre del 20%.

Modelo	S	R	EM	J	Archivo utilizado:				Archivo utilizado:				
					Promedio	Sigma	Simetría	Datos desechados	Promedio	Sigma	Simetría	Datos desechados	
					471 determinaciones				106 determinaciones				
Z <sub>G</sub>	—	—	—	Wilson	másico	4.77	1.004	1.31	23	6.83	1.023	2.03	0
Z <sub>G</sub>	—	—	—	Wilson	atómico	4.37	1.005	1.17	22	7.18	1.004	1.12	0
Z	Bethe	Springer	(20)	Wilson	másico	4.792	1.0001	0.9274	20	7.476	0.9747	0.5833	11
Z	Bethe	Springer	Riveros	Wilson	másico	4.933	0.9963	0.8548	24				
Z	Bethe	Love	(20)	Wilson	másico	4.960	0.9997	0.9399	19	6.301	0.9825	0.7333	2
Z	Love	Springer	(20)	Bloch	másico	4.387	1.0104	1.5726	22	6.457	0.9977	0.9623	2
Z	Love	Love	(20)	Bloch	másico	4.860	1.0096	1.8113	24	6.392	1.0046	1.2553	0
Z	L.-B.	Springer	(20)	Wilson	másico	4.337	1.0004	0.9694	20	7.499	0.9699	0.6349	3
Z	L.-B.	Springer	(20)	Exp.	másico	5.243	1.0058	1.3579	23	7.609	0.9644	0.5833	11
Z	L.-B.	Springer	Riveros	Exp.	másico	5.079	1.0056	1.1739	21				
Z	L.-B.	Love	(20)	Wilson	másico	4.960	1.0004	0.9956	20	6.880	0.9776	0.7049	2
Z	L.-B.	Love	(20)	Exp.	másico	5.235	1.0041	1.2500	21	7.549	0.9617	0.5147	3

Tabla 1. Desviación estándar, promedio y simetría del histograma confeccionado con los valores de  $k/k'$  para distintos modelos Z, manteniendo fijos los modelos de A (gaussiano) y F (Reed). La energía media dada en la ecuación (20) está indicada como (20) y el poder de frenado desarrollado por Livingston y Bethe, está denotado como L.-B. .

## Referencias

1. G. Love, M. Cox y V. Scott. J. Phys. D.: Appl. Phys. Vol. 8 (1975), 1686.
2. G. Love, M. Cox y V. Scott. J. Phys. D.: Appl. Phys. Vol. 7 (1974), 2142.
3. C. Springer. Fotschr. Mineral, 45 (1967), 103.
4. G. Love, M. Cox y V.D. Scott. J. Phys. D.: Appl. Phys. 11 (1978), 7.
5. G. Love y M. Cox. J. Phys. D.: Appl. Phys.
6. H.E. Bishop. X-Ray Optics and Microanalysis, eds. R. Castaign. P. Desclamps y J. Philibert (Paris: Hermann). (1966), 153.
7. H.A. Bethe y J. Ashkin. Exp. Nuc. Phys. (New York: John Wiley) (1953).
8. H.S. Livingston y H.A. Bethe. Rev. Mod. Phys. 9 (1937), 245.
9. S.J.B. Reed. Electron Microprobe Analysis, Ed. Cambridge University Press; U.K. (1975).
10. O. Riveros y J.A. Riveros. IV Sem. An. Tec. Payos X, SARX IV (1983), 288.
11. Bloch, F.; Z. Phys. 81 (1933) 363.
12. Wilson, R.R.; Phys. Rev. 60 (1941) 749.
13. Jensen, H.; Z. Phys. 106 (1937) 620.
14. Zeller, C.; (no publicado, 1967).
15. Berger, M.J. y Seltzer, S.M.; NAS-NRC publ. 1133 (1964) 205.
16. Duncumb, P. y da Casa, C., Conference on Electron Probe Microanalysis, Institute of Physics and Physical Society, London (1967).
17. M. del Giorgio, J.H. Tirira y J.A. Riveros. V Sem. Nac. y I Lat. An. Tec. Rayos X, SARX'85 (1985), 98.
18. S.J.B. Reed Brit. J. Appl. Phys. 16 (1965), 913.
19. H. Brizuela. Trabajo enviado para su publicación en el Vol. 2 del SARX'85 (1985).
20. C.J. Eakker t E. Seggré. Phys. Rev. Vol. 81 (1951).
21. R. Packwood y J. Brown. X Ray Spec. Vol. 10 Num. 3 Pag. 138 (1981).
21. R. Packwood y J. Brown. X Ray Spec. Vol. 11 Num. 4 Pag. 187 (1982).



# Vº SEMINARIO NACIONAL Y Iº LATINOAMERICANO DE ANALISIS POR TECNICAS DE RAYOS X

Comité Nacional de Espectroscopia de Rayos X

Noviembre - 1985

La Falda - Córdoba - Argentina

## CORRECCION POR EFECTO DE CAPAS EN EL PODER DE FRENADO Y SU APLICACION AL MICROANALISIS CUANTITATIVO

Horacio Brizuela, Marcelo Del Giorgio\*, José A. Riveros\*\*.

Facultad de Matemática, Astronomía y Física (UNC);

\*Centro de Investigación de Materiales (INTI-UNC); CONICET.

\*\*Facultad de Matemática, Astronomía y Física (UNC); CONICET.

### INTRODUCCION

En microanálisis con sonda de electrones, la razón entre las intensidades de la radiación x característica de un elemento proveniente de una muestra desconocida y de una de composición conocida (estándar) puede expresarse en términos del cociente entre las concentraciones del elemento en ambas muestras, si se conoce la función distribución de ionizaciones con la profundidad másica:  $\phi(\rho z)$ . Packwood y Brown (1981) dedujeron, a partir de principios básicos, una expresión analítica capaz de describir completamente esta función. Tal expresión contiene varias magnitudes físicas que caracterizan la interacción de partículas con la materia, entre las cuales se encuentran el "poder de frenado"  $S$  y el "potencial medio de ionización"  $J$ . Varios autores (Wilson, 1941; Bloch, 1933; Berger y Seltzer, 1964; Duncumb-Da Casa, 1967; Zeller, 1967) han propuesto expresiones empíricas de  $J$  como función del número atómico  $Z$ . Al introducir éstas en  $\phi(\rho z)$  se observa que la razón de intensidades predicha teóricamente es insensible al modelo de  $J$  utilizado (Del Giorgio, Tirira Saa, Riveros, 1985). Si se comparan en cambio tales predicciones con datos experimentales, se obtienen diferentes resultados si en las mediciones se incluyen elementos en los que se han excitado o no los electrones  $k$ .

Livingston y Bethe (1937) estudiaron la no participación de los electrones  $k$  del elemento blanco en el frenado de partículas de baja energía y desarrollaron teóricamente una corrección al poder de frenado  $S$  y al potencial  $J$  que tiene en cuenta este "efecto de capas".

En este trabajo se ponen de manifiesto los cambios introducidos a la predicción teórica de la razón de intensidades cuando se tiene en cuenta el efecto de capas. Se propone además una expresión del parámetro  $J$  en función de  $Z$  que contempla la corrección de Livingston-Bethe.

### TEORIA

La intensidad  $I_i^m$  del haz de rayos x característicos del elemento de interés  $i$  en una muestra homogénea  $m$  puede expresarse en la forma:

$$I_i^m = D C_{i,m} \int_0^{\infty} \phi_{i,q}^m(\rho z) \exp(-\mu_{i,q}^m \rho z \operatorname{cosec}(\theta)) d(\rho z), \quad (1)$$

donde:

$\rho_m$  es la densidad de la muestra  $m$ .

$\mu_{i,q}^m$  es el coeficiente másico de absorción de la muestra para la radiación de la línea  $q$  del elemento  $i$ .

$\phi_{i,q}^m(\rho z)$  es la distribución de ionizaciones en la muestra para la línea  $q$  del elemento  $i$  con la profundidad másica  $\rho_m z$ .  $\theta$  es el ángulo de salida de los rayos x.

$C_{i,m}$  es la concentración del elemento de interés en la muestra.

$D$  contiene factores que dan cuenta del ángulo sólido subtendido por el detector, eficiencia de detección, producción de fluorescencia y fracción de línea.

Cuando se observan la muestra y el estándar bajo condiciones experimentales similares, se puede escribir su razón de intensidades de la siguiente forma:

$$K = \frac{C_{i,m} \int_0^{\infty} \phi_{i,q}^m(\rho z) \exp(-\mu_{i,q}^m \rho z \operatorname{cosec}(\theta)) d(\rho z)}{C_{i,\text{est}} \int_0^{\infty} \phi_{i,q}^{\text{est}}(\rho z) \exp(-\mu_{i,q}^{\text{est}} \rho z \operatorname{cosec}(\theta)) d(\rho z)} \quad (2)$$

donde el índice est indica estándar.

La expresión de  $\phi(\rho z)$  propuesta por Packwood y Brown es:

$$\phi(\rho z) = Y_0 \left(1 - \frac{Y_0 - \phi_0}{Y_0}\right) \exp(-B\rho z) \exp(-\alpha^2 \rho z^2), \quad (3)$$

Trabajo Científico

Sobre la base del modelo de caminata al azar para el movimiento del electrón en el sólido, varios autores (Packwood y Brown, 1982; Bastin et al, 1984; Tirira Saa et al, 1985) obtuvieron distintas expresiones para  $\beta$ ,  $\gamma_0$ ,  $\phi_0$  y  $\alpha$  en términos del número atómico Z, peso atómico A de la muestra, la energía  $E_0$  de los electrones incidentes, la energía  $E_c$  del borde de absorción, el coeficiente de retrodispersión  $\eta$  y el poder de frenado S (éste a su vez contiene al potencial medio de ionización J).

En este trabajo se utilizan para  $\gamma_0$ ,  $\beta$  y  $\phi_0$  las expresiones propuestas por Tirira Saa et al (1985) y para  $\alpha$  una expresión modificada de la propuesta por Packwood y Brown (1981) en la que se tiene en cuenta la corrección al poder de frenado.

$$\gamma_0 = ((1+\eta) U_0 \ln(U_0)) / (U_0 - 1) \quad (4a)$$

$$\phi_0 = 1 + \frac{\eta U_0 \ln(U_0)}{(U_0 - 1)} \quad (4b)$$

$$\beta = \frac{-2.73 Z^{1.5} 10^4 \ln(\chi)}{(E_0 - E_c) A} \quad (4c)$$

$$\alpha = \frac{1.20283 \cdot 10^3 (-S)^{0.5} Z^{0.665}}{(A(E_0 - E_c) E_0)^{0.5}} \quad (4d)$$

donde  $U_0 = E_0 / E_c$ ,  $\chi$  es un coeficiente de ajuste que hace  $\beta$  calculado igual a  $\beta$  observado.

Usando las expresiones (3) y (4d) en (2) se puede obtener  $K'$ . A través de la expresión (4d) de la razón de intensidades,  $K'$  depende de S y J.

En el apartado siguiente se estudian con más detalle estos parámetros.

#### PODER DE FRENADO, POTENCIAL MEDIO DE IONIZACION Y EFECTO DE CAPAS (TEORIA DE LIVINGSTON-BETHE)

El potencial J fue originariamente definido por Bethe en su primitiva fórmula de la pérdida media de energía de la partícula incidente por unidad de camino másico:  $dE/d(\rho z)$  (supuesta la hipótesis de "pérdida continua de energía").

$$S = \frac{dE}{d(\rho z)} = \frac{4\pi e^2 (z'e)^2}{m_e v^2 A_i} N_0 \bar{B}(v, Z) \quad (5)$$

$$\text{con } \bar{B}(v, Z) = Z \ln(2m_e v^2 / J) - \ln(1 - (v/c)^2) - (v/c)^2 \quad (6)$$

donde:

$e$  es la carga electrónica,

$(z'e)$  es la carga de la partícula incidente y  $v$  su velocidad,

$m_e$  es la masa del electrón,

$N_0$  es el número de Avogadro,

$A_i$  es el número másico del elemento  $i$ ,

$c$  es la velocidad de la luz.

$\bar{B}$  fue llamado por Bethe "número de frenado". Los términos  $-\ln(1 - (v/c)^2) - (v/c)^2$  tienen el carácter de corrección relativista.

La relación entre la energía cinética  $E$  de la partícula incidente de masa  $M$  y su velocidad  $v$  es:

$$E(v) = \frac{M c^2}{(1 - (v/c)^2)^{0.5}} - M c^2$$

La fórmula (6), según las aproximaciones hechas en su deducción, es válida si la energía  $E_0$  de la partícula incidente es mucho mayor que la energía  $E_c$  de excitación de los electrones en el átomo blanco, es decir:

$$E_0 / E_c \gg 1$$

Esta condición será válida en general para electrones externos, pero no necesariamente para los de las capas internas. Por ejemplo, la energía de ligadura de un electrón  $k$  en un elemento pesado puede exceder la energía de la partícula incidente y es entonces inapropiado usar un valor del número de frenado  $\bar{B}$  de los átomos blanco que incluya totalmente la contribución de las capas profundas. Livingston y Bethe (1937) reemplazaron la expresión del primitivo número de frenado  $\bar{B}$  por un nuevo modelo  $B$  que es suma de tres términos:

$$B = B' + B_k + \Delta_R$$

donde:

$$\Delta_R = \ln(1 - (v/c)^2) - (v/c)^2.$$

$B'$  excluye la contribución  $k$ , la que es representada por  $B_k$ .

Livingston y Bethe obtuvieron las siguientes fórmulas:  
Para bajas energías:

$$B = (Z-1.81) \ln(2 m_e v^2 / J') \quad (7)$$

$$(B_k \ll B').$$

$$\text{Esto implica } B=B'=(Z-1.81) \ln(2 m_e v^2 / J'). \quad (8)$$

Aquí  $J'$  representa el potencial medio de ionización cuando no se excita la capa  $k$  y  $(Z-1.81)$  da cuenta del número efectivo de electrones, (excluyendo los  $k$ ) que contribuyen al frenado en ese caso.

Para altas energías:

$$B = B' + B_k + \Delta_R = (Z-1.81) \ln(2 m_e v^2 / J') + 1.81 \ln(2 m_e v^2 / J_k) - C_k + \Delta_R. \quad (9)$$

donde  $J_k = 15.0008(Z-0.3)^2$  es el "potencial medio de ionización  $k$ " y 1.81 puede considerarse como el número efectivo de electrones  $k$  en el átomo blanco (efectivo para el frenado de partículas).

$C_k$  es una función suave del parámetro  $\eta = e^2 E_0 / (Z-0.3)$ , siempre positiva, que toma valores entre 0 y 0.9 al variar  $\eta$ .

Si se expresa la fórmula (9) en términos de un único potencial medio de ionización  $J$ :

$$B = Z \ln(2 m_e v^2 / J) - C_k + \Delta_R \quad (10)$$

se encuentra que la relación que vincula los tres parámetros  $J$ ,  $J'$  y  $J_k$  es:

$$J^Z = J'^{(Z-1.81)} J_k^{1.81}. \quad (11)$$

La presencia de la función positiva definida  $C_k$  en (10) indica que aún a altas energías es necesario efectuar una corrección a la fórmula primitiva de Bethe (7) debido a que tampoco en este caso los electrones  $k$  son completamente efectivos en el frenado de partículas.

#### EXPRESION PROPUESTA PARA $J(Z)$

Utilizando mediciones del poder de frenado llevadas a cabo por Bakker y Segre (1951), se calcularon valores de  $J$  y  $J'$  a partir de las fórmulas (9), (10) y (11). Los valores obtenidos se presentan en la tabla 1. Estos fueron ajustados mediante las siguientes expresiones:

$$J(Z) = a Z^b.$$

$$J'(Z) = M Z \exp\left(\frac{(d+f \ln(Z-0.3))}{(Z-1.81)}\right)$$

donde:

$$a = 22.4 \pm 1.0$$

$$b = 0.82847 \pm 0.00014$$

$$M = 21.7 \pm 1.0$$

$$c = 0.835 \pm 0.003$$

$$d = 1.22 \pm 0.06$$

$$f = -2.01 \pm 0.06$$

#### APLICACION AL MICROANALISIS CUANTITATIVO

Para evaluar la posibilidad de utilizar un modelo del poder de frenado  $S$ , se puede introducirlo en la expresión del parámetro  $\alpha$  de la función distribución  $\Phi(\rho Z)$  para calcular  $K'$  mediante la ecuación (2) y compararlo con un conjunto de 471 razones de intensidades experimentales  $K$  recopiladas por Love, Cox y Scott (1975). Si se efectúa el cociente entre los valores de  $K'$  y  $K$  para todos los datos, se puede construir un histograma cuyo valor medio, la proximidad de éste respecto de la unidad y su ancho  $\sigma$  (valor cuadrático medio) podrían usarse como criterios de valoración.

Si el modelo para el cálculo de  $K'$  fuera el ideal, el histograma debería distribuirse simétricamente alrededor de la unidad y su ancho  $\sigma$  se debería fundamentalmente a errores aleatorios de los datos de entrada (correspondientes a los valores experimentales de  $K$  por un lado y a los parámetros que intervienen en el cálculo de  $K'$  por otro).

Si, por el contrario, el modelo sobevalorara o subvalorara la razón de intensidades, se produciría indefectiblemente una asimetría de la distribución de los valores de  $K'/K$  respecto de la unidad.

En un trabajo reciente, Del Giorgio, Tirira Saa y Riveros (1985) mostraron que si se utiliza la expresión original (6) para el número de frenado, con varios de los antiguos modelos de potencial  $J$ , es con el modelo de Wilson con el que se obtiene el mejor acuerdo entre cálculos teóricos y datos experimentales.

Usando el potencial de Wilson obtuvieron en aquel trabajo:

Error cuadrático medio:  $\sigma = 4.8\%$ .

Valor promedio de  $K'/K$  :  $\overline{K'/K} = 1.0035$ .

Simetría respecto de la unidad\*: 1.01.

\* cociente entre el número de valores de  $K'/K$  mayores que 1 y el número de veces que  $K'/K$  resulta menor que 1.

A los efectos de estudiar los cambios producidos por las correcciones por efecto de capas, en nuestro trabajo fueron seleccionados del conjunto de datos aquellos en que no se producen excitaciones  $k$  en el elemento de interés y se compararon los histogramas obtenidos al introducir en la fórmula de  $K'$  (ec. 2) el parámetro  $S$  corregido por efecto de capas por un lado, y la expresión primitiva de Bethe con el potencial  $J$  propuesto por Wilson por otro. Los resultados se presentan en la tabla 2. En ella también se incluye una comparación similar para la totalidad de las 471 muestras binarias y para un conjunto de mediciones efectuadas por Love, Cox y Scott (1974) en óxidos binarios.

#### COMENTARIOS

De la observación de la tabla 2 se concluye lo siguiente:

No se observan diferencias significativas entre los valores del ancho  $\sigma$  obtenidos usando la corrección de Livingston-Bethe y los obtenidos utilizando la fórmula no corregida de  $S$  con el potencial de Wilson, para las distintas maneras de pesar el número y peso atómico en muestras multicomponentes (pesada con concentraciones máscas o atómicas).

Sin embargo, se notan mayores cambios cuando se observan la simetría y el valor promedio. Claramente, existe una mejora en el conjunto de muestras binarias no excitadas en su borde  $k$  a favor de la corrección de Livingston-Bethe. Algo similar ocurre con los óxidos binarios pero esta diferencia se invierte en el total de las 471 muestras. Esto puede ser debido a que los errores aleatorios en el conjunto de datos son aproximadamente del 4.7% como ya fue anticipado por Del Giorgio, Tirira Saa y Riveros (1985) y enmascara la posible influencia de los distintos modelos de  $S$  y  $J$  en el cálculo de  $K'$ . Un nuevo conjunto de datos con menores errores experimentales para razones de intensidades contribuirá a dar mejores criterios para la valoración de los modelos de estos parámetros.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del Lic. Jorge Tirira Saa. También agradecen al Concejo de Investigaciones de Córdoba (CONICOR) por el subsidio otorgado para la realización de este trabajo, y al Centro de Investigación de Materiales (INTI-UNC) por haber facilitado el uso de la microsonda de electrones.

TABLA 1

VALORES DE  $J(z)$  Y  $J'(z)$

$z$	$J(z)$	$J'(z)$	$z$	$J(z)$	$J'(z)$
5	84.9	45.8	49	563.1	485.6
6	98.9	56.2	50	572.6	494.9
7	112.4	66.6	51	582.0	504.1
8	125.7	77.2	52	591.6	513.5
9	137.6	87.8	53	600.9	522.6
10	151.3	98.4	54	610.3	531.8
11	163.3	109.1	55	619.6	540.9
12	176.1	119.8	56	629.1	550.1
13	187.9	130.2	57	638.4	559.3
14	200.0	140.3	58	647.7	568.3
15	211.0	150.8	59	656.8	577.2
16	222.7	161.4	60	666.0	586.4
17	234.6	172.2	61	675.2	595.2
18	245.5	182.2	62	684.4	604.4
19	256.8	192.6	63	693.1	612.8
20	268.1	203.1	64	702.3	622.0
21	279.2	213.4	65	711.3	630.7
22	290.4	223.9	66	720.5	639.8
23	301.3	234.1	67	729.7	648.8
24	311.9	244.0	68	738.7	657.8
25	322.8	253.0	69	747.7	666.5
26	333.4	264.3	70	756.7	675.4
27	344.1	274.4	71	765.7	684.2
28	354.6	284.4	72	774.6	692.8
29	364.8	294.3	73	783.7	702.0
30	375.6	304.5	74	792.4	710.6
31	385.6	312.9	75	801.4	719.5
32	395.9	323.8	76	810.3	728.2
33	406.1	333.6	77	819.2	736.9
34	416.4	343.4	78	828.0	745.6
35	426.5	353.2	79	836.7	754.3
36	436.7	362.9	80	845.6	763.1
37	446.4	372.4	81	854.6	771.9
38	456.3	383.9	82	863.3	780.5
39	466.4	391.7	83	872.2	789.3
40	476.2	401.2	84	881.0	798.0
41	487.5	410.7	85	889.7	806.6
42	495.7	420.2	86	898.5	815.3
43	505.6	429.7	87	907.3	823.9
44	515.2	439.0	88	915.5	832.5
45	524.9	448.4	89	924.7	841.2
46	534.5	457.8	90	933.3	849.6
47	544.0	467.0	91	941.9	858.2
48	553.5	476.3	92	950.6	866.2

TABLA 2  
 APLICACION AL MICROANALISIS CUANTITATIVO

CONJUNTO DE DATOS	COORECCION POR EFECTO DE CAPAS	$3\sigma\%$ +	$\sigma\%$	$\overline{K^1/K}$	SIMETRIA RESPECTO DE 1**	DATOS DESECHADOS
B	SI	14.5	4.8 a	0.9958	0.94	5
B	NO*	14.5	4.6 a	0.9888	0.73	4
B	SI	14.5	5.1 b	0.9983	1.06	5
B	NO*	14.5	4.9 b	0.9930	0.88	4
D	SI	14.5	4.8 a	1.0044	1.14	22
D	NO*	14.5	4.8 a	1.0035	1.01	23
D	SI	14.5	4.9 b	1.0058	1.21	22
D	NO*	14.5	4.9 b	1.0052	1.17	22
C	SI	21.0	6.7 a	1.0184	1.72	—
C	NO*	21.0	6.8 a	1.0229	2.03	—
C	SI	21.0	7.1 b	0.9999	0.93	—
C	NO*	21.0	7.2 b	1.0043	1.12	—

\* Se utilizó el potencial medio de ionización de Wilson.

Se desecharon datos alejados en más de  $3\sigma$  del valor promedio.

\*\*Simetría: cociente entre el número de valores de  $K^1/K$  mayores que 1 y el número de tales valores menores que 1.

a: Z y A de las muestras binarias pesados con concentraciones máxicas.

b: Z y A pesados con concentraciones atómicas.

D: 471 muestras binarias recopiladas por Love, Cox y Scott(1975).

B: 168 datos en que el elemento de interés no sufre excitación k.

C: 108 datos correspondientes a mediciones realizadas por Love, Cox y Scott (1974) en óxidos binarios.

#### REFERENCIAS

- Bakker, C.J. y Segré, E. (1951). Phys. Rev., Vol 81.
- Bastin, G., Van Loo, F., y Heyllgers, H. (1984), X Ray Spect., Vol. 13 pág 91.
- Berger, M.J. y Seltzer, S.M. (1964), NAS-NRC publ. 1133.
- Bethe, H. y (1930). Ann. d. Physic, Vol. 5, Pág 325.
- Bloch, F. (1933). Phys. 81.
- Del Giorgio, M., Tirira Saa, J. y Riveros, J. (1985). Trabajo publicado en los anales de este seminario.
- Duncumb, P. y Da Casa, C. (1967). Conference on Electron Probe Microanálisis, Inst. of Phys. and Phys. Soc., London.
- Livingston, M. y Bethø, H. (1937). Rev. Mod. Phys., Vol. 9.
- Love, G. y Scott, V. (1974). J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 7.
- Love, G. y Scott, V. (1975). J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 8.
- Packwood, R. y Brown, J. (1981). X Ray Spect. Vol. 10.
- Tirira Saa, J. y Riveros, J. (1985). "Theoretical Assessment of the coefficients  $\phi(0)$  and  $\gamma_0$  of the gaussian  $\phi(\rho z)$  curves". (enviado a X Ray Spect. para su publicación ).
- Wilson, R. (1941). Phys. Rev. Vol 60.
- Zeller, C. (1967). (no publicado).



$$I_i^m = \frac{N}{A} C_i K \int_0^{\infty} \phi_j^m(\rho z) \exp(-\mu_j^m(\rho z)) \exp(-\mu_i^m z \csc \psi) d(\rho z) \text{ [fotones/e}^-]$$

Donde:  $\mu_i^m$  es el coeficiente de atenuación de la muestra a la radiación del elemento i.

N es el número de Avogadro

A es el peso atómico

K tiene en cuenta la fracción de ángulo sólido subtendido por el detector, la eficiencia de detección, la producción de fluorescencia, la fracción de línea y además la intensidad característica generada en una capa aislada (sin sustrato) que normaliza la distribución  $\phi(\rho z)$ .

El modelo para  $\phi(\rho z)$  que se ha comprobado que es eficiente para describir los procesos físicos en el micro-análisis cuantitativo es el modelo gaussiano (Packwood y Brown, 1984) cuyos parámetros fueron desarrollados por Tirira, del Giorgio, Ríveros (1985):

$$\phi(\rho z) = \gamma_0 \left(1 - \frac{\gamma_0 - \phi_0}{\gamma_0}\right) \exp(-B \rho z) \exp(-a^2(\rho z)^2)$$

Donde

$$\gamma_0 = (1 + \eta) \frac{U_0 \ln U_0}{(U_0 - 1)} \quad ; \quad U_0 = E_0/E_c$$

$$\phi_0 = 1 + \eta \frac{0. \ln U_0}{(U_0 - 1)} \quad ; \quad \eta \text{ fracción de electrones retrodifundidos}$$

$$B = \frac{1.1 \times 10^5 Z^{1.5}}{(E_0 - E_c) A}$$

$$a = \frac{2.14 \times 10^5 Z^{1.16}}{A E_0^{1.25}} \left| \frac{\ln(1.166 E_0/J)}{E_0 - E_c} \right|^{0.5} \quad ; \quad J \text{ potencial medio de ionización}$$

Para la radiación del continuo, nos interesará conocer la función distribución de fotones del continuo, es decir:

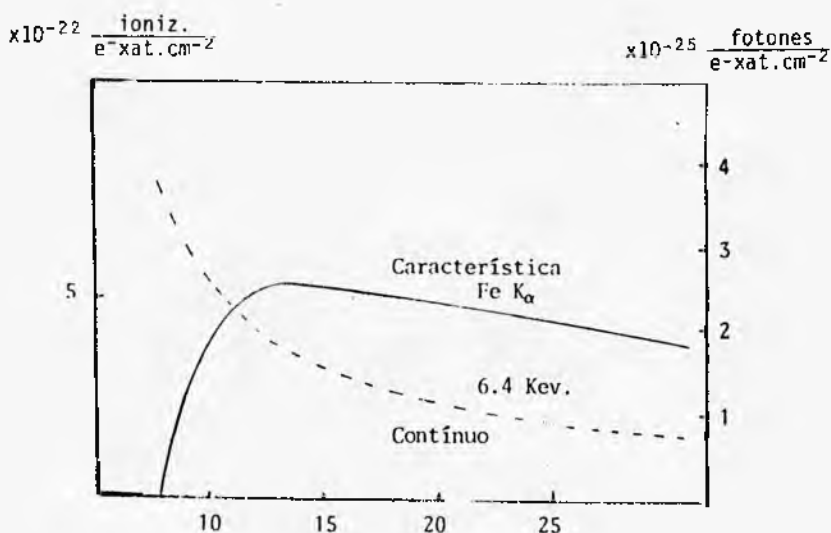
$$I_c^j = \frac{N}{A} C_j \int K' \int_0^{\infty} \phi_j^c(\rho z) \exp(-\mu_j^c \rho z \csc \psi) d(\rho z) dE$$

Donde: La j significa la equivalencia con la energía de una línea j de un cierto elemento en la muestra

K' tiene en cuenta el ángulo sólido subtendido por el detector, la intensidad de fotones generados de energía entre E y E + dE en una capa aislada.

Se puede proponer un modelo para  $\phi^c(\rho z)$ , teniendo en cuenta que la distribución de electrones de una dada energía con la profundidad es la misma tanto para la generación de rayos-X característico, como del continuo, pues el 98% de eventos de dispersión son elásticos, entonces, la forma de la distribución de uno u otro eventos, dependerá fundamentalmente de la sección eficaz respectiva (ver figura 1); por lo tanto se puede pensar que los fotones del continuo tiene una distribución cuya forma funcional, es similar a la característica, pero los parámetros deben ser evaluados adecuadamente,

$$\phi^c(\rho z) = \gamma_0^c \left(1 - \frac{\gamma_0^c - \phi_0^c}{\gamma_0^c}\right) \exp(-B^c \rho z) \exp(-a_c^2(\rho z)^2)$$



Sección eficaz para la radiación característica y del continuo a la energía de 6.4 KeV. (Fe  $K_{\alpha}$ ).

Cálculo de los parámetros  $\gamma_0^c$  y  $\phi_0^c$

$$\gamma_0^c = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} \varphi(E_i, E_{\gamma}) / \cos \theta_i + \sum_{j=1}^n \varphi(E_j, E_{\nu}) / \cos \theta_j}{n_0 \varphi(E_0, E_{\nu})}$$

Donde

$\varphi(E, E_{\nu})$  es la sección eficaz de fotones del continuo  
 $n_0$  es el número de electrones incidentes  
 $n$  es el número de electrones retrodifundidos

La suma puede ser evaluada haciendo algunas aproximaciones:

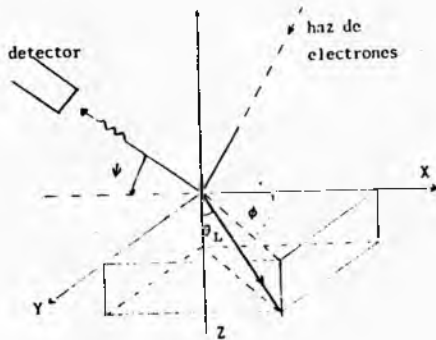
- ya que el camino de los electrones en la capa superficial debe ser isotrópica, puede evaluarse el valor medio de la parte angular en el rango  $0-\pi/2$ .
- El mismo criterio es válido para los electrones retrodifundidos.
- Como debe suponerse que los electrones incidentes tienen una distribución espectral de energías similar a la de los electrones en capas profundas, puede evaluarse la sección eficaz media en el rango de energía útiles  $E_{\nu}$  a  $E_0$  o evaluarlo en un valor medio de la energía  $\bar{E} (= E_0 + E_{\nu})/2$ .

Podrá evaluarse  $\gamma_0^c$ , eligiendo la sección eficaz que represente mejor los hechos físicos es decir debería contemplar la anisotropía en la generación de fotones del continuo debido a que viajan los electrones en una dirección bien definida cerca de la superficie de la muestra. Kirpatric y Wiedmann (1946) desarrollaron una expresión algebraica para esta sección eficaz, la que luego fue modificado por Statham (1976). Es decir:

$$\varphi = \frac{[I_x(E, E_{\nu})(1-\cos^2\alpha) + I_y(1+\cos^2\alpha)]}{(1 + T \cos \alpha)^2} dE \left[ \frac{\text{Energía cm}^2}{\text{Inten Ener. atom. elec. str.}} \right]$$

donde:  $I_x(E, E_{\nu})$  e  $I_y(E, E_{\nu})$  son funciones algebraicas complicadas de la intensidad total radiada (Kirpatric y Wiedmann (1946)- Statham (1976))

- E es la energía de los electrones
- T es la velocidad del electrón respecto a la luz
- $\alpha$  es el ángulo formado entre el camino de los electrones y la dirección de emisión de la radiación



Geometría para la trayectoria del electrón a través de la muestra.

$$\cos \alpha = -\cos \theta_L \cos \theta' + \sin \theta_L \sin \theta' \cos (\phi - \phi')$$

$$\theta' = \pi/2 - \psi$$

$$\cos \alpha = -\cos \theta_L \sin \psi - \sin \theta_L \cos \psi \cos \phi$$

De esta ecuación se puede ver que para la intensidad en una capa aislada  $\theta_L \approx 0 \Rightarrow \cos \alpha = -\sin \psi$

Entonces

$$\gamma_0^c = \frac{(1 + \eta) [2/3 I_x (\bar{E}, E_\nu) + 4/3 I_y (\bar{E}, E_\nu)] (1 + T \sin \psi)^2}{[I_x (E_0, E_\nu) \cos^2 \psi + I_y (E_0, E_\nu) (1 + \sin^2 \psi)] \left[ \frac{1}{2} + 2/3 \bar{T} + \frac{\bar{T}^2}{8} (1 + \sin^2 \psi) \right]}$$

donde  $\bar{E}$  es la energía media  $(E_0 + E_\nu)/2$

$$T(E) = \left| 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{E}{511}\right)^2} \right|^{1/2} ; T = T(E_0) ; \bar{T} = T(\bar{E})$$

Similares consideraciones se pueden hacer para escribir una expresión para la función distribución  $\phi_0^c$  en la superficie de la muestra.

$$\phi_0^c = 1 + \frac{\eta \left[ \frac{2}{3} I_x (\bar{E}, E_\nu) + 4/3 I_y (\bar{E}, E_\nu) \right] (1 + T \sin \psi)^2}{[I_x (E_0, E_\nu) \cos^2 \psi + I_y (E_0, E_\nu) (1 + \sin^2 \psi)] \left[ \frac{1}{2} + 2/3 \bar{T} + \frac{\bar{T}^2}{8} (1 + \sin^2 \psi) \right]}$$

#### Cálculo de los parámetros $\beta^c$ y $\alpha^c$

Ya que  $\beta$  es una medida de la velocidad de isotropización de los caminos de los electrones, debe tener la misma forma que para la radiación característica (Tirira, J., del Giorgio, M. y Riveiros, J. (1985)) pero teniendo en cuenta que los electrones de energía E tienen un rango útil de energía hasta  $E_\nu$ .

$$\beta^c = \frac{1.1 \times 10^5 Z^{1.5}}{(E - E_\nu) A}$$

Para el parámetro  $\alpha$  se pueden hacer consideraciones similares a las realizadas para el cálculo de este parámetro en la  $\phi(\rho z)$  característica (Packwood y Brown 1981), pues tiene en cuenta la distribución de electrones en la zona donde sus caminos están completamente aleatorizados

$$\alpha^c = \frac{2.14 \times 10^5 Z^{1.16}}{A E_0^{1.25}} \left| \frac{\ln 1.166 E_0/J}{E_0 - E_\nu} \right|^{0.5}$$

De esta manera se puede escribir una expresión para la razón pico/fondo. Como caso particular la expresamos para una muestra pura, esto permite comprobar su validez con los valores experimentales, evitando efectos de solapamiento de picos y errores en la deconvolución de los mismos. Entonces:

$$\frac{I_{\text{caract}}^i}{I_{\text{cont}}^i} = \frac{f_j \omega_j f_{\Omega} I_0}{I_0' \Omega E_{\nu}^{-1}} \frac{\int \phi_{\text{caract}}(\rho z) \exp(-\mu^i \rho z \csc \psi) d(\rho z)}{\int_{E_{\nu} - \frac{\Delta E}{2}}^{E_{\nu} + \frac{\Delta E}{2}} \phi_{\text{cont}}(\rho z) \exp(-\mu^i \rho z \csc \psi) d(\rho z) dE}$$

donde  $f_j$  es la fracción de línea observada

$\omega_j$  es la producción de fluorescencia

$\Omega$  = es el ángulo sólido subtendido por el detector

$f_{\Omega}$  = fracción de ángulo sólido

$I_0$  = intensidad característica generada en una capa aislada

$I_0'$  = intensidad del continuo generada en una capa aislada

Dado que la sección eficaz del continuo es diferencial, entonces  $I_{\text{cont}}^i$  es la intensidad de fotones en el rango de energía entre  $E$  y  $E + dE$ , esto significa que la integral en energía debe ser hecha en el intervalo  $E$  y  $E + \Delta E$ , ( $\Delta E$  es la fracción de energía que se mide bajo del pico  $\approx$  FWHM). Puesto que el  $\Delta E$  de energía es pequeño y las energías para los elementos que se determinan experimentalmente la razón pico/fondo en este trabajo están en el rango de 5 a 10 Kev, donde la sección eficaz varía muy poco con la energía, entonces se la puede suponer constante. Para energías menores de 4 Kev esta aproximación se torna un poco crítica.

$$\frac{\text{pico}}{\text{fondo}} = \frac{f_j \omega_j \Omega/4\pi \kappa \int \phi_{\text{caract}}(\rho z) \exp(-\mu^i \rho z \csc \psi) d(\rho z)}{E_{\nu}^{-1} \Delta E \Omega \int \phi_{\text{cont}}(\rho z) \exp(-\mu^i \rho z \csc \psi) d(\rho z)}$$

donde  $\kappa$  = razón de intensidades en la capa delgada

$$\kappa = \frac{7.87}{1.509 \times 10^4} \frac{\rho_n (E_0/E_c) (1 + T \sin \psi)^2}{(E_0/E_c) [I_x(E_0, E_{\nu}) \cos^2 \psi + I_y(E_0, E_{\nu}) (1 + \sin^2 \psi)]}$$

### Valores experimentales

El equipo utilizado es una microsonda de barrido Philips 501-B, equipado con un sistema EDAX dispersivo en energías y un detector de Si(Li) (FWHM con 160 eV de FWHM para  $M_n$  (K $\alpha$ )).

La sustracción de fondo no es esencial por la zona de energía en que se trabajó, por ello se extrapoló en forma lineal desde ambos lados de las líneas de interés, hasta el borde de absorción.

$E_0$	$z$	$E_{\nu}$ [Kev]	p/f medido	p/f calculado
20	29	8.04	22.5 $\pm$ 0,7	23.3
20	29	8.9	3.5 $\pm$ 0,1	3.8
20	27	6.924	27.5 $\pm$ 0,1	28.4
20	27	7.648	4.8 $\pm$ 0,14	4.5
15	27	6.924	18.8 $\pm$ 0,6	19.7
15	27	7.648	3.1 $\pm$ 0,1	3.5
18	30	8.63	18.5 $\pm$ 0,6	19.4
18	22	4.51	27.4 $\pm$ 0,8	28.6

Para la determinación experimental de la intensidad del pico se toma el canal de mayor intensidad y un FWHM entorno al mismo ( $\bar{I} \pm$  FWHM), y se determinó el fondo bajo dicho pico. Para el cálculo teórico se tomó  $\Delta E = 2$  FWHM, en tanto que los coeficientes  $\omega_j$  y  $f_j$ , se obtuvieron de las tablas de Reed y otros (1975), y los coeficientes de absorción se tomaron de los valores experimentales de la tabla de Mc Master y otros (1967).

## CONCLUSIONES

La razón pico/fondo medido para patrones puros tiene un buen grado de coincidencia con los valores calculados, pero será necesario realizar mediciones en muestras multicomponentes para conocer la precisión del modelo propuesto.

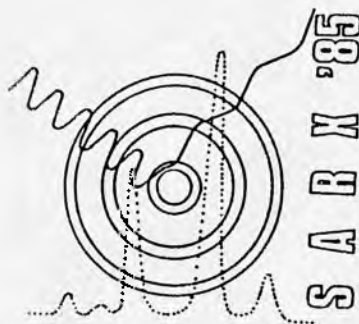
La función distribución de fotones del continuo permite realizar la respectiva corrección por absorción, que difiere del orden del 5% con respecto a la radiación característica.

El presente modelo podrá ser mejorado utilizando una sección eficaz más adecuada; como la propuesta por H.K. Tseng y otros (1983), con el procedimiento de interpolación de L. Kissel y otros (1983), pues existe una diferencia del orden del 10% entre la utilizada en el presente trabajo y este último. Por otro lado para tener una mayor precisión se debe conocer el FWHM, pues 10% de error en este parámetro implica un 6% en la razón pico/fondo.

Finalmente a pesar de las pocas evidencias experimentales de esta expresión, se puede sugerir su aplicación al microanálisis cuantitativo en lugar de la corrección Z.A.F. convencional, pues este sería un método absoluto que no necesita de patrones, y sería útil para análisis de muestras rugosas y micropartículas.

## REFERENCIAS

- Kirpratic, P. y Wiedmann, L. (1945); Physical Review, Vol 67, N° 11.
- Kissel, L., Quarles, C. y Pratt, R. (1983); Atomic Data y Nuclear Data Table 28.
- Mc'Master, W., Kerr Del Grande, N. y Maflett, J. (1969), Compilation of X-ray cross sections; Lawrence Radiation Laboratory.
- Packwood, R. y Brown, J. (1981); X-ray Spectrometry, Vol 10, N° 3.
- Reed, S. (1975); Electron Microprobe Analysis eds. M. Wooltson y J. Ziman.
- Rez, P. y Konopka, J. (1984); X-ray Spectrometry, Vol 13, N° 1.
- Statham, P. (1976); X-ray Spectrometry, Vol 5, N° 3.
- Statham, P. y Pawley, J. (1978); scanning electron microscopy; Vol 1, Sem Inc.
- Tirira, J., Del Giorgio, M. y Riveros, J.; "Assesment of gaussian  $\phi(\rho z)$  curves in quantitative electron probe microanalysis: without optimization of the parameter". (En prensa).
- Tseng, H., Pratt, R. y Lee, C.; (1979); Phys. Rev. A19, 187.



# V° SEMINARIO NACIONAL Y I° LATINOAMERICANO DE ANALISIS POR TECNICAS DE RAYOS X

Comité Nacional de Espectroscopía de Rayos X  
Noviembre - 1985

La Falda - Córdoba - Argentina

ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DEL BAÑO ELECTROLITICO PARA LA PRODUCCION DE ALUMINIO

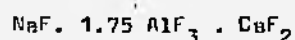
Sergio GAGGIO y Gabriela MASSIFF

ALUAR Aluminio Argentino SAIC- Casilla de Correos 52 9120 Puerto Madryn  
Chubut Argentina

## RESUMEN:

Como parte de un estudio sistemático del baño electrolítico solidificado se retrazó la curva de Relación Criolítica ( $[NaF] / [AlF_3]$ ) vs. Intensidad de Rayos X en el sistema NaF- $AlF_3$  puro.

Se estudiaron las fases presentes en el baño electrolítico que contiene calcio como aditivo, lográndose identificar 4 fases, 2 de los cuales son compuestos no reportados anteriormente y de fórmulas mínimas:



Se propone una corrección estequiométrica para las Relaciones Criolíticas obtenidas por el método de difracción, cuando existe calcio presente y se la compara con correcciones empíricas realizadas hasta el presente.

## INTRODUCCION:

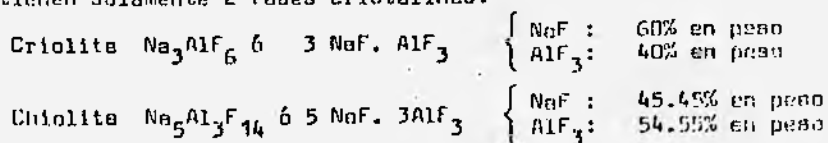
El control del proceso de producción de aluminio por el método electrolítico de Hall-Héroult, está fuertemente relacionado con la composición del electrolito. Entre otros componentes (alúmina, fluoruro de calcio, etc.) el contenido de fluoruro de sodio y fluoruro de aluminio debe ser controlado tan bien como sea posible. La relación entre las cantidades de fluoruro de sodio y fluoruro de aluminio, que se denomina Relación Criolítica, puede ser evaluada por métodos químicos o instrumentales (Lobos & Black, 1962). En nuestra Planta se utiliza un método de difracción de Rayos X, para determinar la Relación Criolítica en aquellas cubas que contienen fluoruro de calcio como aditivo (Gaggio & Olavarría, 1977). El desarrollo del método data de 1976 y en el mismo se realiza una corrección empírica por la presencia de fluoruro de calcio.

La experiencia ganada en estos años, en lo que hace al trabajo de elaboración de estándares fluorados y en la comprensión de algunos procesos que ocurren cuando solidifica el baño electrolítico, nos llevaron a realizar una revisión del método, con el objetivo de tratar de identificar y eventualmente sintetizar los compuestos de calcio que aparecen en el baño electrolítico solidificado. Esto permitiría realizar una corrección estequiométrica en la Relación Criolítica, por la influencia del calcio, mejorando el resultado que se entrega al sector productivo.

## DESARROLLO:

### I. Sistema fluoruro de sodio-fluoruro de aluminio

Cuando se funde un sistema formado por fluoruro de sodio y fluoruro de aluminio, en el rango de Relaciones Criolíticas entre 1.50 y 0.03, y posteriormente se solidifica, se obtienen solamente 2 fases cristalinas:



Si estos sistemas están formados exclusivamente por criolita y chiolita, la medición de la relación de intensidades de 2 líneas, una de cada compuesto, permitiría determinar la Relación Criolítica. En efecto, llamando:

$I_{cr}$  : intensidad de la línea de difracción de la criolita  
 $I_{ch}$  : idem chiolita  
 $I_r$  : idem de la referencia interna  
 $I_{rcr}$  : idem de referencia de la criolita ( $I_{cr}/I_r$ , 50:50)  
 $I_{rch}$  : idem de referencia de la chiolita ( $I_{ch}/I_r$ , 50:50)

se tiene que:

$$[Criolita] = [cr] = \frac{I_{cr} \cdot 100}{I_r \cdot I_{rcr}}$$

$$[Chiolita] = [ch] = \frac{I_{ch} \cdot 100}{I_r \cdot I_{rch}}$$

$$\text{Rel. Crio.} = R.C. = \frac{[NaF]}{[AlF_3]} = \frac{0.6 [cr] + 0.4545 [ch]}{0.4 [cr] + 0.5455 [ch]}$$

$$R.C. = \frac{0.6 \cdot \frac{I_{cr} \cdot 100}{I_r \cdot I_{rcr}} + 0.4545 \cdot \frac{I_{ch} \cdot 100}{I_r \cdot I_{rch}}}{0.4 \cdot \frac{I_{cr} \cdot 100}{I_r \cdot I_{rcr}} + 0.5455 \cdot \frac{I_{ch} \cdot 100}{I_r \cdot I_{rch}}}$$

$$R.C. = \frac{0.6 + 0.4545 \cdot \frac{I_{ch} \cdot I_{rcr}}{I_{cr} \cdot I_{rch}}}{0.4 + 0.5455 \cdot \frac{I_{ch} \cdot I_{rcr}}{I_{cr} \cdot I_{rch}}}$$

llamando  $I = I_{ch}/I_{cr}$  y  $K = I_{rcr}/I_{rch}$ , la expresión anterior se reduce a:

$$R.C. = \frac{0.6 + 0.4545 \cdot K \cdot I}{0.4 + 0.5455 \cdot K \cdot I}$$

En la expresión anterior se puede ver que no es necesario el agregado de un estándar interno, ya que la relación criolítica depende solamente de  $I$ . Ambas intensidades,  $I_{cr}$  e  $I_{ch}$ , en una dada muestra, se miden siempre en la misma escala. La constante "K" se puede determinar a partir de las medidas de las intensidades de referencia sobre los compuestos puros o ajustando su valor sobre datos experimentales obtenidos sobre un conjunto de muestras de distinta Relación Criolítica.

#### 1.1. Preparación de estándares.

Los distintos estándares de baño electrolítico, con Relaciones Criolíticas variables, fueron preparados fundiendo mezclas de NaF (p.a.) y fluoruro de aluminio comercial (Soliden, pureza aprox. 97%), a 1100°C durante 3 minutos en una mufla eléctrica, utilizando crisoles de platino. Una vez solidificados, las muestras fueron molidas y una parte fue analizada por el método del Sinter-Titulación Potenciométrica (STP) (Kuderman & Blaufuza, 1980). La otra parte de cada uno de los estándares se utilizó para realizar las medidas de difracción, en las siguientes condiciones:

Radiación : Cu, filtro de Ni  
 Pico de Chiolita : 30.80 grados  
 Fondo : 31.15 "  
 Pico de Criolita : 32.60 "

En la Tabla I se indican los valores de Relación Criolítica obtenidos para cada uno de los muestreros por el método STP y los valores de intensidades de difracción con su desviación estándar. El valor medio calculado para "K", utilizando para sus cálculos muestras con alto valor de  $I_{cr}$  e  $I_{ch}$  resultó ser 0.72 (0.07). Con este valor se calcularon las Relaciones Criolíticas de los estándares. Los valores se listan en la Tabla II.

En la Tabla III se muestra el tabulado completo de R.C. vs. I, para un valor "K" = 0.72, para valores de I desde 0.01 hasta 6.00 en pasos de 0.01. En la Figura I se muestra la curva de Relación Criolítica vs. Intensidad(I), observada y calculada.

## I.2. Intensidades de referencia de Criolita y Chiolita

Para la determinación de las intensidades de referencia de criolita y chiolita, se prepararon muestras mezclando los estándares descritos en I.1. con Alúmina ("Alfa Chemicals" contenido de alfa 95%) en relación 70:30. Se midieron las intensidades integradas a través del proceso de "step scanning" y utilizando el programa "FFXPOWD" (Vank, 1975) para el análisis de resultados. En la Tabla IV se muestran los valores de intensidades obtenidas, como así mismo el contenido de criolita y chiolita en base a la Relación Criolítica de cada muestra (Tabla I).

La línea de alúmina utilizada como referencia en la de "d" = 2.5523 Å, la cual aparece a 35.13° cuando se utiliza radiación de cobre. Realizando los respectivos ajustes por cuadrados mínimos, incluyendo los puntos 0,0 se obtuvieron los siguientes resultados:

$$ch = 1.722 + 41.93 I_{ch}/I_r \quad r^2 = 0.997$$

$$cr = .930 + 60.91 I_{cr}/I_r \quad r^2 = 0.998$$

Ya que las ordenadas al origen son razonablemente cercanas a cero, el mejor valor de las intensidades de referencia  $I_{rch}$  y  $I_{rcr}$  podrían hallarse obteniendo los promedios de las medidas individuales. En ese caso los valores son:

$$ch = 44.9 \pm 2.7$$

$$cr = 62.7 \pm 2.1$$

para el cociente  $\frac{\text{concentrac.}}{\text{Intensidad}}$ . Teniendo en cuenta que las muestras son mezclas de 70% (baño): 30%(alúmina), las intensidades de referencia resultan:

$$I_{rch} = 0.95$$

$$I_{rcr} = 0.68$$

Si se toman los valores de las muestras 100, 105, 110 y 115 para chiolita y los de 120, 125 y 130 para criolita (son los mas intensos), los resultados son:

$$I_{rch} = 1.00$$

$$I_{rcr} = 0.71$$

El valor calculado para "K" resulta ser 0.71, que está en buen acuerdo con el obtenido anteriormente. La comparación entre el valor de "K" calculado con altura de picos e intensidad integrada es válido; ya que el ancho medio de los máximos medidas de chiolita y criolita son iguales dentro de la banda de error de la medida.

## II. Sistema fluoruro de sodio-fluoruro de aluminio-fluoruro de calcio

Si a un fundido de fluoruro de sodio-fluoruro de aluminio, se le agrega fluoruro de calcio, se produce una atenuación del pico de la chiolita, cuando se registra el diagrama de difracción del baño solidificado. Esto ya era conocido en la literatura (Lobos & Black, 1962) y era atribuido a las reacciones en las cuales interviene el fluoruro de calcio con producción de criolitas de calcio. En un informe de Alcan (1971), se menciona la presencia de 3 formas de criolitas de calcio. Estas conclusiones surgieron del análisis de los diagramas de difracción, con altos contenidos de calcio, en la región de espaciados interplanares de 2.70 a 5.00 Å. La asignación se realizaba de la siguiente manera:

$$\text{forma } \bigcirc : "d" : 2.96, 3.24, 4.18 \text{ Å}$$

$$\text{forma } \diamond : "d" : 3.33, 3.35 \text{ Å}$$

$$\text{forma } \triangle : "d" : 3.62 \text{ Å}$$

Esto puede observarse en la figura II, de un diagrama de difracción de un baño electrolítico con alto contenido de fluoruro de calcio. En este trabajo no se hace ninguna sugerencia sobre las composiciones de las "criolitas de calcio".

En esta etapa del trabajo nos planteamos dilucidar el número de "criolitas de calcio" presentes y las fórmulas de las mismas.

## II.1. Análisis cuantitativo por difracción

Si se funden mezclas de fluoruros de sodio, aluminio y calcio, en la zona de relaciones criolíticas menores de 1.50, es lógico pensar que las fases presentes al solidificar sean criolita, chiolita, fluoruro de calcio, y criolitas de calcio.

Si se tiene una mezcla de fases cristalinas y se agrega un estándar interno "c", se verifica que:

$$\sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_c \left( \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i} \right)}{I_c}$$

donde  $x_i$  es la concentración porcentual de cada fase,  $x_c$  es la concentración del estándar interno,  $I_i$  e  $I_c$  son las intensidades de difracción relativas y  $K_i$  son constantes dependientes de la fase "i" y del estándar interno utilizado. Estas constantes están relacionadas con las intensidades de referencia (Chung, 1974).

Si para un conjunto de muestras preparadas sintéticamente, es posible conocer los  $x_i$  para los "criolitas de calcio", será posible conocer la composición de las criolitas de calcio en  $\text{NaF}$ ,  $\text{AlF}_3$  y  $\text{CaF}_2$ . Esto es posible ya que pueden escribirse un conjunto de ecuaciones del tipo:

$$[\text{NaF}]_{\text{total}} = [\text{NaF}]_{\text{criol. Ca}} = x_1 [\text{NaF}]_1 + x_2 [\text{NaF}]_2 + \dots$$

donde  $x_i$  es la fracción de "criolita de calcio" en la muestra y  $[\text{NaF}]_i$  es el porcentaje de fluoruro de sodio en esa criolita de calcio. Ecuaciones equivalentes pueden escribirse para el fluoruro de aluminio y fluoruro de calcio.

Dado un conjunto de estándares, donde se mide por lo menos un pico de cada compuesto, pueden obtenerse los valores de "K" a través de una regresión múltiple. Las ecuaciones serán del tipo:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 100 = x_c \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{I_c} \cdot \frac{1}{K_i}$$

Una vez conocido el  $K_i$ , puede obtenerse directamente el  $x_i$ .

### II.1.1. Preparación de estándares

Se fundieron a 1050° durante 5' un conjunto de mezclas de distintas relaciones criolíticas y distintas contenidos de fluoruro de calcio. Una vez solidificadas, las muestras se molieron y tamizaron por malla # 325 y se mezclaron con alúmina ("Alfa Chemicals") en relación 70:30.

### II.1.2. Medidas preliminares

En la Tabla V se indican las composiciones de los estándares y la medición de intensidades de máximos para los siguientes compuestos en las líneas que se indican:

Compuesto	Espaciado "d" (Å)
criolita	2.74
chiolita	2.91
alúmina	2.55
fluoruro de calcio	3.15
CrCa I (○)	4.18
CrCa II (◇)	3.35
CrCa III (△)	3.62

CrCa: criolita de calcio

Analizando las intensidades de la Tabla V surge que la línea de espaciado 3.62 Å, atribuida a la forma (△), es superposición de las formas I y II.

Haciendo una regresión lineal, se obtiene:

$$I_{3.62} = 0.71 \cdot I_{4.18} + 0.99 \cdot I_{3.35}$$

con una desviación media de 0.015, en las unidades de intensidades de la tabla. Las bajas intensidades observadas en estas muestras, para las criolitas de calcio dificultaron la obtención de otras conclusiones. Por ello se decidió preparar otras muestras con mayores contenidos de calcio, afín de individualizar más claramente las líneas de criolitas de calcio y de esa manera poder aplicar en mejores condiciones el algoritmo mencionado anteriormente. En estas nuevas preparaciones se modificaron variables, a fin de maximizar la aparición de las distintas criolitas de calcio.

## II.2. Síntesis de criolitas de calcio

Luego de varias pruebas se obtuvieron condiciones en las cuales se pudieron preparar, con cierto grado de pureza, las formas I y II de las criolitas de calcio. Las síntesis son poco reproducibles, ya que en un amplio rango de condiciones hay interconversión de uno en otra forma, o reacción incompleta con formación de criolita, chiolita, o quedando alguno de los reactivos sin reaccionar. Se utilizaron las siguientes condiciones:

### Forma I (O)

Relación NaF:AlF<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> 1:1:1

Temperatura 5650

Tiempo 15 hs. (Temp. de sinterización)

En estas condiciones nunca se obtiene pura. La concentración de la forma I aumenta al aumentar el fluoruro de calcio con respecto a la relación utilizada, aunque llega un momento en el cual comienza a quedar fluoruro de calcio sin reaccionar y aún aparecen picos de criolita y/o chiolita.

### Forma II (◇) Relación NaF:AlF<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> 1:1:1

Temperatura 6950

Tiempo 1 hora

En estas condiciones puede obtenerse libre de otros compuestos, lo cual sugiere que la relación colocada era muy cercana a la composición del compuesto.

En algunas de las múltiples pruebas de síntesis de los compuestos, variando composiciones, temperaturas y tiempos, aparecen 2 nuevos compuestos, aparentemente más ricos en fluoruro de aluminio. Una de las formas ya había sido descrita en la literatura, AlF<sub>3</sub>.NaF (Ravez & Hegenmuller, 1967), mientras que de la otra ((Forma IV (x)) no hay información. Se buscaron condiciones óptimas para lograr alto rendimiento de la Forma IV y ello se logró así:

### Forma IV (x) Relación NaF:AlF<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> 1:2:1

Temperatura 6250

Tiempo 16 hs.

En estas condiciones aparecen impurezas, especialmente Forma II. En las Tablas VI, VII y VIII se listan los diagramas de difracción de las 3 formas (Daggio & Massiff, 1965). Estos datos han sido aceptados para su publicación en el JCPDS y aparecerán en:

Forma I	Powder Diffraction File # 36, 1496
Forma II	# 36, 1498
Forma IV (llamado Forma III)	# 36, 1497

La Forma I puede asignarse a una simetría cúbica, centrado en el cuerpo en base a las extinciones sistemáticas que aparecen en los diagramas de difracción. El parámetro de celda, utilizando fluoruro de calcio como estándar interno es

$$a = 10.242 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

La forma IV también es cúbica, centrada en el cuerpo, con parámetro

$$a = 10.776 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

### II.2.1. Estándares para difracción

Varias de las preparaciones que se hicieron, resultaron o no exitosas en la elaboración de las criolitas de calcio en forma puras, se utilizaron en la determinación de intensidades de referencia y fórmula de estos compuestos. Debido a que en los diagramas aparecen compuestos tales como NaF,  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ , etc., fue necesario determinar las intensidades de referencia de estos compuestos en nuestras condiciones, a fin de aplicar luego el algoritmo de II.1.

### II.2.2. Intensidades de referencia de NaF, $AlF_3$ , $CaF_2$

Se obtuvieron siguiendo el método convencional, sobre intensidades integradas y utilizando alúmina como estándar de referencia (línea a 2.55 Å). Los resultados obtenidos fueron:

$$I_{rCaF_2} = 3.41 \quad (\text{por altura de picos } 2.76)$$

$$I_{rNaF} = 3.49$$

$$I_{rAlF_3} = 2.68$$

### II.2.3. Medidas en los diagramas de difracción

En la Tabla IX se indican las composiciones de los estándares, una vez descontada la p.p.c. asignada al fluoruro de aluminio y los valores de las intensidades integradas

#### II.2.3.1. Problemas de medidas-Superposiciones

La línea mas intensa de la criolita se ve dificultada en su medición por la superposición de la línea 2.737 Å de la forma I, mientras que la línea mas intensa de la chiolita, se superpone con una línea de la forma II. La alúmina, cuyo pico de 35.400 con cobre K alfa se usa como referencia interna, superpone con una línea débil de la forma II. La línea de 3.57 Å del  $AlF_3$ , se superpone con un pico de chiolita mientras que la línea de aprox. 26.50° con radiación de cobre, es superposición de las formas I y II. La línea mas intensa de la forma II parece ser superposición de 3 líneas que no siempre se resuelven, lo cual dificulta si se quieren medir altura de picos. Ante estas dificultades se trabajó con cautela en lo que hace a asignación de intensidades para evitar errores. Todos los diagramas fueron obtenidos a través de un proceso de "step scanning" en un goniómetro vertical. Los intensidades de cada paso se guardaban directamente en memoria de computador y luego se procesaron con el programa FFXPOUD.

#### II.2.3.2. Correcciones aplicadas a las intensidades integradas

Línea 24.500 :Corresponde a superposición de picos  $d=3.622 \text{ \AA}$  de la Forma I y  $d = 3.63$  de la Forma II. Analizando varios diagramas se pudo determinar el aporte debido a cada compuesto

$$I_{24.5} = 0.60 * I_{4.18}^I + 0.48 * I_{(3.37+3.34+3.28)}^{II}$$

A diferencia con la expresión presentada en II.1.2., esta vale para intensidades integradas y tomando el pico triple para la Forma II.

Línea 30.800 : Corresponde a superposición de chiolita con Forma II. Analizando algunas muestras de Forma II sin chiolita se llega que la contribución de la Forma II al pico de referencia es el 12% del pico triple .

Línea 32.600 :Corresponde a superposición de criolita con forma I. El aporte de la Forma I al pico de 32.600 es el 20% del pico de 4.183 Å.

Línea 35.400 : Corresponde a superposición del corindón con forma II. El aporte es de sólo el 2% de la intensidad integrada del pico triple.

Línea 25.300 :Superponen chiolita y fluoruro de aluminio. El aporte de la chiolita es el 30% del pico máxima de la chiolita.

### II.3. Fórmulas de las Criolitas de Calcio

Utilizando la metodología descrita en II.1., se determinaron primero las intensidades de referencia de las formas I, II y IV. Los valores obtenidos fueron:

$$I_r^I = 0.69$$

$$I_r^{II} = 0.94$$

$$I_r^{IV} = 0.82$$

Para este cálculo se tomaron como dato las intensidades de referencia de todos los otros compuestos que puedan aparecer en los diagramas y cuyas fórmulas se conocen.

En la tabla X, se muestran las composiciones de las distintas muestras, tales como fueron calculadas con las intensidades de referencia anteriores.

En una etapa posterior y a través del algoritmo ya descrito, se calcularon las fórmulas de cada compuesto. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Forma I	0.96 NaF. 1.03 AlF <sub>3</sub> . 1.45 CaF <sub>2</sub>
Forma II	1.00 NaF. 1.00 AlF <sub>3</sub> . 1.00 CaF <sub>2</sub>
Forma IV	1.04 NaF. 1.75 AlF <sub>3</sub> . 0.96 CaF <sub>2</sub>

Para determinar los intervalos de confianza de los coeficientes de las fórmulas, se procedió a determinar "s<sup>2</sup>", que es la estimación de la varianza (sigma cuadrado), usando la relación:

$$s^2 = \frac{\sum (v_o - y_c)^2}{n-4} \quad (\text{Bennett \& Franklin, 1954})$$

donde  $v_o$  e  $y_c$  son los valores observados y calculados de la parte izquierda de la segunda ecuación de II.1. Entonces, para cada coeficiente

$$s_j = s \sqrt{c_{jj}} \quad \text{donde } c_{jj} \text{ es el elemento diagonal de la matriz inversa}$$

y tomando de tablas  $t_{n-4, \alpha}$ , el intervalo de confianza a un nivel de 5% se calcula como:

$$b_j - t_{21, 0.05} \cdot s_j \leq \beta_j \leq b_j + t_{21, 0.05} \cdot s_j$$

donde  $b_j$  es el estimado del coeficiente  $\beta_j$ .

Los intervalos de confianza de los coeficientes son:

Forma		$s_j$	Intervalo de Confianza	$\beta_j$ propuesto
Forma I	NaF	$s_1 = 0.029$	$0.90 \leq \beta_1 \leq 1.02$	1.00
	AlF <sub>3</sub>	$s_2 = 0.029$	$0.97 \leq \beta_2 \leq 1.09$	1.00
	CaF <sub>2</sub>	$s_3 = 0.028$	$1.39 \leq \beta_3 \leq 1.51$	1.50
Fórmula propuesta 1.00 NaF. 1.00 AlF <sub>3</sub> . 1.50 CaF <sub>2</sub>				
Forma II	NaF	$s_1 = 0.019$	$0.96 \leq \beta_1 \leq 1.04$	1.00
	AlF <sub>3</sub>	$s_2 = 0.019$	$0.96 \leq \beta_2 \leq 1.04$	1.00
	CaF <sub>2</sub>	$s_3 = 0.018$	$0.96 \leq \beta_3 \leq 1.04$	1.00
Fórmula propuesta 1.00 NaF. 1.00 AlF <sub>3</sub> . 1.00 CaF <sub>2</sub>				
Forma IV	NaF	$s_1 = 0.033$	$0.97 \leq \beta_1 \leq 1.11$	1.00
	AlF <sub>3</sub>	$s_2 = 0.033$	$1.60 \leq \beta_2 \leq 1.02$	1.75
	CaF <sub>2</sub>	$s_3 = 0.031$	$0.90 \leq \beta_3 \leq 1.02$	1.00
Fórmula propuesta 1.00 NaF. 1.75 AlF <sub>3</sub> . 1.00 CaF <sub>2</sub>				

### II.3.1. Determinación de densidades

Las densidades de los 3 sólidos fueron determinadas por el método del picnómetro, descontándose en cada caso la contribución de las impurezas. Los valores obtenidos fueron:

$$\text{Forma I} = 3.00 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Forma II} = 3.02 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Forma IV} = 2.82 \text{ g/cm}^3$$

En base a los parámetros de celda obtenidos para las formas I y IV, se llegó a valores de densidad calculada en buen acuerdo con los resultados experimentales:

$$\text{Forma I (calc.)} = 3.00 \text{ g/cm}^3 \quad Z=8$$

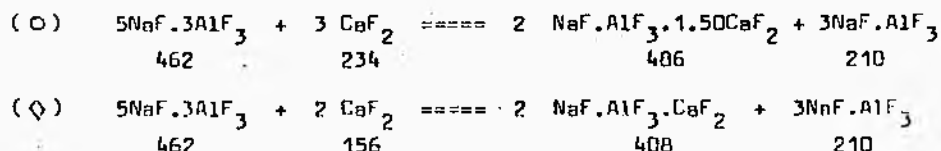
$$\text{Forma IV (calc.)} = 2.84 \text{ g/cm}^3 \quad Z=8$$

El diagrama de polvo de la forma II, puede indexarse con los parámetros de celda dados para un compuesto de la misma fórmula por Balashova et al. (1979). Sin embargo utilizando esos datos de celda unitaria y el valor de densidad obtenido, el valor de Z calculado es 20.5, poco consistente con una celda tetragonal. Esto nos hace pensar en algún error en la medición de la celda reportada, probablemente debida a twinning ó que la forma II en realidad también es nueva y el aparente acuerdo logrado en el indexado de los picos mas intensos es casual.

### II.4. Efecto del Calcio sobre la determinación de Relación Criolítica

La aparición de las Formas I y II, cuando solidifican baños electrolíticos que contienen calcio, afectan las medidas de Relación Criolítica por difracción, ya que modifican las cantidades de criolita y chiolita presentes en el sólido si se la compara con las que existiría si no hubiese calcio.

La formación de criolitas de calcio pueden interpretarse de la siguiente manera:



Cuando se obtiene Forma I (O), por cada 1% de fluoruro de calcio que se combina de esa manera, desaparecen 1.97% de chiolita y aparecen 0.90% de criolita. En el segundo caso, con la obtención de Forma II (D), por cada 1% de  $\text{CaF}_2$  que reaccionan, desaparecen 2.96% de chiolita y aparecen 1.35% de criolita.

#### II.4.1. Muestras de baño electrolítico con altos contenidos de calcio (mayor 5%)

En este caso los picos de las criolitas de calcio, son claramente visibles. Para determinar la Relación Criolítica, se miden las intensidades integradas de las líneas de chiolita, criolita, criolitas de calcio y fluoruro de calcio, si queda algo de este sin combinar. Luego se realizan las correcciones que se indican en II.2.3.2.

La secuencia completa de operaciones sería:

a) Medir  $I_{cr}$ ,  $I_{ch}$ ,  $I_I$ ,  $I_{II}$ ,  $I_{CaF_2}$  por DRX y Ca por FRX.

b) Llevar las intensidades a escala absoluta

$$\text{Factor de escala} = [\text{CaF}_2] \cdot (100 \cdot I_{CaF_2} / I_{rCaF_2} + 48.15 \cdot I_I / I_{rI} + 38.28 \cdot I_{II} / I_{rII})$$

donde 48.15% es el contenido de  $\text{CaF}_2$  en la criolita de calcio I y 38.28% idem para II.

Intensidades abs. ( $I^a$ ) =  $I \cdot \text{Factor de escala}$

c) Calcular la concentración de las especies a través de:

$$c_j = (I_j^a / I_{rj}) \cdot 100.$$

d) Calcular la Relación Criolítica

$$R.C. = \frac{0.600*(cr) + 0.455*(ch) + 0.173*(I) + 0.206*(II)}{0.400*(cr) + 0.555*(ch) + 0.346*(I) + 0.412*(II)}$$

#### II.4.2. Baños con bajo contenido de calcio

En estos casos los picos de las criolitas de calcio son muy bajos como para ser medidos. En este caso se recomiendan las siguientes etapas:

a) Medir  $I_{cr}$  e  $I_{ch}$  por DRX y Ca por FRX.

b) Calcular la Relación Criolítica aparente ( $R.C^a$ ) a través de la ecuación del punto I.

c) Calcular (cr) y (ch)

$$(cr) = \frac{54.55 * R.C^a - 45.45}{0.1455 * R.C^a + 0.1455} \cdot f \quad (ch) = 100 \cdot f - (cr)$$

$$\text{con } f = (100 - (Al_2O_3) - (CaF_2)^{FRX}) / 100.$$

En las muestras reales, si no se determina alúmina, se puede usar un valor estimado de 3-4%. Los errores introducidos serían depreciables.

d) Se calculan 2 valores de Relación Criolítica suponiendo:

d.1.: Que se obtiene sólo Forma I

$$R.C. I = \frac{0.600*(cr) + 0.455*(ch) + 0.173 * 2.08*(CaF_2)}{0.400*(cr) + 0.545*(ch) + 0.346 * 2.08*(CaF_2)}$$

d.2.: Que se obtiene sólo Forma II

$$R.C. II = \frac{0.600*(cr) + 0.455*(ch) + 0.206 * 2.615*(CaF_2)}{0.400*(cr) + 0.545*(ch) + 0.412 * 2.615*(CaF_2)}$$

El valor verdadero de la relación criolítica estará entre los calculados en d.1. y d.2. En la Figura III se muestra la relación que existe entre las Relaciones Criolíticas aparentes y verdaderas, cuando 5% de  $CaF_2$  reaccionan para dar Forma I ó II.

A fin de comprobar las correcciones, se prepararon una serie de muestras de baja Relación Criolítica, donde se pudieron medir las intensidades de las Formas I y II de criolitas de calcio. Los resultados se muestran en la Tabla XI. En la Tabla XII, se listan los resultados de un conjunto de muestras sintéticas donde no fue posible medir las intensidades de criolitas de calcio, debido a los bajos contenidos de  $CaF_2$ . En la Tabla XIII, se indican valores de Relación Criolítica por el método DRX y STP para varias muestras obtenidas de cubas en proceso productivo. En la Tabla se dan los 2 valores calculados y se la compara con el valor de vía húmeda.

#### II.5. Comparación con el método en uso

Ambos métodos de cálculo para la Relación Criolítica no arrojan diferencias significativas para contenidos de  $CaF_2$  menores de 4%, lo cual es lógico ya que 4% es el límite máximo de validez de la corrección empírica (Baggio & Olavarría, 1977). Para contenidos mayores de calcio, la mejora con el nuevo método es sustancial.

#### REFERENCIAS

- Alcan, Aluminium Company of Canada, Report AU-71-WL-3, Dec. 1971.
- Baggio, S. & Massiff, G. J. Appl. Crystallography, In The Press, 1985.
- Baggio, S. & Olavarría, G., Aluminium 53, 737-740. (1977).
- Balashova, Z.N., Anufrieva, N.I., Baranova, L.S. & Sokolov, A.P., Akad. Nauk. SSSR, Ural. Nauchn. Isentr, Sverdlovsk, USSR, Fiz. Khim. Elektrokhim. Rasplavl. Iverd. Elektrolitov, Tezisy Dokl. Vses. Konf. Fiz. Khim. Ionnykh Rasplavov Iverd. Elektrolitov, 7th. 1, 22-24, 1979.
- Bennett, C.A. & Franklin, N.L., Statistical Analysis in Chemistry & Chemistry Industry, New York, John Wiley, 245-255, (1954).
- Chung, F.H., J. Appl. Crystallography, 7, 519-525 (1974).
- Lobos J.S. & Black, R.B., AIME 1962.
- Ravez, J. & Hagenmüller, P., Bull. Soc. Chim. France, July 254F-254B (1967).
- Vank, G.G., "Program for the Processing of X-ray Powder Patterns", OSM, Central Lab., Geleen, Netherlands.

T A B L A I

Huestra N°	Rel. Criol. (Mét. STP)	I ( G )	K calculado
95	0.972	5.64 (0.57)	
100	1.010	3.33 (0.20)	0.61
105	1.044	2.36 (0.08)	0.67
110	1.099	1.60 (0.08)	0.69
115	1.149	1.17 (0.07)	0.70
120	1.192	0.87 (0.05)	0.72
125	1.234	0.624(0.017)	0.80
130	1.280	0.424(0.022)	0.85
135	1.333	0.283(0.007)	
140	1.377	0.206(0.003)	
145	1.419	0.073(0.007)	
150		0.000	

T A B L A II

Huestra	95	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145
R.C. (STP)	.97	1.01	1.04	1.10	1.15	1.19	1.23	1.28	1.33	1.38	1.42
R.C. (R.X)	.94	.99	1.03	1.09	1.14	1.19	1.25	1.30	1.35	1.39	1.45

5.49	938	4.49	956	3.49	984	2.49	1,027	1.49	1,104	.49	1,283
5.49	938	4.48	957	3.48	984	2.48	1,027	1.48	1,105	.48	1,286
5.47	938	4.47	957	3.47	984	2.47	1,028	1.47	1,106	.47	1,289
5.46	938	4.46	957	3.46	985	2.46	1,029	1.46	1,107	.46	1,293
5.45	938	4.45	957	3.45	985	2.45	1,029	1.45	1,108	.45	1,296
5.44	938	4.44	958	3.44	986	2.44	1,030	1.44	1,109	.44	1,299
5.43	938	4.43	958	3.43	986	2.43	1,030	1.43	1,111	.43	1,302
5.42	939	4.42	958	3.42	986	2.42	1,031	1.42	1,112	.42	1,305
5.41	939	4.41	958	3.41	987	2.41	1,031	1.41	1,113	.41	1,309
5.40	939	4.40	959	3.40	987	2.40	1,032	1.40	1,114	.40	1,312
5.39	939	4.39	959	3.39	987	2.39	1,032	1.39	1,115	.39	1,315
5.39	939	4.38	959	3.38	988	2.38	1,033	1.38	1,116	.38	1,319
5.37	939	4.37	959	3.37	988	2.37	1,034	1.37	1,118	.37	1,322
5.36	940	4.36	959	3.36	988	2.36	1,034	1.36	1,119	.36	1,326
5.35	940	4.35	960	3.35	989	2.35	1,035	1.35	1,120	.35	1,329
5.34	940	4.34	960	3.34	989	2.34	1,035	1.34	1,121	.34	1,333
5.33	940	4.33	960	3.33	989	2.33	1,036	1.33	1,122	.33	1,337
5.32	940	4.32	960	3.32	990	2.32	1,037	1.32	1,124	.32	1,341
5.31	940	4.31	961	3.31	990	2.31	1,037	1.31	1,125	.31	1,344
5.30	941	4.30	961	3.30	990	2.30	1,038	1.30	1,126	.30	1,348
5.29	941	4.29	961	3.29	991	2.29	1,038	1.29	1,127	.29	1,352
5.28	941	4.28	961	3.28	991	2.28	1,039	1.28	1,129	.28	1,356
5.27	941	4.27	962	3.27	992	2.27	1,040	1.27	1,130	.27	1,360
5.26	941	4.26	962	3.26	992	2.26	1,040	1.26	1,131	.26	1,364
5.25	942	4.25	962	3.25	992	2.25	1,041	1.25	1,133	.25	1,369
5.24	942	4.24	962	3.24	993	2.24	1,042	1.24	1,134	.24	1,373
5.23	942	4.23	963	3.23	993	2.23	1,042	1.23	1,135	.23	1,377
5.22	942	4.22	963	3.22	993	2.22	1,043	1.22	1,137	.22	1,382
5.21	942	4.21	963	3.21	994	2.21	1,044	1.21	1,138	.21	1,386
5.20	942	4.20	963	3.20	994	2.20	1,044	1.20	1,139	.20	1,391
5.19	943	4.19	964	3.19	995	2.19	1,045	1.19	1,141	.19	1,395
5.18	943	4.18	964	3.18	995	2.18	1,046	1.18	1,142	.18	1,400
5.17	943	4.17	964	3.17	995	2.17	1,046	1.17	1,143	.17	1,405
5.16	943	4.16	964	3.16	996	2.16	1,047	1.16	1,145	.16	1,409
5.15	943	4.15	965	3.15	996	2.15	1,048	1.15	1,146	.15	1,414
5.14	943	4.14	965	3.14	996	2.14	1,048	1.14	1,148	.14	1,419
5.13	944	4.13	965	3.13	997	2.13	1,049	1.13	1,149	.13	1,425
5.12	944	4.12	965	3.12	997	2.12	1,050	1.12	1,151	.12	1,430
5.11	944	4.11	966	3.11	998	2.11	1,050	1.11	1,152	.11	1,435
5.10	944	4.10	966	3.10	998	2.10	1,051	1.10	1,154	.10	1,440
5.09	944	4.09	966	3.09	998	2.09	1,052	1.09	1,155	.09	1,446
5.08	945	4.08	966	3.08	999	2.08	1,052	1.08	1,157	.08	1,451
5.07	945	4.07	967	3.07	999	2.07	1,053	1.07	1,159	.07	1,457
5.06	945	4.06	967	3.06	1,000	2.06	1,054	1.06	1,160	.06	1,463
5.05	945	4.05	967	3.05	1,000	2.05	1,055	1.05	1,162	.05	1,469
5.04	945	4.04	967	3.04	1,001	2.04	1,055	1.04	1,163	.04	1,475
5.03	945	4.03	968	3.03	1,001	2.03	1,056	1.03	1,165	.03	1,481
5.02	946	4.02	968	3.02	1,001	2.02	1,057	1.02	1,166	.02	1,487
5.01	946	4.01	968	3.01	1,002	2.01	1,057	1.01	1,168	.01	1,494

6.40	938	5.80	946	4.81	968	3.80	1,002	2.80	1,058	1.81	1,170
5.99	938	4.99	946	3.99	969	2.99	1,003	1.99	1,059	.99	1,171
5.98	938	4.98	946	3.98	969	2.98	1,003	1.98	1,060	.98	1,175
5.97	938	4.97	947	3.97	969	2.97	1,003	1.97	1,061	.97	1,173
5.96	938	4.96	947	3.96	970	2.96	1,004	1.96	1,061	.96	1,176
5.95	931	4.95	947	3.95	970	2.95	1,004	1.95	1,062	.95	1,178
5.94	931	4.94	947	3.94	970	2.94	1,005	1.94	1,063	.94	1,181
5.93	931	4.93	947	3.93	971	2.93	1,005	1.93	1,064	.93	1,182
5.92	931	4.92	948	3.92	971	2.92	1,006	1.92	1,064	.92	1,184
5.91	931	4.91	948	3.91	971	2.91	1,006	1.91	1,065	.91	1,185
5.90	931	4.90	948	3.90	971	2.90	1,006	1.90	1,066	.90	1,187
5.89	931	4.89	948	3.89	972	2.89	1,007	1.89	1,067	.89	1,189
5.88	932	4.88	948	3.88	972	2.88	1,007	1.88	1,067	.88	1,191
5.87	932	4.87	949	3.87	972	2.87	1,008	1.87	1,068	.87	1,193
5.86	932	4.86	949	3.86	972	2.86	1,008	1.86	1,069	.86	1,195
5.85	932	4.85	949	3.85	973	2.85	1,009	1.85	1,070	.85	1,197
5.84	932	4.84	949	3.84	973	2.84	1,009	1.84	1,071	.84	1,199
5.83	932	4.83	949	3.83	973	2.83	1,010	1.83	1,072	.83	1,201
5.82	932	4.82	949	3.82	974	2.82	1,010	1.82	1,072	.82	1,203
5.81	933	4.81	950	3.81	974	2.81	1,011	1.81	1,073	.81	1,205
5.80	933	4.80	950	3.80	974	2.80	1,011	1.80	1,074	.80	1,207
5.79	933	4.79	950	3.79	974	2.79	1,011	1.79	1,075	.79	1,209
5.78	933	4.78	950	3.78	975	2.78	1,012	1.78	1,076	.78	1,211
5.77	933	4.77	951	3.77	975	2.77	1,012	1.77	1,077	.77	1,213
5.76	933	4.76	951	3.76	975	2.76	1,013	1.76	1,078	.76	1,215
5.75	934	4.75	951	3.75	976	2.75	1,013	1.75	1,078	.75	1,217
5.74	934	4.74	951	3.74	976	2.74	1,014	1.74	1,079	.74	1,219
5.73	934	4.73	951	3.73	976	2.73	1,014	1.73	1,080	.73	1,222
5.72	934	4.72	952	3.72	977	2.72	1,015	1.72	1,081	.72	1,224
5.71	934	4.71	952	3.71	977	2.71	1,015	1.71	1,082	.71	1,226
5.70	934	4.70	952	3.70	977	2.70	1,016	1.70	1,083	.70	1,228
5.69	934	4.69	952	3.69	977	2.69	1,016	1.69	1,084	.69	1,231
5.68	935	4.68	952	3.68	978	2.68	1,017	1.68	1,085	.68	1,233
5.67	935	4.67	953	3.67	978	2.67	1,017	1.67	1,086	.67	1,235
5.66	935	4.66	953	3.66	978	2.66	1,018	1.66	1,087	.66	1,238
5.65	935	4.65	953	3.65	979	2.65	1,018	1.65	1,088	.65	1,240
5.64	935	4.64	953	3.64	979	2.64	1,019	1.64	1,089	.64	1,243
5.63	935	4.63	953	3.63	979	2.63	1,019	1.63	1,090	.63	1,245
5.62	935	4.62	954	3.62	980	2.62	1,020	1.62	1,091	.62	1,248
5.61	936	4.61	954	3.61	980	2.61	1,020	1.61	1,092	.61	1,250
5.60	936	4.60	954	3.60	980	2.60	1,021	1.60	1,093	.60	1,253
5.59	936	4.59	954	3.59	981	2.59	1,021	1.59	1,094	.59	1,255
5.58	936	4.58	954	3.58	981	2.58	1,022	1.58	1,095	.58	1,258
5.57	936	4.57	955	3.57	981	2.57	1,022	1.57	1,096	.57	1,261
5.56	936	4.56	955	3.56	982	2.56	1,023	1.56	1,097	.56	1,263
5.55	937	4.55	955	3.55	982	2.55	1,023	1.55	1,098	.55	1,266
5.54	937	4.54	955	3.54	982	2.54	1,024	1.54	1,099	.54	1,269
5.53	937	4.53	956	3.53	982	2.53	1,025	1.53	1,100	.53	1,272
5.52	937	4.52	956	3.52	983	2.52	1,025	1.52	1,101	.52	1,275
5.51	937	4.51	956	3.51	983	2.51	1,026	1.51	1,102	.51	1,277
5.50	937	4.50	956	3.50	983	2.50	1,026	1.50	1,103	.50	1,280
5.49	938	4.49	956	3.49	984	2.49	1,027	1.49	1,104	.49	1,283

FIGURA I

Relación Criolítica versus Intensidades

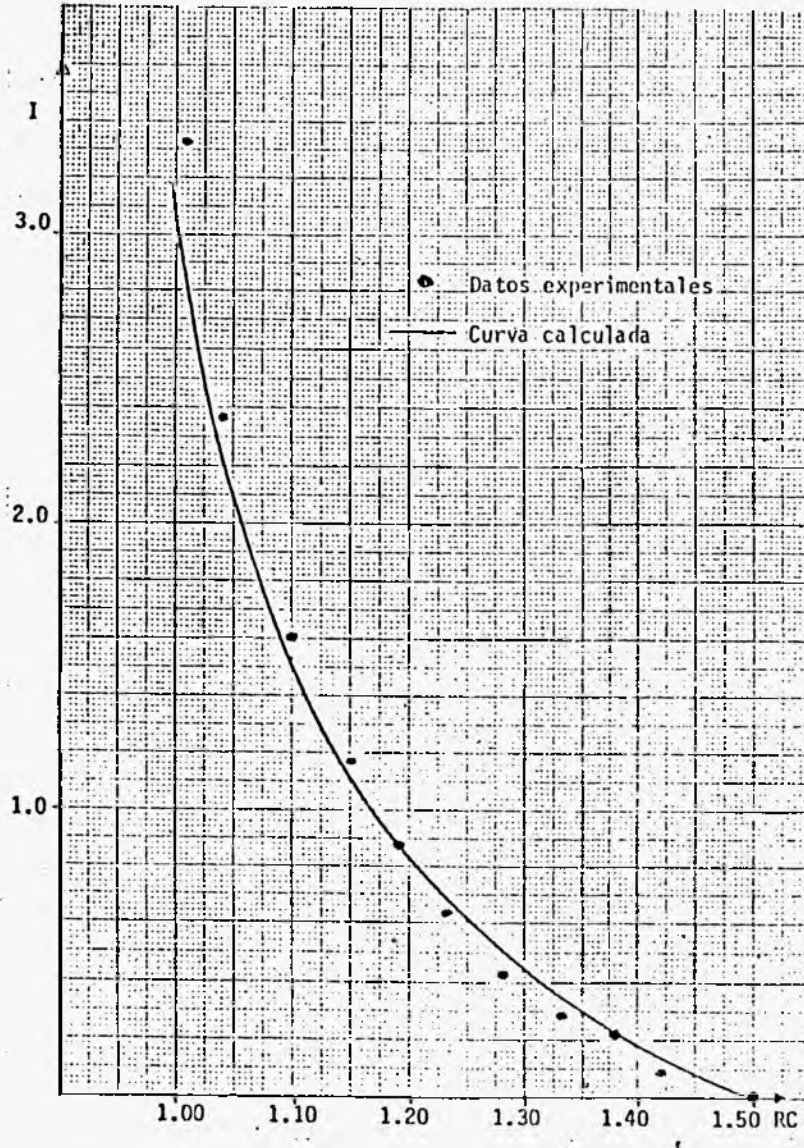


TABLA IV

Muestra N°	$I_{ch}/I_r$	$I_{cr}/I_r$	[ch]	[cr]
100	1.611	0.518	67.02	32.98
105	1.420	0.618	61.33	38.66
110	1.200	0.722	52.52	47.48
115	1.060	0.853	44.90	55.10
120	0.840	0.990	38.63	61.37
125	0.686	1.140	32.73	67.27
130	0.533	1.200	26.53	73.47

T A B L A V

Rel. Criol. (*)	CaF <sub>2</sub>	I <sub>ch</sub>	I <sub>cr</sub>	I <sub>CaF<sub>2</sub></sub>	I <sub>I</sub>	I <sub>II</sub>	I <sub>III</sub>
1.10	5	0.727	0.549	-	0.022	0.067	0.065
1.10	10	0.437	0.561	-	0.081	0.072	0.104
1.10	15	0.102	0.606	-	0.076	0.169	0.222
1.20	5	0.572	0.721	-	-	0.056	0.049
1.20	10	0.122	0.721	0.01	0.034	0.147	0.144
1.30	5	0.153	0.880	-	0.013	0.067	0.062
1.30	10	0.012	0.820	0.153	-	0.121	0.103
1.40	4	0.025	0.958	0.045	0.013	0.039	0.029
0.83	20	0.442	0.293	0.015	0.013	0.381	0.405
1.00	15	0.334	0.478	-	0.154	0.125	0.212
1.00	10	0.682	0.445	0.013	0.139	0.023	0.117
0.90	10	0.904	0.293	0.010	0.097	0.069	0.127
0.90	15	0.640	0.338	-	0.039	0.260	0.310
1.00	7	0.815	0.350	0.010	0.082	0.050	0.085

(\*) Los valores de relación criolítica debe ser tomados sólo como indicativos, ya que pueden tener diferencias importantes con los valores verdaderos.

T A B L A IX

	I <sub>ch</sub>	I <sub>cr</sub>	I <sub>o</sub>	I <sub>o</sub>	I <sub>x</sub>	NaF	AlF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	(1)	(2)	(3)	(4)
	.074	.098	.103	.095	.013	20.200	38.770	37.710	.000	.690	1.900	1.440
	.084	.037	.035	.789	.011	20.280	38.770	37.710	.000	.720	2.130	1.440
	.087	.029	.083	.759	.000	20.280	39.120	37.710	.000	.030	2.280	1.440
	.096	.047	.102	.645	.046	20.280	39.270	37.710	.000	.010	.550	1.440
	.090	.048	.157	.600	.049	20.280	39.270	37.710	.000	.000	.320	1.440
(1) NaF 1libre	.115	.119	.476	.005	.046	20.280	39.320	37.710	.000	3.200	1.700	1.440
(2) AlF <sub>3</sub> 1libre	.111	.119	.427	.102	.037	20.280	39.320	37.710	.000	3.750	1.750	1.440
	.120	.129	.434	.000	.040	20.280	39.210	37.710	.000	3.430	1.930	1.440
(3) CaF <sub>2</sub> 1libre	.117	.136	.504	.000	.045	21.280	39.210	37.710	.000	3.060	2.190	1.440
	.108	.027	.000	.064	.000	20.280	37.070	37.710	.000	.010	3.070	1.440
(4) inertes	.078	.027	.022	.842	.000	20.280	37.070	37.710	.000	.000	3.630	1.440
	.094	.056	.000	.739	.000	20.280	36.670	37.710	.000	.000	7.460	1.440
	.106	.010	.000	.953	.000	20.280	38.000	37.710	.000	.000	.290	1.440
	.206	.105	.267	.014	.000	20.280	39.520	37.710	.000	9.600	17.400	1.440
	.206	.101	.271	.002	.000	20.280	39.520	37.710	.000	9.970	10.450	1.440
	.058	.010	.022	.193	.449	14.280	55.350	26.560	.000	15.340	3.000	2.000
	.061	.000	.027	.194	.447	14.280	55.350	26.560	.000	14.300	2.090	2.000
	.033	.152	.492	.000	.022	18.950	36.510	42.120	.000	5.770	7.220	1.340
	.036	.146	.514	.001	.026	18.050	36.510	42.120	.000	6.210	8.680	1.340
	.155	.039	.174	.029	.179	14.280	55.520	26.560	.100	22.400	0.770	2.000
	.165	.044	.157	.000	.150	14.280	55.520	26.560	.000	23.200	8.540	2.000
	.000	.000	.000	.050	.055	14.280	55.100	26.560	.000	12.240	1.730	2.000
	.000	.000	.000	.053	.060	14.280	55.100	26.560	.000	11.300	1.670	2.000
	.000	.001	.000	.122	.509	14.280	55.310	26.560	.000	13.320	2.310	2.000
	.000	.000	.000	.095	.507	14.280	55.350	26.560	.000	13.600	1.930	2.000

O T A B L A VI  
Forma I

$2\theta$ exp (°)	$1/l$	$d_{exp}$ (Å)	$h k l$	$\Delta 2\theta$ (°)
12.21	20	7.24	110	-0.001
17.33	14	5.11	200	+0.027
21.24	91	4.10	211	+0.006
24.57	55	3.620	220	+0.005
27.53	60	3.237	310	+0.011
30.22	85	2.955	222	+0.015
32.70	24	2.736	321	+0.009
37.23	33	2.413	411, 330	+0.022
39.33	21	2.289	420	+0.018
41.33	72	2.183	332	+0.015
43.25	5	2.090	422	+0.007
45.12	100	2.008	510, 431	+0.020
48.47	72	1.869	521	+0.014
50.38	72	1.810	440	+0.019
52.03	9	1.756	530, 433	+0.005
53.63	7	1.708	600, 442	-0.021
55.26	55	1.661	611, 532	+0.014
56.78	0.8	1.620	620	-0.029
58.31	8	1.581	541	+0.035
59.07	38	1.544	622	+0.014
61.36	10	1.510	631	+0.016
62.00	10	1.473	444	-0.008
64.28	5	1.440	710, 550, 543	+0.020
65.70	7	1.420	640	+0.009
67.11	12	1.394	721, 633, 552	+0.005
68.50	8	1.369	642	-0.005
69.88	1	1.345	730	-0.013
72.62	15	1.301	732, 651	-0.011
73.96	3	1.260	800	-0.025
75.34	6	1.260	811, 741, 651	+0.010
76.66	6	1.242	820, 644	-0.005
77.98	9	1.224	653	-0.014
79.34	3	1.206	822, 660	+0.023
80.62	10	1.1907	831, 750, 743, 662	-0.013
81.94	3	1.1743	662	-0.005
83.22	2	1.1600	752	-0.032
84.63	9	1.1453	840	-0.026
85.82	6	1.1314	910, 833	-0.037
87.20	3	1.1170	842	+0.044
88.42	24	1.1047	921, 761, 655	-0.034
90.99	5	1.0801	930, 851, 754	-0.057
93.62	11	1.0565	932, 763	-0.022
96.18	2	1.0351	941, 853, 770	+0.065
98.70	1	1.0147	772	-0.031
100.14	2	1.0045	1002	-0.036
101.46	2	0.9950	950	-0.036
102.76	5	0.9859	1022, 666	-0.062
104.11	3	0.9768	925	-0.045
106.00	6	0.9695	855	-0.046
108.16	6	0.9515	1048	-0.046
109.54	4	0.9430	1033	-0.037
110.92	2	0.9351	1042	-0.039
112.33	6	0.9273	1110	-0.024
115.17	8	0.9128	1112	-0.013

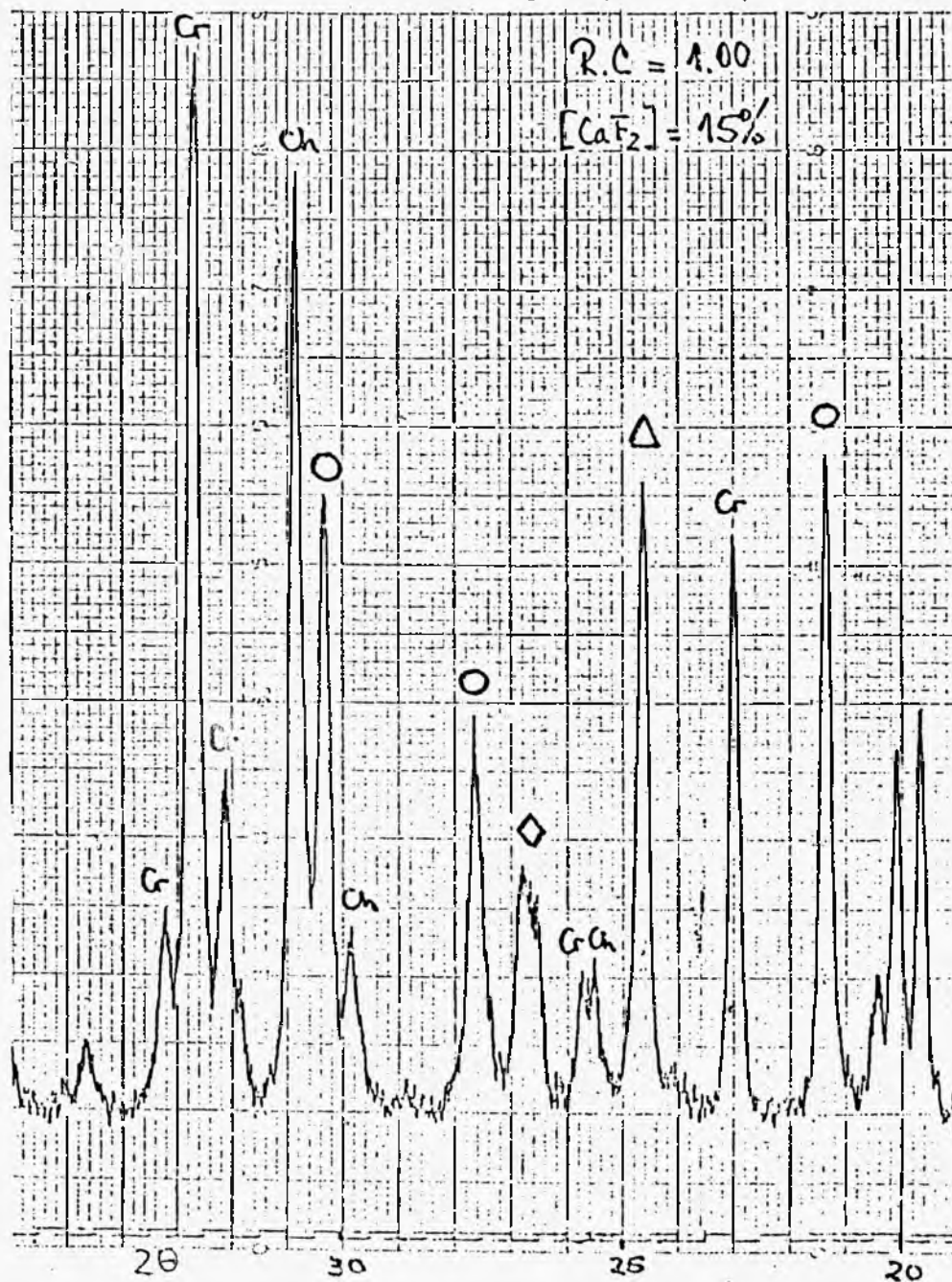
$$\Delta 2\theta = 2\theta_{obs} - 2\theta_{cal}$$

2θ exp (°)	1/l.	d <sub>exp</sub> (Å)	2θ exp (°)	1/l.	d <sub>exp</sub> (Å)	h k l	Δ2θ (°)
10.13	11	8.73	11.60	6	7.62	110	-0.004
18.95	15	4.45	16.45	6	5.38	200	+0.011
20.26	54	4.38	20.16	40	4.49	211	+0.011
24.48	64	3.63	23.35	69	3.807	220	+0.020
26.41	44	3.37	26.15	80	3.405	310	+0.021
26.66	100	3.34	28.69	83	3.109	292	+0.016
27.07	18	3.29	30.90	12	2.803	321	-0.037
30.63	18	2.916	33.20	4	2.696	400	-0.029
31.81	26	2.811	40.99	12	2.200	422	-0.008
32.18	15	2.779	42.73	48	2.114	510,431	-0.022
34.55	3	2.587	47.68	100	1.906	440	-0.023
35.71	11	2.512	49.25	8	1.849	530,433	-0.017
36.87	2	2.436	50.79	27	1.796	600,442	-0.005
37.36	6	2.405	52.27	14	1.749	611,532	-0.021
38.21	10	2.353	53.75	54	1.704	620	-0.006
40.50	8	2.226	55.18	3	1.663	541	-0.016
41.07	21	2.196	56.60	8	1.625	622	-0.010
41.43	16	2.178	58.05	7	1.588	631	+0.043
41.94	2	2.152	60.69	3	1.525	710,550,543	-0.034
44.44	26	2.037	63.38	20	1.466	721,633,552	+0.004
44.96	8	2.014	64.68	13	1.440	642	+0.002
45.85	1	1.977	65.99	5	1.414	730	+0.023
46.90	32	1.936	69.74	11	1.344	800	-0.020
47.73	13	1.904	71.02	9	1.326	811,741,651	+0.016
48.13	13	1.889	72.20	1	1.307	820,644	-0.033
48.42	11	1.878	73.48	8	1.289	653	+0.016
50.21	56	1.816	74.66	6	1.270	822,660	-0.021
51.11	12	1.785	75.83	0.7	1.254	831,750,743,662	-0.062
55.30	19	1.660	80.66	0.6	1.1910	910,833	-0.077
55.82	12	1.645	81.81	4	1.1764	942	-0.052
60.71	13	1.524	84.26	10	1.1405	664	+0.034
			85.37	1	1.1362	930,851,754	-0.028
			87.70	2	1.1119	932,763	-0.044
			88.95	4	1.0995	844	+0.034
			93.58	4	1.0569	1002	-0.028
			95.94	2	1.0370	1022,666	-0.013
			106.71	1	0.9600	1121,1051,943	-0.068
			112.90	5	0.9243	1068,846	-0.046
			115.49	6	0.9109	1062	-0.025
			118.20	2	0.8977	1200	+0.060
			123.56	3	0.8742	1222	-0.039

Δ2θ = 2θ<sub>obs</sub> - 2θ<sub>cal</sub>

FIGURA II

Diagrama de difracción de Rayos X para un baño de R.C. 1.00 y  $\text{CaF}_2 = 15\%$   
Barrido entre  $20$  y  $35^\circ$  ( en  $2\theta$ )





T A B L A XI

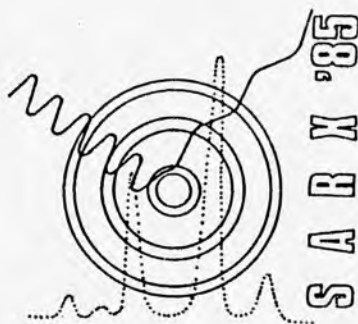
R.C. formal	R.C. calc.	I <sub>ch</sub>	I <sub>cr</sub>	I <sub>o</sub>	I <sub>o</sub>	% CaF <sub>2</sub>
0.90	0.94	.344	.229	.043	.303	15.
1.00	0.99	.418	.235	.165	.000	10.
1.00	1.00	.452	.246	.133	.000	10.
1.00	1.02	.254	.316	.171	.122	15.
1.00	1.03	.230	.286	.165	.112	15.
1.20	1.195	.108	.444	.101	.108	10.

T A B L A XII

NUM.	RCROMBO	RCREDOONDO	CAF2	INTENSIDAD	R.C. formal	R.C. STP
1	1.043	1.043	.000	2.287	1.05	
2	1.041	1.045	1.000	2.125		
3	1.029	1.037	2.000	2.127		
4	1.037	1.049	3.000	1.853		
5	1.063	1.060	4.000	1.413		1.065
6	1.046	1.070	6.000	1.338		1.065
7	1.127	1.132	1.000	1.215	1.15	
8	1.111	1.121	2.000	1.228		
9	1.129	1.143	3.000	1.000		
10	1.144	1.161	4.000	.816		1.14
11	1.126	1.140	6.000	.786		1.12
12	1.224	1.224	.001	.742	1.25	
13	1.205	1.211	1.000	.748		
14	1.250	1.263	2.000	.498		
15	1.252	1.270	3.000	.418		
16	1.234	1.257	4.000	.418		1.22
17	1.259	1.296	6.000	.222		1.22

T A B L A XIII

Muestra cuba	Ich/Icr	CaF <sub>2</sub>	R.C. $\diamond$	R.C. $\circ$	R.C. STP
100	0.334	2.6	1.267	1.284	1.25
101	0.662	2.8	1.191	1.207	1.20
116	0.622	2.9	1.198	1.215	1.19
118	0.563	2.9	1.212	1.229	1.20
121	0.353	2.6	1.277	1.294	1.26
131	0.316	2.6	1.289	1.307	1.28



# V° SEMINARIO NACIONAL Y I° LATINOAMERICANO DE ANALISIS POR TECNICAS DE RAYOS X

Comité Nacional de Espectroscopia de Rayos X  
Noviembre - 1985

La Falda - Córdoba - Argentina

LA DIFRACCION DE RAYOS X Y SU APLICACION A LA DETERMINACION DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS Y MOLECULARES

A.G. ALVAREZ - CINDECA - CONICET .

## INTRODUCCION:

El objetivo final del análisis de una estructura cristalina, por medio de la difracción de rayos, (DRX) es la de obtener una imagen de la distribución de los átomos dentro de la celda unitaria.

En posesión de esta información será posible calcular la distancia entre los átomos, ángulos de unión, planaridad de un conjunto átomos, ángulos entre planos, etc. Los interesados en tal clase de información serán aquellos cuyo trabajo se refiere a las relaciones entre la estructura y las propiedades físicas y químicas.

La imagen de la distribución tridimensional de los átomos obtenida por medio de la DRX conduce en algunos casos a dilucidar la fórmula molecular en casos en que no hubiera sido posible ponerla de manifiesto por otros medios.

Trataré de explicar por qué la estructura molecular puede ser determinada por DRX y responder a preguntas tales, ¿por qué hay que usar monocristales? , ¿por qué hay que usar rayos X?, ¿qué mediciones es necesario realizar? , ¿por qué el análisis de la estructura es a menudo trabajoso y complejo? , ¿cómo asegurar que lo calculado es un reflejo exacto de la real distribución de los átomos?.

El énfasis estará en "por qué es posible" y qué experiencias debemos realizar para obtener la distribución tridimensional de los átomos.

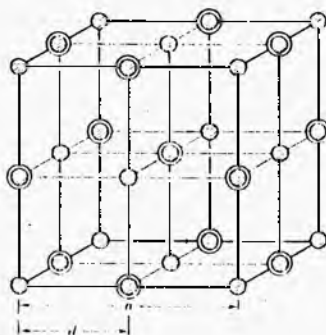
A medida que nos adentramos en el mundo microscópico, a través del microscopio óptico, vamos obteniendo las imágenes a través de la recomposición de los haces de luz dispersados, por medio del sistema de lentes. Cuando las dimensiones de los objetos van disminuyendo y nos vemos obligados a emplear rayos X, en el proceso de recombinados de la radiación difractada, debemos reemplazar los lentes por el proceso matemático "Síntesis de Fourier". La primera razón que nos obliga a emplear este procedimiento es el hecho de que la radiación X no puede ser focalizada por ningún sistema de lentes.

¿Por qué razón se emprende un procedimiento tan complicado para análisis de una estructura cristalina?. La razón es que cuando el análisis es exitoso la información obtenida es tan rica e importante que justifican el esfuerzo y la inversión puestos en juego. Debe tenerse en cuenta que la información obtenida es "toda" la información geométrica de la posición de los átomos. Que tal información puede mostrarnos el comportamiento de los átomos a altas y bajas a temperaturas, a altas presiones y en variadas condiciones de contorno a la que pueden ser sometidos los cristales mientras se observa su diagrama de difracción de rayos X.

La característica fundamental del estado cristalino es el orden de los átomos dentro de red cristalina. Este orden significa que los átomos guardan posiciones con distancias rígidas entre átomos vecinos y por sobre todo que esta distancia es periódica.

La existencia del estado cristalino fue motivo de asombro y estudio para estudiosos de todas las épocas y el hecho de que los cristales tuviesen un arreglo tridimensional fue enunciado por Kepler en 1611. La demostración más elegante de la existencia de este arreglo periódico

dico fue realizada en 1912 por Friedrich y Knipping quienes por sugerencia de von Lane emplearon cristales como redes de difracción y de esto resuelto que en menos de un año fuera determinada la primera estructura cristalina. (Cloruro de sodio por W.L. Bragg).



LA ESTRUCTURA DEL CLORURO DE SODIO

- FIGURA 1 -

En 1664, Rober Hooke observó los ángulos entre las caras de los cristales eran constantes e independientes de las variadas formas externas.

Los cristales apropiados para los estudios de determinación de su estructura no superan 0,5 mm de longitud promedio en las tres direcciones x, y, z. Los cristales usados en las experiencias de difracción generalmente quedan sin ningún daño después de realizadas las mediciones. Existen casos, sin embargo, en que se observan daños por la radiación y esto ocurre generalmente con compuestos orgánicos.

El crecimiento de cristales es una técnica apasionante y que puede alcanzar un alto grado de sofisticación especialmente cuando los cristales son sensibles a la temperatura y a la presencia de oxígeno. Un excelente libro sobre el tema se encuentra en la referencia N°9.

Los cristales pueden considerarse como un arreglo tridimensional de un motivo o arreglo que se repite periódicamente. El motivo puede estar constituido por un átomo o un conjunto de átomos o moléculas. En la figura se ilustra este concepto de dos dimensiones. Llevado a tres dimensiones, el paralelepípedo imaginario formado por las tres unidades de traslación se denomina "la celda unitaria". En la red de puntos definida por las traslaciones pueden ser elegidas varias posibles celdas unitarias.

La celda unitaria elegida es aquella que contiene el mayor número de elementos de simetría.

En las figuras siguientes se encuentran las celdas unitarias fundamentales y se denominan las 14 Redes de Bravais.

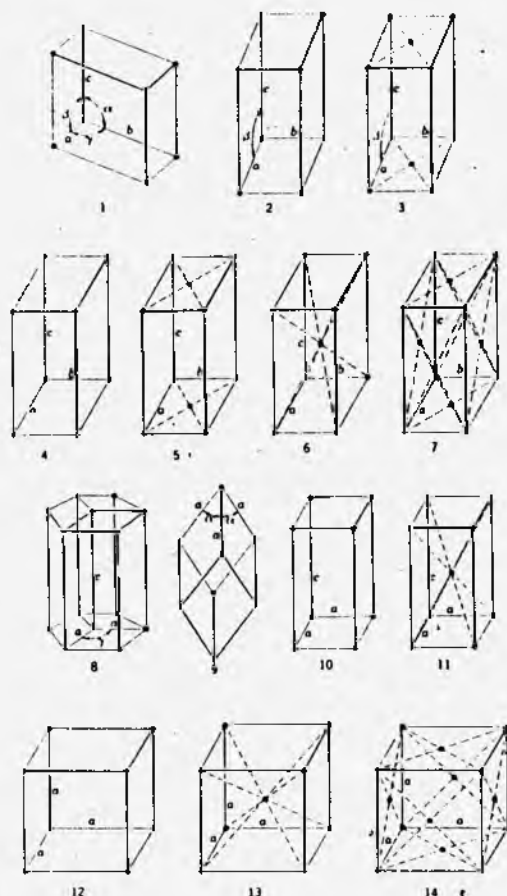


FIGURA 2 - LAS 14 REDES DE BRAVAIS

En estas redes existen elementos de simetría que aplicados a los elementos de la estructura la dejan inalterada. De manera que la aplicación de los elementos de simetría a los miembros del motivo deja conjunto en una posición indistinguible del anterior. Cuando se consideran todas las posibilidades de combinación de los elementos de simetría aplicados a las 14 Redes de Bravais se encuentran los que se denominan "los 230 grupos espaciales".

Los términos redes y estructura no deben ser confundidos. La estructura es un conjunto ordenado de átomos o moléculas, la red es una construcción imaginaria cuyo origen puede ubicarse arbitrariamente a lo largo de los períodos de traslación.

Existe una confusión bastante común que proviene de la abundancia de ilustraciones en las cuales los átomos están ubicados en las esquinas de las celdas unitarias.

Table 3.4 Symbols for Symmetry Elements

Symmetry	Symbol	Designation if parallel to plane of projection	Designation if perpendicular to plane of projection
Center	$I$	$\circ$	$\circ$
2-fold axis	$2$	$\longleftrightarrow$	$\bullet$
3-fold axis	$3$	$—$	$\blacktriangle$
4-fold axis	$4$	$—$	$\blacksquare$
6-fold axis	$6$	$—$	$\bullet$
2-fold screw axis	$2_1$	$\longleftrightarrow$	$\circ$
3-fold screw axis	$3_1$	$—$	$\blacktriangle$
3-fold screw axis	$3_2$	$—$	$\blacktriangle$
4-fold screw axis	$4_1$	$—$	$\blacksquare$
4-fold screw axis	$4_2$	$—$	$\blacksquare$
4-fold screw axis	$4_3$	$—$	$\blacksquare$
6-fold screw axis	$6_1$	$—$	$\bullet$
6-fold screw axis	$6_2$	$—$	$\blacktriangle$
6-fold screw axis	$6_3$	$—$	$\bullet$
6-fold screw axis	$6_4$	$—$	$\blacktriangle$
6-fold screw axis	$6_5$	$—$	$\bullet$
Mirror	$m$	$\lrcorner$	$—$
$a$ glide plane	$a$	$\lrcorner$	$---$
$b$ glide plane	$b$	$\lrcorner$	$---$
$c$ glide plane	$c$	$—$	$\cdots$
$n$ glide plane	$n$	$\lrcorner$	$\cdots$
$d$ glide plane	$d$	$\lrcorner$	$\cdots$

FIGURA 3 : LOS ELEMENTOS DE SIMETRIA Y SU REPRESENTACION

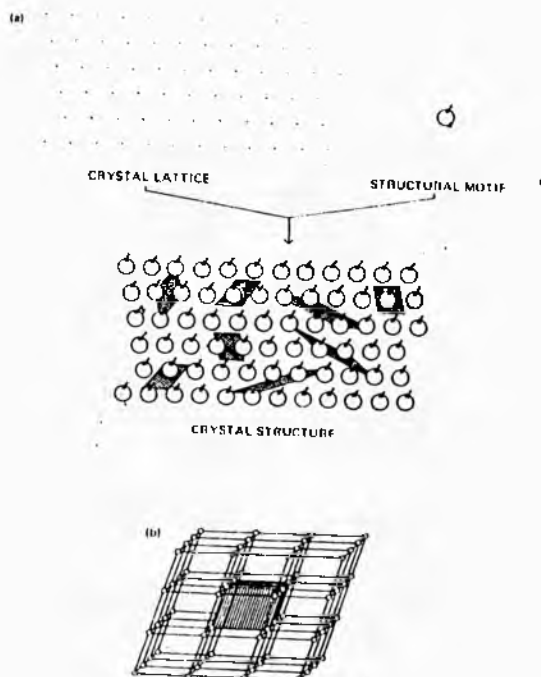


FIGURA 4 : LA ESTRUCTURA CRISTALINA

## MEDICIONES EXPERIMENTALES

Para el análisis de la estructura cristalina se deben seguir tres pasos fundamentales:

- 1.- Medición de las dimensiones de la celda unitaria y colección de las intensidades del mayor número posible de reflexiones. Estas intensidades se denominan las intensidades observadas y dependerán de la naturaleza de los átomos y su posición relativa dentro de la celda unitaria.
- 2.- Deducción de un modelo de la distribución de átomos. La llamada "estructura de prueba". Con ella serán calculadas las intensidades que difractaría este conjunto. Estas "intensidades calculadas" son comparadas con las observadas y el grado de acuerdo entre las intensidades es una medida de verosimilitud del modelo propuesto.
- 3.- Modificación o refinamiento del modelo hasta minimizar la diferencia entre los dos conjuntos de intensidades.

Para la medición de las dimensiones de la celda se medirán los ángulos de difracción y a través de la Ley de Bragg tendremos las dimensiones de la red. De las intensidades medidas será propuesta la distribución geométrica dentro de la celda unitaria.

Con el conocimiento de las dimensiones de la celda unitaria y su composición química podemos calcular la densidad que llamaremos la "densidad medida por rayos X". Esta densidad debe coincidir dentro del 1 % de error con la densidad medida por métodos de pignometría clásica.

Como debe seleccionarse el cristal: Este debe ser un monocristal "limpio" y sin "rajaduras".

En las figuras siguientes se esquematiza la disposición del cristal en un dispositivo de alineación de la muestra respecto del haz de rayos X.

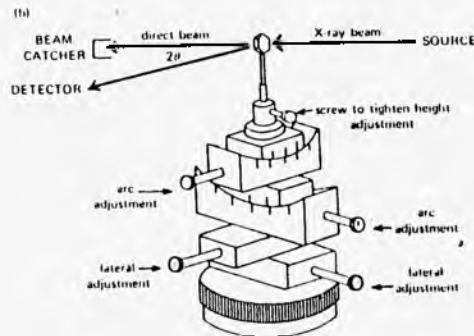


FIGURA 5 : MONTAJE DE UN CRISTAL PARA UNA EXPERIENCIA DE DIFRACCION DE RAYOS X, CABEZA GONIOMETRICA

### El diagrama de difracción obtenido

El resultado de una experiencia de difracción es una colección de intensidades correspondientes a una reflexión (hkl) junto con los ángulos correspondientes a cada una de ellas. La posición angular de las reflexiones, como ha sido dicho, depende de las dimensiones de la red, mientras que las intensidades dependen fundamentalmente del arreglo y la naturaleza de la distribución de átomos dentro de la celda unitaria.

La cuestión fundamental es ¿Cómo obtener esta distribución a partir de una colección de intensidades de rayos X difractados por un cristal?.

Para responder a esta pregunta debemos explicar brevemente la manera de representar la suma de ondas dispersadas por un conjunto de átomos diferentes.

Dado que la determinación de una estructura conduce a la comparación de los diagramas experimentales y calculados a partir de un modelo, es necesario entender cómo puede calcularse un diagrama de difracción de rayos X a partir de átomos dentro de la celda unitaria.

### Superposición de ondas

La radiación x debe ser entendida como un conjunto de ondas. Cuando estas ondas son dispersadas, conservando su fase, la amplitud de haz resultante puede ser obtenido por medio de la suma de las ondas dispersadas en una dirección teniendo en cuenta la fase relativa. La figura N°7, ilustra este concepto.

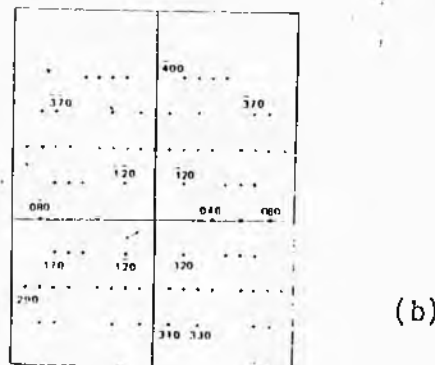
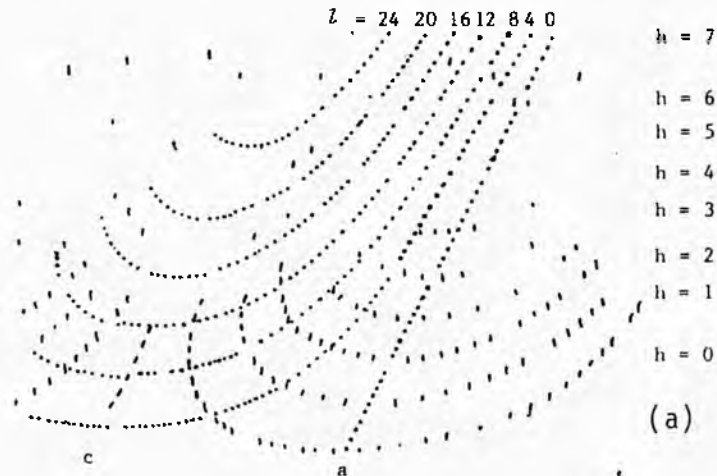


FIGURA 6 : DIFERENTES DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X EN MONOCRISTALES; a) METODO DE WEISSENBURG, b) METODO DE PRECESION

La fase de la onda dispersada puede ser calculada para la dirección del máximo, relativa a un origen arbitrario.

En una representación algebraica la suma de dos ondas de amplitud  $a_1$ , tiempo de propagación  $\phi$  y fase  $\alpha$

$$x_1 = a_1 \cos (\phi + \alpha_1)$$

$$x_2 = a_2 \cos (\phi + \alpha_2)$$

la onda resultante  $r$ , tiene la misma frecuencia y

$$x_r = x_1 + x_2 = a_r \cos \alpha_r \cos \phi - a_r \sin \alpha_r \sin \phi = a_r \cos (\phi + \alpha_r)$$

una nueva fase

$$\text{tang } \alpha_r = \frac{a_r \sin \alpha_r}{a_r \cos \alpha_r} = \frac{\sum_j a_j \sin \alpha_j}{\sum_j a_j \cos \alpha_j}$$

la amplitud resultante

$$a_r = \left[ (a_r \cos \alpha_r)^2 + (a_r \sin \alpha_r)^2 \right]^{1/2} = \left[ \left( \sum_j a_j \cos \alpha_j \right)^2 + \left( \sum_j a_j \sin \alpha_j \right)^2 \right]^{1/2}$$

definiendo

$$A = a_r \cos \alpha_r = \sum_j a_j \cos \alpha_j$$

$$B = a_r \sin \alpha_r = \sum_j a_j \sin \alpha_j$$

$$\text{y } a_r = (A^2 + B^2)^{1/2}$$

podemos expresar la dispersión total como:

$$A + iB = a_r \cos \alpha_r + i a_r \sin \alpha_r \equiv a_r e^{i\alpha_r}$$

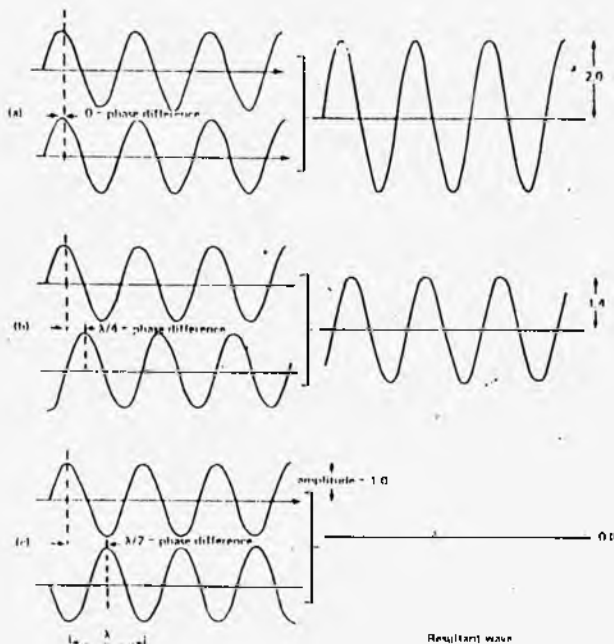


FIGURA 7 - INTERFERENCIA DE DOS ONDAS

### Dispersión de rayos X por los átomos

Los electrones son el único componente de los átomos que dispersan a los rayos X en forma significativa y se encuentran distribuidos sobre el volumen atómico de dimensiones comparables a la longitud de onda X empleada en las experiencias de difracción.

Como está esquematizado en la figura

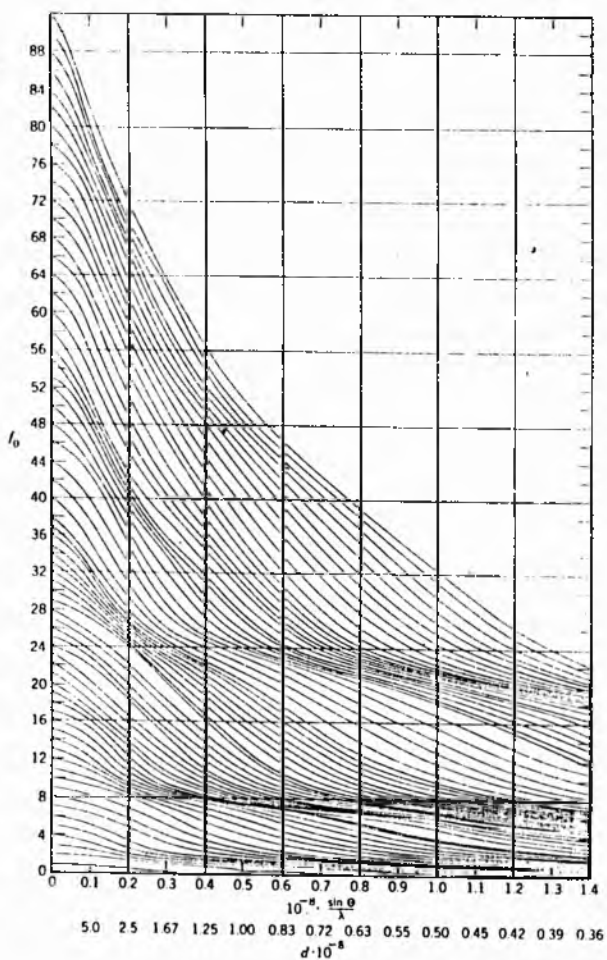
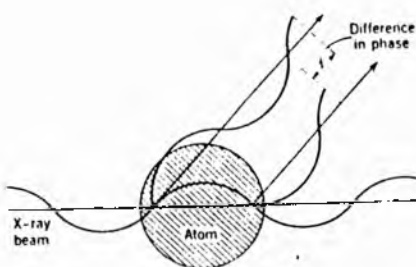


FIGURA 8 : EL FACTOR DE DISPERSION ATOMICA PARA ATOMOS ENTRE  $Z = 1$  hasta  $Z = 100$ .

existe una diferencia de fase de los rayos X dispersados por cada electrón. Esta diferencia es no la sólo en la dirección del haz incidente y a medida de que nos apartamos del haz incidente la intensidad dispersada disminuye, debido a la interferencia destructiva de las radiaciones provenientes de cada electrón.

La amplitud de la onda dispersada por un átomo se denomina: Factor de Dispersión Atómica  $f$  ( Algunas veces denominado Factor de Forma Atómico ).

Dispersión por un grupo de átomos ( una estructura )

La radiación dispersada en cualquier dirección en la que exista un máximo de difracción tiene una particular combinación de amplitudes y fases que se denomina Factor de Estructura  $F(hkl)$ .

Su magnitud está referida a la dispersión producida por un electrón libre.

La intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud  $|F|^2$ .

Como fuera expresado en para la adición de ondas empleando la notación exponencial, po demos expresar el vector correspondiente a la intensidad dispersada por un conjunto de átomos co mo:

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\alpha(hkl)} = A(hkl) + i B(hkl)$$

donde:  $|F(hkl)|$  representa la amplitud de la onda dispersada y  $\alpha(hkl)$  la fase relativa al origen de la celda unitaria.

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad \alpha = \tan^{-1} \left( \frac{B}{A} \right)$$

como puede verse en la figura siguiente.

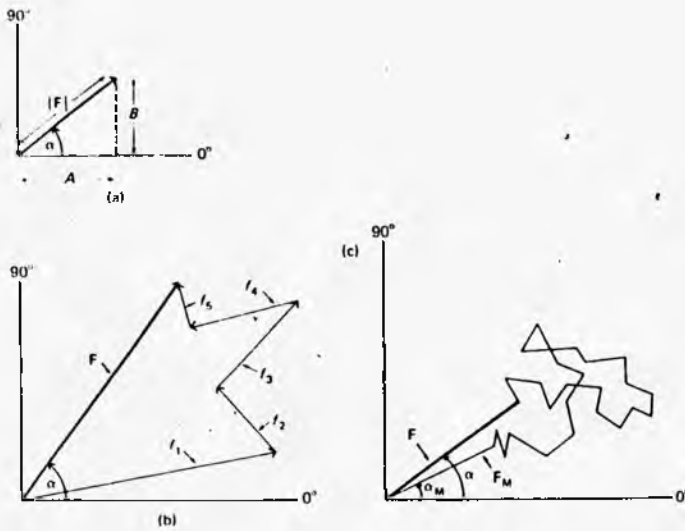


FIGURA 9 : REPRESENTACION VECTORIAL DE LOS FACTORES DE ESTRUCTURA

A y B representan los componentes ortogonales del factor de estructura que podría ser calculado, si se conociese la estructura, sumando los correspondientes componentes de cada átomo:

$$A ( hkl ) = \sum_j f_j \cos \alpha_j$$

$$B ( hkl ) = \sum_j f_j \sin \alpha_j$$

Puede demostrarse que la fase de la onda dispersada en la dirección ( hkl ) por un átomo que está en la posición  $x_j, y_j, z_j$  es  $2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ , de donde los componentes del vector F serán:

$$A ( hkl ) = \sum_j f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$B ( hkl ) = \sum_j f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

sumados sobre todos los átomos de la celda unitaria.

El valor de  $f_j$  será el que corresponda para el ángulo de dispersión a que se refiere la reflexión ( hkl )'

El valor de |F| depende sólo de la posición de los átomos dentro de la celda, independientemente de las dimensiones de la misma, como se ve en las expresiones de F tampoco su valor depende del sistema cristalino. El cambio del origen hará girar el diagrama de la figura 16 pero no variará la magnitud |F| pues resultará en una adición de un ángulo de fase constante para cada átomo.

Como se ha dicho, la intensidad difractada es proporcional al cuadrado del factor de estructura y que esta intensidad decrece con el ángulo de difracción. A esto deberá sumarse otra causa de disminución de la intensidad debida a la agitación térmica de los átomos alrededor de sus posiciones medias  $x_j, y_j, z_j$ .

Este factor de temperatura que nos da idea de la indefinición de los "planos cristalinos" que se hacen más difusos a medida que crece la temperatura.

La expresión del factor de temperatura es:  $\exp ( - 2B \sin^2 \theta / \lambda^2 )$ , donde  $B = 8\pi^2 \langle \mu^2 \rangle$  siendo  $\langle \mu^2 \rangle$  el valor medio cuadrático de la amplitud de vibración.

Finalmente deben agregarse a la expresión de la intensidad un término debido al método experimental con que fueron obtenidos los datos. Este factor se denomina Factor de Lorentz-Polarización ( Lp ).

En resumen; la expresión que liga la intensidad medida u observada con el factor de estructura puede enunciarse en forma resumida como:

$$I \equiv |F|^2 \exp ( - 2B \sin^2 \theta / \lambda^2 ) (Lp)$$

Esto significa que si conociéramos la estructura, podríamos calcular el conjunto de intensidades que se obtendría con un experimento de difracción de rayos X.

Las primeras estructuras fueron conocidas por este método, esto es, se proponía un modelo, se calculaba las intensidades teóricas y se las comparaba con las experimentales.

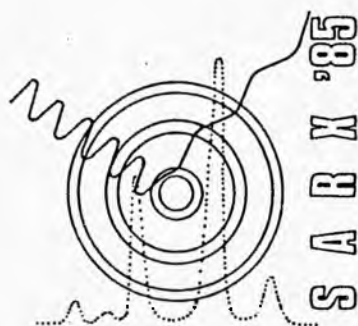
Una medida de la corrección de la estructura es el índice de discrepancia obtenido a partir de los factores de estructura observados  $F_o$  y calculados  $F_c$  y que se define por:

$$R = \frac{\sum ( |F_o| - |F_c| )}{\sum ( |F_o| )}$$

Cuanto más bajo es el valor R, mayor es la corrección, esto es, el acuerdo entre el modelo y el cristal real. Los valores de R se consideran como aceptables, oscilan entre el 0,03 y 0,08.

BIBLIOGRAFIA:

- 1 Introduction to Crystallography D.E. Sando. Ed. W.A. Benjamín. Inc., N.- Traducido por Ed. Reverté.
- 2 Introduction to Solid State Physis. C. Kittel, John Wiley and Sons Inc. N.Y. Traducido por Ed. Reverté.
- 3 X-Ray Structure Determination. A Practical Guide. G.H. Stout and L.H. Sensen. The Mecnillan Co N.Y.
- 4 Pictorial Representation of the Fourier Method of X-Ray Crystallography. J. Wasser (1968). Journal of Chemical Education 45.
- 5 X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. H.P. Klug and L.E. Alexander, John Wiley and Sons N.Y.
- 6 The nature of Solids. A. Holdan. Columbia Universtity Press, N.Y.
- 7 Elements of X-Ray Crystallography. L.V. Azaroff, Mc. Graw Hill Book C. N.Y.
- 8 The Crystalline State. Vol. II. The optical Principles of the Diffraction of X-Ray. R.W.James G. Bell and Sons.
- 9 Crystals and Crystal Growing - A. Jolden y P. Singer (1960) Anchor Books, Doubleday and Co. Garden City New York.



# Vº SEMINARIO NACIONAL Y Iº LATINOAMERICANO DE ANALISIS POR TECNICAS DE RAYOS X

Comité Nacional de Espectroscopia de Rayos X  
Noviembre - 1985

La Falda - Córdoba - Argentina

DETERMINACION DE 27 ELEMENTOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X PARA UN RELEVAMIENTO GEOLOGICO DE PROSPECCION DE UN YACIMIENTO DE FLUORITA

Ema R. Marbec

INTI - CC 157 - 1650 San Martín - Pcia de Buenos Aires

Se determinaron 27 elementos (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Cs, Ba, W, Pb y U) en forma semicuantitativa y con estimación del intervalo de los valores obtenidos.

La preparación de las muestras se realizó mediante molienda y los procedimientos habituales de homogeneización.

Se empleó la técnica de Fluorescencia de Rayos X dispersivo en energías utilizando el método de parámetros fundamentales (Qantex 1982).

Se emplearon como patrones una muestra analizada por espectrografía de Emisión y una mezcla que contenía 45 elementos en una matriz de grafito.

Mediante esta técnica es posible analizar quince muestras por día.

## INTRODUCCION

El objeto de esta actividad consistió en encontrar el método más apropiado para analizar un gran número de elementos en una cantidad considerable de muestras en el tiempo más breve posible y sin contar con un patrón comercial. El método elegido fue el análisis por Fluorescencia de Rayos X por parámetros fundamentales (Qantex, 1980).

## PROCEDIMIENTO

### Equipamiento empleado

. Espectrómetro de Rayos X marca KeveX modelo 0700, con generador de baja potencia con sistema de análisis modelo 7000, munido con detector de Silicio y computadora dedicada LSI-11; con tres sistemas periféricos de salida: terminal de video en colores, teletipo y hard copy.

. Molino marca Spex modelo N° 8510, tipo Shatterbox.

### Método utilizado

Las muestras se prepararon haciendo un cuarteo hasta obtener unos 10 g que fueron molidos 9 minutos para obtener un tamaño de partícula que pasara por malla 325. El polvo así preparado se colocó sin compactar en los portamuestras sobre mylar de 6 micrones de espesor.

El sistema Qantex permite trabajar por comparación directa, por cuadrados mínimos y por parámetros fundamentales (Qantex, 1982). El método más adecuado parecía ser el último, porque permite realizar los análisis con mayor seguridad y con el menor consumo de tiempo siempre que se cuente con un patrón adecuado para calibrar el sistema.

En nuestro laboratorio no se disponía de un patrón de composición similar a las muestras que se pretendían analizar (mineral de Fluorita directamente del yacimiento) y que certifique la concentración de los elementos menores y trazas.

Para resolver esta dificultad se decidió utilizar como referencia una muestra de composición similar y que había sido analizada por Espectrografía de Emisión (USA C5). Al constatar que algunos de los elementos trazas que se deseaban determinar no figuraban entre los resultados informados se decidió determinarlos o dar un límite de detección. Con este objeto se empleó un patrón con 45 elementos con una concentración de 0,013 % de cada uno, en una matriz de grafito (Jarrel Ash SQ) que permitió ajustar las constantes del sistema y determinar la concentración de los elementos no analizados en la muestra de referencia USA C5. De esta manera se consiguió una referencia adecuada para la calibración del sistema.

Nota Técnica

En la Tabla I se puede ver los resultados obtenidos y los datos del análisis espectrográfico de la referencia utilizada.

Todos los espectros se obtuvieron utilizando los blancos secundarios de: Gadolinio (60 kv, 2 mA); Plata (35 kv, 2mA); Germanio (16 kv, 2 mA) y Titanio (25 kv, 2mA). Entre paréntesis se consigna las condiciones de excitación. El tiempo de adquisición de los datos fue de 200 segundos para cada blanco.

Una vez obtenidos los espectros de las muestras problema se revisó cuidadosamente cada uno para detectar los posibles cambios en las concentraciones de los elementos de interés. Al mismo tiempo, se creó un fondo adecuado para cada muestra, mediante la utilización de un cursor en la misma pantalla, que luego se restó del espectro correspondiente. Ambas operaciones se realizaron en forma manual.

Los datos así obtenidos fueron guardados en la memoria para calcular los resultados utilizando un programa preparado de acuerdo a las condiciones establecidas y los elementos que se deseaban analizar.

Se analizó: Al, Si, S, Cl, K y Ca con el blanco secundario de Ti; Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn con el blanco secundario de Ge; As, Pb, W, U, Rb, Sr, Y, Zr, Nb y Mo con el blanco secundario de Ag; y Cs, Sb, Sn y Ba con el blanco secundario de Gd.

Para acotar los resultados de cada una de las determinaciones se repitió el análisis de la muestra de referencia cinco veces en forma independiente, sin variar el ajuste del sistema.

Con los datos así obtenidos se calculó el intervalo de confianza al nivel de probabilidad del 95 %, aplicando el factor de Student (W.J. Youden, 1951). Los intervalos así obtenidos se tomaron como error absoluto de la determinación de cada uno de los elementos; luego, se calculó el error relativo y se supuso que el factor preponderante de este error consistía en el registro de la señal y su posterior elaboración. De esta manera y teniendo en cuenta la imposibilidad de repetir numerosas veces cada una de las determinaciones de las muestras, se supuso que mientras las constantes del sistema estuvieran ajustadas, el error relativo del conjunto se podía considerar aproximadamente constante. En base a estas hipótesis se calculó el error de cada una de las determinaciones que se informaron. Es de notar que los errores resultaron de gran magnitud pero cumplían satisfactoriamente con el objetivo fijado para estos análisis.

Para establecer los límites de detección se empleó nuevamente el patrón Jarrell-Ash Q S., que se suministra con cuatro diferentes diluciones. De estas se eligieron las concentraciones de 0,013 % y 0,0013 % de cada elemento; se realizaron las mediciones correspondientes y se empleó la ecuación recomendada por R. Jenkins y J.L. de Vries (1967, 1970). En la Tabla III se muestra los límites de detección así obtenidos para 23 elementos de interés.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La precisión del análisis fue difícil de evaluar ya que no se poseía un patrón semejante a cada una de las muestras y la composición de ellas en Fluoruro de Calcio, Carbonato de Calcio, Cuarzo y silicatos cambiaba sus proporciones afectando el buen ajuste de las constantes; esto resultó crítico para Aluminio, Silicio, Azufre, Cloro y Potasio.

Los resultados de Arsénico y Plomo se informaron como un valor máximo correspondiente a la suma de las señales de ambos elementos dado que las líneas características de ellos se encuentran superpuestas. Por ese motivo, lo único que se puede informar es el resultado obtenido calculando la señal registrada como si toda fuera debida al Plomo y luego calcular la misma como si su totalidad se debiera al Arsénico.

Se informó el límite de detección correspondiente al elemento cuando su presencia no se detectó en el análisis de los datos.

Se analizaron un total de 155 muestras y los resultados se expresaron en forma semi-cuantitativa.

Se observaron importantes fluctuaciones en la concentración de varios elementos. Este tipo de fluctuaciones se ejemplifica para el caso del Molibdeno en la Tabla III que se suponía era uno de los elementos de interés. Se puede decir que aun siendo resultados semi-cuantitativos, si el objetivo que se persigue es seguir la concentración de elementos trazas como en el caso de prospección minera, esta técnica suministra datos de gran valor.

Es posible extender este procedimiento a cualquier tipo de determinaciones semi-cuantitativas, aun si no se cuenta con un juego de patrones, analizando, como patrón de referencia, mediante el procedimiento antes descrito, una de las muestras que cumpla en forma general con las características del conjunto. Una vez establecidas las condiciones de trabajo es posible hacer 10 a 15 muestras diarias.

BIBLIOGRAFIA

- Jarell Ash SQ. Grafite powder Standars: 0,013 % y 0,0013 % de cada elemento.  
 Jenkins, R. and de Vries, J.L., Worked examples in X-Ray analysis, 58, 1970.  
 ibid, Practical X-Ray Spectrometry, 167, 1967.  
 Qantex, Kevex XRF Qantex-Ray (R) Software, 10, 1982  
 Younden, W.J., Statistical Methods for Chemists, 24 (1951)

<u>ELEMENTO</u>	<u>INTI (FRX)</u>	<u>USA (E.E.)</u>
Al	2,1 - 4,1 %	1 - 5 %
Si	8,8 - 11,8 %	7 - 13 %
S	0,05 - 0,4 %	---
Cl	20 - 34 ppm	ba jo
K	0,33 - 0,45 %	ba jo
Ca	5,8 - 7,8 %	> 5 %
Ti	100 - 230 ppm	50 - 250 ppm
V	30 - 55 ppm	20 - 100 ppm
Cr	10 - 40 ppm	N.D.
Mn	0,05 - 0,16 %	0,1 - 0,5 %
Fe	0,72 - 1,05 %	0,5 - 2,0 %
Cu	1 - 4 ppm	5 - 25 ppm
Zn	8 - 18 ppm	N.D.
As	< 20 ppm	ba jo
Rb	15 - 45 ppm	ba jo
Sr	0,12 - 0,16 %	500 - 2500 ppm
Y	50 - 150 ppm	ba jo
Zr	10 - 100 ppm	N.D.
Nb	10 - 30 ppm	N.D.
Mo	50 - 95 ppm	20 - 100 ppm
Sn	20 - 45 ppm	N.D.
Sb	20 - 50 ppm	N.D.
Cs	20 - 45 ppm	N.D.
Ba	125 - 225 ppm	50 - 250 ppm
W	10 - 30 ppm	N.D.
Pb	< 20 ppm	N.D.
U	70 - 130 ppm	N.D.

N.D. : No determinado

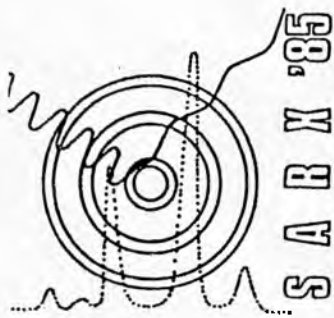
TABLA I : Resultados de la muestra de referencia por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Espectrografia de Emisión (E.E.)

<u>ELEMENTO</u>	<u>CONCENTRACION MINIMA</u>
Al	0,2 %
Si	0,8 %
S	0,03 %
Cl	20 ppm
K	0,02 %
Ti	20 ppm
V	20 ppm
Cr	20 ppm
Cu	2 ppm
Zn	5 ppm
As	15 ppm
Rb	10 ppm
Y	15 ppm
Zr	15 ppm
Nb	6 ppm
Mo	6 ppm
Sn	10 ppm
Sb	10 ppm
Cs	15 ppm
Ba	20 ppm
W	30 ppm
Pb	15 ppm
U	20 ppm

TABLA II : Límites de detección en las condiciones de este trabajo.

<u>MUESTRAS</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
0	—	5 - 9	17 - 33	8 - 16	18 - 34
1	8 - 24	12 - 21	11 - 22	120 - 224	18 - 35
2	32 - 60	23 - 43	< 6	50 - 94	461 - 857
3	12 - 29	9 - 18	5 - 9	207 - 386	< 6
4	13 - 25	25 - 47	< 6	9 - 17	< 6
5	37 - 69	13 - 25	< 6	13 - 25	13 - 25
6	7 - 13	< 6	11 - 21	40 - 75	35 - 63
7	10 - 32	< 6	13 - 25	18 - 35	53 - 100
8	25 - 47	< 6	< 6	< 6	38 - 72
9	258 - 479	< 6	< 6	4 - 8	10 - 20

TABLA III : Esquema de resultados de Molibdeno en ppm en 49 muestras.



# V° SEMINARIO NACIONAL Y I° LATINOAMERICANO DE ANALISIS POR TECNICAS DE RAYOS X

Comité Nacional de Espectroscopia de Rayos X

Noviembre - 1985

La Falda - Córdoba - Argentina

INFLUENCIA DE LA INCLINACION DEL PLANO DE PROPAGACION SOBRE LA INTENSIDAD FLUORESCENTE.

Jorge E. Fernández\* y Marcelo Rubio\*

FaMAF - UNC -- Laprida 854 - 5000 Córdoba

La intensidad fluorescente de rayos x depende de los ángulos de incidencia y de salida. Cuando estos ángulos se miden con respecto al vector normal a la superficie de la muestra, quedan perfectamente identificados. No obstante, en la literatura más difundida, suele describirse la intensidad en función de los ángulos medidos respecto a la superficie de la muestra sin dar / mayores precisiones sobre cómo medirlos. En esta situación quedan definidos ambiguamente, lo que puede conducir a una predicción incorrecta de la intensidad fluorescente.

Definiendo el plano de propagación como aquel que contiene las direcciones de incidencia y salida, y midiendo los ángulos (respecto a la superficie) sobre este plano, se elimina tal ambigüedad.

En este trabajo se estudia la influencia de la inclinación del plano de propagación sobre la intensidad fluorescente. Se encuentra que la intensidad fluorescente primaria no depende de ella. No ocurre lo mismo con la intensidad fluorescente secundaria que presenta una marcada / dependencia con la inclinación, anulándose cuando el plano de propagación se hace paralelo a la superficie de la muestra.

Este hecho es de gran importancia pues permite aislar la intensidad fluorescente primaria de toda contribución secundaria en este caso límite. También permite predecir un error sistemático que se produce debido a una leve inclinación del plano de propagación, como ocurriría por ejemplo al colocar incorrectamente la muestra en el portamuestra.

Además se describe un método espectrométrico de análisis químico fundamentado en la // simplicidad de las expresiones de intensidad en el mencionado límite.

## INTRODUCCION

Desde los tempranos trabajos de Beattie y Brissey [1] y Sherman [2] se ha considerado / como conocida la dependencia funcional de la intensidad fluorescente con respecto a los ángulos de incidencia y salida de los rayos x de una muestra que presenta una cara bien pulida a la radiación incidente. Esta relación se conoce muy bien tanto para la intensidad fluorescente primaria como para la secundaria (que se define como la radiación fluorescente producida por la absorción de la radiación fluorescente primaria emitida por otro elemento) desde el trabajo de Shiraiwa y Fujino [3], a partir del cual se generalizó su notación a causa de la notable influencia que ejerció sobre la comunidad de investigadores en espectrometría de rayos x.

Basados en estos trabajos; Ebel, Mayr y Poilai [4] crearon un método espectrométrico / de análisis cuantitativo que utiliza la variación del ángulo de salida para obtener un valor límite sencillo para la intensidad fluorescente, de donde sea posible deducir con mayor facilidad la composición de la muestra.

Siempre se consideró la definición de estos ángulos como equivalente en las formulaciones primero de Sherman y posteriormente de Shiraiwa y Fujino, a pesar de que los ángulos estaban definidos en el primer caso con respecto a la normal a la muestra, y en el segundo, con respecto a su superficie.

No se advirtió que esta equivalencia era aparente ya que al medir los ángulos con respecto a la normal estos quedan perfectamente identificados, no así cuando se los mide con respecto a la superficie pues en este caso es preciso indicar además de qué manera debe realizarse esa medición.

\*Investigador del CONICET.

Para resolver esta ambigüedad introducimos el concepto de plano de propagación, que es el plano que contiene a las direcciones de los rayos de incidencia y de salida (Figura 1), y medimos los ángulos (respecto a la superficie) sobre este plano.

De la observación de la figura 1 resulta evidente que cuando el plano de propagación / coincide con el plano normal, ambas convenciones de medición (respecto a la normal o a la superficie) pueden usarse equivalentemente en las expresiones para calcular la intensidad fluorescente. Esto no es así cuando el plano de propagación se aparta del plano normal, porque entonces // los ángulos medidos respecto a la normal no son complementarios de los medidos sobre el plano de propagación, y dependen además de la inclinación  $\alpha$ .

El caso usual en las geometrías de excitación-detección en los espectrómetros comerciales corresponde a una inclinación  $\alpha = 0$ .

Es posible realizar una descripción de las expresiones de la intensidad fluorescente / primaria y secundaria cuando los ángulos se miden sobre el plano de propagación para el caso más general en que su inclinación sea distinta de cero. Si bien esta formulación es análoga a la que se realiza cuando los ángulos se miden con respecto a la normal, nos permitirá obtener importantes resultados que no son fácilmente observables de no adherir a esta convención.

De esta manera podremos evaluar el error en la predicción de intensidades causado por una leve inclinación del plano de propagación, situación que podría ocurrir por ejemplo ante una incorrecta colocación de la muestra en el portamuestra.

También nos permitirá demostrar de una forma sencilla que para el caso límite de  $\alpha = \pi/2$ , se anula la contribución debida a efectos de reforzamiento permitiéndonos diseñar una / experiencia para medir por extrapolación la intensidad fluorescente primaria (que sorprendentemente resulta independiente de  $\alpha$ ) aislándola de toda contribución secundaria. Esto hace posible por primera vez discriminar la componente primaria en presencia de secundaria.

Se mostrará además que la máxima producción de intensidad fluorescente ocurre cuando  $\alpha$  es nulo y finalmente se propondrá un método espectrométrico análogo al de Ebel que permita una / sencilla determinación de composición química para muestras multicomponentes mediante mediciones sucesivas variando el ángulo  $\alpha$  y manteniendo fijos los ángulos sobre el plano de propagación.

## DESARROLLO TEORICO

Para explicitar la dependencia funcional de la intensidad fluorescente con respecto al ángulo de inclinación del plano de propagación conviene definir los sistemas de coordenadas X y X' que se muestran en la figura 2. El sistema X es solidario a la muestra de tal manera que el eje z coincide con el vector  $\vec{n}$  normal a la superficie. Los ejes z' y x' del sistema X' están contenidos en el plano de propagación, coincidiendo el primero de ellos con el vector normal  $\vec{n}'$ .

La rotación del sistema X' sobre el eje x' en un ángulo  $\alpha$ , representa una inclinación del plano de propagación en igual ángulo respecto a la normal a la superficie de la muestra. De esta manera, a través de la relación entre las coordenadas cartesianas de X y X' es posible relacionar entre sí los ángulos de inclinación de los haces de rayos x, incidente y fluorescente, de finidos en cada uno de estos sistemas.

De la rotación del sistema X', se infiere que un punto de coordenadas (x',y',z') en dicho sistema, poseerá coordenadas (x,y,z) en el sistema X dadas por la transformación:

$$\begin{aligned} x &= x' \\ y &= y' \cos \alpha - z' \sin \alpha \\ z &= z' \cos \alpha + y' \sin \alpha \end{aligned} \quad (1)$$

Los ángulos de incidencia y salida de la radiación en el sistema X', llamados  $\Psi_1'$  y  $\Psi_2'$ , respectivamente (o sus complementos  $\bar{\Psi}_1'$  y  $\bar{\Psi}_2'$ ), están contenidos en el plano de propagación y se / miden con respecto al eje x' (con respecto a la normal  $\vec{n}'$ ). Esto permite escribir las coordenadas (x',y',z') de un punto correspondiente a cada haz de radiación ubicado a una distancia r del origen, en la forma:

$$\begin{aligned} x' &= -r \sin \bar{\Psi}_1' \\ y' &= 0 \\ z' &= r \cos \bar{\Psi}_1' \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{(haz incidente)}$$

$$\begin{aligned} x' &= r \sin \bar{\Psi}_2' \\ y' &= 0 \\ z' &= r \cos \bar{\Psi}_2' \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{(haz fluorescente)}$$

Si en forma análoga se definen los ángulos de incidencia y salida en el sistema X, como  $\bar{\Psi}_1$  y  $\bar{\Psi}_2$  respectivamente (o sus complementos  $\bar{\Psi}_1$  y  $\bar{\Psi}_2$  con respecto a la normal  $\vec{n}$ , siguiendo la norma establecida por Sherman), se pueden escribir las coordenadas (x,y,z) de un punto  $\underline{u}$  ubicado a una distancia r del origen para cada haz de radiación. En particular la coordenada z está dada por:

$$z = r \cos \bar{\Psi}_1 \quad (\text{haz incidente})$$

y

$$z = r \cos \bar{\Psi}_2 \quad (\text{haz fluorescente})$$

Reemplazando en la última ecuación de la transformación (1) las coordenadas y', z y z' para cada haz de radiación, se obtienen las relaciones:

$$\begin{aligned} \cos \bar{\Psi}_1 &= \cos \alpha \cos \bar{\Psi}'_1 \\ \cos \bar{\Psi}_2 &= \cos \alpha \cos \bar{\Psi}'_2 \end{aligned} \quad (2)$$

que vinculan entre sí a los ángulos definidos en cada sistema, tanto para la radiación incidente como para la fluorescente.

Si se define el factor geométrico G como el cociente:

$$G = \frac{\cos \bar{\Psi}_1}{\cos \bar{\Psi}_2}$$

es fácil ver de la ecuación (2), que

$$G = G' \quad (3)$$

La intensidad fluorescente primaria de la línea p, emitida en una dirección que forma un ángulo  $\bar{\Psi}_2$  con respecto a la normal, por el elemento i de un muestra gruesa multicomponente como resultado de la irradiación con un haz policromático de rayos x de intensidad espectral  $I_0(\lambda)$ , incidente con un ángulo  $\bar{\Psi}_1$ , está dada por la integral:

$$I_1(ip) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{K1}} \frac{\lambda^{k_i} Q_{ip}(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{\mu_M(\lambda) + \mu_M(ip)G} \quad (4)$$

donde  $\lambda_0$  y  $\lambda_{K1}$ , son las longitudes de onda correspondientes al voltaje de aceleración del tubo de rayos x y al borde K del elemento i respectivamente. Por razones de simplicidad sólo serán consideradas las líneas de la serie K.  $\mu_M(\lambda)$  es el coeficiente de atenuación másico de la muestra a la longitud de onda  $\lambda$  y se calcula con los coeficientes de atenuación de cada elemento j que compone la muestra en una concentración en peso  $W_j$ , de acuerdo a la relación:

$$\mu_M(\lambda) = \sum_j W_j \mu_j(\lambda)$$

$Q_{ip}$  es la probabilidad de emisión de los rayos x fluorescentes de la línea p del elemento i por unidad de masa de la muestra y está dada por:

$$Q_{ip} = \tau_i(\lambda) \omega_i K_i \Gamma_p^i D_i(\lambda) W_i$$

donde  $\tau_i(\lambda)$  es el coeficiente de fotoabsorción másico del elemento i,  $\omega_i$  es la producción de // fluorescencia para fotones de la serie K del elemento i,  $K_i$  es una relación entre los bordes de absorción de la serie considerada,  $\Gamma_p^i$  es la razón de la intensidad de la línea p a la intensidad total de las líneas K, y  $D_i(\lambda)$  es un coeficiente de selección que toma el valor 1 cuando la longitud de onda  $\lambda$  de excitación es bastante pequeña como para excitar el borde de absorción K del elemento i y vale 0 de otra manera.

Retornando a la ecuación (4), notemos que en ella la dependencia angular está representada exclusivamente por el factor G. Como se mostró en (3), G no cambia al inclinarse el // plano de propagación, con lo que se demuestra que la intensidad primaria no depende del valor del ángulo  $\alpha$ , y se verifica que:

$$I_1(ip) = I'_1(ip) \quad (5)$$

resultando  $I_1$  invariante ante esta transformación.

La intensidad fluorescente secundaria  $I_2$  de la línea p emitida por el elemento i bajo las mismas condiciones de irradiación que ya se describieron, adopta la expresión:

$$I_2(ip) = \frac{1}{2} \sum_{jq} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{kj}} \frac{d\lambda Q_{jq}(\lambda) Q_{ip}(jq) I_0(\lambda)}{\nu_M(\lambda) + \nu_M(ip) G} \quad (6)$$

$$\left\{ \frac{\cos \bar{\Psi}_1}{\nu_M(\lambda)} \ln \left| 1 + \frac{\nu_M(\lambda)}{\nu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_1} \right| + \frac{\cos \bar{\Psi}_2}{\nu_M(ip)} \ln \left| 1 + \frac{\nu_M(ip)}{\nu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_2} \right| \right\}$$

Recurriendo a la transformación de coordenadas enunciada en (2) y (3), la intensidad fluorescente secundaria en función de los nuevos ángulos resulta:

$$I_2'(ip, \cos \alpha) = \frac{1}{2} \cos \alpha \sum_{jq} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{kj}} \frac{d\lambda Q_{ip}(jq) Q_{jq}(\lambda) I_0(\lambda)}{\nu_M(\lambda) + \nu_M(ip) G} \quad (7)$$

$$\left\{ \frac{\cos \bar{\Psi}_1'}{\nu_M(\lambda)} \ln \left| 1 + \frac{\nu_M(\lambda)}{\nu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_1' \cos \alpha} \right| + \frac{\cos \bar{\Psi}_2'}{\nu_M(ip)} \ln \left| 1 + \frac{\nu_M(ip)}{\nu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_2' \cos \alpha} \right| \right\}$$

Este resultado resalta el hecho de cuando se describe la intensidad fluorescente secundaria respecto de un sistema de referencia fijo al plano de propagación (sistema rotado  $X'$ ), su expresión matemática se modifica de una forma simple con respecto a su descripción desde el sistema fijo a la muestra (sistema X). En efecto, el factor  $\cos \alpha$  aparece ahora multiplicando/cada término angular. Como el  $\cos \alpha$  aparece explícitamente en la expresión (7) resulta más apropiado incluir esta dependencia en la notación que describe  $I_2'(ip)$ , de allí el uso de  $I_2'(ip, \cos \alpha)$ .

La intensidad fluorescente secundaria puede ser descrita usando tanto el par de ángulos  $\bar{\Psi}_1, \bar{\Psi}_2$  como el par primado  $\bar{\Psi}_1', \bar{\Psi}_2'$  que resulta de la transformación mencionada. Dado que la intensidad fluorescente secundaria debe ser la misma en ambos sistemas de coordenadas, sus respectivas expresiones quedan vinculadas por la relación:

$$I_2(ip) = I_2'(ip, \cos \alpha)$$

A diferencia de lo señalado para la intensidad primaria, la intensidad secundaria no es invariante.

#### ERROR SISTEMÁTICO PROVOCADO POR LA INCLINACION DEL PLANO DE PROPAGACION

Una primera aplicación de lo antes expuesto nos lleva a evaluar los efectos de una posible inclinación del plano de propagación respecto del plano normal.

En efecto, un posible error consiste en ignorar la inclinación  $\alpha$  del plano de propagación (que en un espectrómetro de rayos x se puede producir cuando la superficie expuesta de la muestra no es normal al plano que contiene las direcciones de incidencia y salida de la radiación) lo que supone una predicción equivocada de la intensidad fluorescente, pues los ángulos asociados con el portamuestra (comunmente fijos y conocidos) no coinciden con los ángulos que realmente deben ser usados en la expresión matemática que describe la intensidad fluorescente.

Este error no afectará la predicción de la intensidad fluorescente primaria pero sí / la de la secundaria, alterando por consiguiente la relación  $I_1$  a  $I_2$ .

Suponiendo que las variaciones de  $\alpha$  son pequeñas y que ocurren alrededor del valor //  $\alpha = 0$ , podemos realizar un desarrollo en serie de Taylor de  $I_2'(ip, \cos \alpha)$  en torno de  $\alpha = 0$  que dándonos con sus primeros términos.

$$I_2'(ip, \cos \alpha) = I_2'(ip, \cos \alpha) \Big|_{\alpha=0} + \alpha \frac{\partial I_2'}{\partial \alpha} (ip, \cos \alpha) \Big|_{\alpha=0} + \alpha^2 \frac{\partial^2 I_2'}{\partial \alpha^2} (ip, \cos \alpha) \Big|_{\alpha=0}$$

La parte dependiente de  $\alpha$  en la ecuación (7) será representada por:

$$\theta(\alpha) = \frac{\cos \alpha}{2} \left\{ \frac{\cos \Psi_1'}{\mu_M(\lambda)} \ln \left| 1 + \frac{\mu_M(\lambda)}{\mu_M(jq) \cos \Psi_1' \cos \alpha} \right| + \frac{\cos \Psi_2'}{\mu_M(ip)} \ln \left| 1 + \frac{\mu_M(ip)}{\mu_M(jq) \cos \Psi_2' \cos \alpha} \right| \right\} \quad (8)$$

Su derivada resulta en:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \alpha} = \frac{\partial \theta}{\partial (\cos \alpha)} \frac{\partial (\cos \alpha)}{\partial \alpha} = -\operatorname{sen} \alpha \frac{\partial \theta}{\partial (\cos \alpha)}$$

Al evaluar la derivada en  $\alpha = 0$ , resulta nula debido al factor  $\operatorname{sen} \alpha$ , es decir:

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} = 0$$

anulándose por consiguiente el término lineal del desarrollo en serie.

Consecuentemente la derivada segunda estará dada por:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \alpha^2} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left( \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} \right) = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left( -\operatorname{sen} \alpha \frac{\partial \theta}{\partial (\cos \alpha)} \right) = -\cos \alpha \frac{\partial \theta}{\partial (\cos \alpha)} - \operatorname{sen} \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \left( \frac{\partial \theta}{\partial (\cos \alpha)} \right)$$

que evaluada en  $\alpha = 0$  se reduce a:

$$\left. \frac{\partial^2 \theta}{\partial \alpha^2} \right|_{\alpha=0} = - \left. \frac{\partial \theta}{\partial (\cos \alpha)} \right|_{\alpha=0}$$

produciendo el segundo término no nulo en el desarrollo de Taylor. De acuerdo a (8), se tiene:

$$2 \frac{\partial \theta}{\partial (\cos \alpha)} = \frac{\cos \Psi_1'}{\mu_M(\lambda)} \ln \left| 1 + \frac{\mu_M(\lambda)}{\mu_M(jq) \cos \Psi_1' \cos \alpha} \right| + \frac{\cos \Psi_2'}{\mu_M(ip)} \ln \left| 1 + \frac{\mu_M(ip)}{\mu_M(jq) \cos \Psi_2' \cos \alpha} \right| + \cos \alpha \left\{ \frac{\cos \Psi_1' \cdot (-1)}{(\cos^2 \alpha \mu_M(jq) \cos \Psi_1' + \mu_M(\lambda) \cos \alpha)} + \frac{\cos \Psi_2' \cdot (-1)}{(\cos^2 \alpha \mu_M(jq) \cos \Psi_2' + \mu_M(ip) \cos \alpha)} \right\}$$

de donde se concluye que:

$$\left. \frac{\partial^2 \theta}{\partial \alpha^2} \right|_{\alpha=0} = - \frac{\cos \Psi_1'}{2\mu_M(\lambda)} \ln \left| 1 + \frac{\mu_M(\lambda)}{\mu_M(jq) \cos \Psi_1'} \right| - \frac{\cos \Psi_2'}{2\mu_M(ip)} \ln \left| 1 + \frac{\mu_M(ip)}{\mu_M(jq) \cos \Psi_2'} \right| + \frac{\cos \Psi_1'}{2(\mu_M(jq) \cos \Psi_1' + \mu_M(\lambda))} + \frac{\cos \Psi_2'}{2(\mu_M(jq) \cos \Psi_2' + \mu_M(ip))}$$

Agrupando los términos que contienen los cosenos de los ángulos de incidencia y salida, obtenemos finalmente:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \alpha^2} \Big|_{\alpha=0} = \frac{1}{2} \cos \bar{\Psi}_1' \left\{ - \frac{1}{\mu_M(\lambda)} \ln \left| 1 + \frac{\mu_M(\lambda)}{\mu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_1'} \right| + \frac{1}{(\mu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_1' + \mu_M(\lambda))} \right\} +$$

$$\frac{1}{2} \cos \bar{\Psi}_2' \left\{ - \frac{1}{\mu_M(ip)} \ln \left| 1 + \frac{\mu_M(ip)}{\mu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_2'} \right| + \frac{1}{(\mu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_2' + \mu_M(ip))} \right\}$$

Los primeros términos no nulos del desarrollo en serie de Taylor serán entonces:

$$I_2'(ip, \cos \alpha) \approx I_2'(ip, \cos 0) + \alpha^2 Z(ip) \quad (9)$$

donde:

$$Z(ip) = - \frac{1}{2} \sum_{jq} \int_{\lambda_0}^{\lambda_k} \frac{d\lambda Q_{jq}(\lambda) Q_{ip}(jq) I_0(\lambda)}{\mu_M(\lambda) + \mu_M(ip) G} x$$

$$\left\{ \frac{\cos \bar{\Psi}_1'}{\mu_M(\lambda)} \left\{ \ln \left| 1 + \frac{\mu_M(\lambda)}{\mu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_1'} \right| - \frac{\mu_M(\lambda)}{(\mu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_1' + \mu_M(\lambda))} \right\} \right. \\ \left. + \frac{\cos \bar{\Psi}_2'}{\mu_M(ip)} \left\{ \ln \left| 1 + \frac{\mu_M(ip)}{\mu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_2'} \right| - \frac{\mu_M(ip)}{(\mu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_2' + \mu_M(ip))} \right\} \right\}$$

Es posible demostrar que  $Z(ip)$  es siempre menor que cero. Para ello basta con analizar las expresiones entre llaves. En efecto, cada una de ellas responde a la forma general  $\ln(1+x) - x/(1+x)$ , donde  $x$  para el primer sumando es  $\mu_M(\lambda)/[\mu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_1']$  y para el segundo  $\mu_M(ip)/[\mu_M(jq) \cos \bar{\Psi}_2']$ . Mediante la sustitución  $y = x + 1$  las expresiones entre llaves adoptan la forma:

$$F(y) = \ln y + 1/y - 1$$

Se comprueba que la función  $F(y)$  tiene un único punto extremo en  $y = 1$  donde se anula su primera derivada y donde la segunda es mayor que cero, presentando por lo tanto un mínimo / en ese punto. Dado que  $F(1) = 0$ , se concluye que  $F(y) \geq 0$  para todo valor de  $y$ .

Retomando la expresión de  $Z(ip)$  anterior vemos que como el valor numérico del contenido de cada llave es siempre positivo e igualmente lo es el signo de los cosenos, entonces  $Z(ip)$  es negativa.

Se pueden deducir dos aspectos interesantes de la ecuación (9) a saber:

- El efecto correctivo sobre la fluorescencia secundaria por variaciones en el valor del ángulo  $\alpha$  es siempre negativo, lo que resulta en una disminución de la intensidad fluorescente; y
- Presenta una simetría respecto del sentido de inclinación del plano de propagación ya que la corrección es proporcional a  $\alpha^2$ , resultado que concuerda con lo esperado físicamente.

Sumando a la ecuación (9) la intensidad fluorescente primaria  $I_1(ip)$ , se tiene:

$$I_1(ip) + I_2'(ip, \cos \alpha) \approx I_1(ip) + I_2'(ip, \cos 0) + \alpha^2 Z(ip)$$

y considerando que  $I_1 + I_2'$  es la intensidad fluorescente total  $I'$ , se concluye que:

$$I'(ip, \cos \alpha) \approx I'(ip, \cos 0) + \alpha^2 Z(ip) \quad (10)$$

Ahora bien, el término de la izquierda de (10) representa la intensidad fluorescente / que se mediría (real) cuando la superficie de la muestra está inclinada en  $(\pi/2 - \alpha)$  respecto // del plano de propagación. El primer término en el segundo miembro de (10) representa la intensidad fluorescente cuando  $\alpha = 0$ , es decir la intensidad que se calcula ignorando inclinación alguna. Es por esto que resulta un error sistemático cuando se predice un valor para la intensidad / fluorescente mediante cálculos que no consideran la inclinación  $\alpha$  cuando esta existe. El módulo del término correctivo para  $\alpha$  pequeño es  $\alpha^2 |Z(ip)|$ , siendo su signo negativo, lo que provoca una disminución de la intensidad fluorescente frente a la calculada ignorando esta corrección.

CONSIDERACION DEL CASO LIMITE  $\alpha = \pi/2$ .

(a) INDIVIDUALIZACION DE LA FLUORESCENCIA PRIMARIA.

La expresión (10) da una idea de la corrección necesaria cuando los valores de  $\alpha$  son / pequeños. Sin embargo, para  $\alpha$  grande debemos recurrir a la ecuación exacta (7).

Un caso de particular interés se presenta cuando la superficie de la muestra se hace / paralela al plano de propagación. Esta es una situación límite que se alcanza cuando  $\alpha \rightarrow \pi/2$ . Se logra en este límite la anulación de la contribución de la fluorescencia secundaria a la fluo rescencia total (siendo válida para cualquier tipo de muestra multicomponente), como se verá a / continuación.

Analizando la expresión (7), observamos que la dependencia con  $\alpha$  se da en el factor //  $\cos \alpha$ , dado que los ángulos medidos sobre el plano de propagación  $\Psi_1'$  y  $\Psi_2'$  permanecen fijos. El límite buscado afectará entonces a expresiones de la forma:

$$A \cos \alpha \ln \left| 1 + \frac{B}{\cos \alpha} \right|$$

que para  $\alpha$  tendiendo a  $\pi/2$  dan como resultado:

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha \rightarrow \pi/2} A \cos \alpha \ln \left| 1 + \frac{B}{\cos \alpha} \right| \\ &= \lim_{\cos \alpha \rightarrow 0} A \cos \alpha \ln \left| 1 + \frac{B}{\cos \alpha} \right| \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} A x \ln \left| 1 + \frac{B}{x} \right| \\ &= A B \lim_{x \rightarrow 0} \left| \frac{x}{x+B} \right| \\ &= 0 \end{aligned}$$

lo que resulta de aplicar la regla de L'Hôpital para calcular el límite arriba indicado.

Con este resultado es fácil comprobar que el valor de la expresión (7) para el caso lí mite presentado es cero, ya que ésta consta (bajo el signo integral) de sumandos con la forma // considerada. Este resultado nos sugiere que la fluorescencia secundaria disminuye monótonamente y que finalmente se anula cuando  $\alpha$  tiende a  $\pm \pi/2$ , lo que nos induce a considerar este límite co mo propicio para medir aisladamente la contribución primaria en presencia de secundaria, tieni endo en cuenta que la primaria permanece constante frente a esta variación.

Este resultado es de gran importancia porque al poder separar la radiación secundaria de la primaria, se posibilita su identificación individual permitiendo de esta manera comparar / separadamente cada expresión teórica de intensidad con su respectiva manifestación experimental y no la suma como ocurre si se considera la intensidad total.

Un interesante corolario de este hecho es que el valor  $\alpha = 0$  constituye un punto extre mo de (7) y corresponde a un máximo. Esto puede comprobarse recordando que las derivadas primera y segunda de (7) respecto de  $\alpha$  evaluadas en  $\alpha = 0$  son cero y negativa, respectivamente. El resul tado obtenido indica que cuando el plano de propagación es normal a la superficie de la muestra, la fluorescencia secundaria es máxima para cualquier par de ángulos  $\Psi_1'$  y  $\Psi_2'$ . Desde el punto de vista experimental significa que en  $\alpha = 0$  se tiene una contribución secundaria mayor que para // cualquier otro valor de  $\alpha$ .

Una descripción cualitativa de la dependencia de  $I'(ip, \cos \alpha)$  con respecto a  $\alpha$  se puede ver en la figura 3 donde se observa que el valor asintótico de  $I'$  cuando  $|\alpha| \rightarrow \pi/2$  es precisamente  $I_1$  y que  $I' = I_1 + I_2'$  es máxima cuando  $I_2'$  lo es, es decir cuando  $\alpha = 0$ .

Si se determina como valor límite el de  $I_1(ip)$ , éste puede ser descontado del valor de  $I'$  correspondiente a  $\alpha = 0$  obteniéndose así un valor medido para la intensidad secundaria  $I_2'(ip, \cos 0)$  cuya dependencia con la composición de la muestra puede ser cotejada con las expresiones teóricas. Esta comparación nunca fue realizada ya que no era posible medir separadamente la fluorescencia primaria y la secundaria.

#### (b) METODO ESPECTROMETRICO DE ANALISIS CUANTITATIVO

Es posible aprovechar el conocimiento del valor asintótico de la intensidad fluorescente cuando  $|\alpha| \rightarrow \pi/2$  para determinar la composición de la muestra, con un procedimiento análogo al desarrollado por Ebel en su método del ángulo de salida variable.

En efecto, cuando  $|\alpha| \rightarrow \pi/2$ , de la suma de las ecuaciones (4) y (7) se desprende que:

$$I'(ip, \cos \frac{\pi}{2}) = \lim_{\alpha \rightarrow \frac{\pi}{2}} I'(ip, \cos \alpha) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{k1}} \frac{Q_{ip}(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{\mu_M(\lambda) + \mu_M(ip)G}$$

por lo tanto existe [5] una longitud de onda equivalente  $\bar{\lambda}_i$  en el intervalo  $[\lambda_0, \lambda_{k1}]$  para la cual:

$$I'(ip, \cos \frac{\pi}{2}) = \frac{Q_{ip}(\bar{\lambda}_i) I_0(\bar{\lambda}_i) (\lambda_{k1} - \lambda_0)}{\mu_M(\bar{\lambda}_i) + \mu_M(ip)G}$$

$$= \frac{W_i \tau_i(\bar{\lambda}_i) \omega_i K_i \Gamma_p^i D_i(\bar{\lambda}_i) I_0(\bar{\lambda}_i) (\lambda_{k1} - \lambda_0)}{\sum_{j=1}^n W_j (\mu_j(\bar{\lambda}_i) + \mu_j(ip)G)}$$

Reordenando términos en esta ecuación finalmente obtenemos para cada elemento  $i$  de la muestra:

$$\sum_j W_j \{ I'(ip, \cos \frac{\pi}{2}) (\mu_j(\bar{\lambda}_i) + \mu_j(ip)G) - \delta_{ij} \tau_i(\bar{\lambda}_i) \omega_i K_i \Gamma_p^i D_i(\bar{\lambda}_i) I_0(\bar{\lambda}_i) (\lambda_{k1} - \lambda_0) \} = 0 \quad (11)$$

más la condición de vínculo  $\sum_j W_j = 1$

Como solución del sistema lineal de ecuaciones (11) para  $i = 1, 2, \dots, n-1$  resulta la composición de la muestra  $W_1, \dots, W_n$ .

#### CONCLUSIONES

Se ha realizado una revisión de la interpretación de los ángulos de incidencia y salida en relación al sistema de referencia empleado, llegándose a la conclusión que cuando se sigue la convención fijada por Sherman no hay ambigüedad en su determinación, pero cuando se definen siguiendo las pautas de Shiraiwa y Fujino ésta resulta ambigua lo que se traduce en un error de // cálculo de la intensidad fluorescente que se hace notorio cuando el plano de propagación se aparta de la normal a la muestra.

Con la introducción del plano de propagación se remueve esta ambigüedad y se encuentra una equivalencia entre ambas definiciones angulares, estableciendo una correspondencia entre las expresiones de la intensidad fluorescente referida a cada sistema, cuyo estudio nos permite arribar a las siguientes conclusiones más sobresalientes:

- 1) Al considerar una inclinación  $\alpha$  del plano de propagación, se encuentra que la intensidad fluorescente primaria no depende de ella, en cambio la secundaria disminuye a medida que la inclinación aumenta hasta anularse completamente en el caso límite  $\alpha = \pi/2$ . Se muestra que cuando  $\alpha$  es igual a 0 se alcanza la situación de máxima intensidad fluo

rescente para el par de ángulos  $\bar{\Psi}_1, \bar{\Psi}_2$ . Se deduce la corrección para pequeñas inclinaciones advirtiéndose que puede constituir una fuente de error sistemático en aquellas situaciones experimentales donde  $\alpha$  es desconocido. Se ha determinado en cálculos preliminares que la magnitud de esta corrección para la muestra de Si-Zr donde el efecto de / reforzamiento es inusualmente grande, alcanza a unos pocos por ciento de la intensidad fluorescente total, que si bien no constituye una cifra importante es remarcable pues sólo afecta a la fluorescencia secundaria.

- II) Como consecuencia de la anulación de la fluorescencia secundaria en el límite para  $\alpha /$  tendiendo a  $\pi/2$  es posible discriminar experimentalmente el valor de la intensidad // fluorescente primaria, el que una vez conocido puede ser sustraído de la medición de / la intensidad total permitiendo conocer por separado la fluorescencia secundaria. Este importante resultado nos permite determinar por separado el flujo de fotones primarios y de fotones secundarios que emergen de la muestra mezclados y que por tener la misma energía son indistinguibles para todo sistema de detección. Como consecuencia de esta discriminación se hace factible comparar la expresión teórica de la fluorescencia secundaria con valores experimentales obtenidos de esta manera.
- III) Aprovechando la sencillez de la expresión de  $I'(ip, \cos \pi/2)$  para el caso límite  $\alpha=\pi/2$ , se ha desarrollado un método espectrométrico de análisis químico cuantitativo que permite la determinación de concentraciones a partir de la correspondiente medición de intensidad fluorescente para cada elemento de la muestra.

#### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo se enriqueció en sus comienzos con la fructífera discusión de uno de nosotros (JEF) con la Lic. Graciela Vélez.

Deseamos agradecer el apoyo financiero a nuestras actividades de investigación provenientes de SUBCyT, CONICET, CONICOR y UNC.

#### REFERENCIAS.

- 1 - Beattie H.T., Brissey R.M.; Anal. Chem. 26, 980 (1954).
- 2 - Sherman J.; Spectrochim Acta 7, 283 (1955).  
\_\_\_; Spectrochim Acta 15, 466 (1959).
- 3 - Shiraiwa T., Fujino N.; Jpn. J. Appl. Phys. 5, 886 (1966).  
\_\_\_; Bull Chem. Soc. Jpn. 40, 2289 (1967).
- 4 - Ebel H.; Adv. X-Ray Anal 13, 68 (1970).  
Ebel H., Derdau J., Pollai G.; Spectrochim Acta 26B, 237 (1971).  
Ebel H., Mayr M.; Spectrochim Acta 26B, 291 (1971).  
Ebel H., Ebel M.F.; Adv. X-Ray Anal. 15, 176 (1972).
- 5 - Tertian R., Vie le Sage R.; X-Ray Spectrom 5, 73 (1976).  
Broll N., Tertian R.; X-Ray Spectrom 12, 30 (1983).

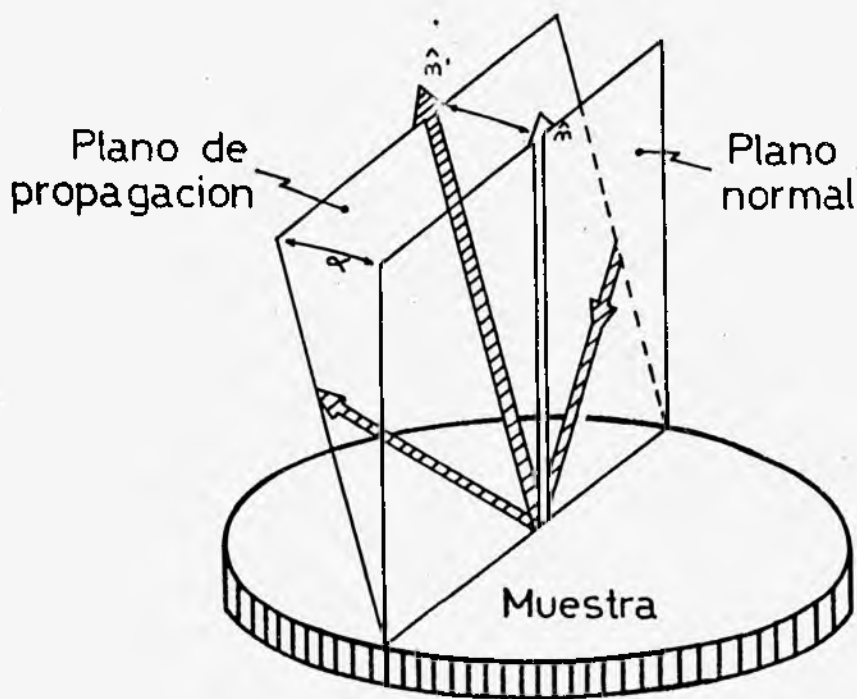


Figura 1: El plano de propagación contiene las direcciones de incidencia y salida de la radiación. La definición de los ángulos sobre este plano resuelve la ambigüedad para la convención introducida por Shiraiwa y Fujino. Se muestra además la inclinación  $\alpha$  entre el plano normal y el de propagación.

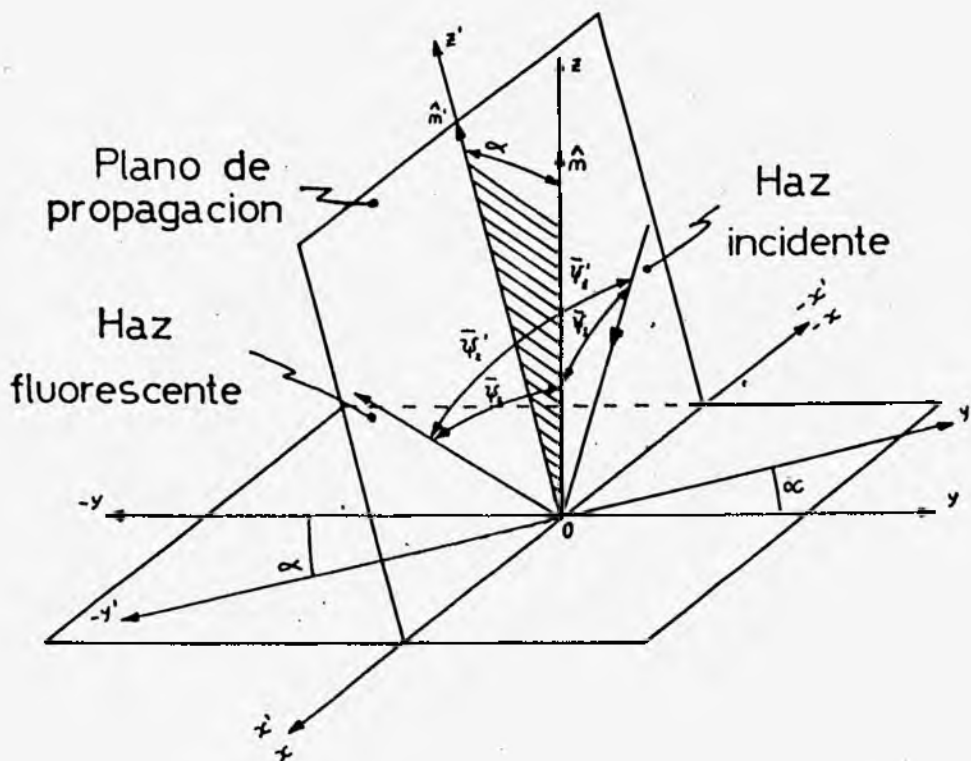


Figura 2: Se muestran los sistemas de coordenadas X y X' solidarios a la muestra y al plano de propagación respectivamente.

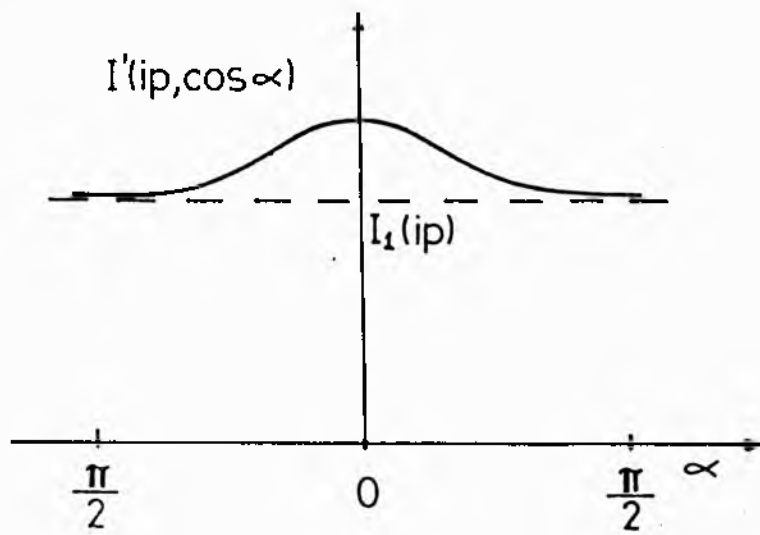


Figura 3: Se muestra cualitativamente el comportamiento de la intensidad fluorescente total  $I'(ip, \cos \alpha)$  en función del ángulo  $\alpha$ . Notar que es máxima cuando  $\alpha = 0$  y que tiende asintóticamente al valor de la fluorescencia primaria  $I_1(ip)$  / cuando  $|\alpha| \rightarrow \pi/2$ .

## RESUMEN DE LA MESA REDONDA SOBRE MATERIALES ESTANDARES DE REFERENCIA

Durante esta mesa redonda se propuso crear una subcomisión de muestras patrones, la que actualmente está integrada por:

Dra. Dora V. de Leyt (CNEA)  
Lic. Cristina Vázquez (CNEA)  
Lic. María del Pilar Tróccoli (VASA S.A.)  
Qco. Enrique Trachcel (SOMISA)  
Lic. Eugenio Aragón (C.I.G.)

La que tiene por objeto: Organizar e implementar en el país el sistema de producción de muestras de referencia para ser utilizadas en Técnicas de Análisis por Rayos X.

Se propone usar como primeros materiales para la elaboración de patrones el caolín, escorias de altos hornos, rocas básicas y aceros. Luego de la primera reunión realizada por esta subcomisión el 20 de diciembre de 1985 se elige comenzar con análisis de escorias y caolín debido a la mejor disponibilidad de estos dos materiales, los que serán provistos por SOMISA y VASA respectivamente.

La Comisión Nacional de Energía Atómica (sede central) fue designada para la coordinación de las distintas actividades necesarias para llevar a cabo la producción de estándares.

La Facultad de Matemática, Astronomía y Física (IMAF) realizará el estudio estadístico de los datos de análisis obtenidos en los distintos laboratorios participantes (18 nacionales y 6 extranjeros).

# # # # #

## RESUMEN DE LA EVALUACION FINAL DEL V SEMINARIO DE ANALISIS POR TECNICAS DE RAYOS X (SARX V)

En esta reunión se procedió a la renovación de autoridades del Comité de Espectroscopía de Rayos X resultando electo el Dr. GUILLERMO ALVAREZ como presidente, la Dra. DORA V. de LEYT como vicepresidente y el Dr. JOSE A. RIVEROS como secretario.

Se convino que el próximo Seminario sería organizado por la Universidad Nacional del Sur siendo los responsables los Licenciados Luis Ochoa, Elia Obiol, María Elena G. de Ferreyra y Lillian Moro de Qumiz.

Se propuso que la duración del mismo sea de lunes a sábado, durante la mañana se dictarían cursos sobre algún área de interés.

Además se designó un Comité Permanente que tendrá a cargo la organización del Seminario y que colaborará con el Comité Local, este está integrado por:

Dr. José PORTO LOPEZ - La Plata  
Ing. Pedro TORRES - San Juan  
Qca. Ana IRABURU - Córdoba  
Lic. Cristina VAZQUEZ - Buenos Aires  
Dr. Sergio BAGGIO - Puerto Madryn  
Dr. Roberto MORALES - Santiago de Chile  
Ing. Carlos SOUZA - Santiago de Chile  
Lic. M.E. FERREYRA - Bahía Blanca  
Dr. Miguel MORENO - San Nicolás

# # # # #



**PHILIPS**

