



“Análisis de superaleaciones de interés nuclear por Fluorescencia de Rayos X”

CARRERA: ESPECIALIZACIÓN EN REACTORES NUCLEARES Y SU CICLO DE COMBUSTIBLE

Alumno: Valenzuela Lautaro
Directora: Babay Paola A.
Co-directora: González Florencia

Junio 2024

INDICE

INDICE	1
RESUMEN	2
CAPÍTULO 1	3
1. Introducción	3
1.1. Inconel: aplicaciones y composición	4
1.2. Incoloy: aplicaciones y composición	5
1.3. Presencia de impurezas en las aleaciones especiales	6
1.4. Fluorescencia de Rayos X. Conceptos Generales	6
1.5. Fluorescencia por reflexión Total (TXRF)	10
1.6. Validación del método analítico	15
1.7. Espectroscopia de Emisión atómica ICP-OES	16
Objetivos	17
CAPÍTULO 2	18
2. Desarrollo experimental	18
2.1. Instrumentación	18
2.2. Digestión de Aleaciones	19
2.3. Medición en el espectrómetro S2 Picofox	21
2.4. Selección de analitos	22
2.5. Validación	23
2.6. Espectroscopia de Emisión Atómica (ICP-OES)	25
CAPÍTULO 3	26
3. Resultados y Discusión.	26
3.1. Comparación entre los distintos portamuestras (reflectores)	26
3.2. Resultados digestión Inconel	27
3.3. Resultados de los parámetros de desempeño	32
3.4. Resultados digestión Incoloy	38
3.5. Espectroscopia de Emisión Atómica (ICP-OES)	39
CAPITULO 4	42
4. Conclusiones	42
Bibliografía	44
Anexo	45

RESUMEN

Las superaleaciones poseen propiedades físicas, como alta resistencia a elevadas temperaturas o a la corrosión, las cuales las vuelven de gran utilidad en un entorno como el de un reactor nuclear, que opera bajo condiciones extremas. Por ejemplo, el Inconel 690 se utiliza como material constitutivo de los generadores de vapor y reemplaza al Inconel 600, ya que presenta una mayor resistencia al agrietamiento por tensión-corrosión a alta temperatura y en diferentes ambientes acuosos. El análisis químico de estas aleaciones resulta de gran interés debido a que sus propiedades dependen del cumplimiento de especificaciones técnicas bien definidas. En este trabajo se estudió el alcance de la técnica de Fluorescencia de rayo X por reflexión total (TXRF) con el fin de analizar elementos minoritarios e impurezas en Inconel. Esta técnica permite un análisis multielemental, pudiendo así cuantificar tanto los elementos principales como minoritarios y trazas para el control de calidad de aleaciones de grado nuclear.

Previo al análisis por TXRF, se realizó una comparación entre las especificaciones técnicas de la industria nuclear y las especificaciones del material de referencia certificado (SRM) Inconel 625 SRM 865. Se seleccionaron los elementos a determinar, acorde a las potencialidades de la técnica: Cu, Mn, Ti, Nb y Co. Se digirieron las virutas del SRM en agua regia y ácido fluorhídrico una plancha calefactora. El digerido se midió en un espectrómetro S2 PICOFOX, sembrando en reflectores de cuarzo y utilizando galio como estándar interno. Debido a la complejidad de la matriz y a las elevadas concentraciones de los elementos mayoritarios (Cr 21,9 %, Ni 59,5 %, Fe 4,5 %, Mo 8,6 %), el análisis de minoritarios presenta dificultad a causa de la superposición espectral de las señales. De estos análisis preliminares se pudo concluir que no es posible cuantificar Nb y Co a causa de la superposición espectral. En particular, el Nb presenta energías de emisión similares a las del Mo, el cual constituye la fuente del tubo de rayos X del espectrómetro, su determinación requiere el uso de una fuente de excitación distinta. El Co se encuentra por debajo del LD en esta matriz. En el caso del Ti, si bien la señal no presentaba superposición, debido a las altas señales de los elementos adyacentes el software no realiza un ajuste correcto de la señal.

Por otro lado, se obtuvieron resultados favorables para el Mn y el Cu. En el caso del Mn, mediante la calibración de la sensibilidad frente al estándar interno (Ga) y la medición de soluciones control preparadas en el laboratorio, se pudo evidenciar que no solo los elementos de la matriz influyen en la cuantificación sino también los ácidos utilizados en la digestión, por lo cual simulando la matriz se alcanzaron resultados satisfactorios.

Finalmente, se logró estimar la concentración de elementos minoritarios en aleaciones en base Ni, en particular para los elementos Mn, Cu y Ti, evidenciándose la necesidad de recalibrar las sensibilidades en el caso de contar con matrices complejas y diversas.

CAPÍTULO 1

1. Introducción

El análisis de elementos minoritarios siempre ha sido de suma importancia para la química analítica y el avance de la tecnología instrumental permite nuevos alcances constantemente. La determinación de elementos minoritarios en aleaciones permite el estudio del efecto resultante en la incorporación de estos en el desempeño y calidad de las mismas, y es de suma importancia desarrollar técnicas analíticas con cifras de mérito apropiadas.

En particular en este trabajo se abordarán las aleaciones de base Níquel como el Inconel (Ni - Cr - Fe), y el Incoloy (Ni - Fe - Cr) ya que estas resultan de gran interés para la industria nuclear por sus propiedades físicas. Si bien estas aleaciones pueden ser analizadas por diversas técnicas como Espectrometría de emisión atómica (AES), Espectrometría de Masa, Métodos Electroanalíticos-Corriente Directa, Espectrometría por absorción atómica (AAS) y fluorescencia de rayos X convencional, en esta tesis se presenta una variable innovadora de la fluorescencia por rayos X, la fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) como una alternativa a las técnicas convencionales. En la Tabla 1 se puede observar una comparación entre distintas técnicas analíticas para la determinación de trazas en la industria nuclear, en particular en combustibles nucleares. (1)

Si bien en la actualidad se pueden encontrar análisis de Zircaloy (aleación de interés nuclear) realizados por TXRF, no se han encontrado los mismos para superaleaciones de níquel como Inconel e Incoloy. Estas suelen ser analizadas por Espectroscopia de Emisión Atómica con Acoplamiento de Plasma Inductivo (ICP-OES). Por esto resulta novedoso el desarrollo de un método para análisis elemental de superaleaciones por esta técnica debido a las ventajas analíticas y su bajo costo.

Función Analítica	TXRF	ICP-MS	ET-AAS	INAA	ICP-AES
Volumen o masa de muestra	5–50 µL	2–5 mL	5 µL	10–200 mg	2–5 mL
Tolerancia a sales disueltas	Bajas	Muy baja	No	No	Muy baja
Límite de detección	ppb	ppt	ppb	ppb	ppb
Interferencia espectral	Muy poca	Varias	Ninguna	Poca	Moderada
Efecto matriz	Despreciable	Severa	Si	No	Si
Tiempo requerido de análisis	20 min	3 min	5 min	20 min a días	5 min
Capacidad de análisis multielemental	Si	Si	No	Si	Si
Precisión(1s) %	5	0.2	5	1	5
Limitación elemental	Z < 10	H, C, N, O, F, P, S, Cl, Br	Elementos refractarios	Z < 9, Pb, Bi	Tl, No metales
Costo equipamiento	Medio	Alto	Bajo	Muy alto	Alto
Costo mantenimiento	Bajo	Alto	Bajo	Alto	Alto
Generación de residuos	Muy poca	Alta	Muy poca	Alta	Alta

TABLA 1 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA MATERIALES NUCLEARES

1.1. Inconel: aplicaciones y composición

Las aplicaciones del Inconel en la industria nuclear son especialmente relevantes debido a sus propiedades únicas. El Inconel, conocido por su resistencia a la corrosión y a altas temperaturas, desempeña un papel crucial en la industria nuclear. En entornos nucleares, donde la integridad estructural y la resistencia a la corrosión son fundamentales, este material se utiliza en una variedad de aplicaciones críticas. Una de las aplicaciones más importantes es en la fabricación de componentes para reactores nucleares, como vasijas de presión, tubos de transferencia de calor y componentes de control de combustible. La resistencia a la corrosión es especialmente valiosa en reactores nucleares, donde los materiales están expuestos a ambientes altamente corrosivos debido a la presencia de agua a alta temperatura y productos de fisión. También se utiliza en la fabricación de equipos de manipulación de combustible nuclear donde su resistencia a la irradiación y a la corrosión por radiación es de suma importancia para garantizar la seguridad y la fiabilidad de los procedimientos nucleares. (2)

Además de su uso en reactores nucleares, el Inconel también se utiliza en aplicaciones de almacenamiento y procesamiento de desechos nucleares, donde sus propiedades son importantes para garantizar la seguridad a largo plazo de los materiales utilizados en el almacenamiento y tratamiento de desechos radiactivos.

El Inconel es una aleación de níquel, cromo y hierro, con pequeñas cantidades de otros elementos como molibdeno, niobio, cobre, titanio y manganeso. Esta composición química le confiere una combinación única de propiedades que lo hacen ideal para una amplia gama de aplicaciones industriales. Esta diversidad de funciones da como resultado una “familia”, en la cual los aleantes principales se mantienen (Ni, Cr, Fe) aunque varía su proporción, así como la concentración de los aleantes minoritarios según la función deseada. Cada una de estas distintas aleaciones se identifica con un número en particular Ej: Inconel 600, Inconel 625, Inconel 690, etc. Como ejemplo se presenta la composición de Inconel 690 en la Tabla 2 expresada en porcentaje en peso donde el valor de Ni corresponde al Balance de masa (Bal). (3)

Mat	Al	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	N	Ni	Nb	P	S	Si	Ti
690	0.5	0.02	0.02	30	0.5	9	0.5	0.2	0.05	Bal	0.1	0.1	0.01	0.5	0.5

TABLA 2 ESPECIFICACIONES INCONEL 690 FAE EN % EN PESO

El níquel es el elemento principal y le proporciona resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas, así como una buena resistencia mecánica. El cromo, por su parte, aumenta la resistencia a la corrosión especialmente en ambientes oxidantes. El hierro se añade en menores cantidades para mejorar la resistencia a la corrosión y la resistencia mecánica.

Además de estos elementos principales, las aleaciones en base níquel pueden contener elementos minoritarios que mejoran aún más sus propiedades. El molibdeno, por ejemplo, se añade para aumentar la resistencia a la corrosión en ambientes ácidos y a altas temperaturas. El niobio y el titanio se utilizan para mejorar la resistencia a la fluencia y la estabilidad dimensional a altas temperaturas. El aluminio se incorpora para mejorar la resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

Por lo tanto, la composición química del Inconel está diseñada para proporcionar una combinación única de resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y resistencia a altas temperaturas, lo que lo hace ideal para aplicaciones en las que se requiere un material duradero y fiable en condiciones extremas como el interior de un reactor nuclear.

1.2. Incoloy: aplicaciones y composición

El Incoloy es otra aleación de base níquel de interés nuclear que, a diferencia del Inconel, el cual tiene como segundo elemento característico el Cr, posee como segundo elemento Fe o incluso en algunos casos éste es el elemento mayoritario. Como ejemplo se presenta la composición de Inconel 800 en la Tabla 3 expresada en % en peso donde el valor de Fe corresponde al Balance de masa (Bal). (3)

Mat	Al	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	N	Ni	Nb	P	S	Si	Ti
800	0.3	0.015	0.01	22	0.75	Bal	0.25	–	0.03	34	–	0.2	0.02	0.5	0.5

TABLA 3 ESPECIFICACIONES INCOLOY 800 FAE (3) EN % EN PESO

Esta aleación suele ser utilizada en los tubos del condensador de vapor en reactores tipo CANDU y al igual que en el caso del Inconel, la caracterización y el análisis de los elementos minoritarios resultan críticos para el aseguramiento de la calidad. (4)

1.3. Presencia de impurezas en las aleaciones especiales

Aunque el Inconel y el Incoloy se fabrican con una composición química específica para garantizar sus propiedades deseadas, es inevitable que pequeñas cantidades de impurezas estén presentes en el material final. Estas impurezas pueden provenir de los materiales de partida, de los procesos de fabricación o de la exposición a ambientes contaminados durante el uso. Aunque las impurezas de la aleación suelen estar presentes a nivel de trazas, a menudo en partes por millón o incluso partes por billón, aún pueden tener un impacto significativo en sus propiedades.

Las impurezas en la aleación pueden afectar sus propiedades mecánicas, como la resistencia a la tracción, la ductilidad y la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, las impurezas de azufre y fósforo pueden reducir la ductilidad del Inconel y hacerlo más susceptible a la fractura. Las impurezas de oxígeno y carbono pueden afectar la resistencia a la corrosión, especialmente en ambientes oxidantes. Además, las impurezas en el Inconel también pueden afectar su comportamiento a altas temperaturas. Por otro lado, las impurezas de boro y silicio pueden afectar la estabilidad dimensional del material a altas temperaturas, lo que puede ser crítico en aplicaciones donde se requiere una alta resistencia a la fluencia.

En consecuencia, las impurezas en las superaleaciones pueden tener un impacto significativo en sus propiedades y rendimiento, por lo que es importante controlar y minimizar su presencia durante la fabricación y uso para garantizar la fiabilidad y durabilidad del material en aplicaciones críticas. (5)

1.4. Fluorescencia de Rayos X. Conceptos Generales

1.4.1. Fluorescencia de rayos X Convencional

La técnica analítica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) se emplea para el análisis elemental de una amplia gama de elementos, desde el carbono hasta el uranio, en diversas muestras como líquidos, sólidos, polvos y matrices complejas. Esta técnica, tanto cualitativa como cuantitativa, requiere cantidades mínimas de muestra y ofrece resultados rápidos, lo que reduce la posibilidad de contaminación y fuentes de error. Además, la FRX es no destructiva y no genera efecto memoria.

Cuando un haz de rayos X impacta sobre una muestra, los elementos presentes en ella se excitan, lo que resulta en la excitación de electrones de niveles internos de los átomos.

Como consecuencia, los electrones de niveles energéticos superiores experimentan un reacomodamiento para ocupar los niveles vacantes. Cada transición electrónica conlleva una pérdida de energía por parte del electrón, la cual se emite en forma de un fotón de rayos X con una energía específica y característica de cada elemento. Este fenómeno se representa de manera simplificada en la Figura 1.

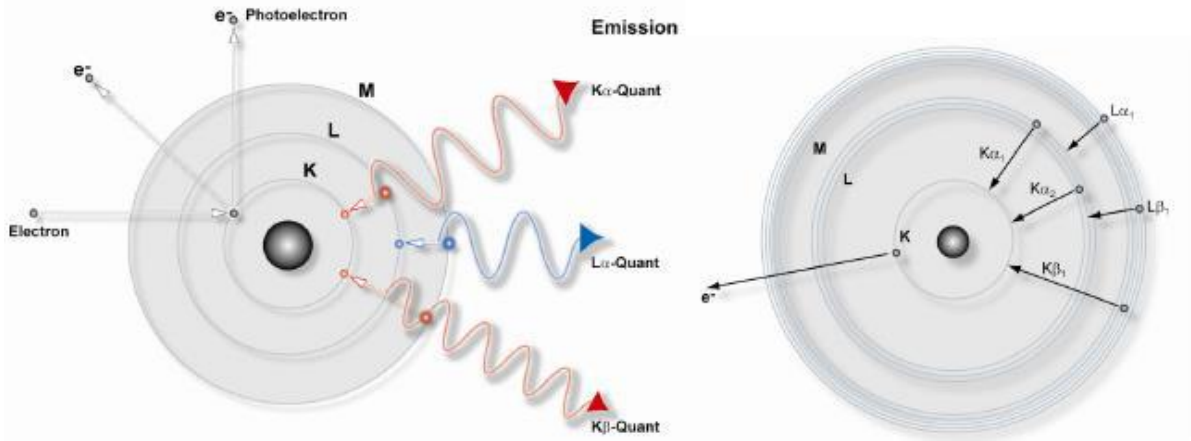


FIGURA 1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El análisis por fluorescencia de rayos X consiste en tres fenómenos principales, los cuales permiten un mejor estudio del mismo:

- a) **Excitación de los elementos que constituyen la muestra**
- b) **Dispersión de los rayos X característicos emitidos por la muestra**
- c) **Detección de esos rayos X**

a) Excitación de los elementos

La excitación puede ser producida por partículas aceleradas generadas en un acelerador; por rayos X generados por un tubo de Rayos X; por partículas alfa, beta negativa o rayos gamma emitidos por radionucleídos.

Para obtener la producción de rayos X característicos es necesario arrancar electrones localizados en las capas más internas de los átomos, y para esto la energía mínima debe ser superior a la energía de unión del electrón en esa capa, denominada energía de ionización electrónica. Esta energía de unión electrónica puede ser calculada de modo aproximado, aplicándose la teoría atómica de Bohr para el átomo de hidrógeno y átomos hidrogenoides, y posteriormente, haciendo algunas consideraciones sobre las experiencias de Moseley. De este modo, la Ecuación 1 permite el cálculo aproximado de energía para electrones de distintos niveles energéticos en átomos de un elemento.

$$E = \frac{me^4(Z - b)^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

ECUACIÓN 1

donde:

E = energía de unión electrónica (Julios)

m = masa en reposo del electrón = $9,11 \cdot 10^{-31}$ Kilogramos

e = carga eléctrica del electrón = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Culombios

Z = número atómico del elemento emisor de los rayos X

b = constante de Moseley, con valores iguales a 1 y 7,4, para las capas K y L, respectivamente

e₀ = permitividad eléctrica en el vacío = $8,8534 \cdot 10^{-12}$ Culombios.Newton⁻¹.metro⁻²

h = constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-34}$ Julios*s

n = número cuántico principal del nivel electrónico (n = 1 para capa K, n = 2 para capa L, etc.).

Sustituyendo por los valores de las constantes se obtiene la Ecuación 2

$$E = \frac{13.65 (Z - b)^2}{n^2}$$

ECUACIÓN 2

Al ocurrir el reordenamiento electrónico luego de la excitación, un electrón más externo ocupa la vacancia y produce la emisión de rayos X, de energía característica, igual a la diferencia entre la energía de los dos niveles de energía. En consecuencia, tanto la energía de ligadura, como la energía del rayo X emitido son proporcionales a Z, el número atómico del elemento.

b) Dispersión de los rayos X

En cuanto a la dispersión de los rayos X se encuentran dos mecanismos particularmente usados: fluorescencia de rayos X dispersiva en energía y fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda, conocidas por sus siglas en inglés respectivamente como EDXRF (*Energy Dispersive X Ray Fluorescence*) y WDXRF (*Wavelength Dispersive X Ray Fluorescence*). Aunque ambas técnicas se basan en el mismo principio básico de excitación de átomos por rayos X y detección de la radiación de fluorescencia resultante, difieren en varios aspectos clave:

Principio de funcionamiento:

- EDXRF: La energía de los rayos X de fluorescencia emitidos por la muestra se detectan directamente con un detector del tipo semiconductor.
- WDXRF: Se utilizan cristales difractores para seleccionar la longitud de onda específica de los rayos X de fluorescencia que serán detectados. En el cristal ocurre el fenómeno de difracción de acuerdo a la Ley de Bragg y selecciona una longitud de onda según el ángulo de incidencia.

Resolución energética:

- EDXRF: Tiene una resolución menor en comparación con WDXRF.
- WDXRF: Ofrece una mayor resolución, lo que permite una mejor separación de los picos de fluorescencia de rayos X de elementos cercanos en energía.

Sensibilidad:

- EDXRF: Tiende a ser menos sensible que WDXRF, lo que puede limitar su capacidad para detectar elementos en concentraciones muy bajas.
- WDXRF: Debido a su mayor resolución y capacidad de seleccionar longitudes de onda específicas, puede ser más sensible que EDXRF para detectar elementos en concentraciones bajas.

La Figura 2 y la Figura 3 representan esquemáticamente, los dos tipos de dispersión de FRX.

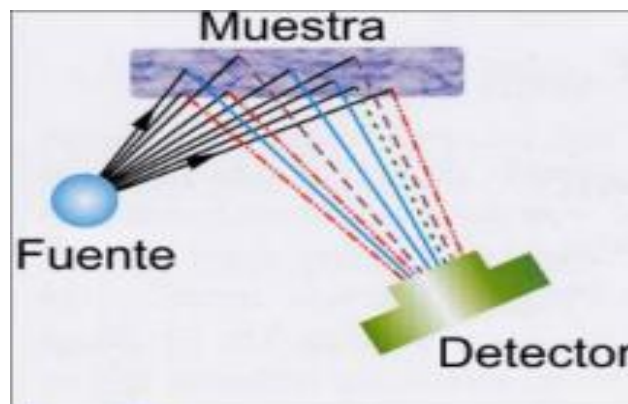


FIGURA 2 ESPECTRÓMETRO EDXRF

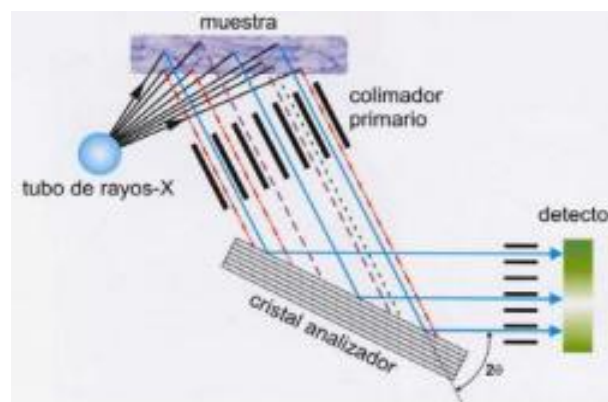


FIGURA 3 ESPECTRÓMETRO WDXRF

c) Detección de Rayos X

En los sistemas de Fluorescencia de Rayos X Dispersivos en Longitud de Onda, generalmente se emplean detectores proporcionales de gas y cristales centelladores sólidos de NaI(Tl) para la detección de los rayos X, en lugar de detectores de alta resolución. Esto se debe a que la selección y discriminación de los rayos X en función de sus longitudes de onda o energías se lleva a cabo en un cristal difractor. El detector proporcional de gas se utiliza comúnmente para los rayos X de baja energía (1-15 keV), donde ofrece una alta eficiencia de detección, mientras que el cristal centellador se utiliza para los rayos X de alta energía (15-100 keV).

Por otro lado, en los espectrómetros de Fluorescencia de Rayos X Dispersivos en Energía se utilizan detectores semiconductores de alta resolución que generan pulsos eléctricos proporcionales a las energías de los rayos X. El detector más comúnmente utilizado es el detector de Silicio activado con Litio. En este caso, el área bajo el pico del espectro es proporcional a la intensidad del rayo X emitido por un elemento.

1.4.2. Reglas de selección y nomenclaturas en FRX.

Sólo algunas transiciones electrónicas son permitidas, y estas están determinadas por las reglas de selección. Estas reglas se pueden resumir de la siguiente manera:

- La diferencia en el número cuántico principal (Δn) debe ser diferente de cero, donde n es el número atómico principal.
- La diferencia en el número cuántico azimutal (Δl) debe ser igual a ± 1 , donde l es el número cuántico azimutal.
- La diferencia en el momento angular total (Δj) debe ser igual a ± 1 o 0, donde j es la suma de l y s (momento de spin).

El símbolo de una línea espectral, como por ejemplo Ni $K\alpha_1$, consiste en el símbolo del elemento químico, el símbolo de la serie (K, L, M, N, etc.), que representa la línea donde se origina la vacancia electrónica, y finalmente la letra griega α , β (seguida de un número) que describe la línea particular de la serie. Por ejemplo, la línea α_1 es la más intensa de la serie, y las líneas α corresponden a la transición $\Delta n = 1$. La línea β_1 suele ser la segunda línea más intensa. En ocasiones, se utiliza el símbolo $K\alpha$, que representa una energía igual al promedio ponderado entre $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, con intensidades relativas de 2:1. (11)

1.5. Fluorescencia por reflexión Total (TXRF)

La fluorescencia de rayos X por reflexión total es una técnica analítica que se utiliza para determinar la composición elemental de muestras sólidas y líquidas en concentraciones bajas (trazas y ultratrazas). En el caso de las superaleaciones base níquel, esta técnica es potencialmente versátil para determinar elementos minoritarios e impurezas presentes en el material.

Al irradiar una muestra con rayos X, los elementos presentes en la muestra emiten Fluorescencia de rayos X característica que, al ser detectada y resueltas las energías emitidas, permiten realizar un análisis multielemental cuantitativo.

Aunque la TXRF es especialmente útil para identificar y cuantificar componentes minoritarios e impurezas en las aleaciones, también puede utilizarse para caracterizar la composición química en términos de los elementos principales. Esto permite garantizar que el producto final cumpla con las especificaciones requeridas para sus aplicaciones específicas.

La TXRF se basa en la fluorescencia de rayos X dispersiva en energías y se realiza en una geometría no convencional. Mientras que en el arreglo convencional el ángulo de incidencia del haz es de 45° , en TXRF el ángulo resulta menor a 0.1° , como se puede observar en la Figura 4.

En este método, el rayo incide sobre una muestra depositada en un portamuestras plano y pulido, formando un film delgado por debajo del ángulo crítico de reflexión total de los rayos X. Esto provoca que la mayor parte de los fotones del haz se reflejen en la superficie generando un efecto de doble excitación de la muestra, contribuyendo a la reducción del fondo espectral medido en comparación con XRF convencional. Esta reducción del fondo se traduce en una mejora significativa de la relación señal-ruido en comparación con las técnicas tradicionales.

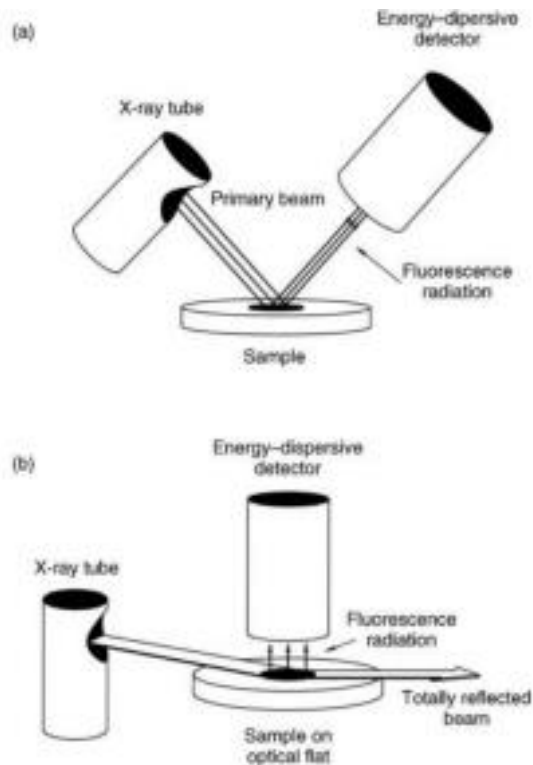


FIGURA 4 (A) ESPECTRÓMETRO EDXRF (CONVENCIONAL); (B) ESPECTRÓMETRO TXRF

Además de las diferencias en la preparación de muestra y del arreglo geométrico, también se encuentran diferencias en cuanto a la detección de la fluorescencia emitida por la muestra, ya que en esta disposición geométrica el detector se encuentra a micrones de distancia

de la muestra aumentando así la eficiencia de la medición como se puede ver en la Figura 5. (12)

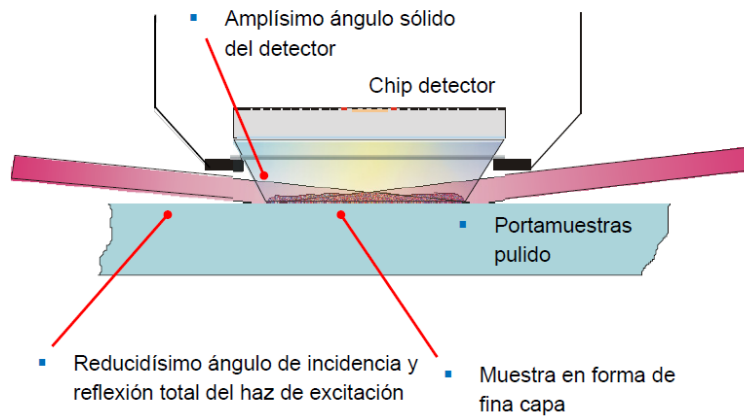


FIGURA 5 DISPOSICIÓN PORTAMUESTRA - DETECTOR (TXRF)

Debido a las características anteriormente nombradas, se pueden enumerar las siguientes ventajas:

- Análisis multielemental simultáneo, cualitativo y cuantitativo, de elementos comprendidos entre Na y U.
- Análisis rápido, alrededor de 300 segundos de medición, con mínima preparación de muestra.
- Bajos costos de operación.
- Sin efecto memoria.
- Medición de la muestra directa con su matriz, cuando la muestra forma un film delgado no hay efecto matriz ni efecto inter elemento.
- Amplio ámbito de concentraciones, análisis de elementos en concentraciones entre $\mu\text{g/L}$ y mg/L simultáneamente.
- Gran capacidad de análisis.
- Mínima cantidad de muestra, entre $5 \mu\text{L}$ y 1mL .

1.5.1. Cuantificación por TXRF

En cuanto a la cuantificación, en TXRF se necesita añadir un estándar interno (IS) a la muestra. Este estándar interno debe cumplir ciertos requisitos, como no estar presente en la muestra, tener una energía de rayos X característica cercana a la del analito de interés, no interferir en la matriz y la concentración del mismo debe ser similar a la del analito. En TXRF, la muestra depositada en un reflector de cuarzo forma un film delgado, y como no se puede garantizar que el residuo seco en el portamuestras esté centrado en la dirección del haz de incidencia, no se utiliza la sensibilidad absoluta. Por lo tanto, se añade el estándar interno para corregir las desviaciones geométricas. Bajo estas condiciones, donde no

hay efectos de matriz ni inter-elementos la concentración del elemento es proporcional al número de cuentas, según la Ecuación 3.

$$\frac{C_{IS}N_E S_{IS}}{N_{IS}S_E} = C_E$$

ECUACIÓN 3

donde:

- C_E** = Concentración del analito
- C_{is}** = Concentración del estándar interno
- N_E** = Número de cuentas del analito
- N_{is}** = Número de cuentas del estándar interno
- S_E** = Sensibilidad del analito
- S_{is}** = Sensibilidad del estándar interno

1.5.2. Calibración en TXRF

Se entiende por calibración del espectrómetro la estimación de sensibilidad (S) relativa al estándar interno (en el caso de Ga la sensibilidad es igual a 1). Las sensibilidades dependen del número atómico y varían según la Figura 6 para los elementos de las series K y los elementos de las series L. (7)(11)

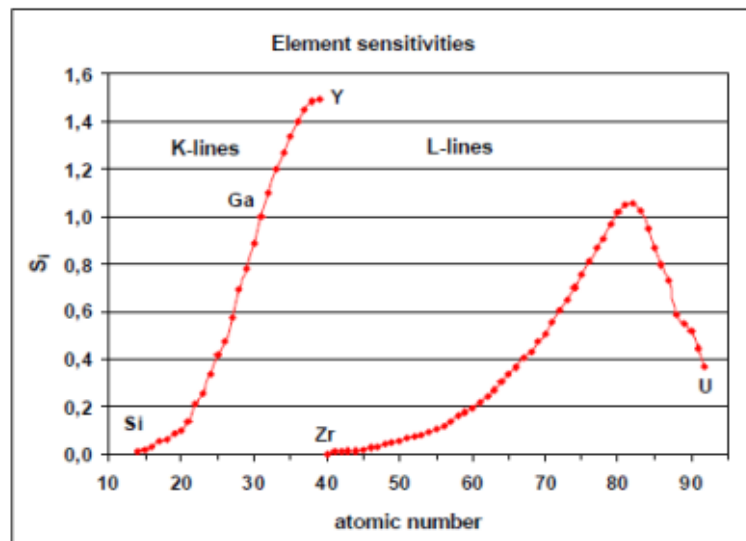


FIGURA 6 SENSIBILIDAD EXPERIMENTAL RELATIVA AL GALIO (IS) (7) (11)

Las sensibilidades relativas elementales en TXRF presentan un carácter universal, en principio independientemente de la matriz analizada, para cada equipo instrumental. Evaluar las sensibilidades relativas de un instrumento de TXRF es una tarea relativamente sencilla.

La Figura 7 muestra un espectro de TXRF de la deposición sobre un reflector de cuarzo de 10 μL de una solución de un patrón multielemental donde la concentración de cada uno de sus elementos es de 1 ppm ($\text{ng}/\mu\text{L}$). De este modo, la masa neta depositada de cada elemento es de 10 ng. (6)

A partir de patrones certificados, donde la masa absoluta de elemento depositado pueda ser conocida, se calculan las sensibilidades relativas de cada elemento.

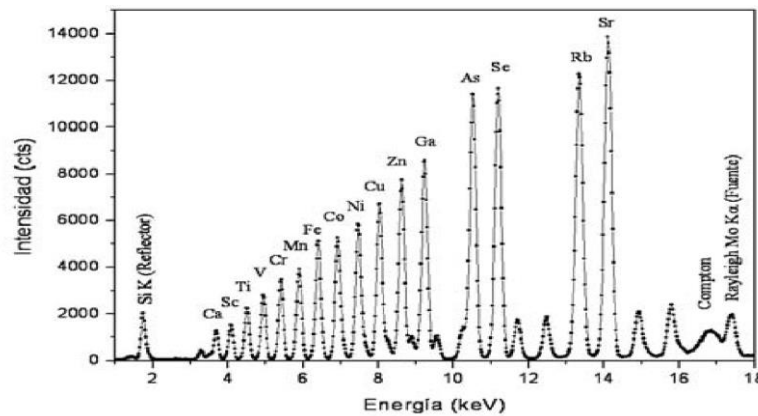


FIGURA 7 ESPECTRO MULTIELEMENTAL TXRF (9)

1.5.3. Portamuestras (reflectores)

En TXRF, el portamuestras desempeña un papel fundamental en la obtención de resultados óptimos del análisis. Por este motivo, los requisitos que deben cumplir el material y la conformación mecánica del reflector son muy estrictos.

- Las medidas estándar habituales en el TXRF son un diámetro de 30 mm y un espesor de $3 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$. Sólo para esta geometría se puede garantizar el correcto funcionamiento del cambiador de muestras.
- Dejando a un lado el material del reflector, los portamuestras deben ser lo más puros que resulte posible desde el punto de vista químico.
- La superficie del reflector debe estar pulida.
- Aunque la mayoría de los reflectores están hechos de materiales muy duros, una manipulación inadecuada puede provocar en ellos daños y arañazos. Cualquier merma en el grado de pulido provocará un incremento del fondo de dispersión en el espectro.

Entre los materiales más utilizados se pueden encontrar Plexiglás, Cristal de carbono, Cuarzo y Zafiro.

La Figura 8 muestra los espectros de fondo de los portamuestras en una escala de pulsos logarítmica y con un tiempo de medición de 1800 s para un equipo con módulo "High Efficiency". Las principales diferencias se observan en la altura del fondo de dispersión y en las líneas de fluorescencia propia de los materiales. En todos los espectros se encuentra

Ar como fondo de fluorescencia del aire. Además se observan ventajas y desventajas en la Tabla 4. (11)

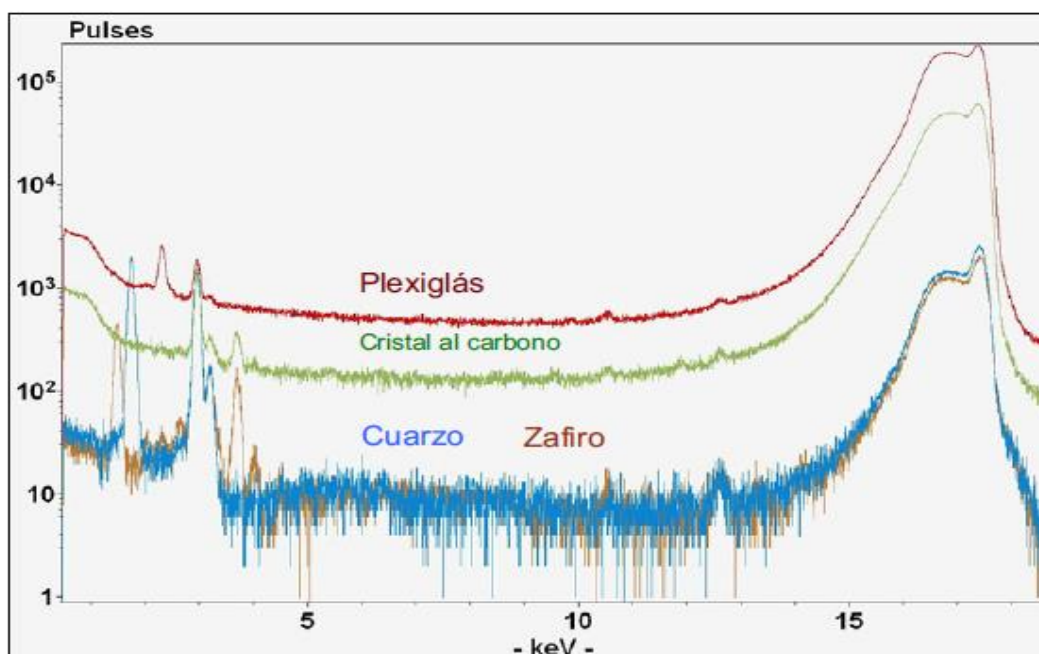


FIGURA 8 COMPARATIVAS PORTAMUESTRAS TXRF

Tipo	Ventajas	Desventajas
Cuarzo	<ul style="list-style-type: none"> - Muy limpio. - Muy duro. - Fácil de limpiar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Si como valor en blanco.
Cristal al carbono	<ul style="list-style-type: none"> - No se observa línea de fluorescencia del material. - Electroconductor. 	<ul style="list-style-type: none"> - Más difícil de pulir. - Fondo más elevado. - Costoso.
Zafiro	<ul style="list-style-type: none"> - Químicamente muy estable. - De larga vida. 	<ul style="list-style-type: none"> - Al como valor en blanco. - Costoso.
Plexiglás	<ul style="list-style-type: none"> - Adquisición económica. - Apenas presenta valores en blanco. - De usar y tirar, no es necesaria limpieza 	<ul style="list-style-type: none"> - Fondo muy elevado. - A menudo S como valor en blanco.

TABLA 4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS PORTAMUESTRAS (11)

1.6. Validación del método analítico

La validación de un método es el proceso de definir una necesidad analítica y confirmar que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes con las que re-

quiere la aplicación. Queda clara así la necesidad de evaluar las capacidades de desempeño del método.

1.6.1. Parámetros de desempeño

Un método debe validarse cuando es necesario verificar que sus **parámetros de desempeño** son adecuados para el uso en un problema analítico específico. (15)

Algunos de los parámetros de desempeño evaluados suelen ser:

- **Selectividad:** capacidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en presencia de otros componentes en una matriz
- **Límite de detección:** concentración más baja del analito o el valor de su propiedad relacionada, que puede detectarse confiablemente por el método.
- **Intervalo lineal:** Dentro del intervalo lineal la señal de respuesta tendrá una relación lineal con la concentración del analito o del valor de la propiedad relacionada.
- **Exactitud / Veracidad:** la evaluación práctica de la veracidad se fundamenta en la comparación de la media de los resultados de un método con relación a valores conocidos
- **Precisión de la repetibilidad:** Precisión en condiciones de repetibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempo cortos. (14)
- **Precisión bajo condiciones de reproducibilidad:** Precisión en condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en diferentes laboratorios, por diferentes operadores, usando diferentes equipos. (14)
- **Sensibilidad:** La sensibilidad del espectrómetro de TXRF se calibra una vez, y luego sólo debe verificarse.

1.7. Espectroscopia de Emisión atómica ICP-OES

Como técnica de referencia para la evaluación del método del análisis de las aleaciones de interés, en este trabajo se empleará la Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). Esta es una técnica de análisis multielemental que permite cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, a excepción de C, N, O, H, F, gases nobles, algunas tierras raras y otros elementos poco frecuentes, en concentraciones que van desde % hasta ppb ($\mu\text{g/L}$). Las muestras son introducidas en forma líquida, transformadas mediante un nebulizador en un aerosol y excitadas mediante un plasma de argón. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico basado en un policromador combinado con detectores CCD, obteniendo espectros de emisión para las líneas seleccionadas en cada elemento. (10)

OBJETIVOS

Objetivos Generales

Poner a punto y validar un método para la determinación de componentes minoritarios e impurezas en superaleaciones de interés nuclear de base níquel, seleccionando como caso de estudio el Inconel 625, con la finalidad de brindar una técnica analítica versátil a la industria nuclear.

Objetivos específicos

- Optimizar el proceso de digestión de muestras de Inconel.
- Calibrar la sensibilidad relativa de los elementos Ti, Mn Co, Cu y Nb en el espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total.
- Estimar los parámetros de desempeño del método para Inconel 625
- Evaluar la posibilidad de extender el método validado al análisis de otras aleaciones base Ni, como el Incoloy

CAPÍTULO 2

2. Desarrollo experimental

2.1. Instrumentación

La determinación elemental a lo largo de este desarrollo se realizó en el espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total, S2 Picofox, Bruker Nano GmbH, Alemania Figura 9. Incluye computadora con software validado según certificado del proveedor (Bruker ®). El S2 Picofox es un equipo de mesada, compacto y portátil, independiente de nitrógeno líquido, o de un sistema refrigerante.

Cuenta con:

- Tubo de rayos X compacto y refrigerado por aire con tecnología de metal-cerámica
- Óptica de rayos X multicapa para enfoque de haz y monocromatización
- Detector XFlash ® de alta resolución enfriado con Peltier (SDD).

Rango de elementos	Na a Zr, Ru a U
Óptica	Multicapa Ni/C, 17.5 keV,
	80 % reflectividad
Detector	detector de la deriva de Si, SDD, 30 mm ²
	< 160 eV resolución @ Mn Ka
Consumo	150 W
Fuente de rayos X	Molibdeno

TABLA 5 CARACTERÍSTICAS INSTRUMENTALES S2 PICOFOX



FIGURA 9 ESPECTRÓMETRO S2 PICOFOX, BRUKER

Es este espectrómetro se pueden analizar muestras líquidas, como agua, efluentes, alimentos (jugo, leche) y biológicas y también sólidos en polvo mediante la suspensión en un dispersante adecuado. En el caso de aleaciones estas deben ser llevadas a solución mediante una digestión.

2.2. Digestión de Aleaciones

2.2.1. Digestión del Inconel 625

Para la optimización y validación del método analítico se utilizó el material de referencia certificado Inconel 625 SRM 865 (NBL) que se presenta en forma de virutas como puede verse en la Figura 10, el cual para el análisis por TXRF debió ser digerido.



FIGURA 10 SRM 865 INCONEL 625

Para la digestión se pesaron 0,3 gramos de material en balanza analítica, se trasvasó a un vaso de teflón y se añadió 2 mL de ácido clorhídrico, 6 mL de ácido nítrico y 1 mL de ácido fluorhídrico. Una vez colocados los ácidos en el vaso, se tapó con un *vidrio reloj de teflón* y se calentó en plancha calefactora durante 30 minutos aproximadamente (hasta no evidenciar virutas) a una temperatura de entre 70 y 80 °C. El armado del vaso y la digestión se realizaron dentro de una campana adecuada para el uso de ácidos. (16)

Una vez finalizada la digestión se trasvasó la solución a un tubo tipo falcon de 50 mL previamente verificado y se llevó a 25 mL con agua n.p. Se obtuvo una solución final de color verdoso (Figura 11). Junto a la digestión del material de referencia se realizó el blanco de digestión.



FIGURA 11 TUBO FALCON CON DIGERIDOS DE INCONEL

2.2.2. Digestión Incoloy 825

Se digirieron virutas de Incoloy del material de referencia SRM 867 (Ni-Fe-Cr Alloy UNS N08825). Para la digestión se procedió de la misma manera que con el Inconel.

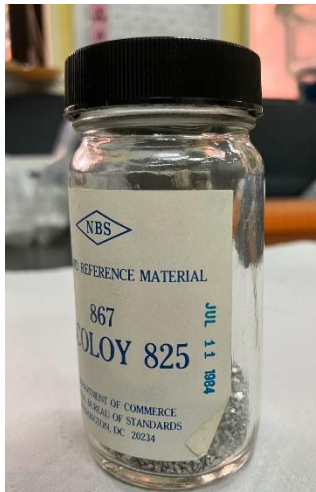


FIGURA 12 SRM 867 INCOLOY 825

2.3. Medición en el espectrómetro S2 Picofox

La medición en el espectrómetro S2 Picofox es rápida y requiere una preparación mínima de la muestra.

Conociendo las virtudes de cada uno de los tipos de materiales de portamuestra disponibles (Plexiglás, Cuarzo y Zafiro), se procedió a realizar ensayos con cada uno de los reflectores con el fin de encontrar la opción óptima; esto motivado principalmente por cierto riesgo de que el digerido, al contener HF, dañe tanto los reflectores de Cuarzo como los de Zafiro.

Para esto se realizó un análisis cualitativo de la muestra digerida de Inconel 625. Se depositó 5 μ L en cada uno de los reflectores disponibles, se llevó a sequedad bajo lámpara IR y se midió durante 300 segundos en el espectrómetro.

Se comparó el fondo espectral de cada reflector; en base a esto se seleccionó el reflector de cuarzo y se evaluó su integridad frente a la mezcla de ácidos visualmente.

Para realizar el análisis, se utilizaron reflectores de cuarzo Bruker®, que actúan como portamuestras, pipetas automáticas de volúmenes variables, tips, agitador automático Techno Kartell TK3S (71379), tubos Eppendorf y una solución estándar de galio al 1000 mg/L (Merck, Alemania) como estándar interno para la cuantificación.

Los reflectores de cuarzo son reutilizables y se lavan sumergiéndose en una solución de ácido nítrico al 5 % durante un día. Para asegurar la limpieza de los mismos, se enjuagaron

los reflectores con agua n.p. y se secaron con papel absorbente. Finalmente, se midieron durante 60 segundos en el espectrómetro para verificar su limpieza.

Para la medición de muestras digeridas de aleaciones se empleó la siguiente metodología:

- Se agregó 10 μL estándar interno Ga 100 mg/L en un tubo eppendorf
- Se agregó 10 μL de la solución de Inconel
- Se agregó 1 mL de agua (dilución 1/100)
- Se tomó 5 μL de muestra y se depositó en un reflector de cuarzo limpio
- Se llevó a sequedad bajo lámpara IR
- Se midió en el espectrómetro durante 1000 segundos

La principal incertidumbre del análisis es volumétrica, y el paso más crítico es el agregado del estándar interno. Por este motivo, la determinación se realizó con pipetas automáticas (Figura 13) calibradas y verificadas y, conjuntamente, como estándar interno se utilizó una solución trazable al NIST de Ga 1000 mg/L (Merck, Alemania).

El espectro obtenido se integró correlacionando cada señal observada con los elementos según las energías de emisión (keV), y a la vez cada área se correlacionó con la concentración del elemento. Las energías de fluorescencia están tabuladas y el software cuenta con una base de datos que permite la rápida identificación. Tres señales son observables en todas las mediciones: la señal del Si, debido al reflector de cuarzo, el Ar del aire entre la muestra y el detector y el Mo debido al tubo de rayos X.



FIGURA 13 MICROPIPETAS AUTOMÁTICAS

2.4. Selección de analitos

Se realizó una comparación entre las especificaciones técnicas de la industria nuclear y las especificaciones del material de referencia Inconel 625. Se seleccionaron para la puesta a punto los elementos que suelen encontrarse en forma minoritaria o como impurezas, contrastando las especificaciones junto con la potencialidad de la TXRF. Se eligieron los elementos a medir: Cu, Mn, Ti, Nb y Co.

2.5. Validación

2.5.1. Estimación de parámetros de desempeño

- **Sensibilidad:**

Una vez seleccionados los elementos de interés se procedió a realizar las correspondientes curvas de calibración para determinar la sensibilidad experimental relativa al IS. Para esto se prepararon 5 soluciones de concentraciones conocidas a partir de soluciones estándares de referencia. Las soluciones se armaron en 5 matraces de plástico de 25 mL, en cada uno se agregó un volumen definido de soluciones estándar de Mn, Cu, Ti, Co y Nb, y para simular la matriz se agregaron los elementos mayoritarios (Ni, Cr, Fe) en concentraciones similares a las del material de referencia certificado y la dilución correspondiente de los ácidos utilizados en la digestión (HNO₃, HCl, HF). Cada matraz se nombró como “Punto” y un número del 1 al 5 y en la Tabla 6 se puede observar la concentración final de cada punto.

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
Mn	0,1	0,5	1	2	4
Cu	0,1	0,5	2	4	6
Ti	0,1	0,5	1	2	4
Co	0,1	0,1	0,5	1	2
Nb	0,1	1	5	4	8

TABLA 6 CONCENTRACIONES DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN (MG/L)

De cada solución se agregó 1 mL en un tubo Eppendorf junto con 10 µL de Ga 100 mg/L (estándar interno). Se agitó el tubo en vortex, se sembró 5 µL en reflector de cuarzo y se llevó a sequedad. Se realizaron 5 siembras por cada Punto, y cada uno se midió durante 1000 segundos en el S2 Picofox.

Finalmente se realizó una curva para cada elemento con los 5 Puntos medidos, en la cual se graficó N_E vs $N_{is}(C_E/C_{is})$, con N_E = Número de cuentas del analito; N_{is} = Número de cuentas del estándar interno; C_E = Concentración del analito; C_{is} = Concentración del estándar interno. A partir de una regresión lineal se obtuvieron las sensibilidades para Mn, Cu, Ti, Co y Nb, relativas al Ga para esta matriz en particular.

Efecto de la matriz en la sensibilidad

Si bien se calcularon las sensibilidades relativas como se detalla en la sección 2.5, se decidió además realizar una nueva calibración sin tener en cuenta los ácidos provenientes de la digestión (HCl – HNO₃ – HF), con el fin de evaluar la injerencia de la matriz en este proceso. Para esto se realizaron las curvas de calibración sin la inclusión de la matriz ácida.

- **Veracidad / Sesgo:**

Para calcular este parámetro se procedió a realizar 6 digestiones independientes del material de referencia de Inconel 625. Una vez obtenidas las digestiones se efectuó el análisis por TXRF y los resultados obtenidos se evaluaron mediante un “Test t”. Esta prueba permite comparar las medias de dos grupos de datos y determinar si entre estos parámetros las diferencias son estadísticamente significativas. En la prueba t, se procedió a determinar el valor t de student calculado (Ecuación 4) obtenido de la experiencia analítica, y este valor posteriormente se comparó con el llamado valor crítico. Este valor crítico se obtuvo de la tabla de t-student para un determinado nivel de confiabilidad (normalmente se utiliza el 95 % de confianza, es decir, un valor α de 0,05). Si no existen diferencias significativas entre 2 grupos, el t calculado debe ser inferior al t crítico (o conocido también como t de tabla).

$$t_{calc} = \frac{(X_a - X)}{s \sqrt{n}}$$

ECUACIÓN 4

Donde:

t_{calc} = t observado o calculado

X_a = Valor esperado o valor certificado en concentración

X = Promedio de valores leídos u observados en concentración

s = Desviación estándar

n = Número de lecturas o valores observados

- **Repetibilidad:**

Para evaluar la repetibilidad, se midió 10 veces el mismo digerido del material de referencia certificado, sembrándolo en 10 reflectores de cuarzo distintos. Luego, expresando la repetibilidad como el desvío estándar relativo porcentual (DSR %), se comparó utilizando el criterio de Horwitz.

$$DSR_h \% = 2^{(1-0.5 \log C)}$$

ECUACIÓN 5

Donde:

C = es la concentración de referencia expresada como potencias de 10.

El criterio de Horwitz intralaboratorio establece que $DSR\%_R < DSR\%_h$ para que sea repetible.

$$DSR\%_R = \frac{s}{X_a}$$

ECUACIÓN 6

Con:

s = Desviación estándar

X_a = Valor esperado o valor certificado en concentración

- **Reproducibilidad:**

Para evaluar la reproducibilidad se contó con 2 integrantes del laboratorio (Operador A y Operador B). Se realizaron 10 mediciones de un único digerido de Inconel sembrando en 10 reflectores distintos por el operador A, y luego el otro operador (Operador B) sembró nuevamente 10 reflectores del mismo digerido; se calculó el promedio, desvío estándar y desvío estándar porcentual. Obtenido el $DSR\%_R$, pero esta vez utilizando las 20 mediciones (10 operador A y 10 operador B), se comparó con el $DSR\%_h$ (Criterio de Horwitz) para evaluar la reproducibilidad. ($DSR\%_R < DSR\%_h$).

2.6. Espectroscopia de Emisión Atómica (ICP-OES)

Se contó con la colaboración del personal de la División Técnicas Espectroscópicas, el cual midió los digeridos por ICP-OES con el fin de comparar los resultados entre las 2 técnicas. Esta comparación se focalizó en Ti, Mn y Cu. Se empleó un equipo Optical Emission Spectrometer Optima 5100 DV (Perkin-Elmer) que se muestra en la Figura 14.

Para la medición por ICP-OES se debió agregar una corrección por volumen debido a que se realizó una dilución en un tubo tipo falcon de 15 mL.



FIGURA 14 ICP- OES

CAPÍTULO 3

3. Resultados y Discusión.

3.1. Comparación entre los distintos portamuestras (reflectores)

En la Figura 15 pueden observarse los resultados de la comparación entre portamuestras. Se superpusieron los espectros de la medición de una misma muestra de Inconel para evidenciar los resultados.

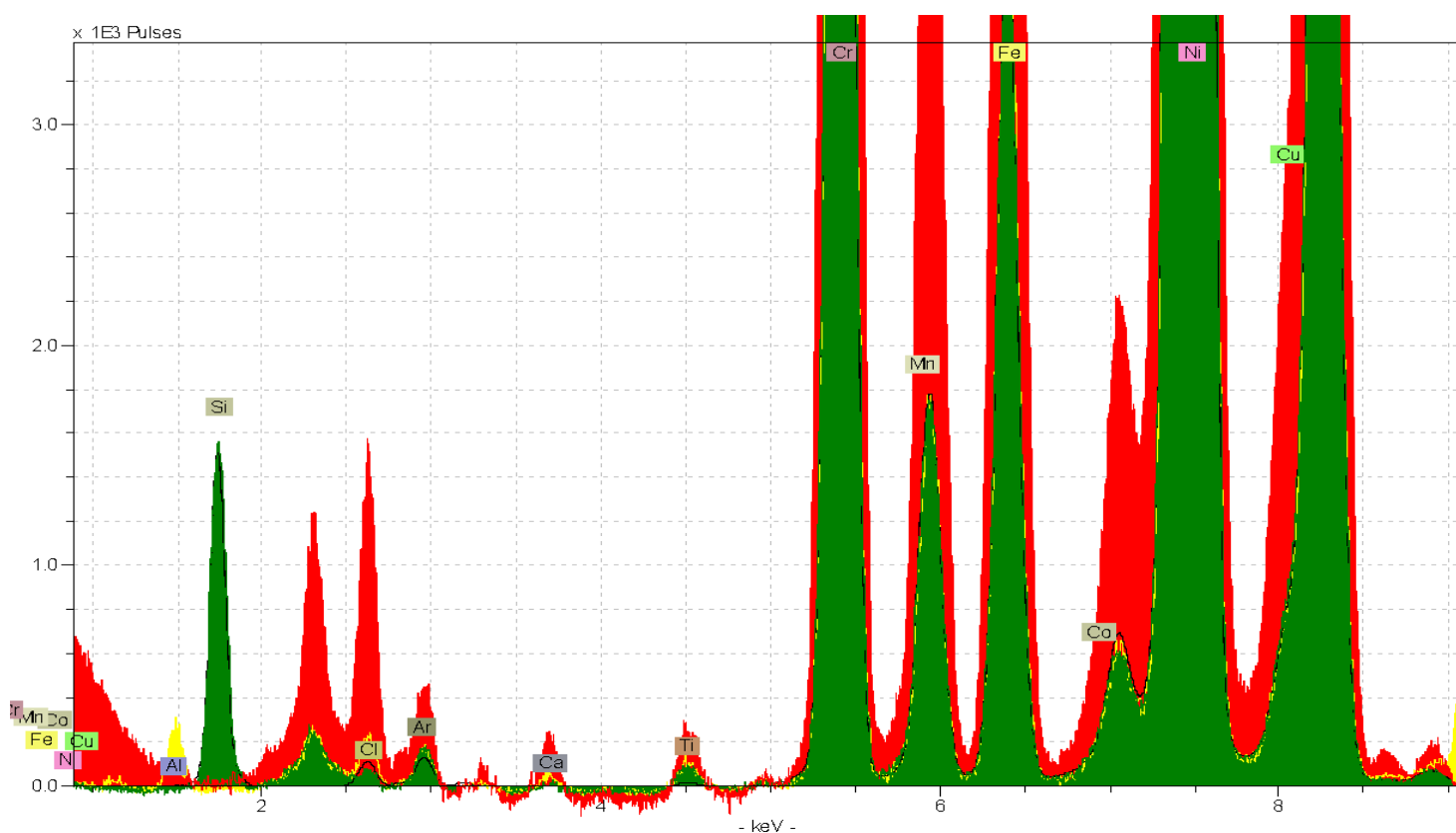


FIGURA 15 ESPECTROS CON REFLECTORES PLEXIGLÁS, CUARZO Y ZAFIRO.

- Espectro Color Rojo: Reflector de Plexiglás
- Espectro Color Verde: Reflector de Cuarzo
- Espectro Color Amarillo: Reflector de Zafiro

A partir de la superposición de espectros puede evidenciarse ciertas diferencias:

- Se puede observar cómo los reflectores de plexiglás aportan señal al fondo, tal como se podía ver en la Figura 8. Esto puede interferir con la cuantificación de los elementos minoritarios como Co y Cu.
- En caso de los espectros de Zafiro y Cuarzo, las diferencias no logran ser sustanciales. Por un lado, en el Zafiro se puede evidenciar la señal correspondiente al Al (elemento constitutivo), mientras que en los de cuarzo se puede observar la señal de Si (elemento constitutivo). Si bien la señal del Si es más intensa, se decide utilizar los reflectores de Cuarzo debido a que el HF podría dañar los reflectores de Zafiro, siendo estos los de más elevado costo.

3.2. Resultados digestión Inconel

A partir del material de referencia certificado de Inconel 625 (SRM 825), se obtuvieron los resultados de 6 muestras independientes (1C, 2C, 3C, 4C, 1B, 2B), realizando la digestión y siembra.

Para informar los resultados se hizo hincapié sólo en los elementos minoritarios calibrados en la sección 2.5. En la Tabla 7 se ven los resultados medidos con el S2 Picofox:

1C	Masa (g) = 0,3059	2C	Masa (g) = 0,3034	3C	Masa (g) = 0,2978
Elemento	(%)	Elemento	(%)	Elemento	(%)
Ti	0,27	Ti	0,26	Ti	0,30
Mn	0,16	Mn	0,16	Mn	0,17
Co	0,03	Co	0,02	Co	0,04
Cu	0,33	Cu	0,32	Cu	0,33
Nb	38,44	Nb	33,97	Nb	38,39
4C	Masa (g) = 0,3058	1B	Masa (g) = 0,3045	2B	Masa (g) = 0,3127
Elemento	(%)	Elemento	(%)	Elemento	(%)
Ti	0,26	Ti	0,23	Ti	0,24
Mn	0,16	Mn	0,16	Mn	0,18
Co	0,03	Co	0,01	Co	0,02
Cu	0,33	Cu	0,28	Cu	0,32
Nb	40,20	Nb	26,76	Nb	39,33

TABLA 7 RESULTADOS DIGESTIÓN INCONEL TXRF

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos, se calcularon el promedio, el desvío estándar y el desvío estándar relativo porcentual (DSR%), y se comparó contra los valores

especificados. En la Tabla 8 se resumen estos resultados y a continuación se analizan en detalle para cada elemento:

Elemento	Promedio (%)	Desvío Estándar	DSR (%)	Valor Certificado	Error Relativo Porcentual (%)
Ti	0,26	0,02	9	0,28 ± 0,02	7
Mn	0,16	0,01	4	0,18 ± 0,01	9
Co	0,03	0,01	33	0,072 ± 0,004	65
Cu	0,33	0,02	1	0,36 ± 0,01	11
Nb	36,18	4,65	13	3,5 ± 0,1	934

TABLA 8 RESULTADOS PROMEDIO DIGESTIÓN INCONEL

3.2.1. Titanio

Se puede observar que el DSR% es del 9 %, un valor aceptable, aunque relativamente elevado para este elemento por TXRF. Esto se debe a que su señal no se ajusta siempre de la misma manera por el software, como se puede ver en Figura 16. Esta falla en el ajuste, que no puede ser corregida fácilmente en el software del espectrómetro por el analista, se atribuye principalmente a la señal de la línea K α del Cr (elemento mayoritario) a 5,4 keV, la cual al ser tan alta no permite un correcto ajuste de la señal de Titanio. El error relativo del 7 % se considera adecuado.

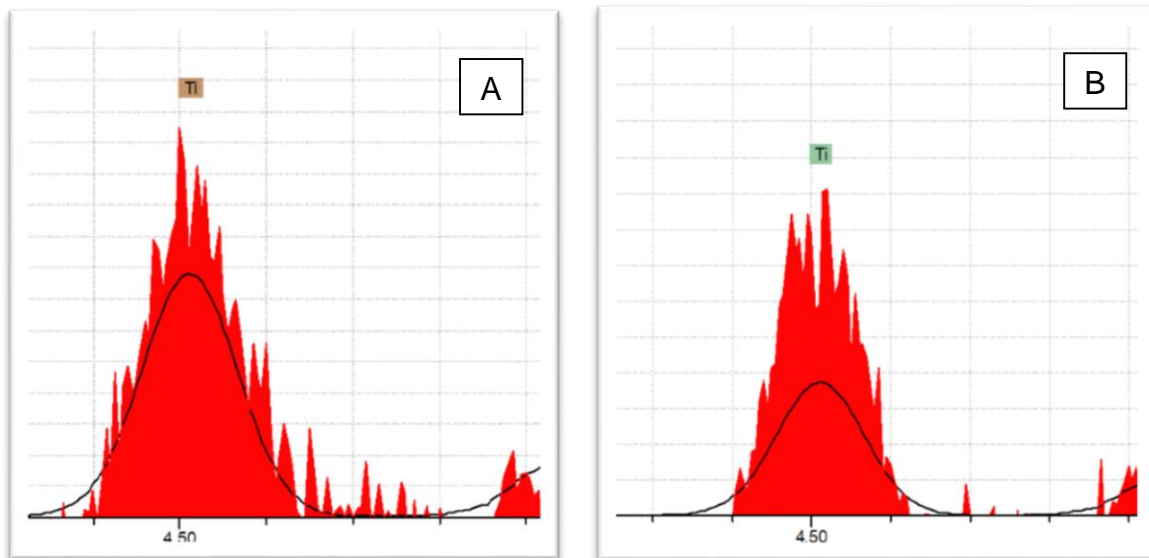


FIGURA 16 COMPARACIÓN AJUSTE TITANIO MUESTRAS INDEPENDIENTES. A) MUESTRA 1C B) MUESTRA 1B

3.2.2. Cobalto

Se puede ver en la Figura 17 que la señal del Co ($K\alpha$ 6,9 keV) es interferida por la línea secundaria del Fe ($K\beta$ 7,1 keV), elemento mayoritario, lo que no permite un correcto ajuste de la señal por parte del Software. Esta interferencia espectral dificulta la cuantificación de Co en esta matriz, y se obtiene un error relativo alto (del 65 %) con respecto al valor de referencia, junto a una gran dispersión (DSR% = 33 %), no aceptables para este tipo de determinación. Además, en la Figura 18, se presenta un espectro mostrando cómo esta interferencia no es importante cuando los elementos están en concentraciones de órdenes similares.

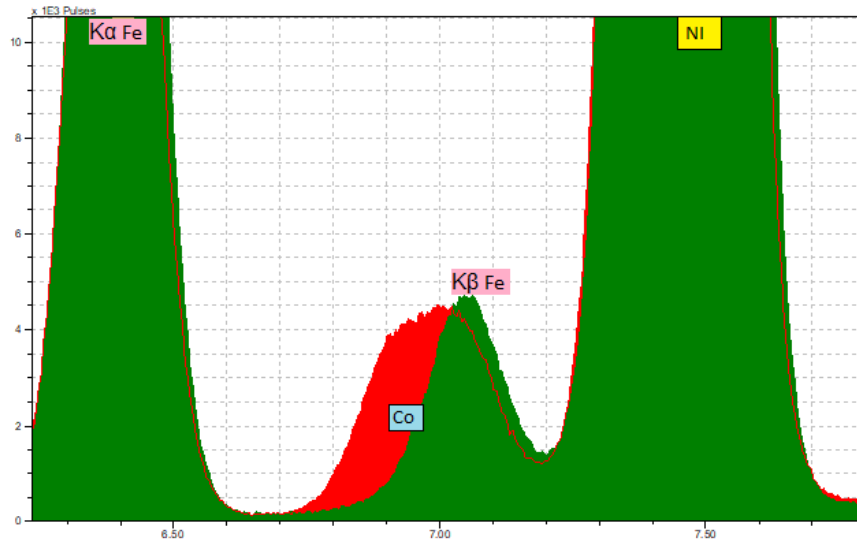


FIGURA 17 SEÑAL COBALTO

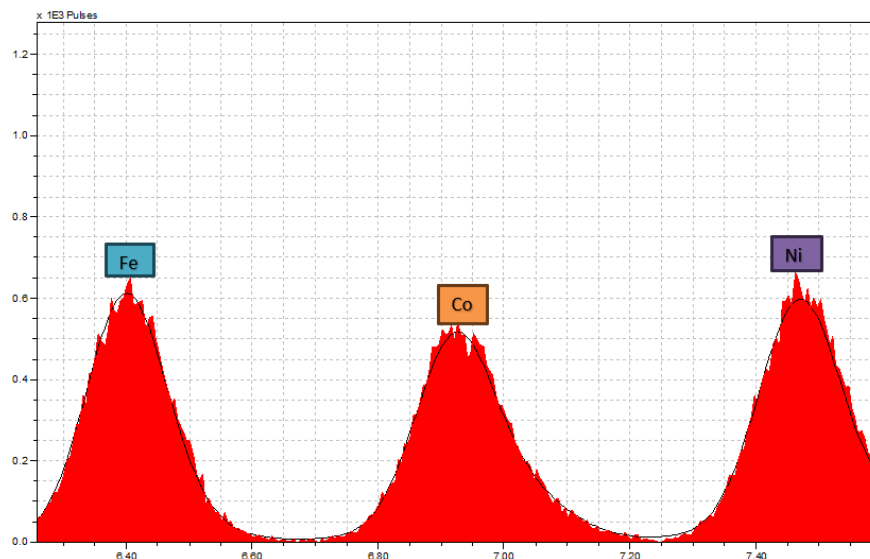


FIGURA 18 SEÑALES DE HIERRO, COBALTO Y NÍQUEL 1 MG/L

3.2.3. Niobio

En el caso del Nb, si bien el desvío estándar relativo es aceptable (13 %), existe una diferencia de un orden de magnitud en la concentración medida con respecto al valor del certificado. La señal $L\alpha$ del Nb (2,2 keV) se emite a energías similares a la señal $L\alpha$ del Mo (2,3 keV), fuente del tubo de rayos X (Tabla 5), una de las señales características del S2 Picofox. Esto explica la diferencia de un orden de magnitud con respecto al valor del certificado.

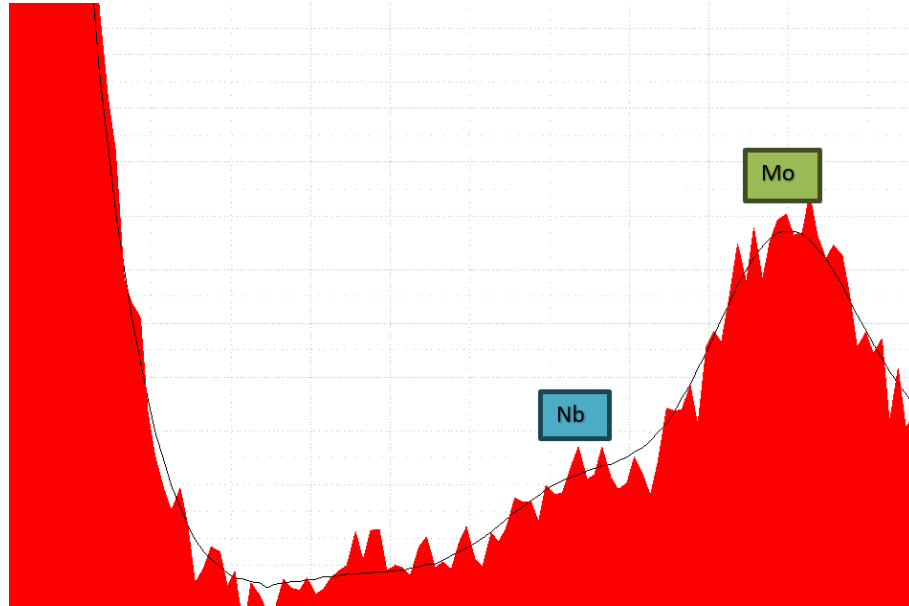


FIGURA 19 INTERFERENCIA DEL MO EN LA SEÑAL DE NB

3.2.4. Manganese

El manganeso presenta un resultado aceptable (4 %) en cuanto al DSR%, y un valor levemente elevado para el error relativo porcentual (9 %) con respecto al valor del SRM. En la Figura 20 puede verse la señal de Mn ($K\alpha$ 5,897 keV), entre los picos de Cr y Fe, elementos mayoritarios de la aleación.

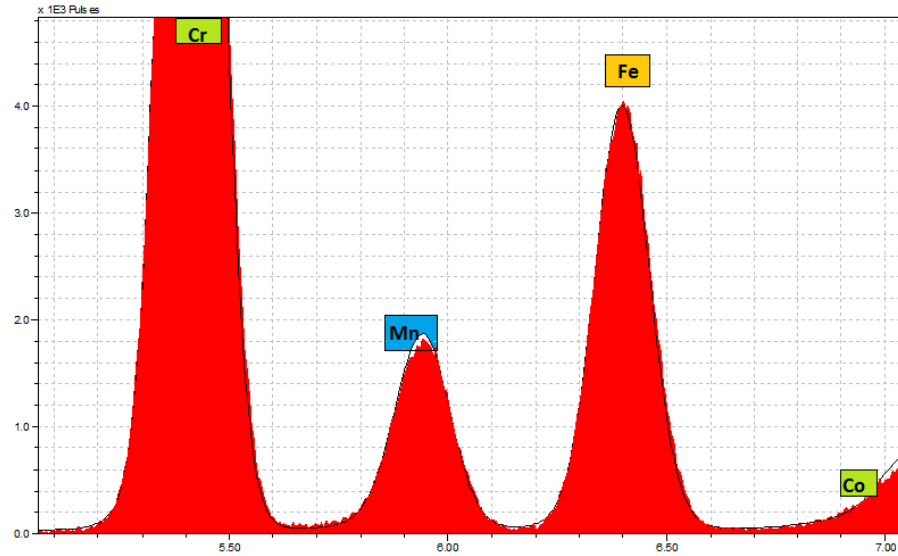


FIGURA 20 SEÑAL MANGANESO

3.2.5. Cobre

Para el Cu el resultado es similar al Mn. Las mediciones son muy precisas (DSR% = 1 %) pero existe una diferencia porcentual del 11 % con respecto al valor del SRM. En la Figura 21 se puede ver la señal $K\alpha$ del Cu (8,046 keV) la cual se encuentra interferida por la intensa señal $K\beta$ del Ni (8,266 keV).

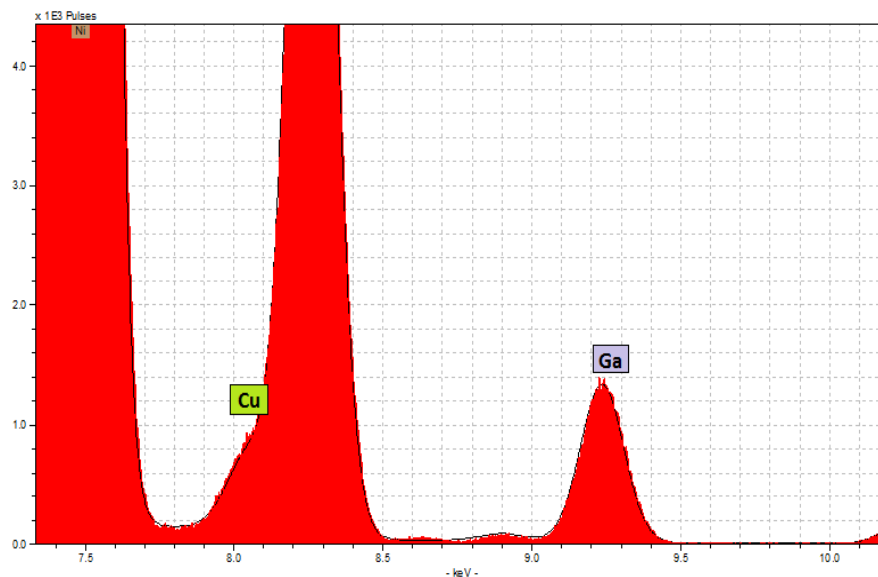


FIGURA 21 SEÑAL COBRE

3.3. Resultados de los parámetros de desempeño

3.3.1. Sensibilidad

La calibración del espectrómetro de fluorescencia S2 Picofox (Bruker ®) implica estimar la sensibilidad experimental relativa de un analito frente al estándar interno. Se obtuvieron las sensibilidades experimentales relativas a Ga para cada elemento a partir de la regresión lineal del Excel. De la Figura 22a la Figura 26 se presentan las curvas para cada elemento. Obtenidas las sensibilidades, se diseñó una calibración nueva con el fin de mejorar la cuantificación de los elementos minoritarios en el Inconel.

- Cobre

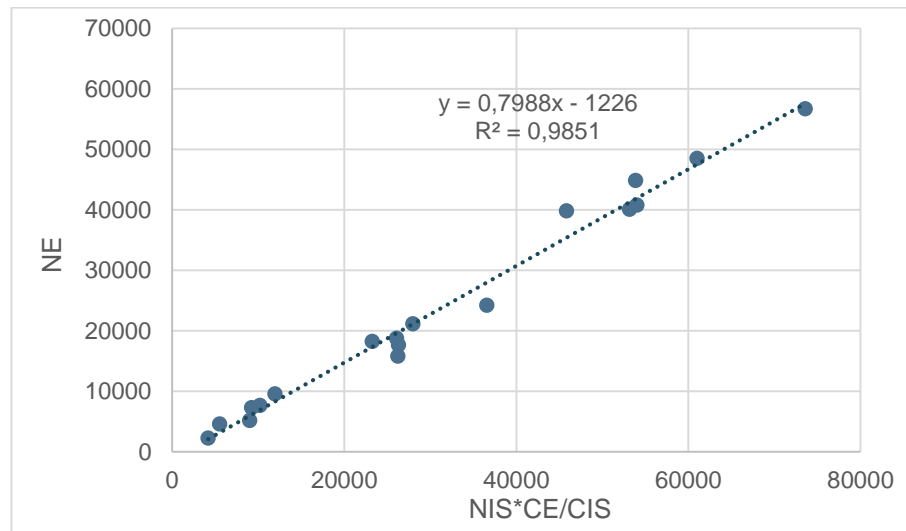


FIGURA 22 CALIBRACIÓN COBRE

Para el cobre se obtuvo una sensibilidad de 0,7788. Se puede observar la linealidad esperada y un $R^2 = 0,9851$.

- Titanio

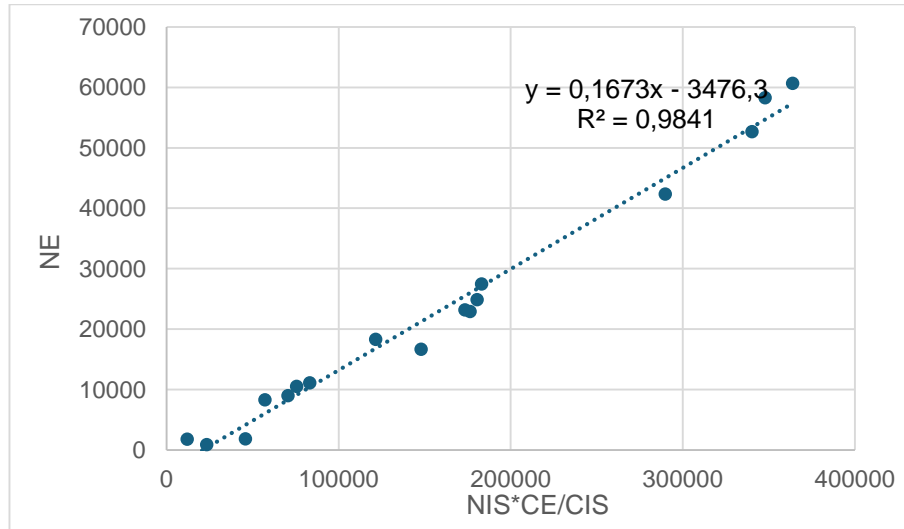


FIGURA 23 CALIBRACIÓN TITANIO

Para el titanio se obtuvo una sensibilidad de 0,152660. Si bien se observa linealidad, los puntos se encuentran más dispersos ($R^2 = 0,984$). Por otra parte, no se observó la señal para el punto de menor concentración de la curva (0,05 mg/L) por lo que se puede inferir que la concentración de Ti en el digerido (0,1 mg/L) es cercana al límite de detección.

- Manganeso

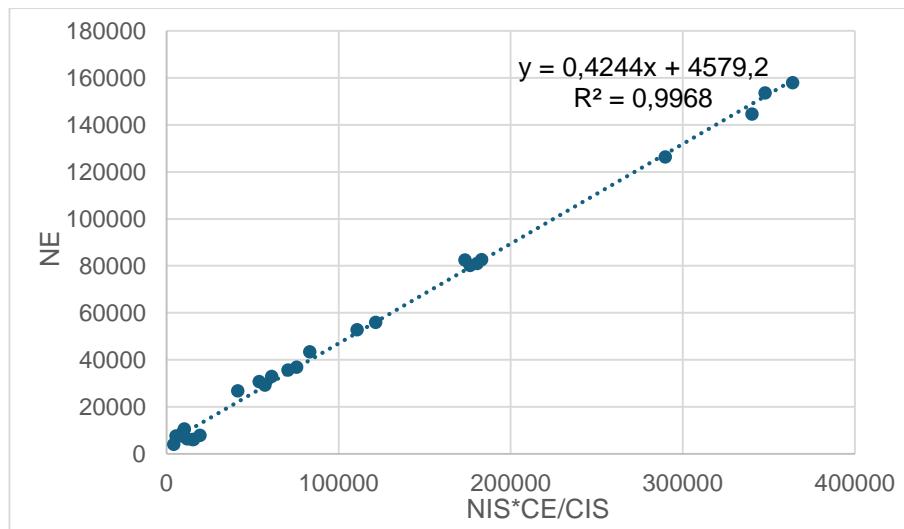


FIGURA 24 CALIBRACIÓN MANGANESO

Para el manganeso se obtuvo una sensibilidad de 0,444719. Se calculó un $R^2 = 0,996$.

- Niobio

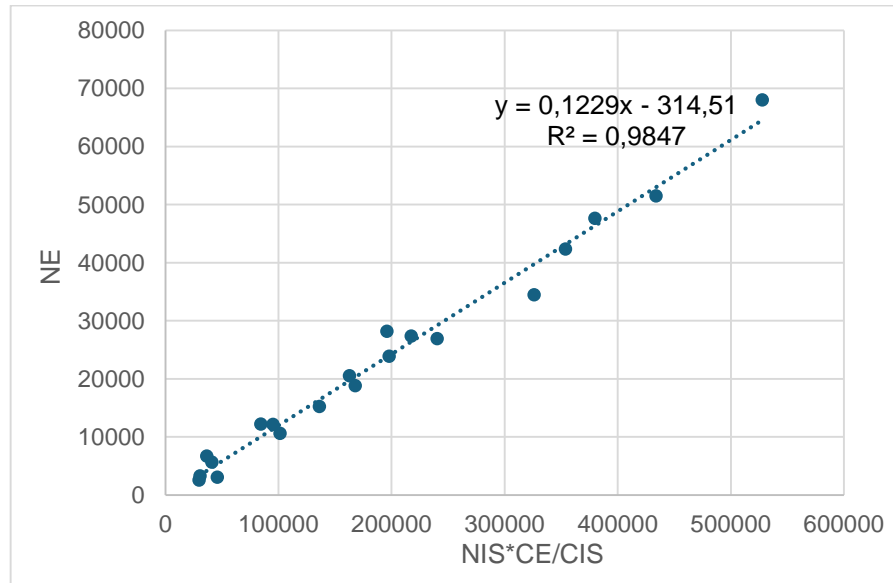


FIGURA 25 CALIBRACIÓN NIOBIO

Para el niobio se obtuvo una sensibilidad de 0,007749. Se puede notar una gran dispersión en los puntos y un valor de sensibilidad considerablemente menor al del resto de los analitos.

A concentraciones de 0,1 mg/L no se observó señal, por lo que esta concentración se encuentra debajo del límite de detección para esta matriz. El R^2 obtenido fue de 0,8488, lo que implica un ajuste lineal más pobre con respecto al resto de los elementos de interés.

- Cobalto

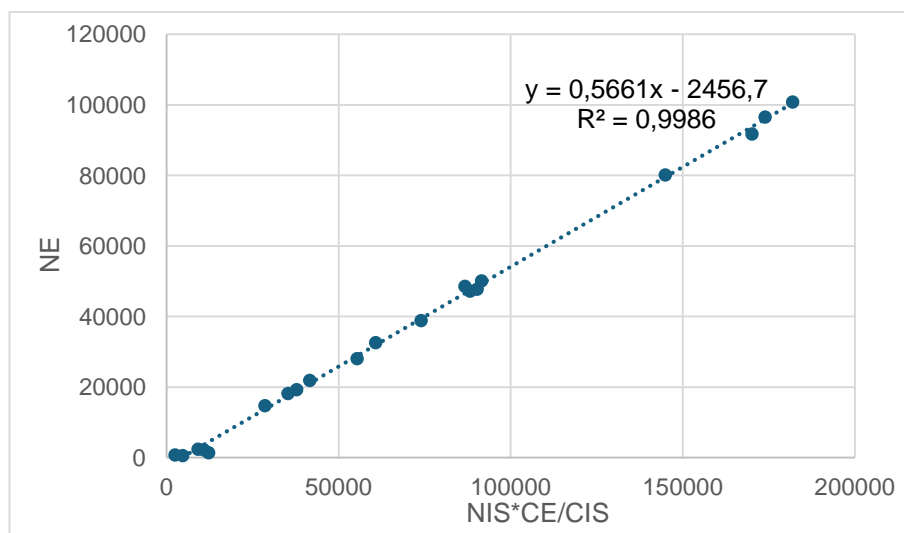


FIGURA 26 CALIBRACIÓN COBALTO

Para el cobalto se obtuvo una sensibilidad de 0,544998. Si bien, nuevamente, no se pudo observar la señal para la menor concentración (0,05 ppm), el resto de los puntos presentan la tendencia lineal esperada con un $R^2= 0,9986$.

3.3.2. Veracidad / Sesgo.

Se procedió a estimar el sesgo mediante el test de t. Se calculó el valor “t” del test de Student utilizando la Ecuación 4 y se lo comparó con el valor de la tabla de “t”, el cual depende del nivel de confianza deseado y los grados de libertad. Se obtuvo la Tabla 9.

	SRM 865 Inconel 625				
	Mn	Cu	Ti	Co	Nb
Concentración SRM (%)	0,18	0,36	0,28	0,072	3,5
U SRM (%)	0,01	0,01	0,02	0,004	0,1
Concentración Promedio (%)	0,16	0,32	0,26	0,028	35,5
Desvío Estándar (%)	0,008	0,004	0,026	0,007	5,43
DSR %	4,7	1,3	10,2	24,1	15,3
t Tabla	2,57	2,78	2,57	2,78	2,57
t Calculado	2,67	6,47	1,01	11,99	14,46
Conclusión:	sesgado	sesgado	no sesgado	sesgado	sesgado

TABLA 9 RESULTADOS SESGO

El Ti resultó no sesgado.

En el caso de Mn y Cu se tiene indicios de la existencia de un error sistemático, de magnitud moderada, debido a que estos elementos no presentan una gran dispersión en las mediciones y ambos siempre dan como resultado una concentración menor al valor certificado: tanto Mn como Cu, poseen un sesgo evaluado mediante el error relativo porcentual de 9 % y 11 % respectivamente. Se desconoce la fuente de este error sistemático, pero se sospecha que puede deberse a un deterioro en el SRM o a una digestión incompleta en plancha calefactora ya que este es un proceso engorroso.

Para el Co, el sesgo puede explicarse tanto por las dificultades en la medición para este elemento ya nombradas, como por el error sistemático propuesto.

Para el Nb no es posible obtener una calibración satisfactoria por lo que su concentración suele estar sesgada un orden de magnitud.

Calibración sin agregado de ácidos.

Se obtuvieron las sensibilidades relativas para los elementos de interés utilizando una matriz sin ácidos agregados, con el fin de evaluar la dependencia con la matriz de la muestra. Se obtuvieron las siguientes curvas de calibración de las sensibilidades:

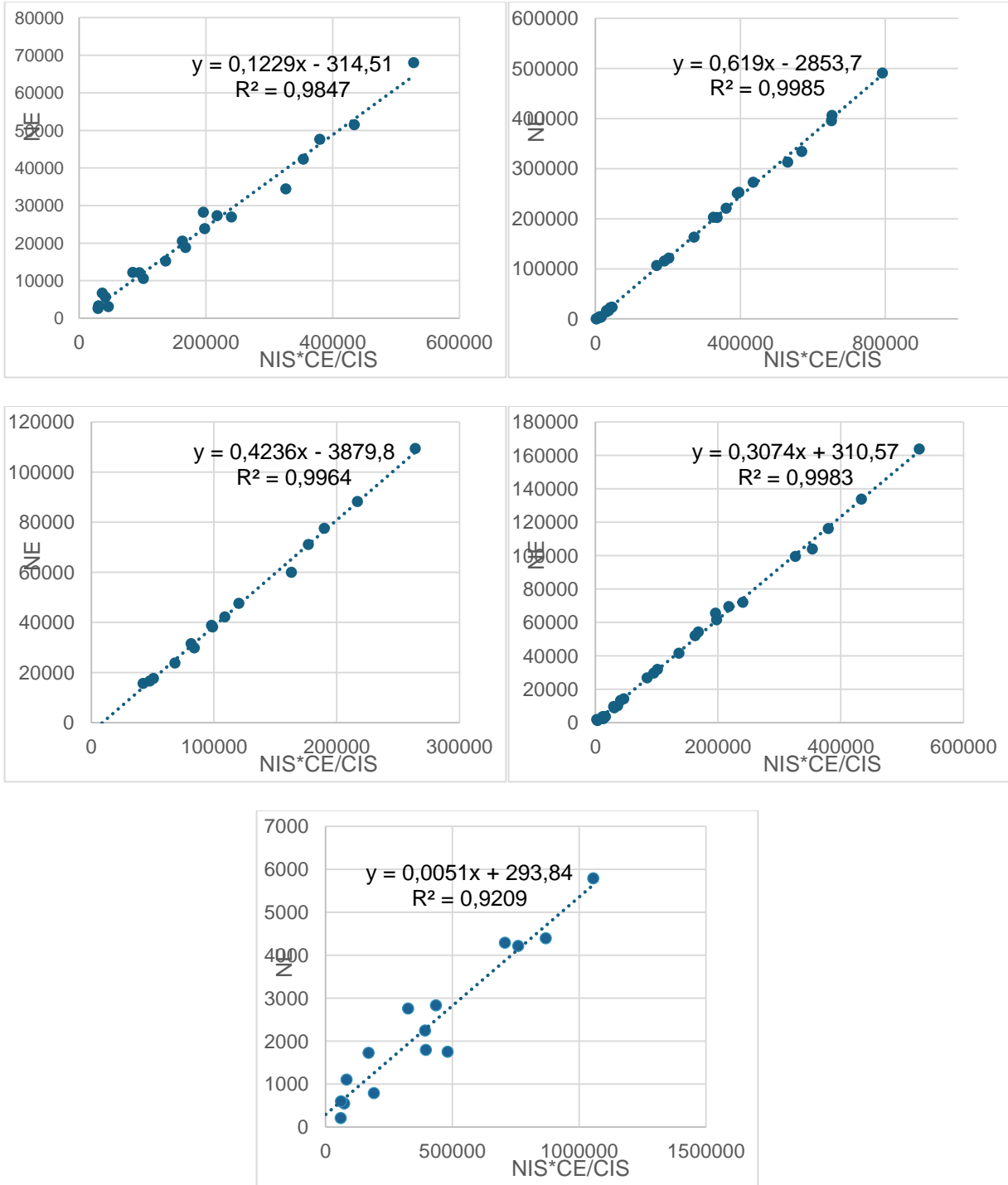


FIGURA 27 CURVAS CALIBRACIÓN DE CU, TI, MN, CO Y NB

	Ti	Mn	Co	Cu	Nb
Sensibilidades con agregado de ácidos	0,152661	0,444719	0,544998	0,861645	0,007749
Sensibilidades sin agregado de ácidos	0,121825	0,308466	0,398653	0,613079	0,005526

TABLA 10 COMPARACIÓN SENSIBILIDAD MATRIZ CON ÁCIDO Y MATRIZ SIN ÁCIDO

En la Tabla 10 se puede ver las sensibilidades para los elementos calibrados y las diferencias que estas presentan. Estos resultados indican que la sensibilidad depende de la complejidad de la matriz, por lo tanto, esta debe replicarse lo más fidedignamente posible.

3.3.3. Repetibilidad:

Se realizaron 10 mediciones de un único digerido de Inconel sembrando en 10 reflectores distintos. Se calculó el promedio, el desvío estándar y el desvío estándar relativo porcentual. Obtenido el DSR%_R se comparó con el DSR%_h (Criterio de Horwitz) para evaluar la repetibilidad.

	Ti	Mn	Co	Cu	Nb
DSR% _R	13,30 %	3,60 %	10,90 %	3,00 %	16,80 %
DSR% _h	6,90 %	5,20 %	5,90 %	4,70 %	3,30 %
Repetible	No	Sí	No	Sí	No

TABLA 11 RESULTADOS REPETIBILIDAD

Según los resultados de la Tabla 11, las mediciones tanto del Mn como de Cu resultaron repetibles, mientras que las de Ti, Co y Nb resultaron No repetibles. Esto puede deberse a las dificultades antes nombradas para la medición de cada uno de estos elementos.

3.3.4. Reproducibilidad:

En la Tabla 12 se pueden ver los resultados de la reproducibilidad. Esta se calculó a partir de la medición de los 2 operadores A y B, midiendo cada uno 10 veces el mismo digerido. Obtenido el DSR%_R, pero esta vez utilizando las 20 mediciones, se comparó con el DSR%_h (Criterio de Horwitz) para evaluar la reproducibilidad.

	Ti	Mn	Co	Cu	Nb
DSR% _R	11,60 %	6,60 %	9,10 %	4,10 %	94,60 %
DSR% _h	4,80 %	5,20 %	5,90 %	4,70 %	3,30 %
Reproducibile	No	No	No	Sí	No

TABLA 12 RESULTADOS REPRODUCIBILIDAD

En este caso sólo el Cu pasa el criterio de Horwitz para la reproducibilidad. Esto habla de una dependencia del operador en los resultados del análisis del resto de los elementos.

3.4. Resultados digestión Incoloy

Utilizando el protocolo de digestión y la calibración del Inconel, se procedió a medir el material certificado de Incoloy 825. El número de muestras independientes fue 3 (1A, 2A, 3A). Se obtuvieron los resultados de la Tabla 13.

1A	Masa (g) = 0,3448	2A	Masa (g) = 0,3164	3A	Masa (g) = 0,3113
Elemento	(%)	Elemento	(%)	Elemento	(%)
Ti	0,73	Ti	0,83	Ti	0,65
Mn	0,21	Mn	0,20	Mn	0,18
Cu	1,58	Cu	1,60	Cu	1,45

TABLA 13 RESULTADOS DIGESTIÓN INCOLOY

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos en la Tabla 13, se calcularon el promedio, el desvío estándar y el desvío estándar relativo porcentual, y se comparó contra los valores especificados en la Tabla 14.

Elemento	Promedio (%)	Desvío Estándar	DSR%	Valor Certificado (%)	Error Relativo Porcentual (%)
Ti	0,74	0,09	12	0,76 ± 0,05	2
Mn	0,20	0,02	9	0,38 ± 0,01	48
Cu	1,55	0,08	5	1,77 ± 0,03	12

TABLA 14 RESULTADOS PROMEDIO DIGESTIÓN INCOLOY

Titanio: El Ti presentó un valor de concentración aceptable con respecto al valor certificado, y un valor de DSR% algo elevado.

Manganeso: En el caso del Mn, puede evidenciarse una gran discrepancia entre el valor calculado (0,20 %) y el valor certificado (0,38 %). Como puede verse en la Figura 28, esto puede deberse a que a diferencia del Inconel (espectro verde), la presencia de una mayor concentración de Fe en el Incoloy (espectro rojo) dificulta el ajuste del software de la concentración de Mn ocasionando un error por exceso de magnitud considerable.

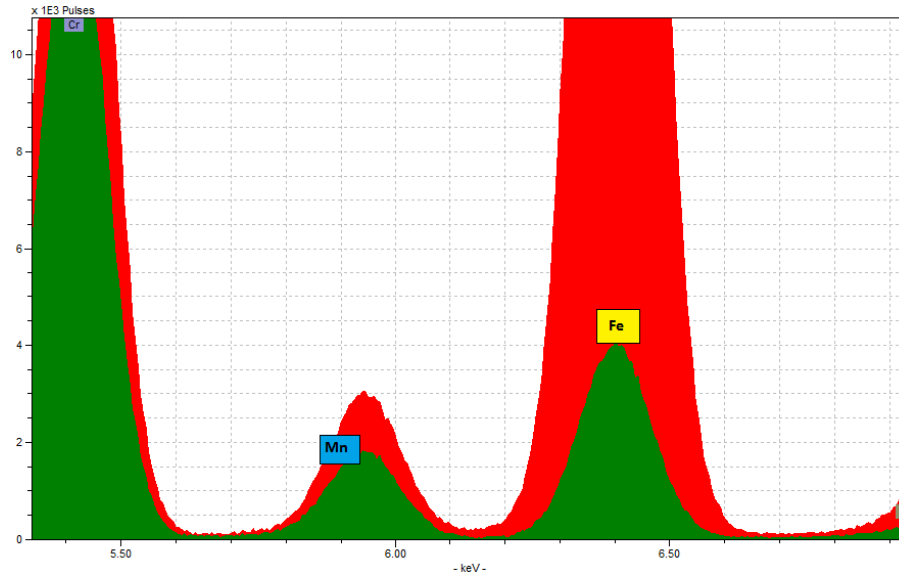


FIGURA 28 COMPARACIÓN SEÑAL DE MN ENTRE INCONEL E INCOLOY

Cobre: Para el Cu se estimó un DSR% aceptable del 5 %. El valor de concentración difirió un 11 % con respecto al valor certificado. Esta diferencia puede deberse al sesgo ya notado para Inconel o bien a la necesidad de realizar una nueva calibración, pero esta vez simulando la composición del Incoloy como matriz.

3.5. Espectroscopia de Emisión Atómica (ICP-OES)

Se contó con la participación del personal de la División Técnicas Espectroscópicas, el cual midió los digeridos de Inconel por ICP-OES con el fin de comparar los resultados entre las 2 técnicas (TXRF / ICP-OES). Esta comparación se focalizó en Ti, Mn y Cu, debido a que Nb y Co no arrojaron resultados satisfactorios por TXRF.

	Ti	Mn	Cu
Muestra	(%)		
1C	0,215	0,127	0,283
2C	0,210	0,125	0,295
3C	0,213	0,125	0,298
4C	0,208	0,127	0,299
1B	0,212	0,127	0,306
2B	0,225	0,135	0,319
PROMEDIO	0,214	0,128	0,300
Corrección Volumen	0,220	0,132	0,309

TABLA 15 RESULTADOS DIGESTIÓN INCONEL ICP-OES

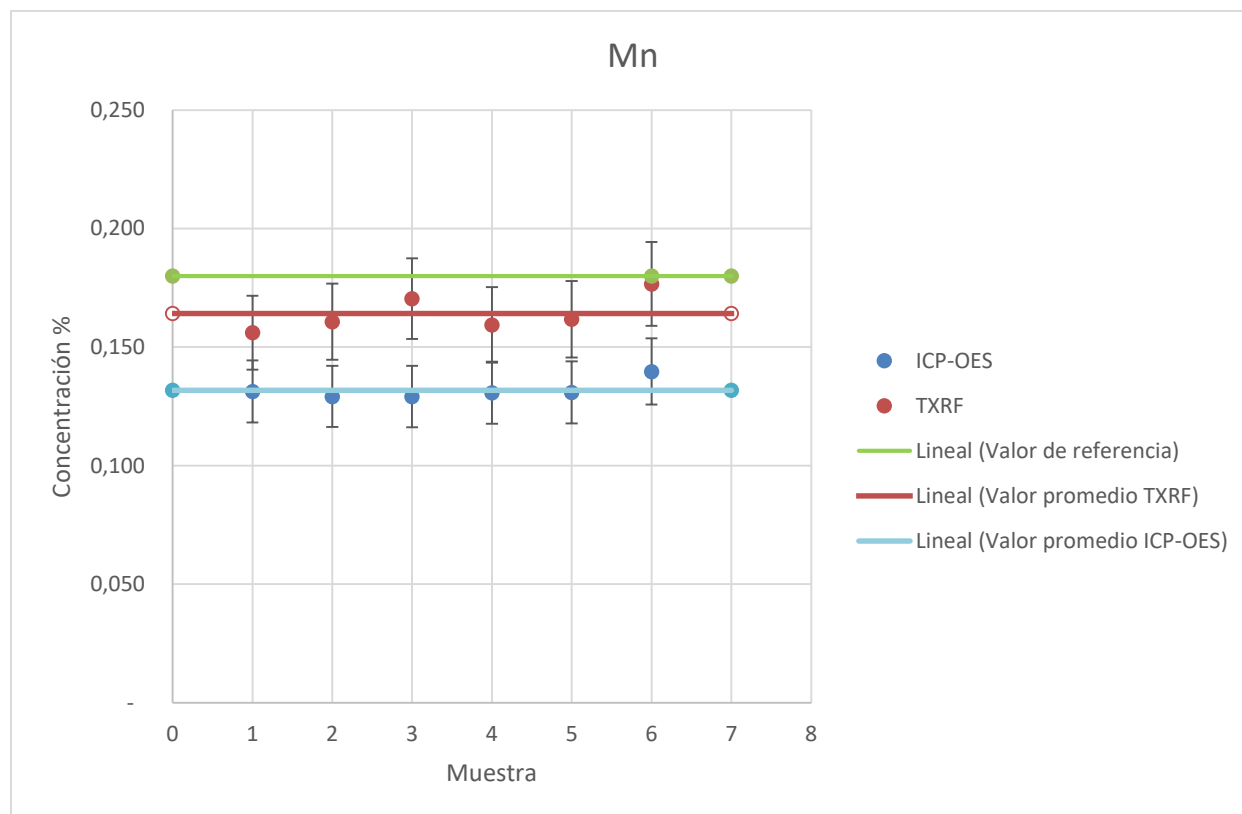
Para la medición por ICP-OES se debió agregar una corrección por volumen debido a que se realizó una dilución en un tubo tipo falcon de 15 mL. En la Tabla 16 puede observarse la comparación entre las 2 técnicas. Se puede ver cómo los valores para los 3 elementos medidos por ICP son menores que el valor certificado, al igual que para TXRF.

	Ti	Mn	Cu
ICP-OES	0,22	0,13	0,31
TXRF	0,26	0,16	0,32

TABLA 16 COMPARACIÓN RESULTADOS DIGESTIÓN INCONEL ICP-OES / TXRF (%)

Además, considerando una incertidumbre del 10 %, los valores obtenidos por ambas técnicas resultaron comparables entre sí. En este caso se consideró una incertidumbre del 10 %, valor aceptado para este tipo de técnicas espectroscópicas, pero a futuro se evaluará la misma para la metodología propuesta.

En la Figura 29 puede verse la comparación entre las mediciones por ICP-OES, TXRF y el valor de referencia junto con los intervalos de incertidumbre, y cómo en algunas concentraciones estos intervalos se superponen.



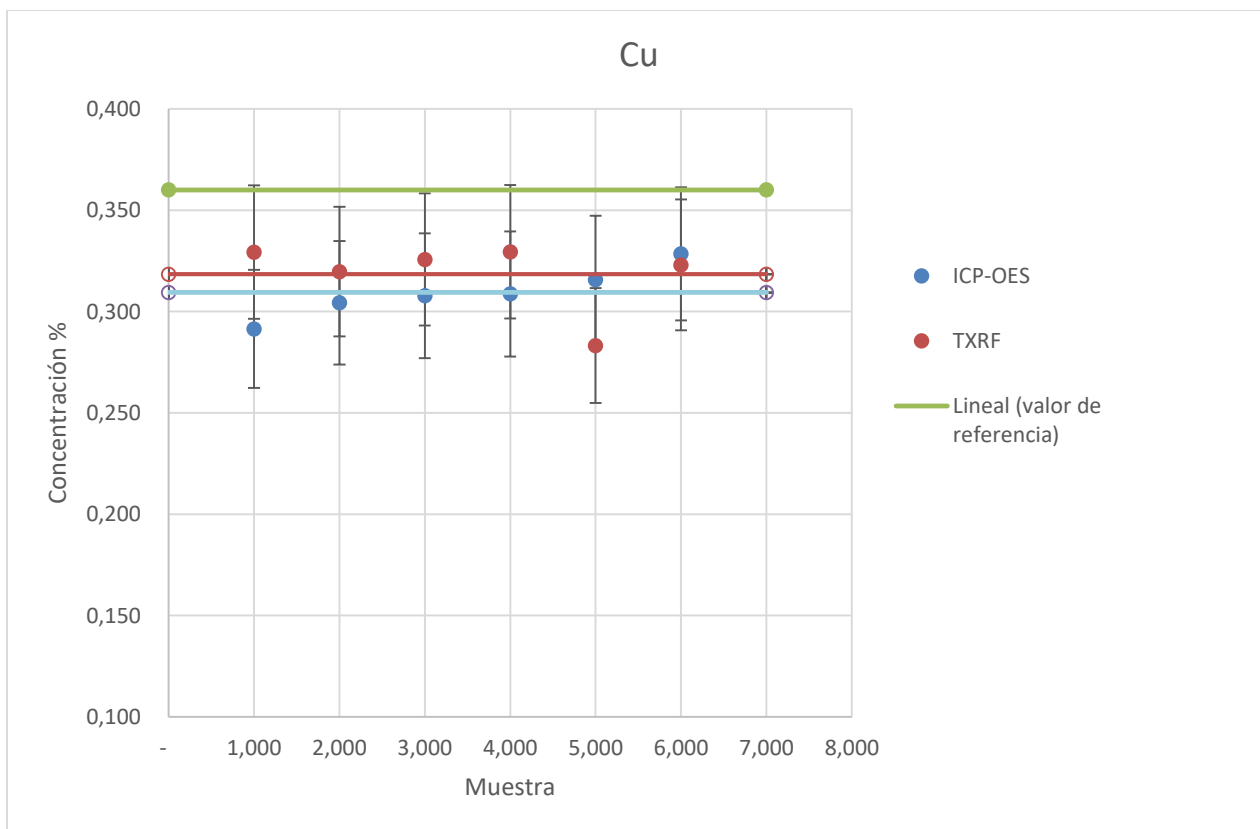
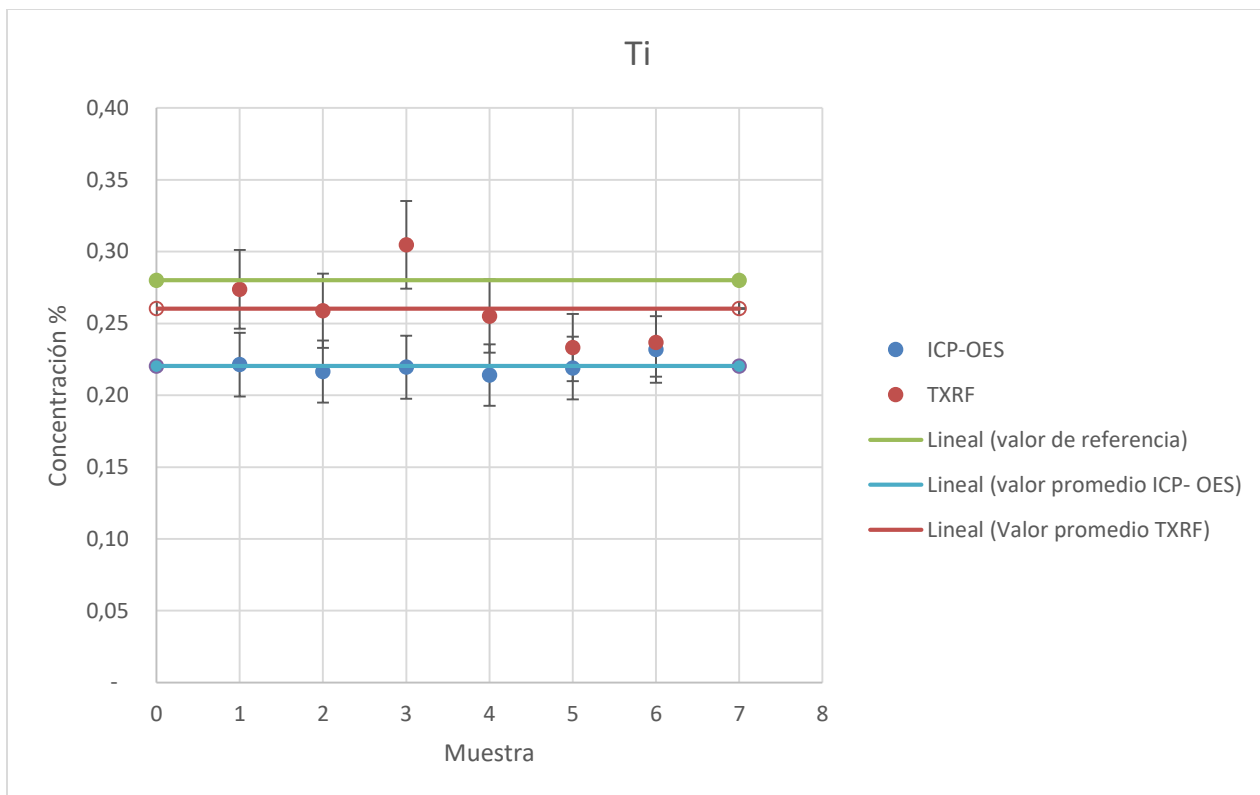


FIGURA 29 COMPARACIÓN MN, TI Y CU ENTRE TXRF E ICP-OES

CAPITULO 4

4. Conclusiones

En las superaleaciones de interés nuclear resulta de suma importancia conocer tanto los elementos minoritarios como las impurezas, sobre todo en las condiciones de un reactor, para evitar situaciones no deseadas. En este contexto, se logró estimar las concentraciones de Mn, Ti y el Cu por TXRF, pese a la complejidad de la matriz. Al ser TXRF una técnica multielemental se experimentó cierta dificultad a la hora de cuantificar los elementos minoritarios, ya que las señales de los elementos mayoritarios se superponen sobre las señales de los elementos de interés.

En cuanto al Co, la línea $K\beta$ (7,1 keV) del Fe solapa con la línea $K\alpha$ del Co (6,9 keV), impidiendo así una apropiada cuantificación. Podría corregirse la cuantificación separando el Fe de la matriz, lo que eliminaría el solapamiento. Por otro lado, se observó que durante la medición del material de referencia se alcanzó un límite de cuantificación menor al alcanzado durante la calibración. Esto se debe a que la concentración de Fe que se simuló en la matriz para la calibración fue de 22 mg/L, mientras que en la medición del SRM la concentración estimada de Fe fue de 5,5 mg/L. Esta diferencia entre las concentraciones de Fe, interfiere directamente con el límite de detección del Co.

En el caso del Ti, si bien la estimación de la concentración fue aceptable, ya que superó el test de Student para el sesgo, no cumplió los criterios de repetibilidad (Test de Horwitz) debido a los diferentes ajustes que realizaba el software. No obstante, a partir de los parámetros de desempeño obtenidos, podemos concluir que es posible cuantificar Ti en aleaciones de interés nuclear. A futuro podría sugerirse el uso de un software distinto, o una integración manual de la señal a fin de mejorar la dispersión.

Para el Mn se obtuvieron resultados aceptables para la digestión de Inconel, tanto para la concentración como para la dispersión. Sin embargo, se pudo ver cómo un aumento en la concentración de Fe, como sucede en la digestión de Incoloy, afecta directamente la concentración del Mn requiriendo así una nueva calibración de la sensibilidad.

En el análisis del Cu se obtuvieron parámetros de desempeño aceptables, resultando tanto repetible como reproducible. Al utilizar otra matriz como la del Incoloy, los resultados discreparon levemente del valor de referencia.

Finalmente, el Nb resultó el elemento más complejo a la hora de estimar su concentración. Esta dificultad se debe a la superposición entre la señal del Mo (fuente de rayos X) con la del Nb, impidiendo una correcta calibración y sumado a la baja sensibilidad de su línea espectral. Por lo tanto, debería recalibrarse el Nb en un equipo de TXRF que utilice una fuente distinta de rayos X. Una posibilidad podría ser una fuente de Tungsteno.

Se pudieron estimar los parámetros de desempeño para Mn, Cu y Ti. En particular, se ha encontrado que, tanto para la repetibilidad como para la reproducibilidad, el criterio de Horwitz resulta muy poco tolerante para las mediciones de los elementos en orden de los

porcentajes por TXRF. Esto puede deberse a las diluciones realizadas en el tratamiento de muestra, la cuales no están contempladas en el criterio.

La digestión resulta un paso determinante en este tipo de análisis. En primera instancia se recurrió al método detallado en el Cookbook digestión de Milestone (16) adaptado para digestión en plancha calefactora. Se logró digerir la muestra de Inconel en plancha calefactora con aceptable reproducibilidad, aunque el proceso resulta engorroso y complejo; se manipulan ácidos a altas temperaturas y poder evidenciar el punto final de la digestión se dificulta debido al color verde intenso de la matriz que obstruye la visión. A futuro sería recomendable reemplazar el método de digestión en plancha por el de microondas para mejorar la eficiencia, poder asegurar una digestión completa y así minimizar una posible causa de sesgo.

Finalmente, se logró digerir el material de referencia de Incoloy, y medir el mismo con la calibración realizada para Inconel. La digestión se llevó a cabo utilizando el mismo procedimiento que Inconel y este no presentó mayores dificultades. En el caso de la cuantificación, algunos elementos como el Mn y el Cu presentaron discrepancias comparados al valor de especificación, esto puede deberse a la diferencia entre las concentraciones de los aleantes principales (Ni-Cr-Fe) entre Inconel e Incoloy, por lo que se requeriría una nueva calibración esta vez simulando las concentraciones del Incoloy 800.

Como conclusión, se logró validar un método para la determinación de Mn, Cu y Ti como elementos minoritarios en aleaciones de base Ni, empleando una técnica novedosa, rápida y con bajo consumo de muestras y de reactivos, como la TXRF.

BIBLIOGRAFÍA

1. Sangita Dhara, N.L. Misra, Elemental characterization of nuclear materials using total reflection X-ray fluorescence spectrometry, TrAC Trends in Analytical Chemistry,
2. J.C. Danko et al., Corrosion in the Nuclear Power Industry, in Corrosion, Vol 13, 9th ed., Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1987
3. ALLOY 690 & 800 NUCLEAR STEAM GENERATOR TUBES (FAE)
4. S.R. Soria, S. Claramonte, A. Yawny, Determination of the fretting maps on Incoloy 800 steam generator tubes against AISI 420 steel, Tribology International, Volume 180, 2023)
5. A.F. Rowcliffe, L.K. Mansur, D.T. Hoelzer, R.K. Nanstad, Perspectives on radiation effects in nickel-base alloys for applications in advanced reactors, Journal of Nuclear Materials, Volume 392, Issue 2, 2009.
6. Fernández Ruiz, Ramón. (2010). Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF): Una gran desconocida. Anales de Química. 106. 5-12.
7. Reinhold Klockenkämper, Alex Von Bohlen, Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods, second edition 2014.
8. Eugene P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, second edition, Princeton New Jersey, Plenum Press. 1975.
9. P. Wobrauschek, Total reflection x-ray fluorescence analysis—a review, X-Ray Spectrom. 36 (2007) 289–300.
10. D.A. Skoog, D.M. West y F.J. Holler Química Analítica. 6a Ed. Mc Graw Hill, 1995.
11. S2 Picofox, Bruker, manual de usuario.
12. Tallería Narváez, C. A Análisis de aleantes e impurezas en zircaloy Trabajo Final Curso de especialización en Aplicaciones tecnológicas de la energía nuclear. Instituto Balseiro. Comisión Nacional de energía Atómica, Universidad nacional de Cuyo. 2014.
13. ISO 3534-1
14. The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision WILLIAM HORWITZ and RICHARD ALBERT.
15. Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados. Eurachem.
16. Cookbook Digestion Rev 03_04 Milestone Microwave Laboratory systems

ANEXO

Table 1. Certified Mass Fraction Values for SRM 867 Ni-Fe-Cr Alloy UNS N08825

Constituent	Mass Fraction (%)	Expansion Factor, <i>k</i>
Aluminum (Al)	0.0630 ± 0.0042	1.99
Carbon (C)	0.0212 ± 0.0019	1.98
Chromium (Cr)	23.375 ± 0.061	1.98
Cobalt (Co)	0.092 ± 0.012	1.97
Copper (Cu)	1.767 ± 0.032	1.99
Iron (Fe)	26.564 ± 0.063	1.96
Manganese (Mn)	0.3806 ± 0.0072	1.99
Molybdenum (Mo)	2.723 ± 0.028	2.01
Nickel (Ni)	43.47 ± 0.27	1.98
Niobium (Nb)	0.458 ± 0.030	2.00
Phosphorus (P)	0.0203 ± 0.0025	1.99
Silicon (Si)	0.3234 ± 0.0059	2.01
Titanium (Ti)	0.755 ± 0.049	1.99
Vanadium (V)	0.0478 ± 0.0035	2.00

Constituent	Mass Fraction (mg/kg)	Expansion Factor, <i>k</i>
Arsenic (As)	25.7 ± 8.1	1.96
Boron (B)	19.8 ± 1.6	1.99
Lead (Pb)	0.340 ± 0.005	2.09
Thallium (Tl)	0.00223 ± 0.00052	2.28

Reference Mass Fraction Values: The measurands are the mass fractions of the elements in nickel-base alloys, as determined by the methods indicated (Table 4). The values in Table 2 are the weighted means of the individual sets of measurements made by NIST and collaborating laboratories estimated using a Gaussian random effects model [3-5] and the DerSimonian-Laird procedure [6,7]. The associated measurement uncertainty was evaluated by the application of the parametric statistical bootstrap, consistent with the ISO/JCGM Guide and its Supplement 1 [8-11]. The expanded uncertainty, *U*, is presented as $U = k u_0$, where u_0 is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effects of between-laboratory, within-laboratory, and inhomogeneity components of uncertainty. The expansion factor, *k*, corresponds to an approximately 95 % confidence level. Each assigned mass fraction in Table 2 is metrologically traceable to the SI derived unit for mass fraction, which is the kilogram divided by the kilogram, or simply unity [1], but is expressed as milligrams per kilogram.

Table 2. Reference Mass Fraction Values for SRM 867 Ni-Fe-Cr Alloy UNS N08825

Constituent	Mass Fraction (mg/kg)	Expansion Factor, <i>k</i>
Gallium (Ga)	112 ± 5	2.57
Nitrogen (N)	170 ± 10	1.99
Oxygen (O)	50 ± 20	2.01
Silver (Ag)	0.25 ± 0.07	1.99
Sulfur (S)	17 ± 3	1.98
Tungsten (W)	56 ± 8	2.78



National Bureau of Standards

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 865

Inconel 625

(In Cooperation with the American Society for Testing and Materials)

This Standard Reference Material (SRM) is in the form of chips and is intended for use in chemical methods of analysis.

Constituent	Percent, by Weight ¹	Estimated Uncertainty ²
Carbon	0.037	0.003
Manganese	.18	.01
Phosphorus	.012	.003
Sulfur	.001	*
Silicon	.41	.01
Copper	.36	.01
Nickel	59.5	.2
Chromium	21.9	.1
Aluminum	0.21	.02
Titanium	.28	.02
Cobalt	.072	.004
Boron	<.001	---
Niobium	3.5	.1
Tantalum	<0.01	---
Molybdenum	8.6	.1
Iron	4.5	.1

NOTE: Inconel is a registered Inco, Ltd., trademark.

¹The certified value listed for a constituent is the present best estimate of the "true" value based on the results of the cooperative program for certification.

²The estimated uncertainty listed for a constituent is based on judgment and represents an evaluation of the combined effects of method imprecision, possible systematic errors among methods, and material variability. (No attempt was made to derive exact statistical measures of imprecision because several methods were involved in the determination of most constituents.)

*The estimated uncertainty for this value includes the range 0.002 to 0.006 % sulfur.

The overall coordination of the technical measurements leading to certification were performed under the direction of J.I. Shultz, Research Associate, ASTM-NBS Research Associate Program.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by R.E. Michaelis and W.P. Reed.

Washington, DC 20234
 May 5, 1984

Stanley D. Rasberry, Chief
 Office of Standard Reference Materials

(over)