



UNAM

**ANÁLISIS "IN-SITU" DE MINERALES  
DE PLATA CON RADIOISÓTOPOS**

**TESIS PROFESIONAL**

**PATRICIA / SADURNI CASTILLO**

**1989**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

**ANALISIS "IN-SITU" DE MINERALES  
DE PLATA CON RADIOISOTOPOS**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A**

**PATRICIA SADURNI CASTILLO**

**1969**

**JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA**

**M. C. LUIS GALVES CRUZ.**

**ING. QUIMICO MANUEL NAVARRETE TEJERO.**

**ING. QUIMICO JORGE SALVAS GUERRERO.**

**ING. QUIMICO FERNANDO ITURBE HERMAN.**

**ING. QUIMICO JORGE GODOICO BENDOLA.**

**TEMA DESARROLLADO EN LA COLISION NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR.**

**SUSTENTANTE:**

**PATRICIA SAAVEDRA CASTILLO.**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**ING. MANUEL NAVARRETE TEJERO.**

**ASESOR:**

**FISICO CARLOS GARCIA MORENO.**

A Maria, hija de Jaime mi inolvidable hermano.

Con mi sincero reconocimiento al Sr. Ing. Armando López Martín del Campo, Director del Programa de aplicaciones Industriales de la radiación, y al Sr. Ing. Manuel Navarrete por la valiosa colaboración que me prestaron facilitándome la realización de este trabajo.

Señalando de modo especial mi profunda gratitud por su eficaz asesoramiento y ayuda, para el destacado físico-nuclear Sr. Carlos García Loreno, agradecimiento que será en él permanente.

Así mismo agradezco a la Comisión Nacional de Energía Nuclear todas las facilidades y atenciones prestadas.

## **I N D I C E**

### **I.- INTRODUCCION.**

### **II.- GENERALIDADES SOBRE RADIONUCLIDOS.**

EMISORES ALFA, BETA, GAMA, RAYOS X, BREMSSTRAHLUNG.  
ENERGIA, VIDA MEDIA.

### **III.- PRODUCCION DE RAYOS X.**

ABSORCION DE RAYOS X.  
DETECCION DE RAYOS X.

### **IV.- ANALISIS.**

FUENTES ADECUADAS PARA EL ANALISIS (BAJA ENERGIA).  
SELECCION DE ENERGIAS MEDIANTE FILTROS.  
EFECTOS DE OTROS ELEMENTOS EN LA MUESTRA.  
CURVAS DE CALIBRACION.

## I.- INTRODUCCION

Mucho se ha evolucionado sobre los análisis industriales de "estallas" gracias al conocimiento de la estructura del átomo.

Debe hoy prestarse considerable atención a las técnicas de aplicación de los radioisótopos que se han introducido en gran escala - en los laboratorios industriales en los últimos años.

El análisis de fluorescencia de rayos X es un método de análisis "no destructivo" para determinar el contenido de un elemento (en este caso plata) en sus minerales o en aleaciones.

El análisis de fluorescencias consiste en excitar los rayos X del elemento deseado mediante una fuente radiactiva y en cuantificar - la intensidad de los rayos X producidos, con un contador de centelleo; se utilizan filtros adecuados para seleccionar la energía que se desea contar y para eliminar los efectos producidos por - otros elementos presentes en la muestra.

El análisis por fluorescencia de rayos X con radioisótopos es de inmediata aplicación ya que no requiere de equipo sofisticado ni costoso, ya que sólo se necesita disponer de un detector de centelleo, de una fuente radiactiva, y de filtros adecuados; además, cualquier operario puede manejar el equipo y se puede emplear - equipo portátil para hacer determinaciones "in-situ".

La fuente y filtros están encerrados en una unidad detectora y el conteo de rayos X se efectúa en un integrador (que puede ser operado con baterías para uso en campo); se toman dos lecturas de un minuto cada una con un filtro determinado y se obtiene la diferencia entre ambas lecturas, que es proporcional al contenido de plata o del elemento por determinarse.

Esta técnica de análisis es útil en análisis en procesos continuos, en análisis de rutina y ha tenido éxito en los análisis de ciertas aleaciones (aceros, bronceos etc.) y en la medición de espesores de revestimientos metálicos.

## II.- GENERALIDADES

Al desarrollar este tema como tesis profesional se ha supuesto la necesidad de exponer algunas de las propiedades de los radioisótopos para poder realizar este tipo de análisis.

Al hablar de radioisótopos nos referimos a isótopos de un elemento cuya característica principal es que su núcleo es inestable - por lo que emite partículas o radiaciones.

Al emitir una partícula o radiación se dice que el radioisótopo se desintegra. Esta propiedad de desintegrarse emitiendo radiaciones es la que los distingue de los demás isótopos y hace que sean útiles en un gran número de aplicaciones en muchas ramas de la ciencia y la tecnología (8).

Las características de un radioisótopo son las siguientes:

- 1.- Su vida media, que es el tiempo necesario para que se desintegre la mitad de los núcleos inicialmente presentes de ese radioisótopo o sea, el tiempo necesario para que la actividad inicial se reduzca a la mitad; la actividad se define como el número de núcleos que se desintegran por unidad de tiempo.
- 2.- El tipo de radiación o radiaciones emitidas, que puede ser alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) ó ( $\beta^-$ ) ó gamma ( $\gamma$ ).
- 3.- La energía de cada una de las radiaciones emitidas, que es característica de cada radioisótopo.

La energía de las radiaciones se expresa en millones de electrones volts (MeV). Un electrón volt es la energía que adquiere un electrón al ser acelerado por una diferencia de potencial de un volt (8).

Para poder entender lo que es la desintegración radiactiva necesitamos detenemos a ver la estructura del átomo.

Los átomos consisten de un núcleo formado por protones y neutrones, alrededor del cual se encuentran electrones en estados

de energía cuantizados; a cada uno de estos estados le corresponde cierta energía. Mientras un electrón permanezca en el mismo estado no emite energía, pero al pasar de un estado a otro emite una cantidad de energía igual a la diferencia de energías entre el estado final e inicial, lo que produce el espectro de emisión característico de cada elemento.

Las sustancias radiactivas emiten tres tipos de radiaciones: rayos alfa que son partículas positivas; rayos beta que son electrones positivos o negativos; rayos gamma, que son ondas electromagnéticas semejantes a las de los rayos X, normalmente de menor longitud de onda y por tanto de mayor penetración.

Como resultado de la emisión espontánea de partículas cargadas, los núcleos radiactivos se transforman o "desintegran" en núcleos de un elemento diferente (10).

La partícula alfa es idéntica al núcleo del átomo de helio formado por dos protones y dos neutrones; consecuentemente cuando un núcleo emite una partícula alfa el nuevo núcleo tendrá un número atómico menor en dos unidades y un número de masa menor en cuatro unidades.

Aunque la partícula beta negativa es idéntica al electrón, los electrones como tales no existen en el núcleo, sino que al momento de la desintegración beta un neutrón del núcleo se transforma en protón, con la emisión y creación simultánea de un electrón; o sea, el protón permanece en el núcleo y el electrón es expulsado.

Así, cuando un núcleo emite una partícula beta negativa el nuevo núcleo tiene un número atómico mayor en una unidad y su número de masa permanece igual.

La otra forma de desintegración nuclear es por emisión de partículas beta positivas o positrón. Cuando ésta es emitida por un núcleo inestable se convierte en un nuevo núcleo con igual número de masa pero con un número atómico menor en una unidad; o sea, en este pro

caso se convierte un protón del núcleo en un neutrón con la creación y emisión simultáneas de un positrón (10).

Captura electrónica o captura-k.- Un protón del núcleo se combina con un electrón extranuclear transformándose en un neutrón y emitiendo un neutrino. El electrón con el que se combina el neutrón es generalmente uno de la capa k y a esto se debe el nombre de captura-k, aunque puede combinarse también con algún electrón de otra capa. El electrón capturado es reemplazado por otro de una capa superior y ésto hace que el átomo emita radiación electromagnética. En este proceso el nucleido reduce su número atómico en una unidad y su número de masa permanece igual.

En cualquiera de los procesos anteriores puede ocurrir que el núcleo quede con mayor energía de la que corresponde al estado estable. Entonces se dice que el núcleo está en un estado excitado y emite el exceso de energía en forma de radiación electromagnética. Con este tipo de emisión gama no cambia ni el número atómico ni el número másico (8).

Cada radioisótopo se desintegra según un esquema de desintegración - característico y propio de ese isótopo; por ejemplo el Americio  $\text{Am}^{241}$  que se utiliza en este trabajo emite gamas de baja energía (26 y 60 keV).

En el caso de la desintegración beta la energía de emisión de los electrones no es única sino que muestra una distribución continua ya que la energía de emisión se distribuye entre el electrón y un neutrino siendo el neutrino una partícula que se forma también en el proceso de desintegración, no tiene carga y su masa es despreciable. Sin embargo, la energía máxima con la que puede ser emitido un electrón en este proceso sí es característica de cada especie; por ejemplo, el prometio  $\text{Pm}^{147}$  (que también se utiliza en este trabajo) emite betas o electrones, con una energía máxima de 0.223 MeV.

Al hablar de los efectos de las radiaciones o partículas sobre la materia nos referimos a las interacciones que se llevan a cabo entre ambos, siendo estos efectos función de la masa y naturaleza de la materia y de la energía y naturaleza de la radiación.

Al incidir las partículas en un material van cediendo su energía cinética a los átomos del material produciéndose ionizaciones, dispersiones etc.

Las radiaciones alfa (partículas pesadas) y las radiaciones beta (partículas ligeras) tienen una energía muy superior a los niveles energéticos atómicos y al pasar a través de la materia pierden su exceso de energía por interacción principalmente con electrones de los átomos que encuentran en su trayectoria.

Como resultado de esta interacción los electrones de los átomos pueden ser desplazados de su nivel orbital a otro de mayor energía, que es lo que se le llama proceso de excitación, o bien, pueden ser arrancados por completo del átomo; a este segundo proceso se le llama ionización; los iones producidos en esta forma pueden causar a su vez ionizaciones subsecuentes en otros átomos (3).

Así, si un electrón negativo incide en un material, al encontrar un átomo puede ionizarlo o sea arrancarle un electrón; el electrón arrancado y el átomo ionizado constituyen un par de iones primarios; el electrón original continúa interaccionando hasta perder toda su energía cinética.

La radiación de frenamiento (bremsstrahlung) es radiación electromagnética emitida cuando una partícula beta es frenada por el campo eléctrico de un núcleo. Se le llama radiación de frenado y presenta un espectro continuo de energías (del orden de magnitud de la energía de los rayos X que mencionaremos después) (7).

Otro caso de emisión de energía es la emisión de rayos  $\lambda$  (con un espectro de líneas o característico) que es radiación electromagné-

tica liberada por un átomo al llenarse los lugares correspondientes a electrones ausentes de las capas K, L, M; por ejemplo  $Cd^{109}$ .

Espectro de energía de algunas fuentes empleadas para excitar rayos  $\lambda$  en análisis de fluorescencia.

En la figura II (a) se muestra el espectro del  $Pm^{147}/Al$  que es un ejemplo de radiación de frenado (o bremsstrahlung); el  $Pm^{147}$  emite radiación beta con energía máxima de 0.223 MeV; esta radiación es convertida a bremsstrahlung mediante un blanco de aluminio. Su vida media es 2.6 años.

En la Fig. (b) se muestra el espectro de un emisor gamma de baja energía,  $Am^{241}$  que emite gamas de 60 keV y 26 keV. Su vida media es 470 años; también emite alfas de diversas energías.

En la Fig. (c) se muestra el espectro de  $Cd^{109}$  que se desintegra por captura  $k$  con la subsecuente emisión de rayos  $\lambda$  de la plata y rayos gamma de 80 keV. Su vida media es 1.3 años (4).

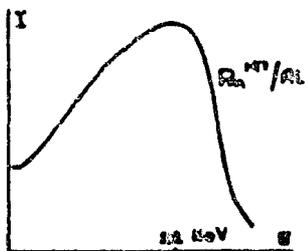


fig (a)

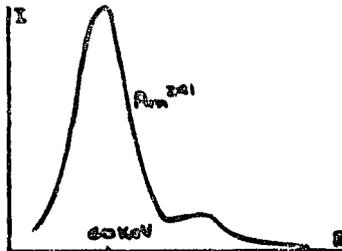


fig (b)

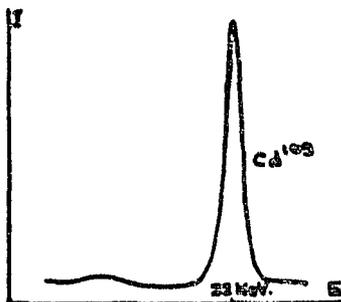


fig (c)

fig. II

### III.- PRODUCCION DE RAYOS X

Los rayos  $\lambda$  son una forma de radiación electromagnética cuya longitud de onda es inferior a las dimensiones del átomo (en el orden de angstrom). En forma de fotones se imaginan como partículas transportadoras de energía que viajan a la velocidad de la luz y poseen cada una de ellas una frecuencia asociada (12).

Su energía se expresa como  $E = h\nu$  en donde  $h$  es la constante de Planck =  $6.62 \times 10^{-27}$   $\frac{\text{ergios}}{\text{seg}}$  y  $\nu$  es la frecuencia en unidad de  $(\text{seg})^{-1}$ .

Los rayos  $\lambda$  se producen cuando electrones suficientemente rápidos son frenados por la materia; en la práctica se producen mediante el bombardeo de un blanco llamado anticátodo con electrones emitidos por un cátodo que por lo general es un filamento de wolframio a temperatura elevada que por efecto termoiónico emite electrones; estos electrones se aceleran por un campo eléctrico obtenido al establecer una diferencia de potencial entre cátodo y anticátodo - (de 10,000 a 100,000 voltios, pueden llegar en las máximas de rayos  $\lambda$  hasta 500,000 voltios).

El anticátodo detiene a los electrones con emisión de rayos  $\lambda$ . - Produciéndose gran cantidad de calor eliminando éste con sistemas de enfriamiento adecuados.

La producción de rayos  $\lambda$  es consecuencia de la interacción de los electrones acelerados con la materia; casi todos ellos al chocar - con las partículas de ésta sufren colisiones rasantes perdiendo un poco de su energía en cada colisión, aumentando con ésto la energía cinética de las partículas y la temperatura del material.

Los electrones pueden seguir interaccionando hasta perder toda la energía cinética adquirida al acelerarlos por una diferencia de potencial y transformarla en rayos  $\lambda$  por dos procesos: los que producen espectro continuo o bremsstrahlung (ver fig. 11 a) y los que

producen espectro de líneas o característico (fig. II c).

- 1.- Los rayos  $\lambda$  con espectro continuo se producen al hacer incidir las partículas aceleradas sobre un blanco. Las partículas al llegar al núcleo del átomo pierden energía en presencia del campo eléctrico del núcleo emitiendo un espectro continuo de radiación.
- 2.- El espectro de líneas se produce cuando las partículas incidentes poseen mayor energía que la de arranque de los electrones de los átomos del material, en cuyo caso se producirá efecto fotoeléctrico. Al quedar una vacante en la capa K o L hay un reacondo de los electrones que pasan a estas capas con la consiguiente emisión de rayos X característicos del material que se emplea como blanco. Como ya dijimos al espectro continuo emitido por un anticátodo bombardeado por un haz de electrones se superpone otro de rayas características que no depende más que de la naturaleza del anticátodo. Contrariamente a lo que ocurre a la zona visible, estos espectros no tienen más que un número muy pequeño de rayas y su aparición se explica de un modo muy sencillo. Por efecto del choque de los electrones incidentes ciertos átomos del anticátodo se ionizan, y como consecuencia del choque el átomo pierde un electrón de la corteza. Si el electrón arrancado proviene de una capa interna del átomo los de las capas externas tendrán tendencia a ocupar el lugar que aquel dejó vacante y al cambiar de orbita pierden energía potencial, que se proyecta al exterior en forma de un fotón. Este es el mecanismo de emisión de los fotones de las rayas características de los rayos X (12).

El espectro de los rayos  $\lambda$  toma entonces una forma como la representada en la Fig. III a. Como se advierte en dicha Fig. El espectro de radiación puede considerarse formado por dos componentes: la contenida en la parte más baja y extensa es la que se le llama

espectro continuo y la que aparece en forma de dos picos es a la que se le llama espectro de líneas o característico.

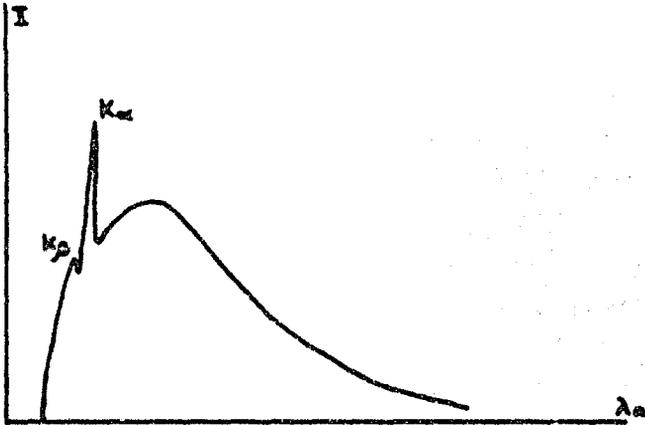


Fig. III (a)

## ABSORCION DE RAYOS X

El fenómeno de absorción de los rayos X hace posible uno de los principales métodos de control "no destructivo" de materiales, la radiografía, que revela defectos internos (huecos, fisuras), que no son accesibles a la observación visual directa en diversos materiales (11).

La interacción de los rayos X con la materia se lleva a cabo por los tres mecanismos siguientes:

### a) Efecto Fotoeléctrico.

En este efecto el rayo gamma o X transfiere toda su energía a un electrón atómico que escapa del átomo con una energía igual a la del fotón incidente menos su energía de enlace.

### b) Efecto Compton.

En este efecto el rayo X o gamma choca elásticamente con un electrón atómico; como resultado de esto se tiene que el electrón adquiere una energía cinética, es despedido y el rayo gamma es dispersado con menor energía que la incidente y a su vez puede interactuar nuevamente.

### c) Producción de Pares.

Este proceso se presenta en el caso de que los rayos X tengan una energía mayor de 1.02 MeV; consiste en que un fotón desaparece en presencia del campo eléctrico de un núcleo, transformándose en un par electrón positrón.

A través de estos tres efectos se produce principalmente la absorción de las radiaciones electromagnéticas por la materia (12).

Cuando un haz de radiación incide en un material existe, una cierta absorción del haz. La cantidad absorbida de un haz de radiación de una energía dada, depende del espesor y de la densidad del material absorbedor a través del producto de ambos denominado espesor másico (igual al espesor por la densidad del material), que se -

expresa en  $g/cm^2$ , y del coeficiente de absorción del material.

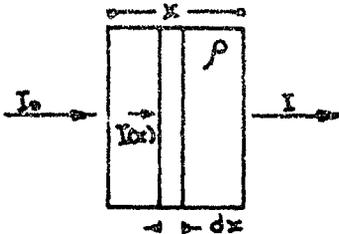
Para estudiar la absorción de los rayos X se hace pasar un haz colimado a través de distintos espesores del material absorbedor y se mide la intensidad transmitida.

Sean:  $I_0$  = intensidad del haz incidente.

$I$  = intensidad del haz transmitido.

$dx$  = espesor del absorbedor.

$\rho$  = densidad del material.



La pérdida  $dI$  en la intensidad de un haz colimado de radiación como consecuencia de haber pasado a través de la citada lámina será naturalmente proporcional a  $I$  y a la cantidad de materia atravesada,  $\rho dx$  lo que se expresa por la relación:

$$dI(x) = -\mu I(x) \rho dx$$

El factor de proporcionalidad  $\mu$  se denomina coeficiente de absorción másico y es igual a la fracción en que disminuye la intensidad de radiación por unidad de espesor del absorbedor. Se expresa en  $cm^2/g$ . El valor de  $\mu$  depende del número atómico del material y de la energía de la radiación; si en lugar de atravesar una capa delgada pasa a través de una más gruesa, de espesor  $x$ , la intensidad del haz emergente se obtiene integrando la ecuación anterior - lo que da la expresión siguiente:

$$I = I_0 e^{-\mu \rho x}$$

La cantidad  $\mu$  se designa frecuentemente con el nombre de coeficiente de absorción lineal y se representa por  $\mu = \mu_m \rho$

El coeficiente de absorción másico es una característica del elemento considerado y varía con la energía de la radiación incidente.

La primera característica esencial es que cuanto mayor sea la energía de la radiación tanto mayor será su poder de penetración.

Otra característica del coeficiente de absorción es la existencia de discontinuidades en el valor de  $\mu$  en función de la energía - que se explica inmediatamente teniendo en cuenta lo que ya se mencionó en relación al efecto fotoeléctrico en el que el fotón cede toda su energía al electrón proyectándolo fuera del átomo; para expulsar un electrón es necesario comunicarle una energía por lo menos igual al valor  $\epsilon_p$ , energía de azarre que lo liga al átomo y por lo tanto, para provocar el efecto fotoeléctrico con el electrón, el fotón incidente debe de poseer una energía  $h\nu$ ; cuando - menos igual a  $\epsilon_p$ . (12)

En la Fig. III b, se muestra una gráfica del coeficiente de absorción en función de la energía para dos elementos (Nodio y Molibde no), en la región de 10 a 100 KeV, zona en la que predomina la absorción por efecto fotoeléctrico. En dicha gráfica se observan las discontinuidades en el valor de  $\mu$  para dichos elementos, que se presentan en energías de 23.224 y 20.002 KeV respectivamente. (13)

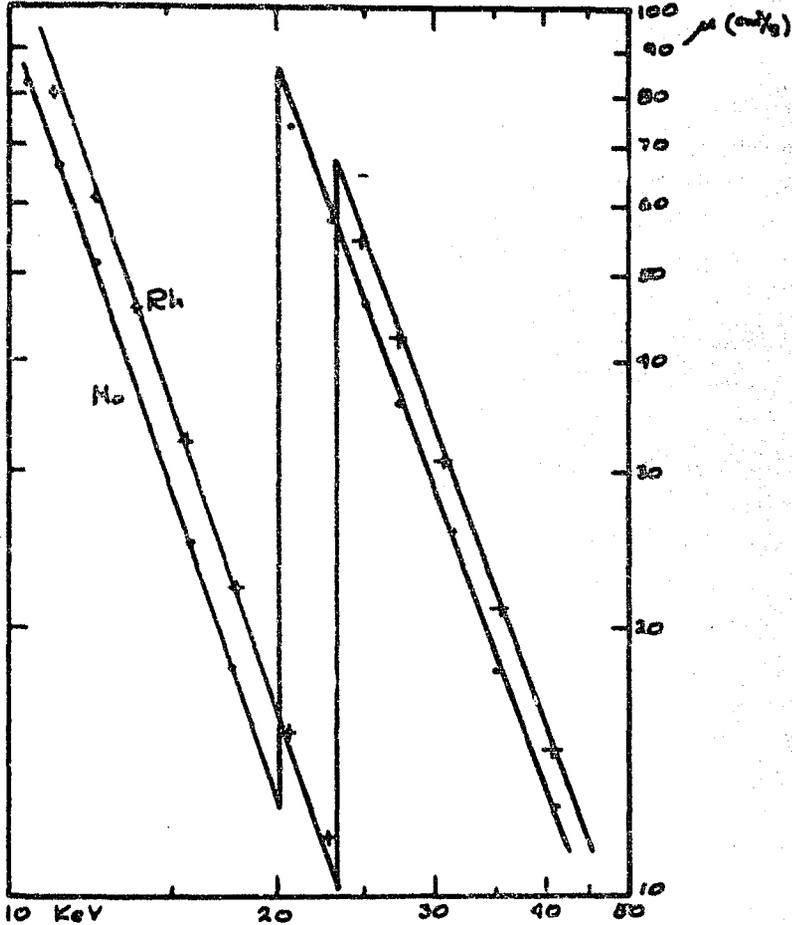


fig. III b

## DETECCION DE LOS RAYOS X

Uno de los métodos de detección de rayos X se basa en la transformación de rayos X invisibles en radiaciones electromagnéticas del dominio visible; en efecto, los rayos X tienen la propiedad de producir fluorescencias en ciertas sustancias (yoduro de sodio activado con talio, cianuro de bario, sulfuro de zinc etc.), por lo que estos materiales fluorescen por efecto del impacto de los rayos X; se han desarrollado procedimientos para determinar el número de centelleos producidos, uno de ellos es mediante los detectores de centelleo cuya base es el fenómeno de absorción de las radiaciones por ciertas sustancias llamadas fósforos y reemisión de la energía en forma de luz visible. (1)

En dicho detector la radiación incide sobre un cristal de características especiales tal como el NaI (2), que es ideal para detectar rayos X y  $\gamma$ .

Al incidir esta radiación hace que un electrón salga expulsado en el cristal por efecto fotoeléctrico o Compton produciéndose posteriormente un pequeño centelleo por la emisión de un fotón. Este fotón incide sobre un tubo fotomultiplicador que tiene un cátodo fotosensible.

Al incidir el fotón sobre el fotocátodo se liberan en éste uno o más electrones que son acelerados por una diferencia de potencial hacia el primer ánodo de una cadena de unos diez u once dinodos; en el primer dinodo se produce una multiplicación en el número de fotoelectrones incidentes; por cada fotoelectrón se liberan tres o cuatro electrones en el dinodo, que son a su vez acelerados hacia el segundo dinodo y así sucesivamente. Después de diez dinodos se tendrá una multiplicación de  $3^{10}$  y los electrones son colectados en el ánodo del tubo fotomultiplicador en el que se obtiene un pulso de corriente proporcional al número de electrones liberados en el fotocátodo por cada fotón incidente.

Este pulso pasa a un amplificador y de allí a un escalador en el que se registra el número de pulsos producidos en un cierto tiempo.

Todo el equipo empleado es portátil y puede ser operado con baterías para trabajos en campo. (11)

#### IV.- A N A L I S I S

El análisis por fluorescencia se efectúa de la siguiente manera. Un material emisor de rayos  $\lambda$  ya sea producidos por bremsstrahlung o por rayos  $\lambda$  característicos se utiliza como fuente de excitación y se hacen incidir estas radiaciones sobre la muestra - del mineral de plata a estudiarse.

Al someter la muestra al bombardeo de dicho haz de rayos  $\lambda$  de energías definidas, ésta emite rayos  $\lambda$  característicos de los elementos de la misma y mediante un análisis "no dispersivo" de estos rayos  $\lambda$  se puede determinar qué elementos están presentes en la muestra y en qué cantidad.

En los análisis convencionales de rayos  $\lambda$  la muestra es excitada con un tubo generador de rayos  $\lambda$ , y los rayos  $\lambda$  de fluorescencia son analizados dispersivamente por cristales que los difractan en diversas direcciones según su energía; con el uso de un colimador y un detector convencional se puede medir la intensidad del haz difractado en una dirección dada.

Con estos cristales la eficiencia de selección es muy baja por lo que se requiere un haz de excitación muy intenso. Este equipo es complicado y caro.

Si se utiliza un método de análisis "no dispersivo" con el que se tenga mejor eficiencia de selección es posible emplear una fuente radiactiva en substitución del tubo generador. La actividad de la fuente es generalmente del orden de 1 mCi y tiene forma de un botón de aproximadamente 1 cm de diámetro; está blindada en forma tal que emite radiación en una sola dirección. ( $180^{\circ}$ ).

Excitación de rayos  $\lambda$  característicos.

La plata emite rayos  $\lambda$  característicos de las siguientes energías:

		intensidad relativa.
K <sub>α1</sub>	22.162 KeV	100
K <sub>α2</sub>	21.988 KeV	50
K <sub>β1</sub>	34.942 KeV	21
K <sub>β2</sub>	28.454 KeV	3

y su discontinuidad de absorción para la capa K se presenta a -  
25.517 KeV.

Para excitar los rayos X (λ) característicos de la plata se re -  
quiere una energía mayor a la correspondiente a la discontinuidad  
de absorción o sea, mayor que 25.517 KeV. (13)

#### FUENTES ADECUADAS PARA EL ANALISIS.

La fuente que se selecciona para que dé una eficiente excitación  
de los rayos λ fluorescentes y una intensidad baja de la radiación  
dispersada, tendrá que ser de una vida media relativamente larga,  
barata, segura, y con una actividad adecuada. (1)

La máxima eficiencia de excitación de rayos X fluorescentes con -  
energías de unos pocos KeV se obtiene utilizando gamas de bajas -  
energías o emisores de rayos λ cuyas energías están justamente -  
arriba de la discontinuidad de absorción correspondiente a la fluo -  
rescencia del elemento requerido en la muestra. (1)

Para realizar la parte práctica de este trabajo se dispone de dos  
fuentes para excitar los rayos X característicos de la plata: un  
emisor gama de baja energía, americio<sup>241</sup> y, un emisor de partícu -  
las beta Pa<sup>147</sup> con energía máxima de 0.223 MeV.

La fuente de Am<sup>241</sup> emite rayos λ de 60 KeV y de 26 KeV estos últi -  
mos en proporción muy baja; su vida media es 460 años.

La fuente de Pa<sup>147</sup> / Al emite radiación de frenado con una energía

comprendida entre 20 y 80 KeV (espectro continuo); su vida media es de 2.65 años. (4)

El arreglo geométrico empleado en esta técnica de análisis y con el cual se obtuvieron los espectros de excitación de dichas fuentes, se muestra en la figura IV a. (1)

En la Fig. IV b (1,2,3,4) se muestran espectros de excitación de plata obtenidos con la geometría de la Fig. IV a.

Estos espectros se obtuvieron utilizando un cristal de NaI (Tl)-acoplado a un analizador de altura de pulsos de un canal.

La Fig. IV b<sub>1</sub> muestra el espectro obtenido excitando plata metálica con una fuente de  $Pm^{147}/Al$ ; la IV b<sub>2</sub> se obtuvo empleando  $Am^{241}$  como fuente de excitación; la IV b<sub>3</sub> presenta el espectro obtenido al excitar una muestra pulverizada de un mineral de plata con la fuente de  $Pm^{147}/Al$  y la Fig. IV b<sub>4</sub> corresponde a la IV b<sub>3</sub> pero excitando con una fuente de  $Am^{241}$ .

Con objeto de seleccionar la fuente de excitación más adecuada se hizo la siguiente comparación.

En plata metálica la fuente de  $Pm^{147}/Al$  da un "pico" más alto - que la de  $Am^{241}$  (Fig. IV b<sub>1</sub>) estos "picos" corresponden al número de rayos X producidos en la plata con cada una de las fuentes. - En el caso del  $Am^{241}$  es visible un "pico" de menor intensidad correspondiente a la radiación del  $Am^{241}$  retrodispersada por la muestra con una energía promedio de 48 KeV. Con la fuente de  $Pm^{147}/Al$  se obtiene un espectro de excitación con mayor definición y menos interferencias que con  $Am^{241}$ .

En mineral de plata la altura del pico o sea el número de rayos X producidos es mayor también cuando se excita con  $Pm^{147}/Al$ ; con la fuente de  $Am^{241}$  el "pico" de retrodispersión es casi igual al de los rayos X excitados (Fig. IV b<sub>4</sub>). Por lo que se concluye que de estas dos fuentes disponibles para excitar es más adecuada la de  $Pm^{147}/Al$ .

Respecto a los picos<sup>o</sup> de retrodispersión de  $\text{Am}^{241}$  (Fig. IV b<sub>4</sub>) - cabe notar que la intensidad de retrodispersión depende del número atómico del retrodispersor, de ahí que la altura de ese pico sea menor con plata metálica (número atómico 47) que con el mineral de plata (menor número atómico).

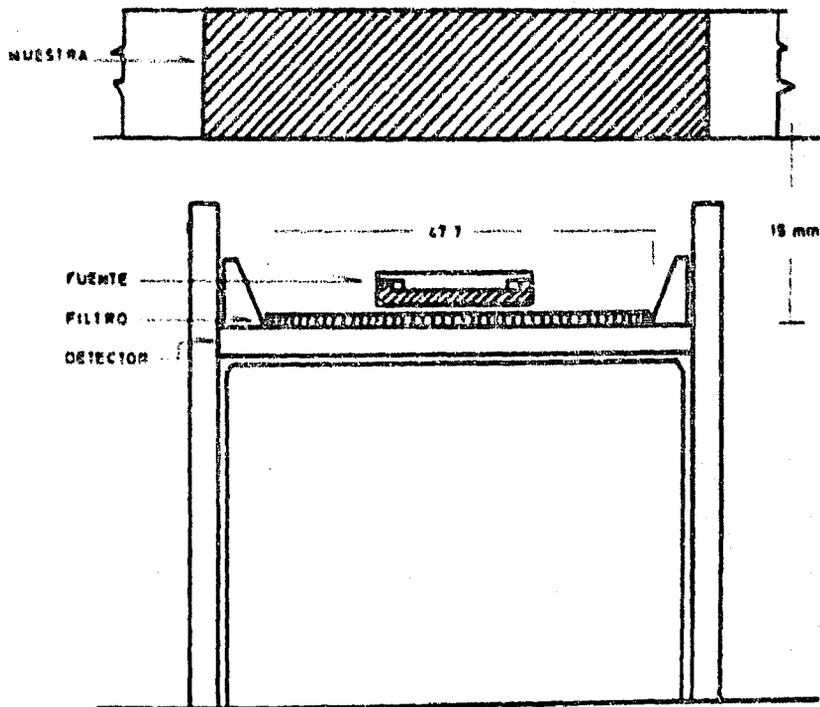
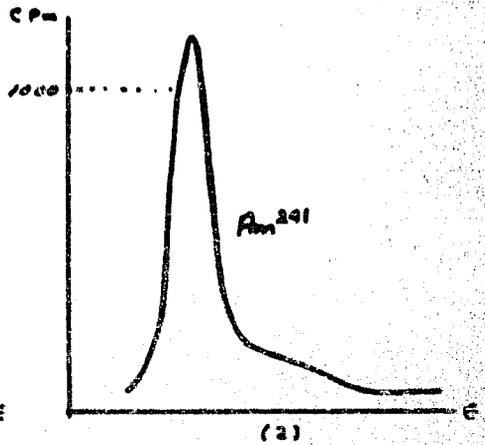
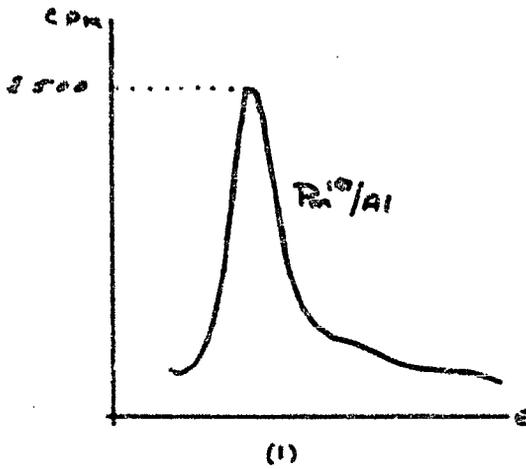


Fig. IV a

### Excitación de $A_{\phi}$ (Metal)



### Excitación de Plata (Mineral)

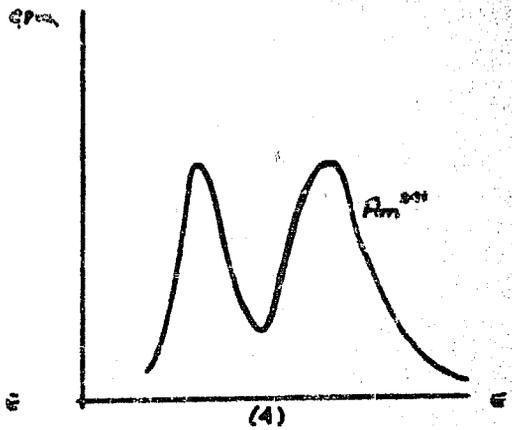
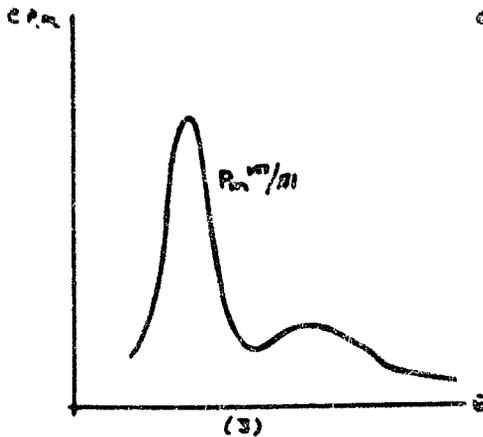


fig. IV b

## SELECCION DE ENERGIAS MEDIANTE FILTROS.

Una característica de esta técnica de análisis es la selección de energías "no dispersiva" con el uso de filtros diferenciales adecuados, que hacen posible la selección de energías con suficiente resolución para aislar los rayos X del elemento deseado, del espectro total emitido por la muestra. (1)

Para el caso de los rayos X de la plata se pueden emplear filtros de rodio (Rh) y molibdeno (Mo); en la Fig. III b, se muestra el valor del coeficiente de absorción ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) para dichos elementos en función de la energía de la radiación y como se ve presentan discontinuidades para 23.224 KeV y 20.002 KeV; si se escoge un espesor adecuado para el filtro de Rh (aproximadamente  $40 \text{ g/cm}^2$ ) y para el de Mo ( $50 \text{ g/cm}^2$ ) vemos que el producto  $\mu x$  tiene prácticamente el mismo valor para energías mayores que 23.224 KeV y menores de 20.002 KeV por lo que la transmisión de la radiación es prácticamente igual a través de ambos filtros excepto para energías comprendidas entre 20.002 y 23.000 KeV (Fig. IV c). (13)

Haciendo referencia al esquema del arreglo geométrico vemos que si se hace un conteo con el filtro de Rh y posteriormente con el de Mo., la diferencia entre ambos conteos es proporcional a la cantidad de rayos X característicos de la plata y consecuentemente proporcional al contenido de plata en la muestra.

Esta técnica de selección de energías es prácticamente independiente de pequeñas variaciones en el voltaje del detector o en la ganancia del fotomultiplicador producidos por cambios de temperatura, etc., por lo que puede emplearse en equipo portátil; además en este tipo de análisis se presentan los mismos problemas que en las técnicas convencionales por difracción en cristales tales como el tamaño de partículas en la muestra, absorción de rayos X característicos en la misma muestra, efecto de otros elementos en la muestra, etc.

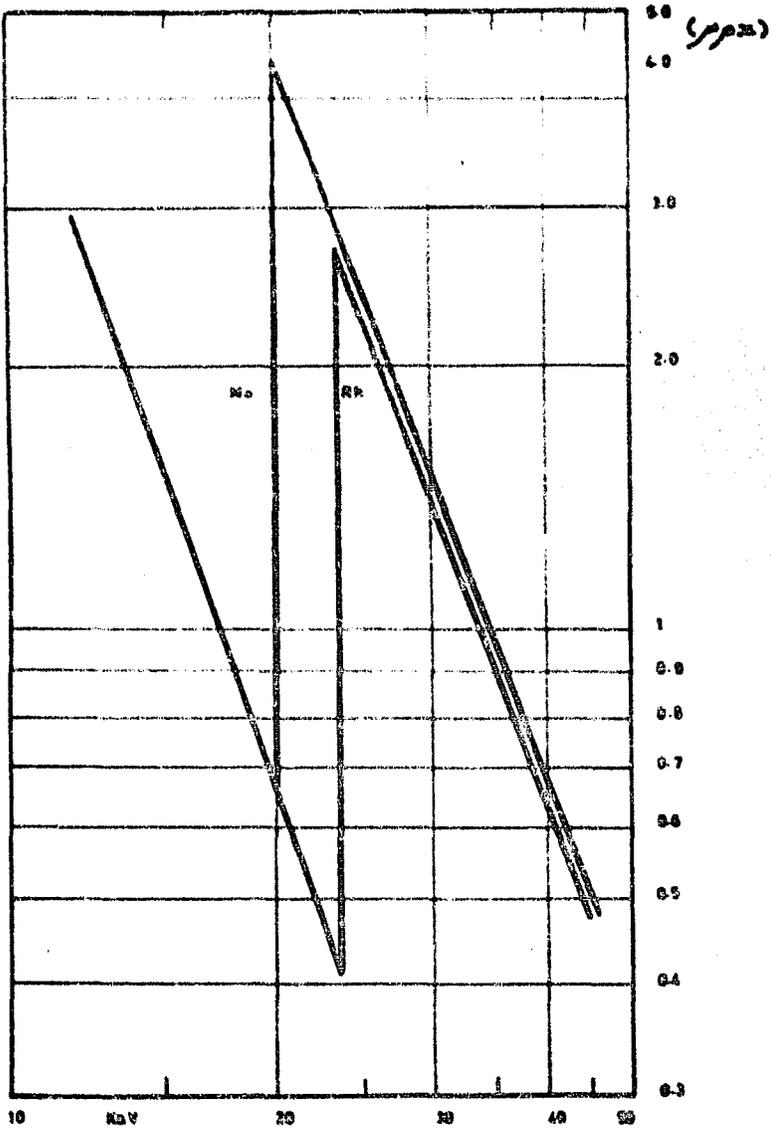


Fig IV (c)

EFFECTOS DE OTROS ELEMENTOS EN LA MUESTRA.

Antes de presentar los resultados obtenidos describiremos teóricamente esta técnica de análisis; haciendo referencia a una teoría simplificada formulada por Rhodes et al. Basada en dos consideraciones: (1)

- 1.- La radiación emitida por la fuente incide perpendicularmente en la muestra y la producida en la muestra incide perpendicularmente en el detector.
- 2.- La penetración de la radiación en la muestra es pequeña comparada con las dimensiones geométricas del arreglo fuente-muestra-detector.

La ecuación resultante es:

$$\frac{I_x}{KI_0} = \frac{(\omega \tau \gamma) x}{\rho (A_{ex}/A_f) r_i} \left\{ 1 - \exp\left[-\ln \frac{1}{\rho} (A_{ex} + A_f) \rho_i V_i\right] \right\}$$

en donde:  $I_x$ : número de rayos  $\lambda$  detectados por segundo del elemento deseado,  $I_0$  es el número de fotones emitidos por la fuente,  $K$  es una constante que depende de la geometría;  $\omega$  es el número de fluorescencias producidas por el elemento  $x$ ,  $\tau$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) es su coeficiente de absorción para la energía de excitación y  $\gamma$  es su concentración (en peso);  $V_i$  es la concentración en peso del elemento  $i$ -ésimo,  $(A_{ex}/A_f)$  es el coeficiente de absorción del elemento  $i$ -ésimo para la energía de excitación y la de fluorescencia y  $\rho$  es la masa por unidad de área de la muestra.

Esta ecuación incluye un factor exponencial que depende de la masa por unidad de área de la muestra y de un factor recíproco que incluye el coeficiente de absorción de todos los elementos de la muestra.

Si el término exponencial tiene un exponente  $> 3$ , la relación  $\frac{I_x}{I_0}$  es casi independiente de  $\rho$  y se dice que la muestra tiene un "espesor de saturación".

El término en el denominador es una medida del tipo más importan-

te del efecto de los interelementos que ocurren en el análisis de fluorescencia de rayos X, que es la absorción en la muestra.

Si uno de los elementos en la muestra tiene un valor particularmente grande de  $\mu_0$  o de  $\mu_i$ , junto con una concentración apreciable, cambios en la concentración de este elemento afectarán la emisión de rayos X característicos del elemento de la muestra por analizarse.

Existe una técnica para eliminar la absorción en la muestra que es la técnica de corrección por transmisión cualitativamente se describe como sigue:

La intensidad de los rayos X K de la plata crece al aumentar el contenido de plata, pero decrece al aumentar el contenido del -- elemento interferente (en este caso el zinc); por otro lado, la intensidad transmitida de radiación proveniente de la fuente decrece al aumentar la concentración de plata y en menor proporción al aumentar el Zn, en forma tal que es posible hacer que  $\frac{I_{Ag}}{I_t}$  sea independiente de la concentración de Zn.

Así, para una fuente dada y para una energía fluorescente de rayos X (que determine  $\mu_0$  y  $\mu_i$  respectivamente) es posible encontrar un valor óptimo de masa por unidad de área a la que se le llama  $w$  óptima con el cual  $\frac{I_{Ag}}{I_t}$  se hace independiente del elemento interferente. (1)

## CURVAS DE CALIBRACION EXPERIMENTALES.

El método empleado en el desarrollo de este trabajo, como se ha mencionado ya, consiste en excitar la plata de las muestras con una fuente de  $\text{Pa}^{147}/\text{Al}$ , por ser la más adecuada, y en efectuar dos contéos uno con un filtro de Rh y el otro con un filtro de Mo, cada uno de un minuto. El filtro se coloca debajo de la fuente, en contacto con el detector, que es un cristal de NaI (Tl) de 4 cm de diámetro y 3 mm de espesor, con una ventana de Be de 0.1 mm de espesor. El cristal está acoplado a un tubo fotomultiplicador de bajo ruido, conectado a un escalador portátil (ver Fig. IV a).

Como puede inferirse de la Fig. IV c la diferencia de las lecturas con los dos filtros es proporcional al contenido de plata en las muestras.

Se prepararon dos series de muestras artificiales con arena fina y una sal de plata ( $\text{AgNO}_3$ ); la primera serie fué de cinco muestras conteniendo 0% Ag, 0.5% Ag, 1% Ag, 1.5% Ag y 2% Ag.

La segunda serie fué también de cinco muestras; a estas se les puso zinc como elemento interferente, nuevamente conteniendo 0, 0.5, 1, 1.5 y 2% de Ag además de un contenido de 2% de Zn en cada muestra.

Dichas muestras fueron colocadas en un recipiente de plástico con papel celofán delgado como base; en cada uno de estos contenedores se puso 50 g de muestra, comprimiéndolos ligeramente, y homogenizando muy bien la muestra con anterioridad. Estas muestras fueron colocadas en el instrumento portátil para efectuar los dos contéos; los datos obtenidos se muestran graficados en la fig. IV d. En la ordenada se encuentra la diferencia de las lecturas con los filtros de Rh y Mo y en la abscisa, el contenido de Ag.

Vemos que la curva de calibración no es única, sino que, depende del contenido de Zn (elemento interferente).

Para eliminar el efecto del elemento interferente se aplicó la -

técnica de corrección por transmisión utilizando el arreglo que se muestra en la Fig. IV e. en el cual se hace incidir la radiación perpendicularmente en la muestra y la intensidad transmitida es registrada con el detector.

La intensidad transmitida depende del contenido de plata y del contenido de Zn en la muestra. En la fig IV f se grafica la diferencia de las lecturas con los filtros de  $\lambda_h$  y  $\lambda_o$  dividida entre la nueva lectura obtenida por transmisión; resulta inmediato que en esta forma se elimina prácticamente el efecto del elemento interferente ya que las dos curvas de calibración se confunden ahora en una sola. (1)

Una vez obtenida esta curva de calibración, puede determinarse el contenido de Ag en cualquier muestra.

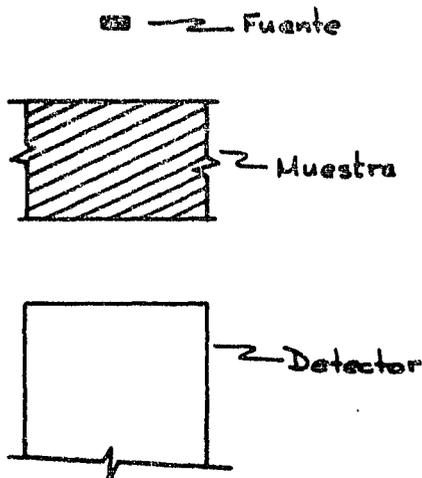
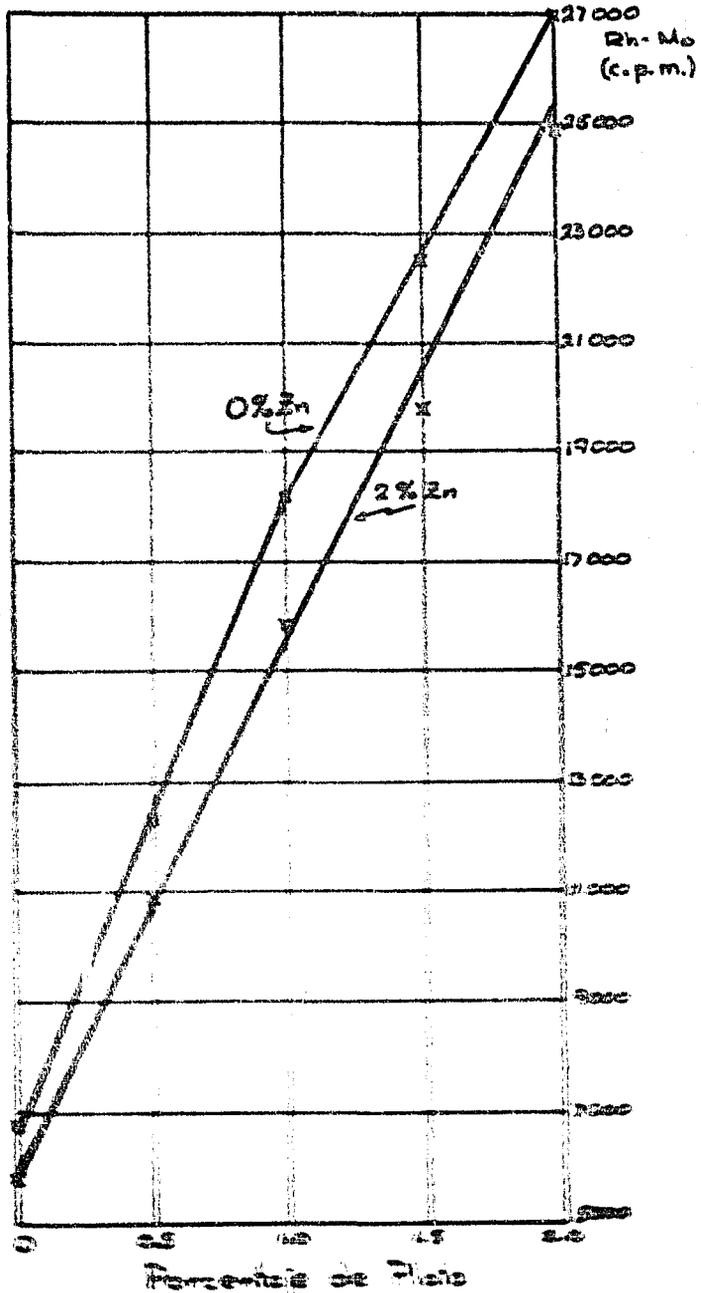
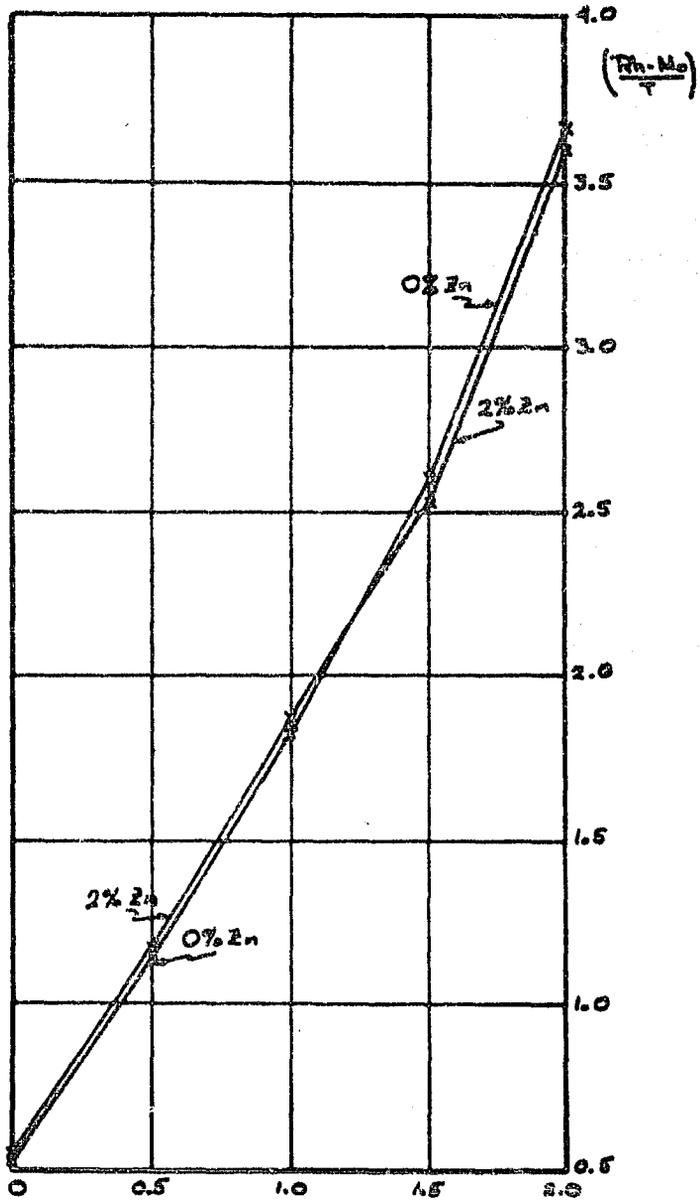


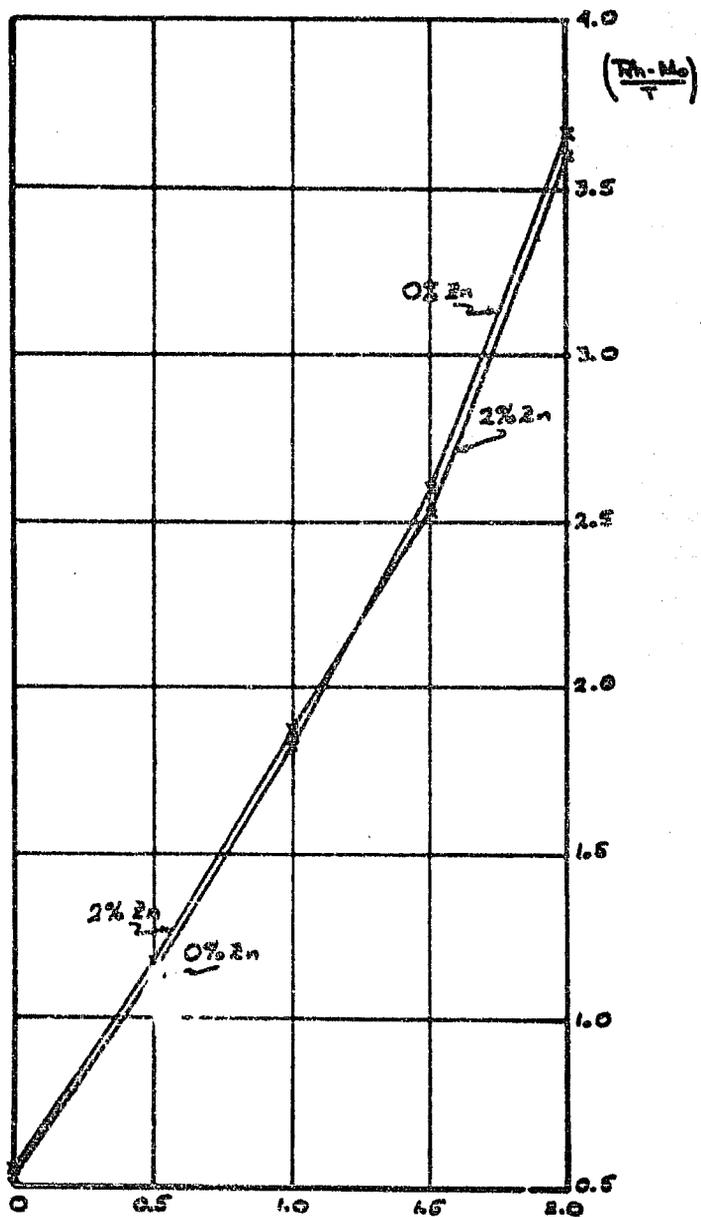
fig. IV e





Porcentaje de Plata

Fig. III.



Porcentagem da Placa

Fig. 9. VF 9.

## V.- CONCLUSIONES

Mediante el análisis de rayos X de fluorescencia excitados con una fuente radiactiva es posible efectuar un análisis no-destrutivo e inmediato del contenido de un elemento en sus minerales.

Este análisis puede efectuarse con equipo portátil, para hacer determinaciones "in situ".

Al igual que en el análisis convencional con rayos X, el resultado depende de diversos factores tales como: Absorción en la muestra de los rayos X analizados, efecto que puede eliminarse mediante el uso de filtros balanceados y efectuando una corrección por transmisión, según hemos visto. Tamaño de las partículas en la muestra e intensificación de los rayos X producidos en la muestra. Estos dos efectos son objeto de estudio actualmente.

En condiciones normales es posible determinar concentraciones de plata hasta de 0.1%; la sensibilidad puede mejorarse por un factor hasta de 10 en algunos casos.



(12) Era Atómica.

El mundo de las oscilaciones Vol. 6

Págs. 114, 116, 119.

(13) Nucleonics DATA SHEET No. 1

Physical constants págs. 2,3,4.