

CNEA 368

Influencia de los Portadores
 Ga_2O_3 y NaF Sobre la
Volatilización y Excitación del
Vanadio, en el Método de
Scribner - Mullin

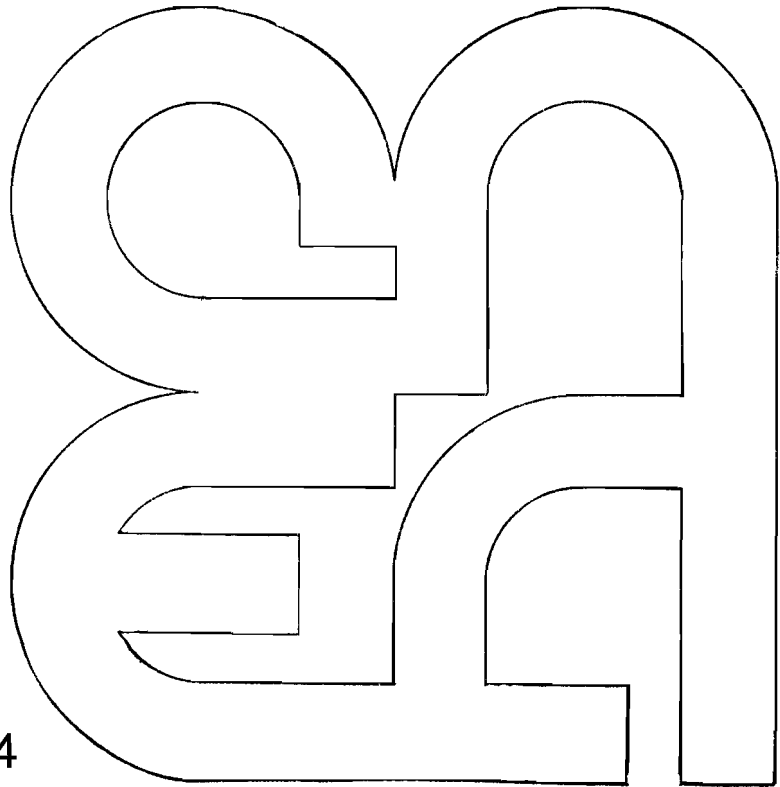
C. B. Amaya

O. O. Guido

Comisión
Nacional
de Energía
Atómica

República Argentina

Buenos Aires, 1974



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

B11

**GALLIUM OXIDES
SODIUM FLUORIDES
CARRIERS
VANADIUM OXIDES
EMISSION SPECTROSCOPY
URANIUM OXIDES
VOLATILITY**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

**INFLUENCIA DE LOS PORTADORES Ga_2O_3 Y NaF SOBRE
LA VOLATILIZACION Y EXCITACION DEL VANADIO, EN EL METODO
DE SCRIBNER - MULLIN**

C.B. Amaya y O.O. Guido

RESUMEN

Se evaluó la influencia del NaF y del Ga_2O_3 , utilizados como portadores, sobre la intensidad relativa de emisión de la línea atómica V 3183.98 Å y consecuentemente sobre la sensibilidad y límite de detección de dicho elemento en el método de Scribner y Mullin.

El comportamiento de los dos portadores resultó diferente en cuanto a la influencia sobre la volatilización del vanadio. Mediante medidas radiométricas utilizando ^{51}V , se determinó un grado de volatilización del 37 % con NaF y 0,9 % con Ga_2O_3 , para las condiciones de excitación adoptadas.

El empleo de fluoruro de sodio permitió aumentar significativamente la sensibilidad, disminuyendo el límite de detección aproximadamente cincuenta veces, sin perder precisión.

La contribución de las condiciones fisicoquímicas del plasma a la intensidad de emisión no fue significativamente diferente para uno y otro portador, de acuerdo con los resultados obtenidos en base a un esquema de cálculo propuesto.

SUMMARY

The influence of Ga₂O₃ and NaF carriers on the volatilization and excitation of vanadium, when using the Scribner-Mullin method

The influence of NaF and Ga₂O₃, used as carriers, on the relative emission intensity of the atomic line V 3183.98 Å and consequently on the sensitivity and detection limit of this element by Scribner and Mullin method, was evaluated.

The behaviour of these two carriers was found quite different concerning their influence on the volatility of vanadium. Based on radiometric determination using ⁴⁶V, a volatilization of 37 % with NaF and 0,9 % with Ga₂O₃, was determined for the excitation conditions adopted.

The use of NaF allowed an important increase in sensitivity, with a decrease in detection limit of about fifty times without loss of precision.

The contribution of the physico-chemical conditions of the plasma to the emission intensity, was not significantly different for both carriers, according to the results from a proposed method of calculation.

1. INTRODUCCION

Las determinaciones analíticas cuantitativas por medio de técnicas espectrográficas, están basadas en una relación funcional entre exposición y concentración.

En espectrografía la expresión empírica de la curva analítica es: [1]

$$I = KC^n \quad (1)$$

siendo I: exposición relativa (generalmente denominada intensidad relativa)

K: constante de proporcionalidad

C: concentración en la muestra

n: factor de emisión

La constante de proporcionalidad depende de los parámetros propios de la línea, del equipo, de la emulsión fotográfica, del sistema óptico de iluminación de la ranura, de la temperatura y presión electrónica en el plasma y de los parámetros de transporte del elemento bajo determinación.

El factor de emisión está relacionado con la autoabsorción de la línea y por lo tanto depende del número de átomos y su distribución en la columna del arco, pudiéndose considerar constante dentro de ciertos rangos de concentración. Cuando la concentración en el plasma es muy baja, n puede tomar valores cercanos a uno. Obviamente, cuando la línea no presenta autoabsorción vale uno.

Los dos parámetros de la ecuación espectrográfica son determinantes de la sensibilidad y límite de detección de un método.

En efecto, si se define la sensibilidad (S), en cualquier punto de la curva, como la derivada de la intensidad respecto de la concentración [2], se obtiene la expresión

$$S = \frac{dI}{dC} = nKC^{n-1} \quad (2)$$

En el caso particular en que el factor de emisión vale 1, la sensibilidad es igual a K e independiente de la concentración.

El límite de detección (LD), concentración para una señal significativa mínima (I_M), está definido por la ecuación

$$I_M = K (LD)^n \quad (3)$$

Reemplazando K por su valor, despejado de la expresión de sensibilidad calculada para la misma concentración, se llega a que

$$LD = n \frac{I_M}{S} \quad (4)$$

Si se considera $I_M = t s_f$, la expresión final del límite de detección es

$$LD = \frac{nt s_f}{S} \quad (5)$$

siendo t : factor estadístico a 1 % de nivel de confianza

s_f : desviación standard de la intensidad relativa del fondo

Con el objeto de analizar los diversos factores comprendidos en la constante de proporcionalidad, es conveniente utilizar la expresión, desarrollada

por de Galan [3], de la emisión espectral de una línea de átomo en un arco de corriente continua, válida para una disposición óptica de imagen sobre ranura y en ausencia de autoabsorción

$$I = L \bar{d} (1 - \alpha) 10^{-\alpha} \frac{\exp(-E_i/kT)}{Z(T)} \int_0^{\tau} Q dt \quad (6)$$

Siendo I : exposición relativa

L : factor que incluye el producto de las constantes propias de la línea (g : peso estadístico del nivel superior; A : probabilidad de la transición radiativa; h : constante de Planck; ν : frecuencia de la transición), la geometría óptica del instrumento y las características de la emulsión

\bar{d} : diámetro efectivo del plasma

α : grado de ionización

E_i : potencial de excitación

k : constante de Boltzmann

T : temperatura absoluta

$Z(T)$: función de partición del átomo

Q : número de átomos del elemento que pasan del electrodo al plasma por unidad de tiempo

τ : tiempo de exposición

En forma resumida, la ecuación anterior puede escribirse

$$I = f_l f_p \int_0^{\tau} Q dt \quad (7)$$

Siendo f_l : función de la línea y del instrumento

f_p : función de las condiciones de excitación en el plasma

Por otra parte, si se supone que todos los átomos volatilizados del elemento de interés entran en la zona de descarga, puede definirse el grado de volatilización como

$$f_v = \frac{\int_0^r Q dt}{W} \quad (8)$$

Siendo W : número de átomos del elemento a determinar contenido en el electrodo

La definición anterior está de acuerdo con la premisa básica de que existe proporcionalidad entre la cantidad integrada de elemento en el plasma y su concentración en la muestra. La relación entre ambas, resulta de la ecuación (8) y puede ser expresada por

$$\int_0^r Q dt = \frac{f_v N_A m}{M_o} C \quad (9)$$

Siendo N_A : número de Avogadro

m : masa de muestra en el electrodo

M_o : peso atómico del elemento

Por lo tanto, la constante K de la ecuación (1), cuando no hay autoabsorción, queda expresada por

$$K = f_l f_p f_v \frac{N_A m}{M_o} \quad (10)$$

La relación de las constantes correspondientes a una misma línea, obtenidas con distinto portador, para igual masa de muestra en los electrodos, es

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{f_{p1}}{f_{p2}} \frac{f_{v1}}{f_{v2}} \quad (11)$$

A su vez, por la ecuación (2), para $n=1$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{S_1}{S_2} \quad (12)$$

El desarrollo teórico anterior permitió analizar el comportamiento de dos portadores de diferente naturaleza química, Ga_2O_3 y NaF, en la determinación analítica de vanadio en U_3O_8 por la técnica de destilación fraccionada.

El estudio comparativo efectuado se basó en las consideraciones siguientes:

a) La naturaleza química del portador determina las características de volatilización.

b) La concentración y el potencial de ionización del catión correspondiente al compuesto utilizado gobiernan las condiciones de excitación en el plasma.

La elección del NaF se realizó teniendo en cuenta que, en esas condiciones de trabajo, puede reaccionar con el vanadio para dar compuestos fácilmente volatilizables, del tipo de los propuestos por Neuilly y colaboradores [4] para otros elementos; mientras que el Ga_2O_3 , prácticamente sólo afecta las condiciones de excitación, de acuerdo con varios autores [5, 6, 7, 8].

La concentración óptima del NaF fue establecida previamente [9]. La del Ga_2O_3 fue del 3 %, en lugar del 2 % propuesto en el método clásico de Scribner y Mullin [10], para aumentar el período silente y poder utilizar el mismo tiempo de excitación y exposición adoptado para el halogenuro.

Los valores de K_1 y K_2 se obtuvieron de las respectivas curvas analíticas y los de f_{V_1} y f_{V_2} se calcularon sobre la base de mediciones radiométricas con el trazador ^{46}V .

Sustituyendo en la ecuación (11) los valores anteriores, se calculó la relación de las contribuciones de las condiciones de excitación en el plasma al valor de las respectivas constantes de proporcionalidad y, por lo tanto, al de las sensibilidades, de acuerdo con la expresión (12).

II. EXPERIMENTAL

II.1. Determinación radiométrica de la cantidad de vanadio volatilizada durante la excitación y cálculo del grado de volatilización

II.1.1. Descripción del procedimiento

La volatilización del vanadio se midió radiométricamente, realizando las experiencias sobre una matriz de U_3O_8 con Ga_2O_3 ó NaF como portadores. Se aplicó la siguiente metodología:

a) Se prepararon cuatro patrones con concentración conocida de vanadio (TABLA 1), utilizando el isótopo de número de masa 48 como indicador, a los que se les agregó el portador bajo ensayo en las concentraciones indicadas en II.1.11.

b) Las mezclas anteriores se incorporaron a electrodos de Scribner y Mullin en cantidad equivalente a 100 mg de patrón. Para cada mezcla se cargaron seis y nueve electrodos para NaF y Ga_2O_3 , respectivamente.

c) La actividad de los electrodos cargados se midió con un espectrómetro monocanal con detector de centelleo (se midió el pico de aniquilación). Esta operación se efectuó cuatro veces para cada electrodo.

d) Posteriormente, se sometieron a un arco de corriente continua de 12 A, durante 60 segundos. Para cada concentración se dejaron como testigos electrodos sin excitar, dos para el halogenuro y tres para el óxido.

e) La actividad de los electrodos excitados y testigos se midió nuevamente, repitiéndose esta operación el mismo número de veces que en la medición inicial. En ambas mediciones de actividad se descontó la correspondiente a fondo y matriz.

f) Finalmente, se calculó la cantidad de vanadio volatilizado en cada electrodo y el grado de volatilización ($f_v\%$) de acuerdo con el esquema dado en el Apéndice.

II.1.11. Aplicación a los dos portadores comparados

El NaF se utilizó en concentración del 5% y el Ga_2O_3 al 3% respecto del U_3O_8 .

Las condiciones de excitación fueron:

Electrodos: Tipo Scribner y Mullin

Carga: 103 mg de ($U_3O_8 + 3\% Ga_2O_3$)

105 mg de ($U_3O_8 + 5\% NaF$)

Fuente de excitación : Jarrell-Ash-Custom Varisource, arco de corriente continua 12 A

Tiempo de excitación: 60 seg

En la TABLA 1 se incluyen los datos y los resultados de esas experiencias.

TABLA 1

Grado de volatilización del vanadio con NaF 5% y Ga₂O₃ 3%

PORTADOR	EXPERIENCIA N°	V EN ELECTRODO (μg) NOMINAL	V VOLATILIZADO (μg)	COEF. DE VARIACION (s _D %)	V VOLATILIZADO (f _v %)	V VOLATILIZADO PROM. (f _v %)
NaF	4	5	1,82	3,1	36,6	37,0
	4	10	3,77	3,6	37,4	
Ga ₂ O ₃	6	160	1,53	25	0,96	0,94
	6	80	0,74	27	0,92	

II.II. Determinación de la constante de proporcionalidad (K) de las curvas analíticas para ambos portadores, del límite de detección y de la sensibilidad.

Las experiencias se realizaron sobre dos series de patrones, una de altas concentraciones para el portador Ga₂O₃ y otra de bajas concentraciones para el NaF, aplicando las mismas condiciones espectrográficas en ambos casos.

Espectrógrafo : Hilger E 492, prisma de cuarzo, 1,70 m de distancia focal

Tiempo de exposición : 60 seg, atenuación 75 %, con sector rotatorio

Condiciones de excitación : descritas en II.I.II.

Placas espectrográficas : Kodak SA N° 1

Calibración de placas : espectro de hierro con sector rotatorio de 7 escalones

Cada curva analítica se obtuvo mediante tres series de experiencias. En total cada patrón fue excitado como mínimo por septuplicado.

La línea de vanadio 3183.98 Å se midió microfotométricamente. Los valores de intensidad relativa resultantes fueron corregidos por fondo y los promedios con sus desviaciones standards se representaron en función de concentraciones, en coordenadas logarítmicas. Figura 1.

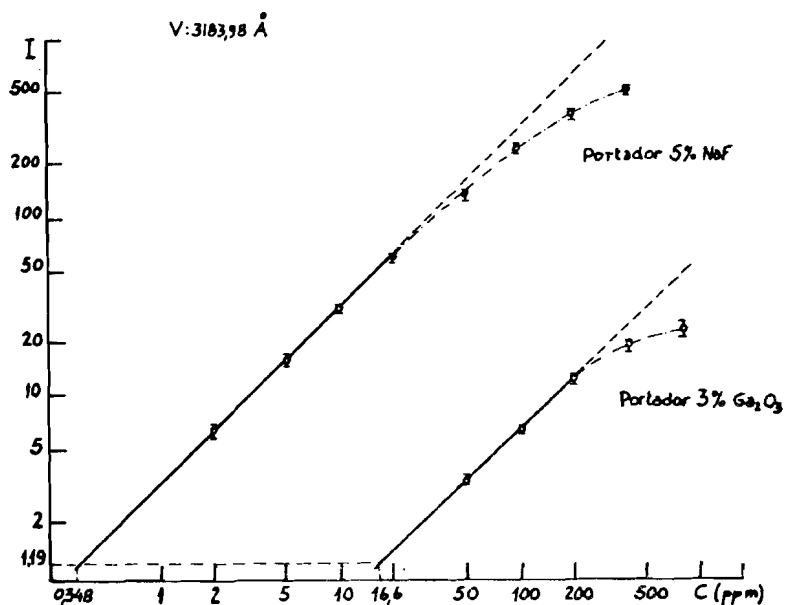


FIGURA 1
Curvas analíticas

En ambos casos las expresiones analíticas de las rectas se calcularon por el método de los mínimos cuadrados.

Los valores hallados para las constantes y sus errores, evaluados estadísticamente, son los de la TABLA 2.

TABLA 2
Constante de proporcionalidad y factor de emisión de las curvas analíticas

PORTADOR	n	s _n	logK	K	s _K
Ga ₂ O ₃	0,943	0,037	-1,076	0,084	0,015
NaF	0,968	0,019	0,519	3,30	0,12

Aplicando las fórmulas (2) y (5) se calculó la sensibilidad y el límite de detección para cada caso, con sus correspondientes errores obtenidos por propagación. Los valores se presentan en la TABLA 3.

TABLA 3
Límite de detección y sensibilidad

PORTADOR	LD (ppm)	S (1/ppm)
Ga ₂ O ₃	16,6 ± 3,5	0,067 ± 0,012
NaF	0,348 ± 0,015	3,31 ± 0,14

La diferencia entre los valores experimentales de la desviación standard del fondo (s_f) para ambos portadores no fue estadísticamente significativa. La s_f total, con 14 grados de libertad, resultó 0,40 y $t^* s_f = 1,19$, siendo $t^*_{0,01} = 2,98$. (valor de tablas).

El coeficiente de variación de los valores de intensidad relativa fue del orden de 6% para cada portador, dentro del correspondiente ámbito de concentraciones.

III. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en las experiencias de volatilización (TABLA 1) permiten concluir que el grado de volatilización del vanadio con el reactivo halogenante es treinta y nueve veces mayor que el obtenido con el óxido.

a) La volatilización muy baja producida en el caso del óxido de galio obligó a realizar mediciones de actividad acumulada grande, del orden de 300.000 cuentas totales, para disminuir el error en las determinaciones de vanadio en el electrodo, antes y después de excitar.

A pesar de haberse logrado un error relativo menor en cada medición del vanadio presente en el electrodo, el coeficiente de variación ($s_D\%$) resultó elevado cuando se lo calculó para la diferencia de mediciones, es decir, respecto de la masa de vanadio volatilizado.

Para determinar si las cantidades volatilizadas con este portador fueron significativas, es decir, no determinadas únicamente por errores aleatorios en las mediciones, se aplicó el test t al resultado de la experiencia para cada electrodo.

Los valores experimentales de t variaron entre 2.87 y 5.69, resultando en los doce casos ensayados superiores al valor teórico $t_{0,05}^* = 2,35$, correspondiente a problemas de una sola cola y tres grados de libertad; por lo tanto, no pudo afirmarse que las diferencias observadas no fuesen significativas, con una probabilidad de error de 5% en esta aseveración.

b) La diferencia de volatilización del vanadio, con los portadores ensayados, se tradujo en una sensible variación de la constante de proporcionalidad (K) de la curva analítica, la que resultó treinta y nueve veces mayor para NaF (TABLA 2).

Consecuentemente, el límite de detección para Ga_2O_3 fue aproximadamente cuarenta y ocho veces mayor y la sensibilidad el mismo número de veces menor que para NaF (TABLA 3).

Por otra parte, dado que el coeficiente de variación de los valores de intensidad relativa resultó igual para ambos portadores, se concluye que el uso de NaF permite disminuir del orden de cincuenta veces el valor inferior del ámbito de concentraciones determinables sin perder reproducibilidad.

c) La contribución de las condiciones fisicoquímicas del plasma al valor de la constante de proporcionalidad (K) no fue significativamente diferente para uno y otro portador, de acuerdo con los resultados obtenidos sobre la base del esquema de cálculo propuesto en la introducción.

Desde el punto de vista estadístico, el factor de emisión en ambos casos no se apartó significativamente del valor teórico unitario, es decir que mediante las experiencias realizadas no se pudo afirmar que existiese autoabsorción, lo que permite utilizar una expresión lineal para relacionar funcionalmente la intensidad relativa de emisión con la concentración:

$$I = K' C \quad (13)$$

Aplicando nuevamente el método de los mínimos cuadrados, se calcularon los valores de la constante K' para cada portador con sus correspondientes errores.

$$\begin{aligned} K'_{Ga_2O_3} &= 0,0630 \pm 0,0037 \\ K'_{NaF} &= 3,01 \pm 0,15 \end{aligned}$$

La relación entre ambos es

$$\frac{K'_{NaF}}{K'_{Ga_2O_3}} = 47,8 \pm 3,7$$

Recordando que para una función lineal la sensibilidad es igual a la pendiente, sobre la base de los datos anteriores y los obtenidos en II.I.II. (TABLA 1), se calculó la relación de las contribuciones de las condiciones de excitación al valor de las respectivas sensibilidades, mediante la expresión (11) y el correspondiente error compuesto.

$$\frac{f_p(\text{NaF})}{f_p(\text{Ga}_2\text{O}_3)} = \frac{3,01}{0,0630} \times \frac{0,0094}{0,37} = 1,21 \pm 0,34$$

Dado que la presencia de sodio determina en el plasma una temperatura menor que la obtenida con galio, el valor 1,21, no significativamente distinto de uno, indicaría que los distintos factores determinantes de la intensidad de emisión se compensan. Cuando desciende la temperatura, de acuerdo con la ecuación (6), la exponencial y la función de partición tienden a disminuir la intensidad de emisión, mientras que el complemento del grado de ionización $(1 - \alpha)$ y la componente de la velocidad de transporte $(10^{-\alpha})$ tienden a aumentarla.

Esta conclusión será verificada posteriormente cuando se calcule el cociente anterior mediante mediciones de temperatura y presión electrónica en el plasma del arco.

APENDICE

Esquema de cálculo de la cantidad de vanadio volatilizado.

I) Medición antes de excitar

ELECTRODOS		SERIE i		V EN ELECTRODO PROM. (μg)
		Nº DE CUENTAS	V EN ELECTRODO (μg)	
Testigos	1	a_{1i}	$a_{1i} \cdot f_i$	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_{li} \cdot f_i = A_1$
	
	M	a_{Mi}	$a_{Mi} \cdot f_i$	
A excitar	M+1	$a_{(M+1)i}$	$a_{(M+1)i} \cdot f_i$	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_{(M+1)i} \cdot f_i = A_{M+1}$
	
	R	a_{Ri}	$a_{Ri} \cdot f_i$	
Promedio		a_i		

Serie i : se compone de una medida radiométrica de cada electrodo, para una dada concentración de vanadio

N : número de series de medidas radiométricas. Se realizaron cuatro en todos los casos

$$f_i = \frac{A}{a_i}$$

f_i : factor de calibración para la serie i

A : concentración nominal del patrón expresada en $\mu\text{gV}/100\text{ mg}$ del mismo

II) Medición después de excitar

ELECTRODOS		SERIE i		V EN ELECTRODO PROM. (μg)
		Nº DE CUENTAS	V EN ELECTRODO (μg)	
Testigos	1	b_{1i}		A_1
 M b_{Mi}	 A_M
Excitados	M + 1	$b_{(M+1)i}$	$b_{(M+1)i} \cdot F_i$	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N b_{(M+1)i} \cdot F_i = B_{M+1}$
 R b_{Ri} $b_{Ri} \cdot F_i$ $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N b_{Ri} \cdot F_i = B_R$

$$F_i = \left[\frac{\sum_{j=1}^M F_{ji}}{M} \right]$$

F_i : factor de calibración para la serie i

$$F_{ji} = \frac{A_j}{b_{ji}}$$

F_{ji} : factor de calibración para el electrodo j en la serie i

j : identifica a los electrodos testigos

III) Diferencia

ELECTRODO	V EN ELECTRODO (μg)		DIFERENCIA (μg)	DIFERENCIA % (f_v %)
	ANTES	DESPUES		
M + 1	A_{M+1}	B_{M+1}	$A_{M+1} - B_{M+1}$	$\frac{(A_{M+1} - B_{M+1})}{A_{M+1}} 100$
.....
R	A_R	B_R	$A_R - B_R$	$\frac{(A_R - B_R)}{A_R} 100$
PROMEDIO				$\frac{100}{R-M} \sum_{q=M+1}^R \frac{A_q - B_q}{A_q}$

q : identifica a los electrodos excitados

IV) Cálculo de errores

Se calculó el error medio del promedio para la masa de vanadio en cada electrodo antes y después del arqueo y también el error de la diferencia. Para determinar si dichas diferencias fueron estadísticamente significativas (de acuerdo con el error experimental con que se trabajó) se aplicó el test t, a nivel de confianza del 5 y 2,5%.

$$\frac{s}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{\sum_1^N (X_i - \bar{X})^2}{(N-1)N}}$$

error medio del promedio

$$s_D = \sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}$$

error de la diferencia

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{s_D}$$

X_i : masa de vanadio en el electrodo para la serie radiométrica i
 \bar{X} : valor medio de las X_i

Los subíndices 1 y 2 se refieren a mediciones antes y después del arqueo respectivamente.

NOTAS

a) El esquema de cálculo incluyó la medición radiométrica del vanadio contenido en el electrodo antes de excitar, para eliminar posibles errores debidos a inhomogeneidad de los patrones. La aplicación de análisis de varianza a los valores experimentales demostró que las diferencias observadas entre electrodos fueron estadísticamente significativas y no correspondieron solamente a errores aleatorios de medición.

b) Se utilizaron testigos para independizarse de la ley de decaimiento radiactivo, cuyo uso requería una elevada reproducibilidad en la respuesta del instrumento, que no pudo lograrse en los ensayos previos.

c) La medición repetitiva de la actividad de los electrodos se realizó para obviar posibles errores debidos a la inestabilidad del equipo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) L.H. AHRENS y S.R. TAYLOR, *Spectrochemical Analysis*. 2° Ed. Addison y Wesley Publ. Co. Inc., Mass. U.S.A., pág. 89 (1961).
- 2) L. DE GALAN, *Spectroscopy Letters*, 3, 123, (1970).
- 3) L. DE GALAN, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 5, 735 (1965).
- 4) M. NEUILLY, P. RANQUET, G. BAUDIN, R. PICHAT, A. HERES y A. SIMENAUER, *Méthod. Phys. Anal.* 6, 68 (1970).
- 5) E.E. VAINSTEIN y YU. I. BELIAEV, *J. Anal. Chem. (USSR)* 13, 441, (1958).
- 6) A.N. ZAIDEL, N.I. KALITEEVSKII, L.V. LIPIS y M.P. CHAIKA, *Emission Spectrum Analysis of Atomic Materials*. AEC-tr-5745. U.S.A. pág. 330 (1963).
- 7) L. PSZONICKI y J. MINCZEWSKI, *Chem. Anal.* 7, 99 (1962).
- 8) Z.N. SAMSONOVA, *Opt. Spectry (USSR)*. 12, 257, (1962).
- 9) O.O. GUIDO y C.B. AMAYA, *Comunicación XI Congreso Latinoamericano de Química*. Santiago, República de Chile (1972).
- 10) B.F. SCRIBNER y H.R. MULLIN, *J. Res. Natl. Bur. Std.* 37, 379 (1946).