

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**Aportaciones a la teoría y a la práctica de la absorciometría
de rayos X en la discontinuidad de absorción**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Eladio Vila Pena

DIRECTOR:

Enrique Gutiérrez Ríos

Madrid, 2015

Eladio Vila Pena

TP
1981
072



* 5 3 0 9 8 5 5 4 3 9 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X - 92 - 14125 - 9

APORTACIONES A LA TEORIA Y A LA PRACTICA DE LA ABSORCIONMETRIA
DE RAYOS X EN LA DISCONTINUIDAD DE ABSORCION

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1981



BIBLIOTECA

© Eladio Vila Pena
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-8877-1981

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**APORTACIONES A LA TEORÍA Y A LA PRÁCTICA
DE LA ABSORCIOMETRÍA DE RAYOS X EN LA
DISCONTINUIDAD DE ABSORCIÓN**

MEMORIA

que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

ELADIO VILA PENA

MADRID - 1980

El presente trabajo ha sido realizado en el Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C. S.I.C., a cuyo Director, Profesor E. Gutiérrez Rios, expreso mi más sincero agradecimiento.

Agradezco al Dr. J. Bermúdez Polonio, Director de esta tesis, la inestimable ayuda que siempre me ha prestado; sus consejos y orientaciones han sido decisivos para la realización de la memoria.

También quiero manifestar mi gratitud al Dr. Manuel M. Espigares de la Junta de Energía Nuclear y a mis compañeros Dra. Rosa M^a Rojas, Dra. M^a Victoria González, Dña. M^a Luisa de Paz y Dr. José A. Herrero, así como a todos aquellos que de alguna manera han contribuido a la realización de este trabajo.

INDICE

I.	INTRODUCCION	3
II.	TEORIA BASICA DE LA ABSORCION DE RAYOS X	10
III.	FUNDAMENTOS DEL METODO PROPUESTO EN ESTE TRABAJO PARA LA APLICACION DE LA TECNICA AL ANALISIS DE MUESTRAS EN DISOLUCION	24
	1. Tratamiento teórico	25
	1.1. Relaciones matemáticas	25
	1.2. Efectos de matriz	33
	2. Evaluación de errores	39
	3. Factores de los que depende la técnica y selección de los parámetros experimentales	44
	3.1. Intensidades	46
	3.2. Coeficientes de absorción máxicos. Líneas de bloqueo	49
	3.2.1. Elección de las líneas de bloqueo. An- chura de la discontinuidad de absor- ción	50
	3.2.2. Tabla de discontinuidades de absorción y líneas características	57
	3.3. Espesor de la cubeta	70
	3.4. Concentración	76
	4. Interferencias	78
	4.1. Interferencias espectrales	78

4.2. Efectos de absorción	82
4.3. Efectos de matriz	83
5. Area de aplicación: justificación del modelo de clasificación establecido	87
IV. EXPERIMENTAL	94
1. Instrumentación	95
1.1. General	95
1.2. Dispositivo espectrométrico	99
1.3. Equipo auxiliar y reactivos	101
1.4. Diseño del dispositivo portacubetas y de las cubetas portamuestras	102
2. Determinación experimental de coeficientes de ab- sorción máxicos y de saltos de absorción	110
3. Aplicación al análisis cuantitativo elemental	129
3.1. Discontinuidad K, grupo $K\lambda_s$	133
3.2. Discontinuidad K, grupo $K\lambda_m$	143
3.3. Discontinuidad K, grupo $K\lambda_i$	155
3.4. Discontinuidad L_{III} , grupo $L_{III}\lambda_s$	164
3.5. Discontinuidad L_{III} , grupo $L_{III}\lambda_m$	172
3.6. Discontinuidades L_I y L_{II} . Análisis de bismu- to	180
3.7. Análisis de uranio, níquel y cinc en comple- jos orgánicos de uranio	191
V. CONCLUSIONES	202

APENDICE I. Algunos conceptos básicos sobre la teoría de errores	208
APENDICE II. Método empírico de cálculo de coeficientes de absorción másicos	214
BIBLIOGRAFIA	223

I. INTRODUCCION

Dentro del campo analítico abarcado por las distintas técnicas basadas en el empleo de los rayos X, las fundamentadas en el fenómeno de absorción de la radiación constituyen una pequeñísima parcela, sobre todo si se las compara con el enorme desarrollo que han tenido las que se cimentan en los fenómenos de emisión radiactiva y de difracción de rayos X.

Este hecho no deja de ser sorprendente en el caso particular de la absorciometría de rayos X monocromáticos en las proximidades de las frecuencias críticas de absorción de los elementos, máxime si se tienen en cuenta las atractivas características que presenta la técnica para su empleo práctico en general. En primer lugar, la instrumentación puede improvisarse, con muy reducida inversión, en cualquier laboratorio que disponga de un espectrómetro de fluorescencia o de un difractómetro de rayos X, sin necesidad de realizar modificaciones profundas en los correspondientes equipos y, lo que es más importante en el caso del espectrómetro, el hecho de no alterar en absoluto las funciones básicas para las que fue diseñado, potencia su versatilidad y su capacidad analítica.

En segundo lugar, las variaciones en la composición de la matriz de las muestras tienen poca influencia en el proceso analítico (contrariamente a lo que ocurre en la espectrometría de fluorescencia de rayos X), siendo fácil la aplicación de correcciones, en el caso de que exista una manifiesta influencia. Las interferencias espectrales, por último, son mínimas.

La técnica puede ser aplicada al análisis de cualquier elemento con número atómico superior a 22 (Ti). Sus inconvenientes más destacados son, la necesidad de tener que poner la muestra en disolución, pues su empleo con sustancias sólidas presenta serias dificultades, y que su área de aplicación no incluye a los elementos con número atómico menor que 22, como acabamos de señalar, excluyendo, por tanto, un considerable número de elementos de gran interés analítico. La sensibilidad analítica, por otra parte, es bastante baja, requiriéndose concentraciones de 1-10 mg/ml (dependiendo del elemento a analizar), para alcanzar una buena precisión en los resultados.

La absorciometría de rayos X en la discontinuidad de absorción como técnica de análisis fue desarrollada originalmente por Glocker y Frohnmayer (1), en el año 1925, que determinaron las discontinuidades de absorción de nueve elementos, utilizándolas para algunas determinaciones (Ba en el vidrio, Sb en un silicato, Hf en un silicato de circonio).

Pero, debido fundamentalmente a no disponer de la instrumentación adecuada, la técnica no pudo ser suficientemente desarrollada, y así los primeros trabajos importantes no aparecen hasta 1946 y 1947, publicados por Engström que aplica el procedimiento al análisis de muestras biológicas (2), y determinación de hierro (3), aunque el punto de partida real podemos situarlo en 1952. En este año, Peed y Dunn publican un estudio sobre las posibilidades de su utilización como método para la determinación

de uranio en disolución (4).

Entre 1952 y finales de los sesenta, se encuentran la mayoría de los artículos publicados sobre el tema. En la tabla I-1, se recogen aquellos que hemos considerado más interesantes desde el punto de vista de un tratamiento teórico-práctico de la técnica. En cada caso se indica, además de los autores y año de publicación del primer artículo, la ecuación utilizada, el dispositivo instrumental básico, los elementos analizados, una serie de datos de referencia que nos interesa destacar y los autores que han empleado en sus trabajos una ecuación y un dispositivo experimental semejantes.

Para completar la escasa bibliografía existente, citaremos los artículos debidos a los autores que se relacionan a continuación, indicando los elementos analizados. Wright y Barringer (15), (uranio); Barringer (16), (uranio); Dietrich y Barringer (17), (molibdeno en aleaciones de uranio-molibdeno); Stewart (18), (torio); Barton (19), (uranio en presencia de ytrio); Barton y Neff (20), (uranio en disolventes orgánicos); Stewart, Barton y Ferguson (21), (aleaciones de uranio-niobio-circonio). Estos investigadores, al igual que Peed y Dunn, han realizado sus trabajos en los laboratorios de Oak Ridge (Tennessee, EEUU), en los que esta técnica ha sido especialmente usada. Despujols (22), (cinc en minerales); Ferro y Galotto (23), (plomo tetractilo en gasolinas).

Knapp, Lindahl y Mabis (24), Cullen (25) y Hakkila, Hurley y Waterbury (26), desarrollan unos métodos de aplicación de la técnica ligeramente diferentes a los recogidos en la tabla I-1.

En la última década, la aportación bibliográfica es mínima. Citaremos los artículos publicados por Barringer y Carver (27) en 1972, Barringer (28) y Kähkönen, Suhonen y Yli-Penttilä (29) en 1974, Bermúdez-Polonio, Vila y Ruiz de Castroviejo (30) en 1976 y Bermúdez-Polonio y Vila (31) en 1978.

Como conclusiones más importantes que pueden extraerse de este breve repaso a la bibliografía, se encuentran las siguientes: extraña la escasez de artículos publicados si se piensa en las grandes posibilidades que presenta esta técnica; prácticamente todos ellos, con algunas excepciones (11,13,14), están dedicados al análisis de elementos muy concretos, y se hecha en falta la existencia de un estudio sistemático y completo que solucione de forma sencilla y válida los distintos aspectos y problemas que plantea la aplicación analítica de la técnica.

Estamos seguros que de existir la aludida sistematización del método, serían numerosos los laboratorios que lo utilizaran. Esta es la razón por la que uno de los objetivos que nos propusimos en la realización de este trabajo fue el estudiar todos los aspectos teóricos y prácticos de la técnica, de forma que pueda ser programada para cualquier elemento dentro de su ámbito de empleo, de modo inmediato y con predicción muy segura de la bondad

de los resultados que van a lograrse.

En este sentido, comenzamos por el desarrollo de una teoría fiable de la técnica, al comprobar que la información bibliográfica existente no era completa y excluía algunos aspectos de interés. En este trabajo se establecen las ecuaciones precisas para el cálculo de las concentraciones y se estudian las fuentes de los errores y el modo de evaluación de los mismos; se concretan, asimismo, los factores de los que depende su correcto empleo, y se indican los procedimientos seguidos para la selección de las condiciones experimentales óptimas. Detallamos los tipos de interferencias existentes, dedicando especial atención al estudio de la influencia de los efectos de matriz. Finalmente, hemos realizado una clasificación de los elementos en grupos, de acuerdo con las características y problemas comunes que se exponen.

La bondad del método propuesto ha sido comprobada de modo exhaustivo en su aplicación experimental, al análisis de 17 elementos, utilizando 22 discontinuidades de absorción diferentes. Los resultados obtenidos pueden calificarse como excelentes, confirmándose plenamente los planteamientos de la teoría desarrollada.

Para la puesta en práctica de la técnica, ha sido necesario realizar el diseño de un dispositivo instrumental, acoplable a un espectrómetro de rayos X, que consiste básicamente en un ca-

rril para la introducción y soporte de la cubeta portamuestras
en el camino del haz de radiación, así como el diseño de un tipo
de cubeta de espesor variable.

Tabla I-1

Artículos que hemos considerado más interesantes desde el punto de vista de un tratamiento teórico-práctico de la técnica.

Autores	Ecuación	Dispositivo instrumental básico	Elementos analizados. Datos de interés.
Peed y Dunn (4), 1952	$C_e = K_1 \log(I'_0/I') - K_2 \log(I''_0/I'')$	Difractómetro	Uranio en disolución. Estudian el efecto producido por la adición de distintas cantidades de cobre. Emplean una ecuación y dispositivo semejantes los autores siguientes: Engström (2,3), Wrigth (15), Barton (19,20), Dietrich (17), Stewart (18,21) y Barringer (16,13).
Barieau (5) 1953	$C_e = \frac{100 \times 2,303}{(I''_0 - K I'_0) t} \times \left[\log \frac{I'_0}{I'} - K \log \frac{I''_0}{I''} \right]$	Difractómetro	Molibdeno y cinc en hidrocarburos líquidos. Comenta su aplicación a muestras sólidas. La ecuación empleada es la que más se asemeja a la desarrollada por nosotros.
Dood (6,7) 1960 Dood y Kaup (3)	$C_e = \frac{1}{t \Delta \omega_e} \times \left[\ln \frac{I'_0}{I'} - \ln \frac{I''_0}{I''} \right]$	Difractómetro	Estudio de carácter general, indicando los problemas que presenta su aplicación a los distintos elementos según su situación en la Tabla Periódica. Presenta soluciones para el cálculo del espesor óptimo. Emplean una ecuación y dispositivo semejantes los autores siguientes: Ferro y Galotto (23) y Despujols (22).

Tabla I-1 (Continuación)

Autores	Ecuación	Dispositivo instrumental básico	Elementos analizados. Datos de interés.
Hakkila (9) 1961 Hakkila y Waterbury (10,11)	Semejante a la utilizada por Peed y Dunn	Espectrómetro de fluorescencia	Cobalto, rodio, ytrio, tántalo, cerio y uranio (todos en disolución). Es uno de los estudios más completos. Se ocupa del efecto de matriz y de la precisión. Sitúa el área de aplicación entre 0,5 y 2,25 Å.
Dunn (12) 1962	$C_e = \frac{2303}{\Delta K_{oe} t} \times$ $(m_1 \log T' - m_2 \log T'' - a)$	Difractómetro	Circonio en disolución. Estudia el efecto producido por la adición de distintas impurezas.
Bertin, Longobucco y Carver (13) 1964	Semejante a la utilizada por Barieau	Espectrómetro de fluorescencia	Estudio de carácter general. Se aplica a 10 elementos de números atómicos comprendidos entre 24 y 32. Utiliza muestras sólidas y líquidas. Desarrolla un procedimiento simplificado de aplicación de la técnica.
Ruppli y Sabatier (14), 1964	Semejante a la utilizada por Barieau	Difractómetro	Estudio de carácter general referido al análisis de disoluciones. Considera aplicable la técnica a elementos de número atómico superior a 25. Propone un método de corrección de los efectos de matriz. Realiza una discusión de errores. Es uno de los artículos más elaborados.

I₀

11. TEORIA BASICA DE LA ABSORCION DE
RAYOS X

Tratamiento cuantitativo. Coeficientes de absorción. (32-35,42)

Un tratamiento analítico simple de los fenómenos asociados a la absorción de rayos X, sólo es posible cuando se considera un haz de pequeña sección y compuesto por radiaciones monocromáticas. Si se cumplen estas condiciones, puede demostrarse que el decrecimiento fraccional de su intensidad, cuando el haz de rayos X atraviesa perpendicularmente una lámina de un material homogéneo de espesor δt , es proporcional a dicho espesor:

$$dI/I = -\mu \delta t \quad \text{II-1}$$

El valor de la constante de proporcionalidad μ , denominada "coeficiente de absorción lineal", depende de la clase de átomos que integran el material absorbente y de la longitud de onda de la radiación incidente. Dicho coeficiente está definido por la fracción de energía de radiación absorbida por 1 cm^3 de sustancia cuando el haz incidente tiene una sección de 1 cm^2 . Las dimensiones de este coeficiente son, por tanto, cm^{-1} .

Si integramos la ecuación II-1 para el espesor total, t (cm), se obtiene:

$$\ln I = -\mu t + c \quad \text{II-2}$$

donde c es la constante de integración. Para $t = 0$, $c = \ln I_0$, siendo I_0 la intensidad del haz de radiación incidente, con lo que II-2 queda en la forma:

$$\ln I = -\mu t + \ln I_0 \quad \text{II-3}$$

o sea:

$$\ln(I_0/I) = \mu t \quad \text{II-4}$$

$$\therefore I = I_0 e^{-\mu t} \quad \text{II-5}$$

La expresión II-5 es idéntica a la de la ley de Lambert-Beer para la absorción de la luz por un medio semitransparente, e indica que la intensidad de un haz de rayos X monocromático, paralelo y de pequeña sección decrece exponencialmente al aumentar la distancia que atraviesa en un cierto material.

El coeficiente de absorción lineal depende del estado físico del absorbente y de su naturaleza. Así, para un cierto material, es mayor cuando éste se encuentra en estado sólido o líquido; y si es un gas, será proporcional a la presión a la que se encuentre. Esto sugiere que dicho coeficiente está determinado por la cantidad total de sustancia atravesada por el haz, o, dicho de otra forma, por el número de átomos.

Lo anterior se confirma por el hecho de que el cociente μ/ρ es constante para una sustancia dada, siendo ρ su densidad, independientemente de su estado físico, y para una longitud de onda determinada. Al factor $\mu/\rho = \mu_0$ se le denomina "coeficiente de absorción másico" y representa la absorción por unidad de masa de sustancia atravesada; sus dimensiones son $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$.

Introduciendo el coeficiente de absorción másico en la ecuación II-5, se obtiene:

$$I = I_0 e^{-\mu_0 \rho t} \quad \text{II-6}$$

Otros coeficientes de absorción frecuentemente empleados son el coeficiente de absorción atómico, μ_a , y el coeficiente de absorción por átomo-gramo, μ_g . Estos representan la atenuación fraccional de la intensidad producida cuando el haz de rayos X atraviesa un átomo o un átomo-gramo de sustancia, respectivamente:

$$\mu_g = \mu_0 P \quad \text{II-7}$$

$$\mu_a = \mu_g / N = \mu_0 P / N \quad \text{II-8}$$

siendo P el peso atómico y N el número de Avogadro. Las dimensiones de μ_a son cm^2 y las de μ_g , $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$.

De todos estos coeficientes, el más utilizado es, sin duda, el coeficiente de absorción másico, cuyos valores para los distintos elementos químicos y longitudes de onda se encuentran tabulados (38-43), con las limitaciones que discutimos en la sección IV.2. A partir de estos valores se pueden calcular los coeficientes de absorción másicos de mezclas y compuestos químicos de una forma muy simple, como se muestra a continuación.

El coeficiente de absorción másico de una mezcla, μ_{0m} , compuesta por j elementos químicos, es igual a la suma de los pro-

ductos del coeficiente de absorción másico de cada elemento, μ_{0j} , por su fracción en peso, W_j :

$$\mu_{0m} = \sum_j \mu_{0j} W_j \quad \text{II-9}$$

Para un compuesto químico de fórmula general $A_x B_y C_z$, el coeficiente de absorción másico puede calcularse mediante la relación:

$$\mu_0 = \frac{xP_A \mu_{0A} + yP_B \mu_{0B} + zP_C \mu_{0C}}{xP_A + yP_B + zP_C} \quad \text{II-10}$$

donde P_A , P_B y P_C son los pesos atómicos de cada uno de los elementos considerados.

Mecanismos de absorción (32-35)

El fenómeno de la absorción de los rayos X por la materia es de naturaleza muy compleja, pero, en general, podemos distinguir dos procesos principales: uno, conocido por el nombre de "absorción verdadera", debido a la absorción fotoeléctrica de la radiación y el otro debido a los efectos globales de la dispersión ("scattering") de la misma (fig.II-1).

En la absorción verdadera, la energía de los fotones absorbidos se invierte en el trabajo necesario para liberar electrones de los distintos niveles del átomo, venciendo sus energías

de enlace, y en suministrarles energía cinética, quedando el átomo ionizado. Simultáneamente, se produce una emisión de rayos X al ocuparse los huecos producidos en los niveles internos del átomo por electrones libres o de capas más externas, volviendo éste a su estado normal. La radiación así producida recibe el nombre de "radiación de fluorescencia" y es característica del elemento absorbente.

En la absorción por dispersión, el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión coherente) o menor (dispersión incoherente) energía, por colisión con un electrón o con un átomo.

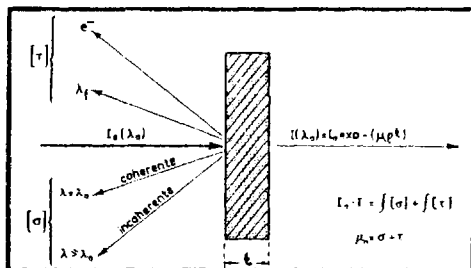


Figura II-1

Fenómenos principales que se producen en la interacción de los rayos X con la materia.

Suponiendo que otros tipos de pérdidas energéticas son des-

preciables, el coeficiente de absorción lineal puede representarse como la suma de dos términos:

$$\mu = \tau + \sigma \quad \text{II-11}$$

donde τ es el coeficiente de absorción verdadera y σ el coeficiente de absorción por dispersión.

Igualmente, para el coeficiente de absorción másico se tiene:

$$\mu_0 = \tau/\rho + \sigma/\rho \quad \text{II-12}$$

El valor del coeficiente de absorción másico debido a la dispersión, σ/ρ , es pequeño en comparación con el coeficiente debido a la absorción verdadera, τ/ρ , y, generalmente, puede despreciarse a no ser que se trabaje con radiaciones de longitudes de onda menores a, aproximadamente, $0,5 \text{ \AA}$ y que el absorbente esté compuesto por elementos de bajo número atómico (7).

Factores de los que depende el coeficiente de absorción másico (32,33)

a) Naturaleza del absorbente.

Se puede comprobar que la intensidad absorbida depende del absorbente empleado. Así, si se realizan medidas de la absorción para una radiación con determinada longitud de onda en láminas

constituidas por distintos elementos, se observa que el coeficiente de absorción másico crece muy marcadamente con el número atómico del absorbente, cumpliéndose que:

$$\mu_0 \propto Z^m \quad \text{II-13}$$

donde Z es el número atómico y m una constante no muy bien definida cuyo valor puede oscilar entre 3 y 4.

b) Longitud de onda de la radiación. (Discontinuidades de absorción).

Para generalizar el estudio de la variación del coeficiente de absorción másico con la longitud de onda, consideraremos una lámina de absorbente constituida por una sola clase de átomos de elevado número atómico y de espesor perfectamente determinado. Haciendo variar la longitud de onda de la radiación incidente pueden determinarse los correspondientes coeficientes de absorción másicos, midiendo experimentalmente los valores de la relación entre la intensidad incidente y la intensidad transmitida, I_0/I , (Fig.II-2).

Se observa que la variación de μ_0 con la longitud de onda no es regular, sino que, para determinados valores de ésta, presenta unas variaciones muy bruscas conocidas como "discontinuidades de absorción", frecuencias de absorción o frecuencias de resonancia. Estos valores son característicos del elemento empleado como absorbente.

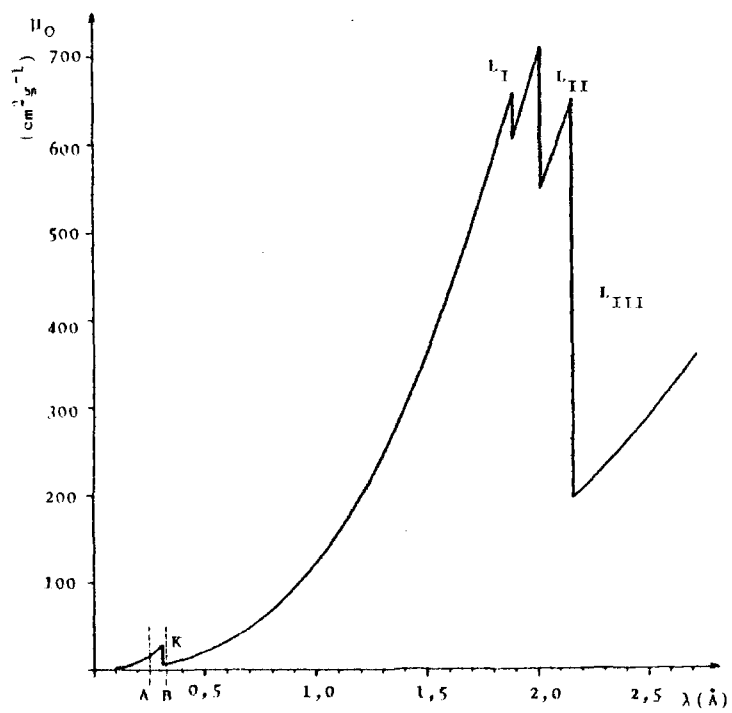


Figura II-2

Variación del coeficiente de absorción másico del Cerio en función de la longitud de onda.

La aparición de las discontinuidades de absorción está íntimamente ligada al mecanismo de la absorción verdadera; las longitudes de onda correspondientes a cada discontinuidad de absorción K, L_I, L_{II} y L_{III} son equivalentes a las energías de enlace de los electrones en cada uno de esos niveles electrónicos del átomo. Las radiaciones incidentes son fuertemente absorbidas por el átomo cuando sus energías son algo superiores a la energía de un determinado nivel, mientras que las radiaciones con energías ligeramente inferiores atraviesan con relativa facilidad el absorbente.

Un elemento puede tener, dependiendo de su número atómico, otras discontinuidades de absorción, además de las K y L ya señaladas, correspondientes a niveles electrónicos superiores, como, por ejemplo, las M. Pero éstas, normalmente, carecen de interés práctico y no son utilizadas en este trabajo debido a sus largas longitudes de onda.

Al valor de la brusca diferencia del coeficiente de absorción másico en una discontinuidad de absorción se le suele denominar "salto de absorción intrínseco" o, simplemente, "salto de absorción"; en este trabajo lo representaremos con el símbolo $\Delta\mu_{0E}$.

La expresión que relaciona la variación del coeficiente de absorción másico con la longitud de onda, para los intervalos comprendidos entre las distintas discontinuidades de absorción,

es, aproximadamente:

$$\mu_0 \propto \lambda^n \quad \text{II-14}$$

el valor de n puede variar entre 2,5 y 3.

En general, el coeficiente de absorción másico puede ser expresado empíricamente por la ecuación siguiente:

$$\mu_0 = AZ^m \lambda^n + \frac{\sigma}{\rho} (Z, \lambda) \quad \text{II-15}$$

en la que A es constante para un determinado elemento y para cada tramo de longitudes de onda comprendido entre dos discontinuidades, variando según el tramo considerado; Z es el número atómico del absorbente, y los valores de m y n son los anteriormente mencionados.

El segundo sumando de la expresión II-15 indica que σ/ρ también depende del número atómico y de la longitud de onda; el valor de este término es, normalmente, despreciable frente al valor del otro sumando, a no ser que se trabaje con elementos de bajo número atómico y con longitudes de onda cortas, como se ha comentado antes.

Estructura fina de las discontinuidades de absorción

Si con ayuda de un espectrómetro de gran poder resolutivo, se mide la absorción de rayos X en la región contigua al borde

de mayor energía de una discontinuidad de absorción (Fig. II-2), se encuentra que el coeficiente de absorción másico exhibe unas fluctuaciones que se hacen más débiles conforme nos alejamos de la discontinuidad. A este conjunto de fluctuaciones se le conoce con el nombre de "estructura fina" de la discontinuidad de absorción (35).

En la figura II-3, se muestra la estructura fina asociada a la discontinuidad K del cobalto metálico (36); la región representada en dicha figura correspondería a la pequeña zona AB señalada en la figura II-2, ampliada para poder apreciar los pequeños detalles. Hay que hacer notar que el orden de las letras A y B ha cambiado; esto es debido a que ahora se representa el coeficiente de absorción frente a la energía, $h\nu$, del fotón de rayos X, mientras que en la figura II-2 la representación está realizada en función de la longitud de onda. El cero de la escala de energías se ha hecho corresponder con el valor teórico de la longitud de onda de la discontinuidad de absorción correspondiente.

Existen diversas teorías sobre las causas de esta estructura fina, pero no vamos a entrar en su discusión pues queda al margen de este trabajo (37). Sin embargo, conviene hacer notar que tanto su forma como su extensión dependen del tipo de elemento que se trate y de la naturaleza de los enlaces químicos. Así, en el caso de los metales, la estructura fina puede tener una anchura de hasta 300 eV, mientras que en los no metales no suele ser superior a 50 eV. Si los distintos elementos se encuentran

en forma de disoluciones acuosas, la estructura fina no se extiende, normalmente, más allá de 100 eV (36).

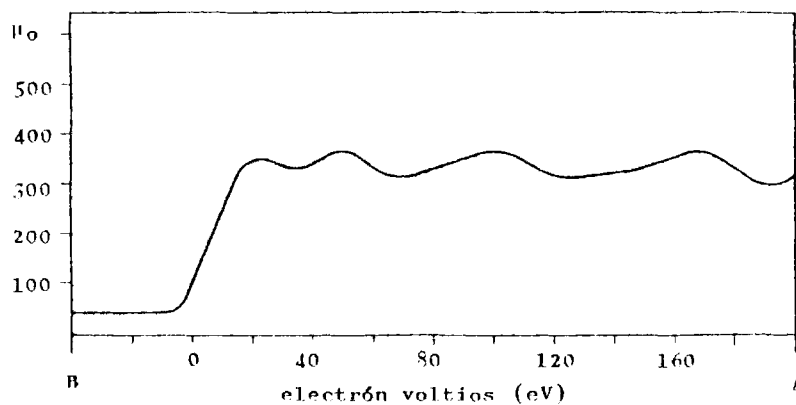


Figura II-3

Estructura fina de la discontinuidad de absorción K del cobalto metálico (36).

La equivalencia en angstroms de un determinado intervalo de estructura fina expresado en eV no es la misma para todos los elementos, sino que depende de la energía crítica de la discontinuidad de absorción de que se trate. Como la energía y la longitud de onda de un fotón de rayos X están relacionadas, aproximadamente, por la fórmula:

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{12,4 \times 10^3}{E (\text{eV})}$$

II-16

la ecuación que nos da la equivalencia en Å de un intervalo de la estructura fina de, por ejemplo, 200 eV será:

$$\Delta\lambda_{200} = 12,4 \times 10^3 \left[\frac{1}{V_E} - \frac{1}{(V_E + 200)} \right] \quad \text{II-17}$$

donde V_E es la energía crítica de la discontinuidad de absorción expresada en eV.

Es conveniente señalar que esta estructura fina sólo se presenta en el borde de mayor energía de una discontinuidad de absorción, aunque, y de ello se hablará en la sección III.3.2, en el borde contrario, es decir, en el de mayor longitud de onda, debe considerarse la existencia de un pequeño intervalo que hemos denominado "anchura instrumental".

**III. FUNDAMENTOS DEL METODO PROPUESTO EN
ESTE TRABAJO PARA LA APLICACION DE
LA TECNICA AL ANALISIS DE MUESTRAS
EN DISOLUCION**

III.1 TRATAMIENTO TEORICO

Como ya hemos señalado en la Introducción, la absorciometría de rayos X en la discontinuidad de absorción es en la actualidad una técnica poco conocida y con fundamentos teóricos escasamente elaborados e, incluso, inciertos a veces. Por estas razones hemos considerado necesario comenzar nuestro trabajo estableciendo un riguroso estudio de la teoría, cuya validez trataremos de confirmar experimentalmente más adelante.

En la tabla III-1, hemos recogido los símbolos más utilizados en este trabajo y el significado de los mismos.

III.1.1 Relaciones matemáticas

Expresando la ecuación básica de la absorción (II-6) en forma logarítmica, se tiene:

$$\ln(I_0/I) = \mu_o \rho t \quad \text{III-1}$$

El coeficiente de absorción másico para cualquier sustancia, como se indicó en la sección anterior, viene dado por la ecuación:

$$\mu_o = \sum_j \mu_{oj} W_j \quad \text{II-9}$$

Si consideramos que dentro de los j elementos que integran la

Tabla III-1

Símbolos más utilizados y significado de los mismos

C_e	: concentración del elemento <u>e</u> (mg/ml).
I	: intensidad del haz de radiación monocromática transmitido por la muestra.
I_o	: intensidad del haz de radiación monocromática que incide sobre la muestra.
K_d	: constante de matriz del disolvente <u>d</u> .
K_m	: constante de matriz.
N	: número de cuentas acumuladas en una medida.
s	: dispersión absoluta.
$s\%$: dispersión relativa.
T	: tiempo de contaje.
t	: espesor de la muestra o cubeta (cm).
W_j	: fracción en peso del elemento <u>j</u> .
$\Delta\mu_{of}$: salto de absorción intrínseco ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$).
$\Delta\mu_{op}$: salto de absorción útil ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$).
λ_E	: longitud de onda de una discontinuidad de absorción (\AA).
λ'	: longitud de onda de la línea de bloqueo del borde de mayor energía de la discontinuidad.
λ''	: longitud de onda de la línea de bloqueo del borde de menor energía de la discontinuidad.
μ	: coeficiente de absorción lineal (cm^{-1}).
μ_a	: coeficiente de absorción atómico (cm^2).

Tabla III-1 (Continuación)

- μ_g : coeficiente de absorción por átomo-gramo ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$).
- $\mu_o = \mu/\rho$: coeficiente de absorción másico ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$).
- ρ : densidad (g/cm^3).
- σ : desviación típica absoluta.
- $\sigma\%$: desviación típica relativa.
- σ/ρ : coeficiente de absorción másico debido a la dispersión de radiaciones.
- τ/ρ : coeficiente de absorción másico debido a la absorción fotoeléctrica.
- $\psi = \ln(N \pm N^{1/2}) - \ln N$: desviación típica logarítmica.
-

muestra existe un cierto elemento e , cuya concentración queremos determinar, que tiene una discontinuidad de absorción a una longitud de onda λ_e , esta ecuación puede expresarse de la forma siguiente:

$$\mu_o = \mu_{oe} W_e + \mu_{om} (1 - W_e) \quad \text{III-2}$$

donde μ_{oe} y W_e son, respectivamente, el coeficiente de absorción másico y la fracción en peso del elemento e , mientras que μ_{om} representa el coeficiente de absorción másico resultante de los otros elementos que componen la muestra y que constituyen la matriz m .

Si realizamos medidas de absorción de esta muestra utilizando dos radiaciones cuyas longitudes de onda, λ' y λ'' , se encuentren situadas antes y después, respectivamente, de la discontinuidad de absorción del elemento e , se obtiene:

$$\ln(I_o/I)' = \mu_o' \rho t \quad \text{III-3}$$

$$\ln(I_o/I)'' = \mu_o'' \rho t \quad \text{III-4}$$

$$\therefore \ln(I_o/I)' - \ln(I_o/I)'' = (\mu_o' - \mu_o'') \rho t \quad \text{III-5}$$

donde μ_o' y μ_o'' equivalen a:

$$\mu_o' = \mu_{oe}' W_e + \mu_{om}' (1 - W_e) \quad \text{III-6}$$

$$\mu_o'' = \mu_{oe}'' W_e + \mu_{om}'' (1 - W_e) \quad \text{III-7}$$

Combinando las tres últimas ecuaciones, resulta:

$$\begin{aligned} \ln(I_0/I)' - \ln(I_0/I)'' &= \\ &= (\mu'_{0e} - \mu''_{0e})W_e \rho t + (\mu'_{0m} - \mu''_{0m})(1-W_e)\rho t \quad \text{III-8} \end{aligned}$$

La ecuación III-8 puede resolverse de dos formas distintas, mediante el método de extrapolación y por el método que denominamos del factor de corrección.

1) Método de extrapolación

En este caso, las longitudes de onda de las radiaciones utilizadas son esencialmente las mismas, e iguales a la longitud de onda de la discontinuidad de absorción: $\lambda' = \lambda'' = \lambda_E$. Resulta entonces que $(\mu'_{0m} - \mu''_{0m}) = 0$, ya que ninguno de los elementos que constituyen la matriz posee una discontinuidad de absorción a esa longitud de onda.

De acuerdo con lo dicho, la ecuación III-8 se simplifica:

$$\ln(I_0/I)' - \ln(I_0/I)'' = (\mu'_{0e} - \mu''_{0e})W_e \rho t \quad \text{III-9}$$

Si la muestra se encuentra en disolución:

$$C_e \text{ (mg/ml)} = W_e \rho 1000 \quad \text{VII-10}$$

ecuación que combinada con la III-9 da:

$$C_e = \frac{1000}{(\mu_{0e}' - \mu_{0e}'')t} [\ln(I_0/I)' - \ln(I_0/I)''] \quad \text{III-11}$$

Experimentalmente, los cocientes $(I_0/I)'$ e $(I_0/I)''$ para λ_F no pueden obtenerse directamente, pues la variación de la intensidad absorbida en la discontinuidad de absorción en función de la longitud de onda no es un salto perfectamente vertical, como puede observarse en la representación esquemática que se muestra en la figura III-1. Es necesario, entonces, realizar una serie de medidas a longitudes de onda un poco mayores y un poco más pequeñas que λ_F , y por extrapolación gráfica hasta este valor se obtienen los valores de los cocientes de intensidades deseados; en la sección IV.2 se expone con detalle este procedimiento.

2) Método del factor de corrección

Debido a su mayor exactitud y simplicidad, es el que utilizaremos en este trabajo. Se hace una sola medida de absorción a cada lado de la discontinuidad, utilizando dos radiaciones con longitudes de onda un poco mayor y un poco menor que la de la discontinuidad: $\lambda' < \lambda_F < \lambda''$.

Al ser $\lambda' \neq \lambda''$, los coeficientes de absorción de la matriz a esas longitudes de onda ya no son iguales, o sea, $(\mu_{0m}' - \mu_{0m}'') \neq 0$. Ahora bien, estos coeficientes varían de acuerdo con la relación siguiente:

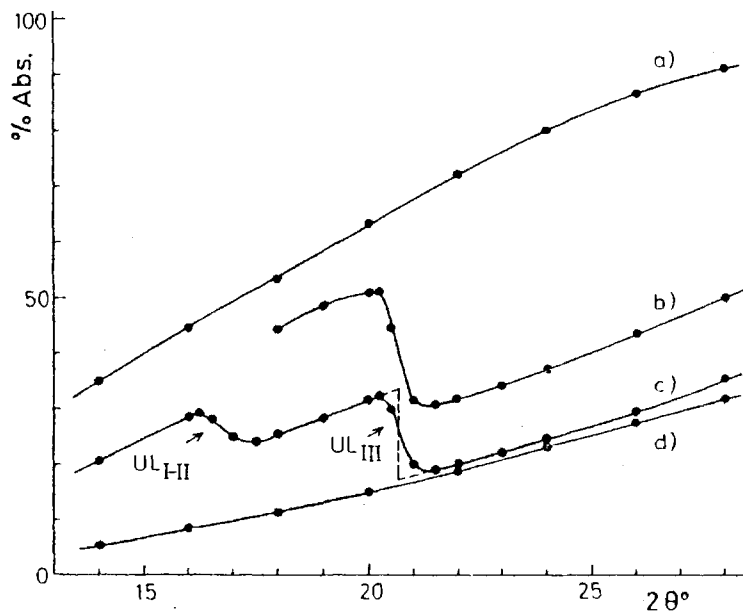


Figura III-1

Curvas de absorción obtenidas experimentalmente empleando radiaciones monocromáticas seleccionadas del espectro emitido por el tubo de wolframio. a) Cubeta con agua; b), c) y d), con una disolución acuosa conteniendo 8,48 mg/ml de uranio, 4 mg/ml de uranio y 3 mg/ml de cinc, respectivamente.

En la curva c), se observa la diferencia existente entre el salto teórico (línea discontinua) y el salto real (línea continua), correspondientes a la discontinuidad UL_{III} . %Abs. = $100(I_0 - I)/I_0$

$$\mu'_{O_m} / \mu''_{O_m} = K_m \quad \text{III-12}$$

$$\therefore \mu'_{O_m} = K_m \mu''_{O_m}$$

Sustituyendo este valor de μ'_{O_m} en la ecuación III-6 y combi-
nándola con la III-3, así como la III-4 y la III-7, se obtiene:

$$\ln(I_0/I)' = \mu'_{O_e} W_e \rho t + K_m \mu''_{O_m} \rho t (1 - W_e) \quad \text{III-13}$$

$$\ln(I_0/I)'' = \mu''_{O_e} W_e \rho t + \mu''_{O_m} \rho t (1 - W_e) \quad \text{III-14}$$

Si se multiplica la ecuación III-14 por K_m y se resta de la III-
13, resulta:

$$\ln(I_0/I)' - K_m \ln(I_0/I)'' = (\mu'_{O_e} - K_m \mu''_{O_e}) W_e \rho t \quad \text{III-15}$$

Combinando la ecuación III-15 con la III-10:

$$C_e = K_1 \left[\ln(I_0/I)' - K_m \ln(I_0/I)'' \right] \quad \text{III-16}$$

donde

$$K_1 = \frac{1000}{(\mu'_{O_e} - K_m \mu''_{O_e}) t} \quad \text{III-17}$$

La ecuación III-16 es la que hemos utilizado en la aplica-
ción de la técnica para la determinación analítica de elementos
en disolución; C_e , como es sabido, es la concentración del ele-
mento problema en mg/ml y t el espesor de la cubeta en cm.

III.1.2 Efectos de matriz

El significado del factor K_m es muy importante, pues nos permitirá explicar porqué y cómo influyen, en la determinación cuantitativa de un cierto elemento, aquellos otros elementos ("impurezas") que lo acompañan en la muestra constituyendo la matriz. A la influencia que produce en los resultados analíticos la variación de la composición de la matriz se le denomina "efecto de matriz". En el caso de disoluciones, el disolvente será considerado como un elemento más de la matriz.

En la ecuación III-12, se había definido K_m :

$$K_m = \mu'_{0m} / \mu''_{0m} \quad \text{III-12}$$

Si se considera compuesta la matriz por los elementos 1, 2, 3, ..., aplicando la ecuación II-10 resulta:

$$\mu'_{0m} = \mu'_{01}W_1 + \mu'_{02}W_2 + \mu'_{03}W_3 + \dots \quad \text{III-18}$$

$$\mu''_{0m} = \mu''_{01}W_1 + \mu''_{02}W_2 + \mu''_{03}W_3 + \dots \quad \text{III-19}$$

En un gran número de artículos bibliográficos (2,4,5,13,15, 18,19), sus autores consideran la siguiente aproximación:

$$\mu'_{01} / \mu''_{01} = \mu'_{02} / \mu''_{02} = \dots = K_m = (\lambda' / \lambda'')^a \quad \text{III-20}$$

es decir:

$$\mu'_{01} = K_m \mu''_{01}; \mu'_{02} = K_m \mu''_{02}; \mu'_{03} = K_m \mu''_{03}; \dots \quad \text{III-21}$$

Si se sustituyen estos valores en la ecuación III-18, resulta:

$$u'_{0m} = K_m u'_{01} W_1 + K_m u'_{02} W_2 + K_m u'_{03} W_3 + \dots \quad \text{III-22}$$

ecuación que al dividirla por la III-19 da:

$$u'_{0m}/u''_{0m} = K_m = (\lambda'/\lambda'')^a \quad \text{III-23}$$

Se llega por tanto a la sorprendente conclusión de que K_m no depende ni de los elementos presentes en la matriz ni de sus concentraciones, siendo función únicamente de las longitudes de onda de las radiaciones empleadas en el análisis; en otras palabras, no existiría efecto de matriz.

En la práctica este criterio es erróneo, pues experimentalmente se comprueba que la adición de ciertos elementos a la muestra en concentraciones más o menos elevadas produce grandes variaciones en los resultados de las determinaciones.

Este hecho experimental podemos explicarlo desde el punto de vista teórico, ya que, contrariamente al significado implícito de la ecuación III-20, en muchos casos ocurre que:

$$u'_{01}/u'_{01} \neq u'_{02}/u'_{02} \neq u'_{03}/u'_{03} \neq \dots \quad \text{III-24}$$

por lo que, lógicamente, debe ponerse:

$$u'_{01}/u'_{01} = K_{m1} = (\lambda'/\lambda'')^{a1}$$

$$\begin{aligned} \mu'_{O_2} / \mu''_{O_2} &= K_{m_2} = (\lambda' / \lambda'')^{a_2} \\ \mu'_{O_3} / \mu''_{O_3} &= K_{m_3} = (\lambda' / \lambda'')^{a_3} \\ &\dots \end{aligned} \quad \text{III-25}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación III-18 y dividiendo por la III-19, se obtiene:

$$K_m = \mu'_m / \mu''_m = \frac{K_{m_1} \mu'_{O_1} W_1 + K_{m_2} \mu'_{O_2} W_2 + \dots}{\mu'_{O_1} W_1 + \mu'_{O_2} W_2 + \dots} \quad \text{III-26}$$

ecuación de la que se deduce que K_m depende de los elementos que constituyen la matriz, así como de sus concentraciones, cuando los valores de sus constantes de matriz respectivas son diferentes. He aquí el origen del error al que hemos aludido anteriormente.

x x x

Vamos a realizar ahora un estudio más detallado del efecto de matriz para el caso particular de que la muestra se diluya con alguna sustancia, la cual entra a formar parte de ella en una concentración bastante más elevada que el resto de los elementos. Esto es lo que ocurre, precisamente, cuando se trabaja con disoluciones. Para su estudio vamos a considerar el disolvente, o diluyente, aparte de las impurezas. La ecuación III-26, en este caso, sería:

$$K_m = \frac{K_d \mu_{\tilde{O}_d}'' W_d + K_{m1} \mu_{\tilde{O}_1}'' W_1 + K_{m2} \mu_{\tilde{O}_2}'' W_2 + \dots}{\mu_{\tilde{O}_d}'' W_d + \mu_{\tilde{O}_1}'' W_1 + \mu_{\tilde{O}_2}'' W_2 + \dots} \quad \text{III-27}$$

(el subíndice d se refiere al disolvente puro)

Si en la disolución no existe más que el elemento que deseamos analizar, es decir, $W_1 = W_2 = \dots = 0$, entonces $K_m = K_d$.

Sin embargo, cuando en la disolución hay otros elementos, $W_1 \neq 0$, $W_2 \neq 0$, ..., no tiene porqué cumplirse que K_m sea igual a K_d ; precisamente, el efecto de matriz producido por un elemento en una determinada concentración se pone de manifiesto por la diferencia que origina entre el valor de K_d , calculado para el disolvente puro, y el de K_m , obtenido para el disolvente conteniendo esa impureza: $E_m = K_m - K_d$.

Cuanto mayor sea el valor absoluto de E_m mayor efecto de matriz se producirá. Si $E_m \approx 0$, puede considerarse que dicho efecto no existe.

Veamos ahora los factores de los que depende E_m . Para ello consideraremos la determinación de un elemento e en presencia de una impureza i, siendo d el disolvente. Aplicada a este caso, la ecuación III-27 sería:

$$K_m = \frac{K_d \mu_{\tilde{O}_d}'' W_d + K_{mi} \mu_{\tilde{O}_i}'' W_i}{\mu_{\tilde{O}_d}'' W_d + \mu_{\tilde{O}_i}'' W_i} \quad \text{III-28}$$

Esta ecuación podría escribirse también de la forma siguiente:

$$K_m = \frac{K_d + K_{m_i} (\mu_{o_i}'' / \mu_{o_d}'') (W_i / W_d)}{1 + (\mu_{o_i}'' / \mu_{o_d}'') (W_i / W_d)} \quad \text{III-29}$$

donde, como se ha visto anteriormente:

$$K_d = \mu_{o_d}' / \mu_{o_d}'' \quad \text{y} \quad K_{m_i} = \mu_{o_i}' / \mu_{o_i}''$$

Del análisis de estas ecuaciones pueden extraerse dos conclusiones muy interesantes y de gran valor teórico y práctico:

a) Si $K_d = K_{m_i}$, el elemento i no produce efecto de matriz sea cual sea su concentración, pues $K_m = K_d = K_{m_i}$ y, en consecuencia, $E_m = 0$. Estas condiciones son las que tendrían que darse para que fuera válida la aproximación que un gran número de autores establecen (ecuación III-20), y que hemos comentado al iniciar el estudio de la teoría.

b) Si $K_d \neq K_{m_i}$, el valor de K_m puede variar dentro del intervalo comprendido entre los valores de K_d y K_{m_i} , siendo mayor el efecto de matriz cuanto más se aproxime este valor de K_m al de K_{m_i} , pues, entonces, mayor es el valor absoluto de E_m . Esto dependerá, como se deduce de la ecuación III-29, de los valores de los coeficientes de absorción máxicos del disolvente puro y de la impureza a la longitud de onda λ'' , y de la concentración de dicha impureza. Así, la contribución de K_{m_i} será mayor cuanto mayores sean los cocientes $\mu_{o_i}'' / \mu_{o_d}''$ y W_i / W_d .

La ecuación III-29 es válida para predecir, de forma bastante aproximada, el efecto de matriz que producirá la presencia de un cierto elemento, o elementos, en un análisis determinado. Para esto es necesario conocer los valores de K_d y K_{m_i} (los cuales se calculan experimentalmente de forma muy sencilla), y los valores aproximados de los coeficientes de absorción μ'_{od} y μ'_{oi} y de la concentración del elemento interferente en la disolución problema. En el Apéndice II, se muestra un método empírico de cálculo de coeficientes de absorción másicos, perfectamente válido para su aplicación a este caso.

III.2 EVALUACION DE ERRORES

Esta técnica tampoco ha sido estudiada de forma completa en lo que concierne a las fuentes de error, ni existen fórmulas matemáticas que permitan realizar una estimación adecuada de los mismos. Este es, precisamente, el objetivo de esta sección, continuándose el estudio en las secciones III.3 (precisión) y III.4 (interferencias).

Al igual que cualquier otra técnica instrumental que implique la realización de medidas derivadas de un proceso radiactivo, en la técnica que tratamos se producen una serie de errores que pueden clasificarse en dos grandes grupos: errores sistemáticos (tienen un valor y un signo determinados y es posible eliminarlos con una corrección adecuada) y errores de azar o aleatorios (fluctúan desigualmente en magnitud y en signo, siendo difíciles de evaluar con exactitud).

En el Apéndice I se describen con más detalle algunos conceptos básicos de carácter general sobre el origen de estos errores, así como la formulación matemática usualmente empleada para su tratamiento.

Errores de azar; estimación teórica y experimental

Las ecuaciones A-1 y A-2 (ver Apéndice I) permiten el cálculo del error de azar asociado a una medida individual de intensidad.

dad de rayos X, es decir, del error estadístico de contaje. Dichas ecuaciones nos dan la desviación típica absoluta y la desviación típica relativa para medidas de una sola magnitud. Sin embargo, en esta técnica, de acuerdo con el significado de la ecuación III-16, para la obtención de un resultado hay que realizar medidas de cuatro magnitudes diferentes (I_0 , I' , I_0'' , I''). Es necesario, por tanto, llegar a establecer unas ecuaciones que permitan calcular las desviaciones típicas resultantes de este conjunto de medidas.

La ecuación que se utiliza para el cálculo de la concentración es:

$$C_e = K_1 \left[\ln(I_0'/I') - K_m \ln(I_0''/I'') \right] \quad \text{III-16}$$

Como $I = NT$, sustituyendo en esta ecuación:

$$C_e = K_1 \left[\ln(N_0'T'/N'T') - K_m \ln(N_0''T''/N''T'') \right] \quad \text{III-30}$$

donde T' y T'' son los tiempos de contaje empleados para las medidas a λ' y λ'' , respectivamente. Simplificando:

$$C_e = K_1 \left[\ln(N_0'/N') - K_m \ln(N_0''/N'') \right] \quad \text{III-31}$$

o bien:

$$C_e = K_1 (\ln N_0' - \ln N' - K_m \ln N_0'' + K_m \ln N'') \quad \text{III-32}$$

Si la incertidumbre asociada a la medida de un determinado número de cuentas N es $N^{1/2}$, la incertidumbre o desviación típica

ca ψ con la que conoceremos $\ln N$ será:

$$\psi = \ln(N \pm N^{1/2}) - \ln N \quad \text{III-33}$$

Aplicando la ecuación III-33 a cada uno de los términos logarítmicos de la ecuación III-32 obtendremos las desviaciones típicas (ψ'_0 , ψ' , $K_m \psi''_0$, $K_m \psi''$) asociadas a cada uno de ellos. La desviación típica total, σ_I , correspondiente al término de intensidades será:

$$\sigma_I = \sqrt{\psi'_0{}^2 + \psi'^2 + (K_m \psi''_0)^2 + (K_m \psi'')^2} \quad \text{III-34}$$

Por definición, la desviación típica relativa es:

$$\sigma_I \% = \frac{100 \sigma_I}{\ln N'_0 - \ln N' - K_m \ln N''_0 + K_m \ln N''} \quad \text{III-35}$$

Estas dos ecuaciones nos permitirán obtener el error estadístico de conteo asociado a un determinado resultado.

Dentro de los errores de azar tiene también gran importancia, para cubetas de pequeños espesores, el que hemos denominado "error de llenado" de la cubeta. Este error será estudiado con detalle en las secciones III.3.3 y IV.3.1.

Para la estimación del error de azar total, σ_p , puede utilizarse la ecuación A-3, dada en el Apéndice 1:

$$\sigma_T\% = \sqrt{\sigma_I\%^2 + \sigma_E\%^2 + \sigma_A\%^2} \quad A-3$$

cuyos términos, para este caso particular, tienen los siguientes significados:

- $\sigma_I\%$: corresponde al error estadístico de contaje; depende únicamente del número de cuentas acumulado en cada medida y viene dado por la ecuación III-35.
- $\sigma_E\%$: representa los errores de azar debidos al equipo instrumental; suele variar entre 0,1 y 0,2%, excepto cuando se utilizan cubetas con pequeños espesores (menores a 0,3 cm), pues entonces el error de llenado (que hemos incluido en este término) puede tener un valor importante.
- $\sigma_A\%$: en este término se engloban aquellos errores de azar debidos a la técnica de análisis propiamente dicha. Un valor alto de éste implicaría, desechando el posible error debido al factor personal del operador, que esta técnica no es buena, o bien que los parámetros experimentales han sido mal seleccionados. Por el contrario, un valor nulo o muy pequeño indicaría que el método seguido es bueno y que la técnica es perfectamente válida.

De lo expuesto se deduce que un medio de determinar el grado de bondad de la técnica de análisis y de las condiciones experimentales elegidas, será por el cálculo del término $\sigma_A\%$ para el

caso particular que se trate. Este cálculo se puede realizar (ver sección III.3.1), comparando el error de azar previsto de forma teórica, $\sigma_p\%$, con el error de azar que realmente se comete en la aplicación experimental de la técnica, $s\%$, cuyos valores pueden obtenerse mediante las relaciones A-5 y A-6 del Apéndice I.

Errores sistemáticos

Para paliar en lo posible, tanto la influencia de los errores sistemáticos debidos al operador como la de los debidos al equipo instrumental empleado, se ha utilizado un método relativo de medida, es decir, comparando con una muestra patrón. Para evitar el error debido a las posibles diferencias entre los espesores de las cubetas consideradas iguales, se ha empleado la misma cubeta para las medidas de la muestra problema y de la patrón.

En cuanto a los errores inherentes a la técnica propiamente dicha, los podemos clasificar en dos grupos: errores debidos a las interferencias espectrales y errores que tienen su origen en la composición de la matriz. Estos tipos de errores serán estudiados detenidamente en la sección III.4.

III.3 FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA TÉCNICA Y SELECCIÓN DE LOS PARAMETROS EXPERIMENTALES

La precisión de una técnica de análisis depende de los errores de azar únicamente, mientras que la exactitud depende tanto de los errores de azar como de los sistemáticos. Esta sección se dedicará al estudio de la precisión de la técnica y al de los criterios seguidos en la selección de las condiciones experimentales óptimas.

De acuerdo con el significado de las ecuaciones III-34 y III-35, tanto la desviación típica absoluta como la relativa, correspondientes al error estadístico de contaje, son funciones de los valores de las intensidades medidas. Ahora bien, uno de los objetivos de este trabajo es el poder disponer de un medio de "predecir" el comportamiento de la técnica en su aplicación al análisis cuantitativo de un elemento determinado. Para esto, interesa relacionar de alguna manera la precisión de la técnica con los distintos factores que intervienen en su aplicación experimental.

Combinando las ecuaciones III-32 y III-35, puede hacerse la aproximación siguiente:

$$\sigma_I\% = \frac{100\sigma_I K_I}{C_e} = \frac{10^5 \sigma_I}{C_e t (\mu'_{0e} - K_m \mu'_{0e})} \quad \text{III-36}$$

De la ecuación III-36 se desprende que la precisión de esta técnica depende de los factores siguientes:

σ_I : desviación típica absoluta asociada a las intensidades medidas.

μ'_{0e} y μ''_{0e} : coeficientes de absorción máxicos del elemento a analizar para las longitudes de onda elegidas en su análisis.

t : espesor de la cubeta (cm).

C_e : concentración del elemento (mg/ml).

K_m : constante de matriz; su significado ya ha sido discutido anteriormente.

La validez de la técnica, aplicada según los criterios propuestos en este trabajo, se comprobará para cada uno de los elementos que estudiamos en la parte experimental comparando los valores de $\sigma_I\%$, obtenidos por medio de la ecuación III-36, con los valores de $s\%$ (ecuación A-6), obtenidos a partir de los resultados experimentales. Esto nos permitirá el cálculo del valor de $\sigma_A\%$ como se indica a continuación.

Dado que $\sigma_I\% = s\%$, de la ecuación A-3 se deduce:

$$\sigma_A\% = \sqrt{s\%^2 - \sigma_I\%^2 - \sigma_E\%^2} \quad \text{III-37}$$

(El valor de $\sigma_E\%$, según se vio, puede oscilar entre 0,1 y 0,2% excepto para aquellos casos en los que se utilicen cubetas con espesores menores a 0,3 cm).

En la resolución de la ecuación III-37 podemos considerar los siguientes casos:

$$1) \sigma_I\% > s\% :$$

El valor de $\sigma_A\%$ es nulo, es decir, no existen errores de azar debidos a la técnica de análisis propiamente dicha. Esto indica que el método es bueno y que las condiciones experimentales han sido correctamente elegidas.

$$2) \sigma_I\% < s\% :$$

En este caso $\sigma_A\%$ es mayor que cero, lo que implica la aparición de errores debidos bien a que las condiciones han sido mal elegidas o bien a que la técnica no es aplicable. La importancia de los problemas derivados de este hecho, como es lógico, será tanto mayor cuanto más elevado sea el valor de $\sigma_A\%$.

En los apartados siguientes analizaremos la influencia de los distintos factores indicados en la ecuación III-36, para lo cual consideraremos que los únicos errores de azar existentes son los debidos al error estadístico de contaje. El valor de la precisión se dará en función del de $\sigma_I\%$, siendo inversamente proporcional a éste.

III.3.1 Intensidades

Se trata de ver como varía la precisión en función del número de cuentas acumuladas en cada una de las medidas.

De la ecuación III-34 se desprende que la desviación típica absoluta asociada a las medidas de intensidades depende únicamente de dicho número de cuentas. Aplicando la mencionada ecuación a un caso práctico se comprueba, sin ninguna dificultad, que cuanto mayor es el número de cuentas acumuladas en cada medida individual menor es la desviación típica absoluta, σ_I , y, en consecuencia, menor es $\sigma_I\%$ y mayor la precisión.

x x x

Con objeto de que las medidas de las intensidades sean realizadas en las mejores condiciones posibles, se han adoptado las siguientes normas de tipo práctico:

1) Buena monocromatización de las radiaciones utilizadas para "bloquear" la discontinuidad de absorción. Por esta razón, se ha utilizado preferentemente el colimador primario "fino" (160 μ) del espectrómetro. Únicamente, en el caso de que las intensidades de dichas radiaciones sean bajas, deberá emplearse el colimador "grueso" (480 μ).

2) Para evitar la presencia de posibles radiaciones extrañas (órdenes de reflexión distintos de 1), con diferentes energías que las de las radiaciones elegidas, se ha empleado un discriminador de alturas de impulsos, seleccionando los valores más convenientes de la ventana, umbral y constante de atenuación para cada una de las radiaciones empleadas.

3) Los valores de la tensión (kV) e intensidad (mA) aplicados al tubo de rayos X, dentro de un límite máximo (impuesto por una serie de características instrumentales, y que hemos situado en 50 kV y 32 mA para el tubo utilizado), y otro mínimo (impuesto por el valor del potencial crítico de excitación de la línea característica empleada), se han fijado de modo que la intensidad de la radiación a medir sea lo más alta posible, sin que sobrepase la zona de respuesta lineal del detector (35.000 - 40.000 cps).

4) Para la realización de las medidas se ha adoptado el método de tiempo prefijado, eligiéndose éste de forma que el número de cuentas acumuladas sea superior a un nivel previamente establecido, que dependerá del elemento a analizar y de su concentración. Este tiempo de medida debe ser estudiado para cada elemento en particular.

5) Como la absorción de la muestra es, normalmente, superior al 90% de la intensidad incidente, la diferencia entre I_0 e I es muy grande. Entonces, si se fijan las condiciones de excitación de modo que I_0 sea, por ejemplo, de 35.000 cps, el valor de I sería muy pequeño; y si es I el que se hace del orden de 35.000 cps, el valor de I_0 se saldría de la zona de respuesta lineal del detector. Para evitar estos problemas, se decidió fijar I en el valor máximo mencionado, reduciendo I_0 hasta valores semejantes al de I , para lo cual se utilizó, en lugar de la cubeta vacía, un número adecuado de láminas absorbentes de aluminio.

Con los valores de la intensidad transmitida por las láminas de aluminio, I_{al} , y conociendo el factor de absorción de dichas láminas, I_o/I_{al} , se obtienen directamente los valores correspondientes de I_o . El valor de este factor de absorción se calcula experimentalmente realizando medidas de I_o e I_{al} con valores de la intensidad inferiores al límite impuesto.

III.3.2 Coefficientes de absorción másicos. Líneas de bloqueo

De acuerdo con la ecuación III-36, la desviación típica relativa es inversamente proporcional al valor de $(\mu'_e - K_m \mu''_e)$, es decir, la precisión de la técnica es mayor cuanto mayor sea la diferencia entre los coeficientes de absorción másicos del elemento a analizar para las longitudes de onda de las radiaciones empleadas en el bloqueo de la discontinuidad de absorción ("líneas de bloqueo").

Teóricamente, la diferencia entre estos coeficientes sería máxima cuando: $\lambda' = \lambda'' = \lambda_E$. A esta diferencia máxima la denominamos "salto de absorción intrínseco", $\Delta\mu_{of}$; su valor es constante y característico para cada discontinuidad de absorción.

Así pues, lo ideal sería hacer las medidas a unas longitudes de onda que estuvieran exactamente en la discontinuidad. Sin embargo, no es posible realizarlo experimentalmente, ya que la discontinuidad de absorción, como se ha dicho en la sección II,

no presenta un salto definido pues tiene asociada una cierta estructura fina y una anchura instrumental que la ensancha en varias decenas de eV.

En las figuras III-2 y III-3, se muestra el perfil de la discontinuidad de absorción K del molibdeno obtenido en las condiciones experimentales que se indican en cada caso.

Los valores de μ_{0e}' y μ_{0e}'' dependerán, entonces, de las longitudes de onda de las líneas de bloqueo elegidas. A la diferencia entre esos valores la conoceremos por el nombre de "salto de absorción útil", $\Delta\mu_{0p}$. En la figura III-4, se muestra gráficamente la diferencia entre $\Delta\mu_{0E}$ y $\Delta\mu_{0p}$.

III.3.2.1 Elección de las líneas de bloqueo. Anchura de la discontinuidad de absorción

En este trabajo se ha utilizado un dispositivo experimental basado en un espectrómetro de rayos X, en el que las distintas radiaciones monocromáticas, entre las que se seleccionan las líneas de bloqueo, se obtienen del espectro característico excitado en las sustancias usadas como emisores secundarios.

La pauta que hemos establecido para la elección de las líneas de bloqueo en un análisis determinado ha sido la siguiente:

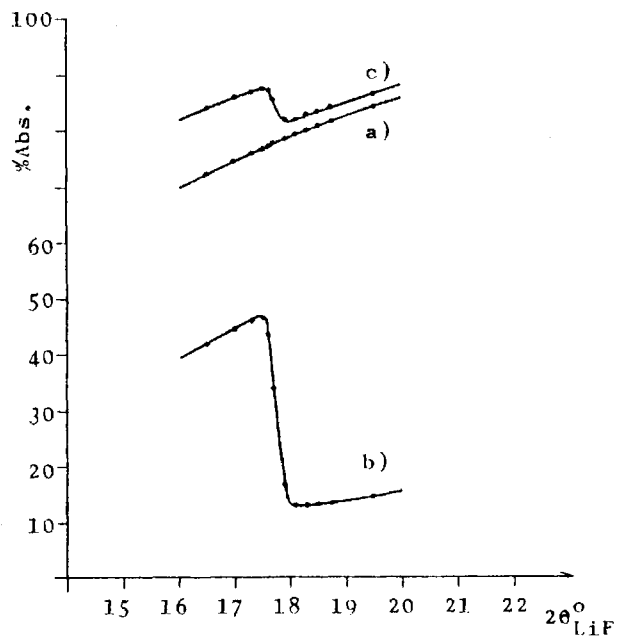


Figura III-2

a) Curva de absorción del agua. Curvas de absorción de una disolución acuosa de molibdeno de 4 mg/ml de concentración: b) Mo/H₂O, c) Mo + H₂O.

Se han obtenido experimentalmente por representación de las medidas de absorción de radiaciones seleccionadas del espectro emitido por el tubo de wolframio. El espesor de la cubeta utilizada ha sido de 2 cm.

En las curvas b) y c), se observa el salto en la absorción correspondiente a la discontinuidad K del Mo.

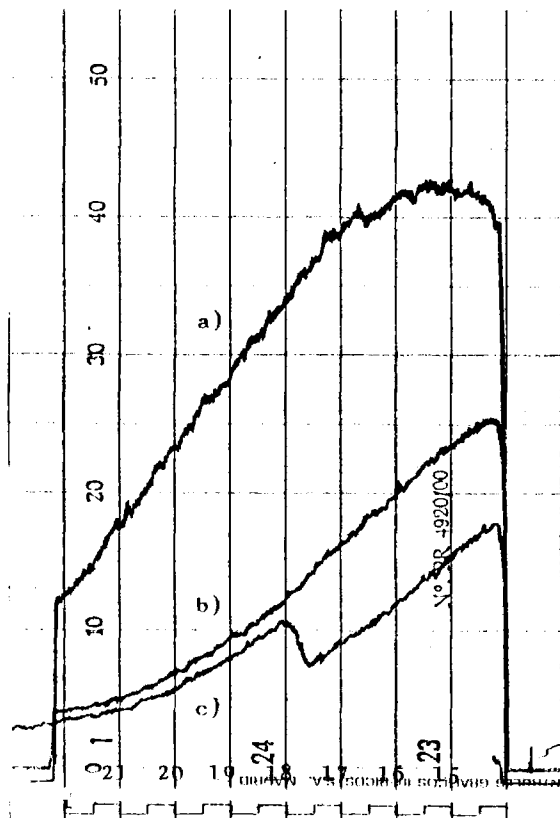


Figura III-3

Espectros de absorción obtenidos con ayuda del registro gráfico del espectrómetro. a) radiación emitida por el tubo de wolframio dispersada en una pastilla de almidón; b) y c), el mismo que el caso anterior situando en el camino de la radiación una cubeta de 2 cm de espesor conteniendo agua y una disolución de molibdeno de 4 mg/ml de concentración, respectivamente.

En el espectro c), se observa el salto correspondiente a la discontinuidad K del Mo.

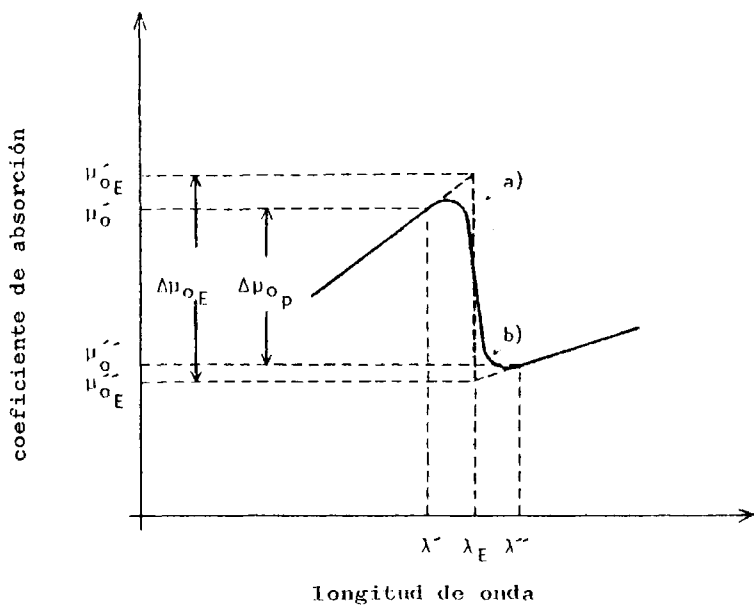


Figura III-4

Ilustración de la diferencia entre el salto de absorción útil, $\Delta\mu_{0p}$, y el salto de absorción intrínseco, $\Delta\mu_{0E}$. El perfil teórico de la discontinuidad viene representado por la línea discontinua a), mientras que b) representa el perfil real.

1) Obtención experimental del perfil de la discontinuidad de absorción, ya sea empleando radiaciones del espectro policromático emitido por el tubo de rayos X y dispersado en una pastilla de almidón, o utilizando radiaciones características excitadas en emisores secundarios apropiados.

2) Selección de radiaciones características cuyas longitudes de onda se encuentren en las zonas de máxima y mínima absorción de la curva de absorción. Entre estas radiaciones se eligen aquellas dos que mejor cumplan las condiciones siguientes: a) que estén lo más próximas posible al máximo y mínimo de absorción, respectivamente; b) que se encuentren fuera del intervalo correspondiente a la anchura de la discontinuidad; c) que su intensidad sea elevada.

Dentro de lo que hemos denominado "anchura de la discontinuidad de absorción" se engloban dos efectos; uno, ya conocido, que es el de la estructura fina, y otro que conoceremos por "anchura instrumental".

Hemos definido la estructura fina de la discontinuidad de absorción como las fluctuaciones que sufre el valor del coeficiente de absorción másico en la región contigua al borde de mayor energía de dicha discontinuidad. Veíamos que su forma y extensión dependía del elemento absorbente y de la naturaleza de sus enlaces químicos. Para este trabajo, de acuerdo con la bibliografía, le hemos asignado un valor de 100 eV (36).

En lo que se refiere a la anchura instrumental, el perfil de una discontinuidad de absorción obtenido experimentalmente (Fig.III-1) nos muestra, como ya se ha visto anteriormente, que el salto producido en el valor de la absorción, en función de la longitud de onda, no es perfectamente vertical. Entonces, las longitudes de onda correspondientes al máximo y al mínimo de la curva de absorción no coinciden con el valor de la longitud de onda correspondiente a la frecuencia de absorción ($\lambda_E = \lambda_{ab.m\acute{a}x.}$ y $\lambda_E = \lambda_{ab.m\acute{i}n.}$ son distintas de cero). Pues bien, la anchura instrumental de la discontinuidad está definida por la suma del valor absoluto de estos dos incrementos. Es debida, fundamentalmente, a que la monocromatización de las radiaciones utilizadas no es perfecta.

La importancia de estos dos efectos no es la misma para todas las discontinuidades, habiéndose comprobado que, cuando la longitud de onda de éstas es elevada, el intervalo correspondiente a la estructura fina se extiende más allá que el debido a la anchura instrumental. Por el contrario, para valores bajos de dicha longitud de onda, el intervalo de anchura instrumental es superior a los 100 eV asignados a la estructura fina (nos estamos refiriendo, por supuesto, al borde de menor longitud de onda de la discontinuidad, pues ya hemos comentado que el borde de mayor longitud de onda no presenta estructura fina, y sólo está afectado por la anchura instrumental).

Para la instrumentación utilizada, y de acuerdo con los re-

sultados experimentales obtenidos, en la tabla III-2 se dan los distintos valores, en eV, asignados a la anchura de las discontinuidades, en función de la zona de longitudes de onda en la que se hallen comprendidas.

Tabla III-2

Anchuras de las discontinuidades de absorción en función de la zona de longitudes de onda en la que se hallen comprendidas.

Intervalo de longitudes de onda en Å	Anchura del borde de menor λ de la discontin.		Anchura del borde de mayor λ de la discontin.	
	eV	Å	eV	Å
2,7 - 1,1	100	$\Delta\lambda'_{100}$	50	$\Delta\lambda''_{50}$
1,1 - 0,65	150	$\Delta\lambda'_{150}$	100	$\Delta\lambda''_{100}$
0,65 - 0,27	200	$\Delta\lambda'_{200}$	150	$\Delta\lambda''_{150}$

Para cada discontinuidad, el valor equivalente en unidades angstroms de sus respectivas anchuras expresadas en eV, se calcula por medio de ecuaciones semejantes a la II-17. En la tabla III-3, se dan esos valores ya calculados para distintas discontinuidades.

Los límites restrictivos impuestos por la anchura de la discontinuidad de absorción deben tomarse con reservas y, en la

práctica, nos hemos encontrado con casos en los que ha sido conveniente utilizar una línea para el bloqueo de la discontinuidad que está situada dentro de esos límites. Lo adecuado o no de esa elección deberá comprobarse experimentalmente para cada caso en particular. Como ejemplo, puede mencionarse el análisis de níquel, en el que se ha usado la línea $W_{L_{a_1}}$ como línea de bloqueo, a pesar de encontrarse dentro del intervalo de 100 eV del borde de mayor energía de la discontinuidad NiK, obteniéndose, sin embargo, unos resultados experimentales aceptables.

III.3.2.2 Tabla de discontinuidades de absorción y líneas características

Como base para la elección de las líneas de bloqueo, con ayuda de los datos existentes en la bibliografía (42,53), hemos confeccionado la tabla III-3. En esta tabla se relacionan, en función del valor de la longitud de onda y en el intervalo comprendido entre 2,7 y 0,27 Å, una serie de líneas de emisión conjuntamente con las distintas discontinuidades de absorción K y L existentes en dicha zona.

Además de las longitudes de onda de cada línea característica y de cada discontinuidad de absorción, se dan también los valores correspondientes del ángulo $2\theta^0$ de un cristal analizador de LiF (200) y los valores del potencial crítico de excitación, P_c , en kV. Para las discontinuidades de absorción K y L_{III} se

han calculado, asimismo, los valores de los intervalos correspondientes a su anchura, expresados en angstroms, para el borde de menor y mayor longitud de onda, $\Delta\lambda'$ e $\Delta\lambda''$, respectivamente.

Las líneas características recogidas en la tabla han sido elegidas en base a su intensidad, aunque teniendo en cuenta que el factor intensidad tiene un carácter relativo, ya que depende de la longitud de onda en la que se trabaje. Así, si se utilizan longitudes de onda largas, debido a la gran absorción que sufren por el aire y demás componentes del dispositivo instrumental (ventanas de la cubeta y del detector), se necesita una gran intensidad de radiación inicial, mientras que para las longitudes de onda cortas, los problemas de absorción no son tan acusados. Es más correcto, pues, hablar de la intensidad de la radiación que incide sobre el detector, que de la intensidad que incide sobre la muestra, aunque una y otra estén, por supuesto, relacionadas.

Dejando a un lado estos problemas que son eminentemente prácticos, para una primera selección de las líneas de bloqueo sólo se han considerado las líneas K_a y K_{b1} de aquellos elementos cuyos números atómicos sean inferiores a 63 (Eu), que son excitadas eficientemente a 50 kV, y las líneas L_{a1} , L_{b1} , L_{b2} , $L_{\gamma1}$ y L_{a2} (estas dos últimas, únicamente para los elementos de número atómico superior a 73, Ta).

Tabla III-3

Relación de radiaciones características, válidas para su utilización como líneas de bloqueo, y discontinuidades de absorción, cuyas longitudes de onda se encuentran comprendidas entre 2,7 y 0,27 Å.

$2\theta_{\text{LiF}}^{\circ}$	(l)	Línea caract.	P_c (keV)	λ (Å)	Discont. de abs.	$\frac{\lambda}{\text{Å}} \lambda'_{100}$	$\frac{\lambda}{\text{Å}} \lambda'_{50}$
83,75			4,612	2,6879	Te L _{II}		
83,59	x	Cs L _{b1}	5,357	2,6837			
82,91	x	La L _{a1}	5,483	2,6657			
81,89			4,698	2,6388	Sb L _I		
80,16			4,781	2,5926	Xe L _{III}	0,0531	0,0268
79,26	x	Ba L _{b1}	5,622	2,5682			
79,00	x	Ce L _{a1}	5,723	2,5615			
78,74			4,853	2,5542	I L _{II}		
77,27	x	Ti K _{b1}	4,964	2,5139			
77,19	x	Cs L _{b2}	5,011	2,5118			
77,12			4,939	2,5099	Te L _I		
76,94	x	V K _a	5,463	2,5048			
76,66			4,964	2,4973	Ti K	0,0493	0,0249
75,82			5,011	2,4740	Cs L _{III}	0,0484	0,0244
75,42	x	Pr L _{a1}	5,962	2,4630			
75,28	x	La L _{b1}	5,888	2,4589			
74,21			5,103	2,4292	Xe L _{II}		
73,33	x	Ba L _{b2}	5,246	2,4043			
72,75			5,191	2,3880	I L _I		
72,13	x	Nd L _{a1}	6,208	2,3704			
71,86			5,246	2,3629	Ba L _{III}	0,0442	0,0223
71,62	x	Ce L _{b1}	6,160	2,3561			
70,15			5,357	2,3139	Cs L _{II}		
69,77	x	La L _{b2}	5,483	2,3030			
69,36	x	Cr K _a	5,988	2,2910			
69,13	x	V K _{b1}	5,463	2,2844			
69,05		Pm L _{a1}	6,459	2,2822			
68,76			5,452	2,2737	Xe L _I		
68,60			5,463	2,2691	V K _I	0,0408	0,0206
68,32			5,483	2,2610	La L _{III}	0,0405	0,0204
68,25	x	Pr L _{b1}	6,438	2,2588			
66,53	x	Ce L _{b2}	5,723	2,2087			
66,40			5,622	2,2048	Ba L _{II}		
66,23	x	Sm L _{a1}	6,716	2,1998			
65,13			5,720	2,1672	Cs L _I		
65,12	x	Nd L _{b1}	6,722	2,1669			

Tabla III-3 (Continuación)

$2\theta_{\text{LiF}}^{\circ}$	(1)	Línea caract.	P_c (keV)	λ (Å)	Discont. de abs.	$\Delta\lambda'_{100}$ (Å)	$\Delta\lambda''_{50}$ (Å)
65,08			5,723	2,1660	Ce L _{III}	0,0372	0,0187
63,57		Eu L _{a1}	6,979	2,1209			
63,52	x	Pr L _{b2}	5,962	2,1194			
63,05			5,888	2,1053	La L _{II}		
62,97	x	Mn K _a	6,536	2,1031			
62,37	x	Cr K _{b1}	5,988	2,0848			
62,19		Pm L _{b1}	7,013	2,0797			
62,17			5,962	2,0791	Pr L _{III}	0,0343	0,0173
61,88			5,988	2,0702	Cr K _{III}	0,0340	0,0171
61,80			5,995	2,0678	Ba L _I		
61,10		Gd L _{a1}	7,242	2,0468			
60,75	x	Nd L _{b2}	6,208	2,0360			
59,97			6,160	2,0124	Ce L _{II}		
59,50	x	Sm L _{b1}	7,312	1,9980			
59,46			6,208	1,9967	Nd L _{III}	0,0317	0,0159
58,84			6,267	1,9780	La L _I		
58,79		Tb L _{a1}	7,514	1,9765			
58,12		Pm L _{b2}	6,459	1,9559			
57,52	x	Fe K _a	7,110	1,9373			
57,14			6,438	1,9255	Pr L _{II}		
56,97		Eu L _{b1}	7,518	1,9203			
56,93			6,459	1,9191	Pm L _{III}	0,0293	0,0147
56,64	x	Mn K _{b1}	6,536	1,9102			
56,60	x	Dy L _{a1}	7,788	1,9088			
56,20			6,536	1,8964	Mn K	0,0286	0,0144
56,10			6,547	1,8934	Ce L _I		
55,74	x	Sm L _{b2}	6,716	1,8822			
54,60		Gd L _{b1}	7,930	1,8468			
54,56			6,716	1,8457	Sm L _{III}	0,0271	0,0136
54,54	x	Ho L _{a1}	8,066	1,8450			
54,51			6,722	1,8440	Nd L _{II}		
53,56			6,833	1,8141	Pr L _I		
53,48		Eu L _{b2}	6,979	1,8118			
52,80	x	Co K _a	7,708	1,7902			
52,61		Er L _{a1}	8,356	1,7842			
52,37		Tb L _{b1}	8,251	1,7768			
52,35			6,979	1,7761	Eu L _{III}	0,0251	0,0126
52,08			7,013	1,7676	Pm L _{II}		
51,73	x	Fe K _{b1}	7,110	1,7566			
51,38		Gd L _{b2}	7,242	1,7455			
51,31			7,110	1,7434	Fe K	0,0242	0,0122

Tabla III-3 (Continuación)

$2\theta_{\text{LiF}}^{\circ}$	(1)	Línea caract.	P_c (keV)	λ (Å)	Discont. de abs.	$\Delta\lambda'_{100}$ (Å)	$\Delta\lambda''_{50}$ (Å)
51,17			7,128	1,7390	Nd L _I		
50,79		Tm L _{a1}	8,648	1,7268			
50,31			7,242	1,7117	Gd L _{III}	0,0233	0,0117
50,28	x	Dy L _{b1}	8,582	1,7106			
49,80			7,312	1,6953	Sm L _{II}		
49,41		Tb L _{b2}	7,514	1,6830			
49,07		Yb L _{a1}	8,942	1,6718			
48,92			7,434	1,6674	Pm L _I		
48,67	x	Ni K _a	8,330	1,6591			
48,37			7,514	1,6497	Tb L _{III}	0,0216	0,0109
48,30	x	Ho L _{b1}	8,915	1,6475			
47,67			7,518	1,6271	Eu L _{II}		
47,56	x	Dy L _{b2}	7,788	1,6236			
47,47	x	Co K _{b1}	7,708	1,6207			
47,43		Lu L _{a1}	9,247	1,6195			
47,08			7,708	1,6081	Co K	0,0206	0,0104
46,83			7,747	1,6002	Sm L _I		
46,57			7,788	1,5916	Dy L _{III}	0,0202	0,0101
46,43		Er L _{b1}	9,260	1,5873			
45,88		Hf L _{a1}	9,556	1,5695			
45,81	x	Ho L _{b2}	8,066	1,5671			
45,69			7,930	1,5632	Gd L _{II}		
45,03	x	Cu K _a	8,979	1,5418			
44,91			8,059	1,5381	Eu L _I		
44,87			8,066	1,5368	Ho L _{III}	0,0188	0,0095
44,75	x	Ta L _{a2}	9,875	1,5329			
44,68		Tm L _{b1}	9,615	1,5304			
44,42	x	Ta L _{a1}	9,875	1,5219			
44,17		Er L _{b2}	8,356	1,5139			
43,81			8,251	1,5023	Tb L _{II}		
43,75	x	Ni K _{b1}	8,330	1,5001			
43,38			8,330	1,4880	Ni K	0,0176	0,0089
43,36	x	W L _{a2}	10,198	1,4874			
43,24			8,356	1,4835	Er L _{III}	0,0175	0,0088
43,08			8,385	1,4784	Gd L _I		
43,02	x	W L _{a1}	10,198	1,4763			
43,00		Yb L _{b1}	9,974	1,4756			
42,64		Tm L _{b2}	8,648	1,4640			
42,05			8,582	1,4445	Dy L _{II}		
42,03		Re L _{a2}	10,529	1,4439			
41,80	x	Zn K _a	9,659	1,4364			
41,71			8,648	1,4334	Tm L _{III}	0,0164	0,0082

Tabla III-3 (Continuación)

28° LiF	(1)	Línea caract.	P_c (keV)	λ (Å)	Discont. de abs.	$\Delta \lambda'_{100}$ (Å)	$\Delta \lambda''_{50}$ (Å)
41,69		Re L_{a1}	10,529	1,4329			
41,41		Lu L_{b1}	10,343	1,4235			
41,37			8,715	1,4223	Tb L_I		
41,16		Yb L_{b2}	8,942	1,4155			
40,76	x	Os L_{a2}	10,866	1,4023			
40,46	x	Cu K_{b1}	8,979	1,3922			
40,43	x	Os L_{a1}	10,866	1,3912			
40,40			8,915	1,3905	Ho L_{III}		
40,27			8,942	1,3862	Yb L_{III}	0,0153	0,0077
40,10			8,979	1,3805	Cu K_{III}	0,0152	0,0076
39,91		Hf L_{b1}	10,734	1,3741			
39,79		Lu L_{b2}	9,247	1,3701			
39,76			9,053	1,3692	Dy L_I		
39,56		Ir L_{a2}	11,210	1,3625			
39,22		Ir L_{a1}	11,210	1,3512			
38,92	x	Ga K_{a}	10,366	1,3413			
38,89			9,247	1,3405	Lu L_{III}	0,0143	0,0072
38,83			9,260	1,3386	Er L_{II}		
38,48	x	Ta L_{b1}	11,130	1,3269			
38,47		Hf L_{b2}	9,556	1,3263			
38,40	x	Pt L_{a2}	11,560	1,3243			
38,24			9,398	1,3190	Ho L_I		
38,06	x	Pt L_{a1}	11,560	1,3130			
37,59			9,556	1,2972	Hf L_{III}	0,0134	0,0067
37,53	x	Zn K_{b1}	9,659	1,2952			
37,35			9,615	1,2892	Tm L_{II}		
37,30	x	Au L_{a2}	11,919	1,2877			
37,21	x	Ta L_{b2}	9,875	1,2845			
37,17			9,659	1,2834	Zn K	0,0131	0,0066
37,12	x	W L_{b1}	11,537	1,2818			
36,96	x	Au L_{a1}	11,919	1,2764			
36,79			9,756	1,2706	Er L_I		
36,33	x	Ge K_{a}	11,102	1,2553			
36,33			9,875	1,2553	Ta L_{III}	0,0126	0,0063
36,25	x	Hg L_{a2}	12,284	1,2526			
36,01	x	W L_{b2}	10,198	1,2446			
35,96			9,974	1,2428	Yb L_{II}		
35,91	x	Hg L_{a1}	12,284	1,2412			
35,83		Re L_{b1}	11,953	1,2385			
35,42			10,119	1,2250	Tm L_I		
35,24	x	Tl L_{a2}	12,658	1,2187			
35,14			10,198	1,2155	W L_{III}	0,0118	0,0059
34,91	x	Ga K_{b1}	10,366	1,2078			
34,90	x	Tl L_{a1}	12,658	1,2073			

Tabla III-3 (Continuación)

$2\theta_{\text{LiF}}$	(1)	Línea caract.	P_c (keV)	λ (Å)	Discont. de abs.	$\Delta\lambda'_{100}$ (Å)	$\Delta\lambda''_{50}$ (Å)
34,87		Re L _{b2}	10,529	1,2066			
34,63			10,343	1,1985	Lu L _{III}		
34,60	x	Os L _{b1}	12,379	1,1972			
34,55			10,366	1,1958	Ga K	0,0114	0,0057
34,27	x	Pb L _{a2}	13,038	1,1864			
34,14			10,489	1,1818	Yb L _T		
34,00			10,529	1,1773	Re L _{III}	0,0111	0,0056
34,00	x	As K _a	11,862	1,1772			
33,93	x	Pb L _{a1}	13,038	1,1750			
33,78	x	Os L _{b2}	10,866	1,1697			
33,42		Ir L _{b1}	12,818	1,1578			
33,35	x	Bi L _{a2}	13,424	1,1553			
33,33			10,734	1,1548	Hf L _{II}		
33,01	x	Bi L _{a1}	13,424	1,1438			
32,92			10,866	1,1408	Os L _{III}	0,0104	0,0052
32,90			10,872	1,1402	Lu L _I		
32,83	x	Ta L _{γ1}	11,130	1,1379			
32,75		Ir L _{b2}	11,210	1,1353			
32,56	x	Ge K _{b1}	11,102	1,1289			
32,46		Po L _{a2}	13,817	1,1254			
32,30	x	Pt L _{b1}	13,270	1,1199			
32,20			11,102	1,1165	Ge K	0,0100	0,0050
32,12		Po L _{a1}	13,817	1,1138			
32,11			11,130	1,1137	Ta L _{II}		
31,89	x	Se K _a	12,652	1,1061			
31,88			11,210	1,1058	Ir L _{III}	0,0098	0,0049
31,77	x	Pt L _{b2}	11,560	1,1020			
31,70			11,272	1,0997	Hf L _I	$\Delta\lambda'_{150}$ (Å)	$\Delta\lambda''_{100}$ (Å)
31,66	x	W L _{γ1}	11,537	1,0985			
31,61		At L _{a2}	14,215	1,0967			
31,26		At L _{a1}	14,215	1,0850			
31,22	x	Au L _{b1}	13,734	1,0835			
30,95			11,537	1,0745	W L _{III}		
30,89			11,560	1,0723	Pt L _{III}	0,0137	0,0092
30,83	x	Au L _{b2}	11,919	1,0702			
30,79		Rn L _{a2}	14,618	1,0689			
30,56			11,680	1,0613	Ta L _I		
30,56		Re L _{γ1}	11,953	1,0609			
30,45	x	As K _{b1}	11,862	1,0573			
30,44		Rn L _{a1}	14,618	1,0572			
30,19	x	Hg L _{b1}	14,212	1,0486			
30,08			11,862	1,0450	As K	0,0130	0,0087
30,00		Fr L _{a2}	15,025	1,0423			

Tabla III-3 (Continuación)

$2\theta_{LiF}^{\circ}$	(I)	Línea caract.	P_c (keV)	λ (Å)	Discont. de abs.	$\Delta\lambda'_{150}$ (Å)	$\Delta\lambda''_{100}$ (Å)
29,97	x	Br K_a	13,468	1,0411			
29,94			11,919	1,0400	Au L_{III}	0,0129	0,0086
29,93	x	Hg L_{b2}	12,284	1,0397			
29,85			11,953	1,0371	Re L_{II}		
29,66		Fr L_{a1}	15,025	1,0304			
29,50	x	Os $L_{\gamma 1}$	12,379	1,0250			
29,48			12,098	1,0246	W L_I		
29,25		Ra L_{a2}	15,441	1,0165			
29,20	x	Tl L_{b1}	14,698	1,0151			
29,06	x	Tl L_{b2}	12,658	1,0103			
29,03			12,284	1,0091	Hg L_{III}	0,0122	0,0081
28,90		Ra L_{a1}	15,441	1,0047			
28,80			12,379	1,0014	Os L_{II}		
28,53	x	Se K_{b1}	12,652	0,9921			
28,52		Ac L_{a2}	15,850	0,9917			
28,49		Ir $L_{\gamma 1}$	12,818	0,9908			
28,45			12,529	0,9894	Re L_I		
28,26	x	Pb L_{b1}	15,203	0,9829			
28,24	x	Pb L_{b2}	13,038	0,9822			
28,21		Kr K_a	14,322	0,9814			
28,17		Ac L_{a1}	15,850	0,9799			
28,16			12,652	0,9797	Se K	0,0115	0,0077
28,15			12,658	0,9793	Tl L_{III}	0,0115	0,0077
27,82	x	Th L_{a2}	16,296	0,9678			
27,79			12,818	0,9671	Ir L_{II}		
27,53	x	Pt $L_{\gamma 1}$	13,270	0,9579			
27,47	x	Th L_{a1}	16,296	0,9560			
27,46			12,969	0,9558	Os L_I		
27,44	x	Bi L_{b2}	13,424	0,9551			
27,35	x	Bi L_{b1}	15,717	0,9519			
27,31			13,038	0,9507	Pb L_{III}	0,0108	0,0072
27,14		Pa L_{a2}	16,765	0,9448			
26,83			13,270	0,9341	Pt L_{II}		
26,79		Pa L_{a1}	16,765	0,9328			
26,79	x	Br K_{b1}	13,468	0,9327			
26,69		Po L_{b2}	13,817	0,9293			
26,62	x	Rb K_a	15,200	0,9269			
26,61	x	Au $L_{\gamma 1}$	13,734	0,9265			
26,52			13,421	0,9236	Ir L_I		
26,51			13,424	0,9234	Bi L_{III}	0,0102	0,0068
26,49	x	U L_{a2}	17,162	0,9225			
26,47		Po L_{b1}	16,244	0,9220			
26,43			13,468	0,9204	Br K	0,0101	0,0068
26,14	x	U L_{a1}	17,162	0,9106			
25,96		At L_{b2}	14,215	0,9043			

Tabla III-3 (Continuación)

$2\theta_{\text{LiF}}^{\circ}$	(1)	Línea caract.	P_c (keV)	λ (Å)	Discont. de abs.	$\Delta \lambda'_{150}$ (Å)	$\Delta \lambda'_{100}$ (Å)
25,91			13,734	0,9025	Au L _{II}		
25,86		Np La ₂	17,479	0,9010			
25,74			13,817	0,897	Po L _{III}	0,0096	0,0064
25,73	x	Hg L _{γ1}	14,212	0,8964			
25,64		At L _{b1}	16,784	0,8934			
25,63			13,880	0,8931	Pt L _I		
25,51		Np La ₁	17,479	0,8801			
25,26		Rn L _{b2}	14,618	0,8804			
25,26		Pu La ₂	18,060	0,8802			
25,20		Kr K _{b1}	14,322	0,8785			
25,15	x	Sr K _a	16,104	0,8766			
25,02			14,212	0,8722	Hg L _{III}		
25,01			14,215	0,872	At L _{III}	0,0091	0,0061
24,91		Pu La ₁	18,050	0,8683			
24,88	x	Tl L _{γ1}	14,698	0,8675			
24,84		Rn L _{b1}	17,337	0,8660			
24,83			14,322	0,8655	Kr K	0,0090	0,0060
24,77			14,351	0,8637	Au L _I		
24,67		Am La ₂	18,501	0,8602			
24,61		Fr L _{b2}	15,025	0,8580			
24,32		Am La ₁	18,501	0,8481			
24,31			14,618	0,848	Rn L _{III}	0,0086	0,0058
24,18			14,698	0,8434	Tl L _{II}		
24,11		Cm La ₂	18,990	0,8410			
24,07	x	Pb L _{γ1}	15,203	0,8397			
24,06		Fr L _{b1}	17,904	0,8394			
23,95		Ra L _{b2}	15,441	0,8353			
23,95			14,840	0,8353	Hg L _I		
23,80	x	Y K _a	17,035	0,8302			
23,76		Cm La ₁	18,990	0,8290			
23,75	x	Rb K _{b1}	15,200	0,8286			
23,64			15,025	0,825	Fr L _{III}	0,0081	0,0054
23,56		Bk La ₂	19,461	0,8220			
23,37			15,200	0,8155	Rb K	0,0080	0,0053
23,37			15,203	0,8153	Pb L _{II}		
23,32		Ac L _{b2}	15,850	0,8140			
23,32		Ra L _{b1}	18,482	0,8137			
23,30	x	Bi L _{γ1}	15,717	0,8131			
23,21		Bk La ₁	19,461	0,8100			
23,15			15,340	0,8081	Tl L _I		
23,04		Cf La ₂	19,938	0,8040			
23,00			15,441	0,8020	Ra L _{III}	0,0077	0,0052
22,73	x	Th L _{b2}	16,296	0,7935			
22,69		Cf La ₁	19,938	0,7920			

Tabla III-3 (Continuación)

$2\theta_{\text{LiF}}^{\circ}$	(1)	Línea caract.	P_c (keV)	λ (Å)	Discont. de abs.	$\Delta\lambda'_{150}$ (Å)	$\Delta\lambda''_{100}$ (Å)
22,60		Ac L _{b1}	19,078	0,7890			
22,59			15,717	0,7887	Bi L _{II}	0,0075	0,0050
22,56		Po L _{Y1}	16,244	0,7874			
22,55	x	Zr K _a	17,996	0,7873			
22,51		Es L _{a2}	20,422	0,7861			
22,42	x	Sr K _{b1}	16,104	0,7829			
22,40			15,850	0,782	Ac L _{III}	0,0073	0,0049
22,40			15,852	0,7819	Pb L _I		
22,16		Es L _{a1}	20,422	0,7740			
22,16		Pa L _{b2}	16,765	0,7737			
22,04			16,104	0,7697	Sr K	0,0071	0,0047
22,02		Fm L _{a2}	20,912	0,7691			
21,91	x	Th L _{b1}	19,679	0,7652			
21,84			16,244	0,763	Po L _{II}		
21,84		At L _{Y1}	16,784	0,7628			
21,78			16,296	0,7607	Th L _{III}	0,0069	0,0046
21,68			16,373	0,7571	Bi L _I	0,0069	0,0046
21,67		Fm L _{a1}	20,912	0,7570			
21,60	x	U L _{b2}	17,162	0,7546			
21,40	x	Nb K _a	18,984	0,7476			
21,25		Pa L _{b1}	20,358	0,7423			
21,20	x	Y K _{b1}	17,035	0,7407			
21,16			16,765	0,7394	Pa L _{III}	0,0065	0,0044
21,16		Rn L _{Y1}	17,337	0,7392			
21,15			16,784	0,739	At L _{II}		
21,07		Np L _{b2}	17,479	0,7362			
20,95			16,935	0,732	Po L _I		
20,82			17,035	0,7276	Y K _I	0,0063	0,0042
20,67			17,162	0,7223	U L _{III}	0,0063	0,0042
20,60	x	U L _{b1}	20,943	0,7199			
20,56		Pu L _{b2}	18,050	0,7185			
20,50		Fr L _{Y1}	17,904	0,7165			
20,46			17,337	0,715	Rn L _{II}		
20,33	x	Mo K _a	20,001	0,7107			
20,29			17,479	0,7092	Np L _{III}	0,0060	0,0040
20,28			17,490	0,709	At L _I		
20,07	x	Zr K _{b1}	17,996	0,7017			
20,06		Am L _{b2}	18,501	0,7013			
19,98		Np L _{b1}	21,592	0,6984			
19,87		Ra L _{Y1}	18,482	0,6946			
19,82			17,904	0,693	Fr L _{II}		
19,70			17,996	0,6888	Zr K _{II}	0,0057	0,0038
19,65			18,058	0,687	Rn L _I		
19,64			18,060	0,6867	Pu L _{III}	0,0056	0,0038

Tabla III-3 (Continuación)

$2\theta_{\text{LiF}}$	(1)	Línea caract.	P_c (keV)	λ (Å)	Discont. de abs.	$\Delta\lambda_{150}$ (Å)	$\Delta\lambda_{100}''$ (Å)
19,59		Cm L _{b2}	18,990	0,6850			
19,38		Pu L _{b1}	22,247	0,6777			
19,34		Tc K _a	21,044	0,6764			
19,26		Ac L _{γ1}	19,078	0,6735			
19,18			18,482	0,6707	Ra L _{II}		
19,16			18,501	0,6700	Am L _{III}	0,0054	0,0036
19,13		Bk L _{b2}	19,461	0,6690			
19,03	x	Nb K _{b1}	18,984	0,6657			
19,01			18,638	0,665	Fr L _I		
18,80		Am L _{b1}	22,944	0,6576			
18,67	x	Th L _{γ1}	19,679	0,6531			
18,67		Cf L _{b2}	19,938	0,6530			
18,67			18,990	0,653	Cm L _{III}	0,0051	0,0034
18,67			18,984	0,6529	Nb K _γ	0,0051	0,0034
18,58			19,078	0,650	Ac L _{II}		
18,42	x	Ru K _a	22,116	0,6445		$\Delta\lambda_{200}$ (Å)	$\Delta\lambda_{150}$ (Å)
18,42			19,234	0,6445	Ra L _I		
18,26		Cm L _{b1}	23,640	0,6390			
18,23		Es L _{b2}	20,422	0,638			
18,20			19,461	0,637	Bk L _{III}	0,0065	0,0049
18,11		Pa L _{γ1}	20,358	0,6335			
18,07	x	Mo K _{b1}	20,001	0,6322			
18,00			19,679	0,6299	Th L _{II}		
17,86			19,842	0,625	Ac L _I		
17,80		Fm L _{b2}	20,912	0,623			
17,77			19,938	0,622	Cf L _{III}	0,0062	0,0046
17,74		Bk L _{b1}	24,352	0,6210			
17,71			20,001	0,6197	Mo K	0,0061	0,0046
17,56	x	U L _{γ1}	20,943	0,6147			
17,56	x	Rh K _a	23,216	0,6147			
17,40			20,358	0,6089	Pa L _{II}		
17,34			20,422	0,607	Es L _{III}	0,0059	0,0044
17,31			20,459	0,6059	Th L _I		
17,23		Cf L _{b1}	25,080	0,6030			
17,18		Tc K _{b1}	21,044	0,6013			
17,04		Np L _{γ1}	21,592	0,5965			
16,94			20,912	0,593	Fm L _{III}	0,0056	0,0042
16,91			20,943	0,5919	U L _{II}		
16,82			21,044	0,5890	Tc K _{II}	0,0055	0,0042
16,76	x	Pd K _a	24,344	0,5869			
16,72			21,168	0,5856	Pa L _I		
16,71		Es L _{b1}	25,824	0,585			
16,53		Pu L _{γ1}	22,247	0,5788			
16,39			21,592	0,5741	Np L _{II}		

Tabla III-3 (Continuación)

$2\theta_{LiF}^{\circ}$	(1)	Línea caract.	P_c (keV)	λ (Å)	Discont. de abs.	$\Delta\lambda'_{200}$ (Å)	$\Delta\lambda''_{150}$ (Å)
16,35	x	Ru K_{b1}	22,116	0,5724			
16,26			21,766	0,5695	U L_I		
16,22		Fm L_{b1}	26,584	0,568			
16,04		Am $L_{\gamma1}$	22,944	0,5618			
16,01	x	Ag K_a	25,512	0,5608			
16,00			22,116	0,5605	Ru K	0,0050	0,0038
15,91			22,247	0,5572	Pu L_{II}		
15,78			22,428	0,5527	Np L_I		
15,59		Cm $L_{\gamma1}$	23,640	0,5460			
15,58	x	Rh K_{b1}	23,216	0,5456			
15,41			22,944	0,540	Am L_{II}		
15,31			23,105	0,5365	Pu L_I		
15,31	x	Cd K_a	26,711	0,5364			
15,24			23,216	0,5339	Rh K	0,0046	0,0034
15,13		Bk $L_{\gamma1}$	24,352	0,5300			
14,98			23,640	0,525	Cm L_{II}		
14,87			23,793	0,521	Am L_I		
14,85	x	Pd K_{b1}	24,344	0,5205			
14,70		Cf $L_{\gamma1}$	25,080	0,5150			
14,66	x	In K_a	27,937	0,5135			
14,53			24,344	0,5092	Pd K	0,0041	0,0031
14,52			24,352	0,509	Bk L_{II}		
14,44			24,503	0,506	Cm L_I		
14,18	x	Ag K_{b1}	25,512	0,4970			
14,09			25,080	0,494	Cf L_{II}		
14,04	x	Sn K_a	29,190	0,4920			
14,01			25,230	0,491	Bk L_I		
13,86			25,512	0,4858	Ag K_I	0,0038	0,0028
13,69			25,824	0,480	Es L_{II}		
13,61			25,971	0,477	Cf L_I		
13,55	x	Cd K_{b1}	26,711	0,4751			
13,46	x	Sb K_a	30,481	0,4718			
13,29			26,584	0,466	Fm L_{II}		
13,24			26,711	0,4640	Cd K_{II}	0,0035	0,0026
13,23			26,720	0,464	Es L_I		
12,96	x	In K_{b1}	27,937	0,4545			
12,91	x	Te K_a	31,806	0,4527			
12,86			27,503	0,451	Fm L_I		
12,65			27,937	0,4437	In K_I	0,0032	0,0024
12,41	x	Sn K_{b1}	29,190	0,4352			
12,40	x	I K_a	33,161	0,4348			
12,11			29,190	0,4246	Sn K	0,0029	0,0022
11,91		Xe K_a	34,587	0,4178			
11,89	x	Sb K_{b1}	30,481	0,4170			

Tabla III-3 (Continuación)

$2\theta_{\text{LiF}}^{\circ}$	(1)	Línea caract.	P_c (keV)	λ (Å)	Discont. de abs.	$\Delta \lambda'_{200}$ (Å)	$\Delta \lambda''_{150}$ (Å)
11,59			30,481	0,4066	Sb K	0,0026	0,0020
11,45	x	Cs K_a	35,982	0,4018			
11,40	x	Te K_{b1}	31,806	0,3999			
11,11			31,806	0,3897	Te K	0,0024	0,0018
11,02	x	Ba K_a	37,446	0,3866			
10,94	x	I K_{b1}	33,161	0,3839			
10,65			33,161	0,3738	I K	0,0022	0,0017
10,61	x	La K_a	38,927	0,3722			
10,51		Xe K_{b1}	34,587	0,3687			
10,22	x	Ce K_a	40,446	0,3586			
10,21			34,587	0,3584	Xe K	0,0021	0,0015
10,10	x	Cs K_{b1}	35,982	0,3543			
9,85	x	Pr K_a	41,995	0,3456			
9,82			35,982	0,3445	Cs K	0,0019	0,0014
9,71	x	Ba K_{b1}	37,446	0,3408			
9,50	x	Nd K_a	43,567	0,3333			
9,43			37,446	0,3310	Ba K	0,0018	0,0013
9,34	x	La K_{b1}	38,927	0,3279			
9,17		Pm K_a	45,190	0,3217			
9,07			38,927	0,3184	La K	0,0016	0,0012
9,00	x	Ce K_{b1}	40,446	0,3158			
8,85	x	Sm K_a	46,841	0,3105			
8,73			40,446	0,3064	Ce K	0,0015	0,0011
8,67	x	Pr K_{b1}	41,995	0,3042			
8,55		Eu K_a	48,511	0,3000			
8,41			41,995	0,2951	Pr K	0,0014	0,0010
8,35	x	Nd K_{b1}	43,567	0,2933			
8,26		Gd K_a	50,225	0,2899			
8,10			43,567	0,2845	Nd K	0,0013	0,0010
8,06		Pm K_{b1}	45,190	0,2829			
7,98		Tb K_a	51,994	0,2802			
7,81			45,190	0,2743	Pm K	0,0012	0,0009
7,78	x	Sm K_{b1}	46,841	0,2730			
7,72	x	Dy K_a	53,783	0,2711			

Debe hacerse notar que, en la práctica, algunos elementos cuyas líneas características se incluyen en la tabla III-3, no se pueden utilizar como emisores secundarios o son difíciles de conseguir, por lo que, a la hora de la elección de las líneas de bloqueo, ha de tenerse en cuenta la no posible utilización de algunas de las líneas características. Así, en este trabajo se ha dispuesto, únicamente, de las líneas señaladas con el símbolo (x).

La tabla III-3 será utilizada, también, para la determinación de las interferencias espectrales que presenta el análisis de un cierto elemento. El modo de empleo de la tabla para este menester se verá, con ejemplos prácticos, en la sección III.4.1.

III.3.3 Espesor de la cubeta

De acuerdo con la ecuación III-36, la precisión de la técnica será mayor cuanto mayor sea el espesor de la cubeta (camino recorrido por el haz de radiación a través de la muestra).

En la práctica, la magnitud de este espesor está limitado por la absorción del disolvente empleado a la longitud de onda de la discontinuidad de absorción utilizada.

En la figura III-5, se muestran las curvas de absorción del agua (disolvente), obtenidas experimentalmente, para radiaciones

con longitudes de onda comprendidas entre 0,5 y 2,0 Å, utilizando las cubetas con los espesores indicados en cada curva. En las figuras IV-10 y IV-11, se muestran estas curvas de absorción para radiaciones con longitudes de onda mayores a 2,0 Å y menores a 0,5 Å, respectivamente.

La regla que hemos seguido para determinar el espesor de cubeta más conveniente para el análisis de un elemento, ha sido que este espesor sea el mayor posible sin que el %Abs. del disolvente utilizado, a la longitud de onda de la discontinuidad, sobrepase el 95%.

Así, como ejemplo, los espesores de las cubetas utilizadas en los análisis de níquel, cinc y uranio, empleando las discontinuidades NiK (1,4880 Å), ZnK (1,2838 Å) y U_{LIII} (0,7223 Å), y utilizando agua como disolvente, serían (ver Fig. III-5): 0,3 cm (%Abs. ≈ 93), 0,5 cm (%Abs. ≈ 94) y 2 cm (%Abs. ≈ 88), respectivamente. En el caso del uranio podría utilizarse un espesor superior, pero, por motivos debidos a las dimensiones de la cámara del espectrómetro usado, el espesor de las cubetas no puede ser superior a 2 cm.

La regla mencionada, más que darnos el espesor óptimo de la cubeta, nos indica el espesor máximo que se puede utilizar. El espesor óptimo para un análisis en particular depende también de otros factores como son el rango de concentraciones en el que se trabaje y la magnitud de la absorción de la matriz. Así, si el

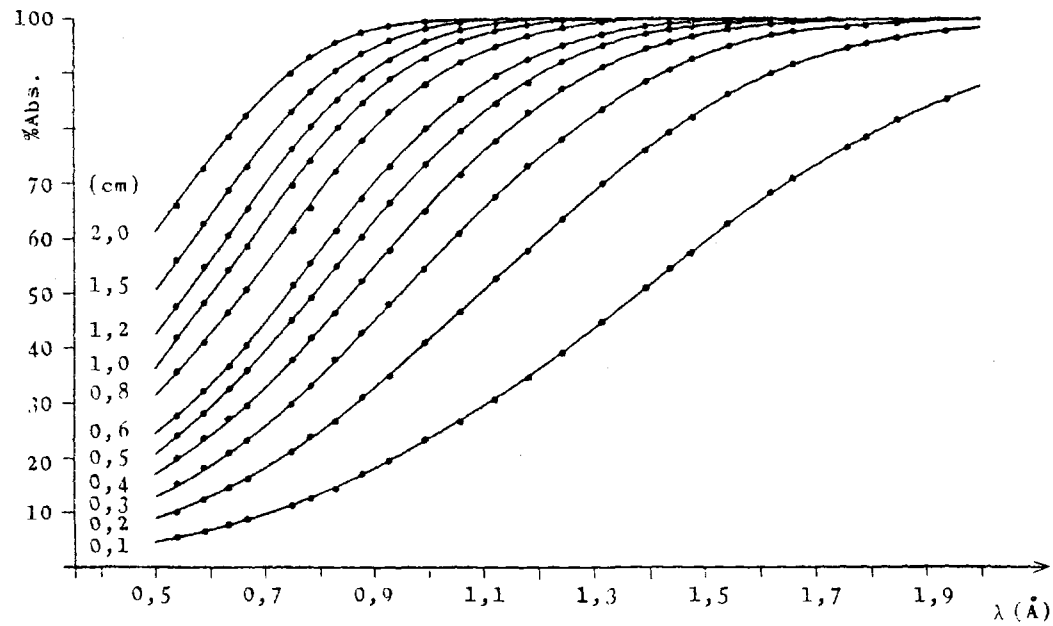


Figura III-5

Curvas de absorción del agua obtenidas experimentalmente, para radiaciones de longitudes de onda comprendidas entre 0,5 y 2,0 Å, utilizando las cubetas con los espesores indicados en cada curva. $\%Abs. = 100(I_0 - I)/I_0$.

elemento a analizar se encuentra en altas concentraciones, puede disminuirse el espesor de la cubeta sin que la precisión varíe apenas, e incluso puede ocurrir que, en estos casos, sea necesario disminuirlo para evitar que la intensidad transmitida por la muestra sea demasiado pequeña.

En las figuras III-6 y III-7, se representan gráficamente los valores aproximados del espesor máximo de las cubetas en función de la longitud de onda de las discontinuidades de absorción y en función del número atómico, para las discontinuidades K y L_{III} , respectivamente, utilizando agua como disolvente.

Debido a que las láminas de mylar utilizadas como ventanas de las cubetas no son rígidas, puede ocurrir que se produzca un abombamiento de éstas al introducir el líquido, de modo que el espesor varíe de una medida a otra, produciéndose un error que hemos denominado "error de llenado". Se trata de un error típicamente de azar, pues su magnitud y signo pueden variar de una medida a otra, lo que hace muy difícil su evaluación. Este error tendrá especial importancia en las cubetas con espesores pequeños, pudiendo desprejarse para aquellas cubetas cuyos espesores sean elevados.

Se ha intentado evitar el error de llenado utilizando ventanas constituidas por materiales más rígidos (celofán, PVC, etc.), pero no se obtuvieron buenos resultados debido al fuerte aumento que, en general, se produce en la absorción. Ha dado un resulta-

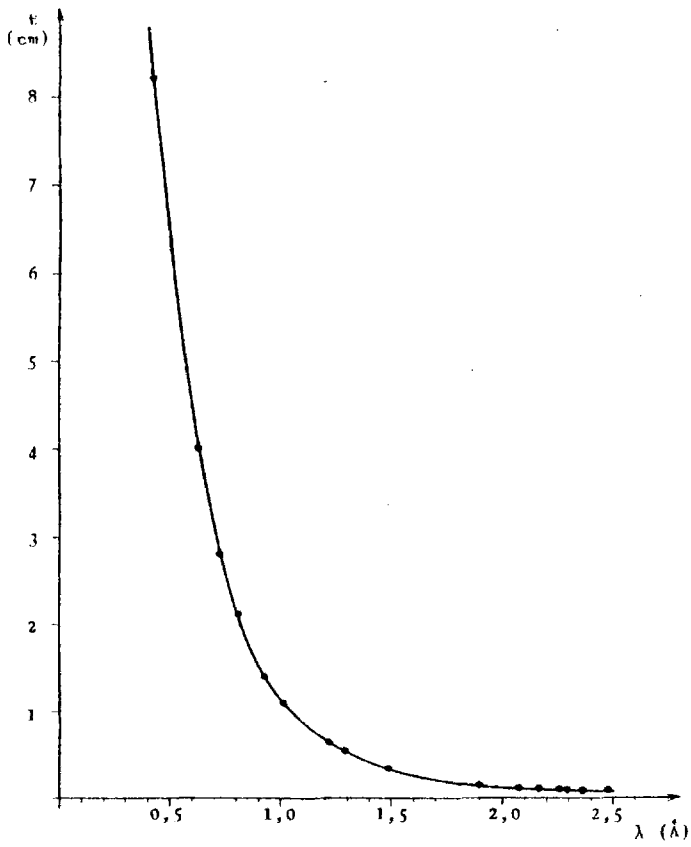


Figura III-6

Variación del espesor máximo de la cubeta en función de la longitud de onda de la discontinuidad de absorción.

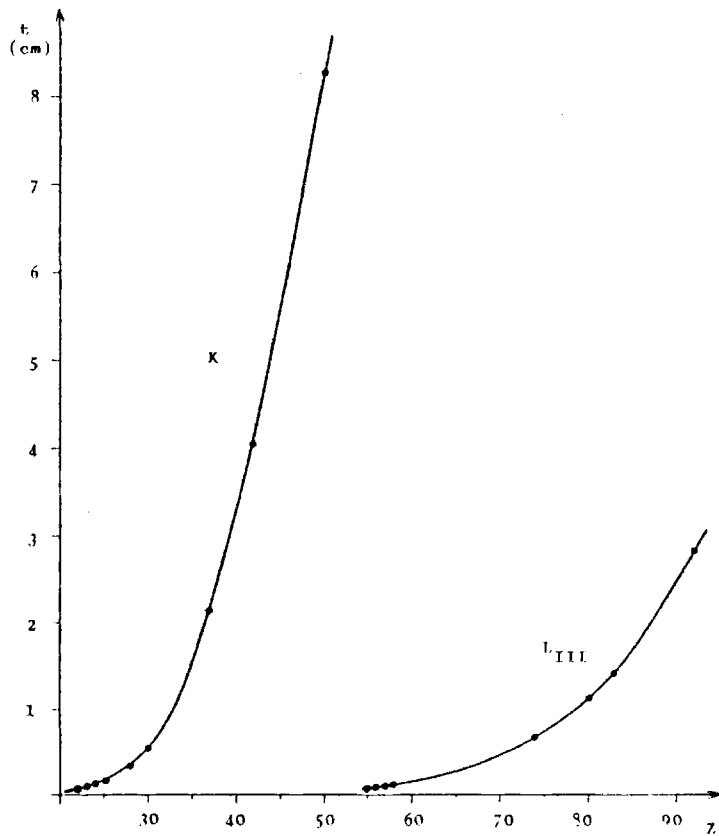


Figura III-7

Variación del espesor máximo de la cubeta en función del número atómico, para las discontinuidades de absorción K y L_{III}.

do bastante satisfactorio el empleo de una ventana formada por dos láminas de mylar en lugar de una (cuatro láminas en total). De esta forma se ha logrado que este error no se presente hasta valores del espesor menores a 0,3 cm.

III.3.4 Concentración

Según lo expuesto en la ecuación III-36, cuanto mayor sea la concentración del elemento a determinar mayor será la precisión del análisis.

Esa ecuación nos permitirá conocer de antemano la precisión con la que se podrá determinar una cierta concentración del elemento problema. Esto es de gran importancia, pues evitará mucho trabajo experimental previo de puesta a punto de la técnica.

x x x

Como conclusión de lo expuesto en la sección III.3, puede decirse que la precisión obtenida en el análisis de un cierto elemento, para una concentración determinada, depende de dos factores; por una parte, de la desviación típica absoluta, σ_1 , correspondiente al término de intensidades (se fija a partir de condiciones puramente instrumentales), y, por otra, del término K_1 (ver ecuación III-17) en el que se engloban las características fundamentales del elemento en relación a su análisis por esta

técnica.

El valor obtenido para K_1 nos permite la comparación entre el comportamiento de los distintos elementos (y discontinuidades de absorción) en el análisis; pues, de acuerdo con la ecuación III-36, para una misma concentración y suponiendo que σ_I es semejante en todos los casos, la precisión es mayor cuanto menor sea el valor de K_1 .

III.4 INTERFERENCIAS

Una de las grandes ventajas de esta técnica es la de poseer un número muy pequeño de interferencias. Estas pueden ser de tres tipos: interferencias debidas a la variación en la composición de la matriz, interferencias producidas por la presencia en dicha matriz de algún elemento que origine un excesivo aumento de la absorción, e interferencias producidas por el espectro de absorción de los elementos contenidos en la misma. Las primeras originan los llamados "efectos de matriz"; a las otras dos las conoceremos por los nombres de "efectos de absorción" e "interferencias espectrales", respectivamente.

III.4.1 Interferencias espectrales

Un cierto elemento extraño produce una interferencia espectral en el análisis de un elemento dado, cuando alguna de sus discontinuidades de absorción, o el intervalo correspondiente a su anchura, está situada en la zona de longitudes de onda definida por las líneas de bloqueo empleadas en dicho análisis.

Como cada elemento posee como máximo una discontinuidad K y tres discontinuidades L, el número de elementos que pueden interferir en un análisis determinado es, normalmente, muy pequeño. (La serie de discontinuidades M debe ser considerada como posible fuente de interferencias únicamente cuando el elemento extra

no tenga un número atómico superior a 88, Ra).

Para prever las posibles interferencias que pueden encontrarse en un análisis se utiliza la tabla III-3 (pags.59-69). Su empleo se realiza de la forma que se indica a continuación.

Para una mejor comprensión, consideraremos la determinación de las interferencias espectrales que pueden surgir en el análisis de níquel, en el que se han empleado la discontinuidad NiK y las líneas de bloqueo WL_{a_1} y TaL_{a_1} . Nos ayudaremos de la tabla III-4 (extraída de la III-3), en la que se relacionan las discontinuidades de absorción existentes en la zona de longitudes de onda en la que se encuentra la discontinuidad NiK, así como las líneas de bloqueo utilizadas.

De acuerdo con la definición dada de interferencia espectral, para su determinación pueden considerarse tres casos:

1) Discontinuidades de absorción cuyas longitudes de onda se encuentren comprendidas dentro de los límites marcados por las líneas de bloqueo: todas ellas darán lugar a interferencias. En el análisis de Ni serían: GdL_{II} , ErL_{III} y TbL_{II} .

2) Discontinuidades de absorción cuyas longitudes de onda sean inferiores a la de la línea de bloqueo λ' : originarán interferencias aquellas que cumplan que $\lambda_{dis.ab.} + \Delta\lambda'' > \lambda'$. En el análisis de Ni sería:

$$\text{DyL}_{\text{II}}: 1,4445 + 0,0084 = 1,4529 \text{ \AA} \neq \lambda' (1,4763 \text{ \AA})$$

por lo que esta discontinuidad, y todas aquellas que tengan menor longitud de onda, no causa interferencia.

3) Discontinuidades de absorción cuyas longitudes de onda sean superiores a la de la línea de bloqueo λ'' : darán lugar a interferencias aquellas que cumplan que $\lambda_{\text{dis.ab.}} - \Delta\lambda' < \lambda''$.

Para el análisis de Ni:

$$\text{HoL}_{\text{III}}: 1,5368 - 0,0188 = 1,5180 \text{ \AA} < \lambda'' (1,5219 \text{ \AA})$$

$$\text{EuL}_{\text{I}}: 1,5381 - 0,0189 = 1,5192 \text{ \AA} < \lambda'' \quad "$$

$$\text{GdL}_{\text{II}}: 1,5632 - 0,0195 = 1,5437 \text{ \AA} \neq \lambda'' \quad "$$

según esto, originarán interferencias espectrales las discontinuidades de absorción HoL_{III} y EuL_{I} , pero no las originarán la GdL_{II} y todas aquellas discontinuidades de longitud de onda superior a la de ésta.

Las interferencias espectrales pueden evitarse a veces, utilizando en el análisis del elemento otra de sus discontinuidades que se encuentre dentro del área de aplicación de la técnica. Esta posibilidad se estudiará ampliamente, y con casos prácticos, en la sección IV.3.6.

Como es lógico, otro método para la eliminación de este tipo de interferencias consistiría en la extracción total del elemento interferente de la muestra a analizar.

Tabla III-4

Ejemplo de la utilización de los datos de la tabla III-3 para la determinación de las interferencias espectrales que pueden presentarse en el análisis de níquel. Se relacionan las discontinuidades de absorción comprendidas entre 1,6-1,42 Å, y las líneas de bloqueo utilizadas en dicho análisis.

λ (Å)	Líneas de bloqueo	Discont. de absorción	$\Delta\lambda'_{100}$ (Å)	$\Delta\lambda''_{50}$ (Å)
1,5916		Dy L _{III}	0,0202	0,0101
1,5632		Gd L _{II}	0,0195	0,0098
1,5381		Eu L _I	0,0189	0,0095
1,5368		Ho L _{III}	0,0188	0,0095
1,5219	Ta La ₁			
1,5023		Tb L _{II}	0,0180	0,0091
1,4880		Ni K	0,0176	0,0089
1,4835		Er L _{III}	0,0175	0,0088
1,4784		Gd L _I	0,0174	0,0088
1,4763	W La ₁			
1,4445		Dy L _{II}	0,0166	0,0084
1,4334		Tm L _{III}	0,0164	0,0082
1,4223		Tb L _I	0,0161	0,0081

III.4.2 Efectos de absorción

Este tipo de interferencias se produce cuando en la matriz existe algún elemento en una concentración muy superior a la del elemento que se desea analizar, si el valor de su coeficiente de absorción para la longitud de onda de la discontinuidad empleada es elevado.

El efecto de absorción que se origina se traduce en un aumento de la absorción de la muestra, produciéndose la consiguiente disminución en la precisión del análisis. En la sección IV.3.7, puede verse un ejemplo práctico en el que se manifiesta este tipo de interferencia (análisis de Ni y Zn en presencia de cantidades muy elevadas de uranio).

Cuando la magnitud de este efecto es muy grande puede llegar a impedir el análisis si las intensidades de las radiaciones transmitidas por la muestra son demasiado bajas. En este caso, el único modo de realizar la determinación sería eliminando el elemento interferente de la muestra por medio de una extracción con el disolvente adecuado. Esta extracción, al contrario de lo que ocurre cuando se desea eliminar una interferencia espectral, no tiene porqué ser completa, ya que lo único que se busca es una disminución de la absorción.

III.4.3 Efectos de matriz

Se definía el efecto de matriz como la influencia que produce en los resultados analíticos la variación en la composición de la matriz de la muestra. En esta técnica, el efecto de matriz se traduce en una variación del valor de K_m , como se había visto en la sección III.1.2. En dicha sección se estudió el fundamento y evaluación teóricos del efecto de matriz; en este apartado se verá la forma de calcularlo experimentalmente y de verificar su posible corrección.

La ecuación que se aplica al cálculo de concentraciones es:

$$C_e = K_1 \left[\ln(I'_0/I') - K_m \ln(I''_0/I'') \right] \quad \text{III-16}$$

Si partimos de una disolución en la que la concentración del elemento que se desea analizar es cero, $C_e = 0$, la ecuación III-16 podría ponerse en la forma:

$$K_m = \frac{\ln(I'_0/I')}{\ln(I''_0/I'')} \quad \text{III-38}$$

donde I_0 se refiere a las intensidades transmitidas por la cubeta vacía, e I a las intensidades transmitidas por la cubeta conteniendo la muestra, sin elemento e , cuya constante de matriz (K_m) queremos determinar. Si lo que se desea es calcular el valor de la constante de matriz de: a) el disolvente (K_d), las medidas de I_0 se harían con la cubeta vacía y las de I con la cubeta

ta conteniendo ese disolvente; b) una impureza i (K_{mi}), I_0 e I se medirían con la cubeta conteniendo el disolvente y el disolvente más esa impureza, respectivamente.

En principio, al ser $K_m = \mu'_{0m}/\mu'_{0m}$, podría pensarse en calcular este valor a partir de las tablas de valores de coeficientes de absorción másicos existentes, y no tener que recurrir a medidas experimentales; pero esto no es posible debido a una serie de problemas y ambigüedades que presentan dichas tablas y que se tratarán detalladamente en la sección IV.2.

De la experiencia personal acumulada en el transcurso del trabajo experimental, no se ha podido extraer una regla general que indique el comportamiento de los distintos elementos en lo que se refiere a los efectos de matriz. Como conclusión que puede ser de ayuda para la estimación previa de dichos efectos, sólo afirmamos que la posibilidad de que un elemento produzca efecto de matriz en un cierto análisis no depende tanto de su número atómico como del valor de su coeficiente de absorción másico a la longitud de onda de la discontinuidad utilizada, siendo mayor cuanto más elevado sea dicho coeficiente. Igualmente, aumenta al ser mayor su concentración en la muestra y, en todos los casos, no suele aparecer a concentraciones bajas (menores de 5-10 mg/ml).

Procedimiento adoptado para evitar los efectos de matriz

El efecto de matriz produce la aparición de un error siste-

mático cuya magnitud y signo vienen dados en función del valor de $E_m = K_m - K_d$. Pueden, por tanto, evitarse aplicando la corrección adecuada.

El procedimiento general que hemos seguido para determinar y eliminar el efecto de matriz, y para el análisis de una muestra, ha sido el siguiente:

1) Determinar qué elementos, en concentraciones semejantes a las que tienen en la muestra problema, producen efecto de matriz. Esto se realiza calculando para cada impureza el valor de K_m en función de su concentración y comparándolo con el valor de K_d obtenido para el disolvente puro.

2) Se prepara un tipo de disoluciones patrones, "blancos", constituidas por aquellas impurezas que producen efectos de matriz, en el intervalo de concentraciones en que se presentan en las disoluciones problema. Con ayuda de estos blancos se determina el valor de K_m .

3) El cálculo de K_1 se realiza a partir de los "patrones de calibración" y puede hacerse de dos formas:

a) En este caso, los patrones de calibración utilizados son disoluciones que contienen únicamente el elemento que se desea analizar en concentraciones perfectamente determinadas y semejantes a las de las disoluciones problema. Está recomendado para aquellas muestras en las que los efectos de matriz son de peque-

ña magnitud y la concentración de los elementos que los originan no son muy elevadas.

b) La composición de los patrones de calibración es semejante a la de los blancos, con la diferencia de que, además de las impurezas que producen efectos de matriz, contienen el elemento que se desea analizar en concentraciones conocidas. Es conveniente utilizar estos patrones cuando el efecto de matriz que se produce es elevado o las concentraciones de los elementos que lo originan son altas. Es un procedimiento más largo que el anterior, debido a que es necesario preparar un mayor número de disoluciones, pero también es más exacto.

En los dos métodos se utilizan los valores de K_m calculados a partir de los blancos. Experimentalmente se ha podido comprobar que no es necesario, en el caso de utilizar el método b), que las concentraciones de las impurezas en los patrones de calibración sean perfectamente iguales a la concentración de las mismas en las disoluciones problema, pues los errores producidos por esta causa son muy pequeños.

III.5 AREA DE APLICACION : JUSTIFICACION DEL MODELO DE CLASIFICACION ESTABLECIDO

No existe acuerdo entre los distintos autores en lo que se refiere a los elementos que pueden ser analizados por esta técnica. En general, suponen que se puede aplicar a aquellos elementos que poseen una discontinuidad de absorción en el intervalo comprendido entre 0,5 y 2,5 Å, aproximadamente. En este intervalo estarían incluidos los siguientes elementos (nos referiremos sólo a las discontinuidades K y L_{III}):

Discontinuidad K: desde Ti (22) hasta Pd (46).

Discontinuidad L_{III} : desde Cs (55) hasta los elementos finales del Sistema Periódico.

En esta clasificación no se encontrarían los elementos comprendidos entre Ag (47) y Xe (54).

Nosotros intentaremos determinar experimentalmente los límites del área de aplicación, así como ver los problemas que surgen en el análisis de los distintos elementos según la longitud de onda de las discontinuidades empleadas. Para ello, hemos confeccionado la tabla III-5, en la que se han clasificado los elementos en grupos de acuerdo con la longitud de onda de la discontinuidad de absorción empleada en el análisis.

Los elementos incluidos en un mismo grupo se caracterizan por presentar problemas y características semejantes en su determinación analítica que se comentan a continuación.

Tabla III-5

Clasificación de los elementos del Sistema Periódico en grupos, de acuerdo con la longitud de onda de la discontinuidad de absorción empleada para su análisis.

Discontinuidad de absorción	Grupo	Límites (Z y λ)			
		Z	λ_E (Å)	Z	λ_E (Å)
K	λ_s	22 (Ti)	2,4973	25 (Mn)	1,8964
K	λ_m	26 (Fe)	1,7434	46 (Pd)	0,5092
K	λ_i	47 (Ag)	0,4858	58 (Ce)	0,3064
L _{III}	λ_s	55 (Cs)	2,4740	62 (Sm)	1,8457
L _{III}	λ_m	63 (Eu)	1,7761	final S.P.	

1) λ_s (λ superior)

Al tener las discontinuidades de absorción unas longitudes de onda relativamente largas, las radiaciones utilizadas como líneas de bloqueo son blandas, lo que hace que sean muy absorbidas por el disolvente, la muestra y las ventanas de la cubeta, así como por el aire existente en el camino que recorre el haz de radiación en el espectrómetro.

Por esta causa, para obtener unos valores suficientemente grandes de las intensidades transmitidas, aparte de trabajar a potenciales muy altos, es necesario utilizar cubetas con espesores pequeños, llegándose a un valor de la longitud de onda para el que el espesor debe ser tan pequeño que no puede emplearse en

la práctica. Este límite superior de la longitud de onda, si el disolvente utilizado es el agua, es de $2,5 \text{ \AA}$, aproximadamente.

Así pues, en este grupo que hemos llamado λ_s se han incluido aquellos elementos cuyas discontinuidades de absorción analíticas se encuentran próximas a $2,5 \text{ \AA}$. Se caracteriza por el empleo de cubetas con espesores muy pequeños y por ser, generalmente, bastante bajas las intensidades de las radiaciones transmitidas. El intervalo de longitudes de onda asignado a este grupo está comprendido entre $2,5$ y $1,8 \text{ \AA}$.

2) λ_i ($\lambda_{\text{inferior}}$)

Cuando la longitud de onda de las discontinuidades es muy pequeña, se producen dos hechos importantes. En primer lugar, al ser duras las radiaciones empleadas como líneas de bloqueo, éstas son poco absorbidas; por lo que, para disponer de unas buenas condiciones de trabajo, es necesario utilizar cubetas con espesores elevados, bastante mayores a 2 cm , que es el espesor máximo que se puede alcanzar con el espectrómetro usado en este trabajo.

En segundo lugar, para estas pequeñas longitudes de onda no es despreciable el valor del coeficiente de absorción por dispersión frente al coeficiente de absorción verdadera, por lo que el coeficiente de absorción másico ya no es sólo función de dicho coeficiente de absorción verdadera. Debe hacerse notar que el va

lor del coeficiente de absorción por dispersión no presenta la brusca variación que muestra el de absorción verdadera en una discontinuidad de absorción.

En la sección II, se había comentado que, según la bibliografía, este fenómeno se produce para valores de la longitud de onda inferiores a $0,5 \text{ \AA}$, aproximadamente, si el absorbente es un elemento de bajo número atómico. Como en el caso que tratamos se emplean radiaciones con esas longitudes de onda para líneas de bloqueo de elementos de número atómico medio (entre 47 y 58), el límite de $0,5 \text{ \AA}$ podría disminuirse.

De todos modos, no está muy claro que la técnica no pueda aplicarse con buenos resultados a discontinuidades con elevadas frecuencias de absorción, por el hecho de que el valor del coeficiente de absorción por dispersión sea elevado. Nosotros pensamos que esto produciría, únicamente, el que la magnitud del salto de absorción sea menor. Este hecho, unido a la pequeña absorción de las líneas de bloqueo, puede llegar a producir una serie de impedimentos de orden práctico (como los ya mencionados de tener que emplear cubetas de espesores elevados y concentraciones grandes del elemento problema), que pueden hacer no aconsejable la utilización práctica de la técnica.

De acuerdo con todo lo dicho, en el grupo que denominamos λ_m , se han incluido aquellos elementos cuyas discontinuidades de absorción analíticas tengan unas longitudes de onda comprendidas

entre 0,5 y 0,3 Å.

Los resultados experimentales confirmarán la veracidad de lo expuesto.

3) λ_m (λ_{media})

En este grupo se han incluido los elementos que poseen una discontinuidad en el intervalo definido por unos valores de la longitud de onda de 1,8 y 0,5 Å. Es la zona ideal para la aplicación de esta técnica.

x x x

En los cinco grupos dados en la tabla III-5, están todos aquellos elementos del Sistema Periódico cuyos números atómicos son iguales o superiores a 22 (Ti), que, en principio, son los que pueden ser analizados por esta técnica.

Para la realización del trabajo experimental se ha seleccionado una serie de elementos de cada grupo procurando abarcar todo el espectro útil de longitudes de onda. Hemos fijado especial atención en los elementos más problemáticos, es decir, en los que están más próximos a los límites, lo que nos permitirá establecer perfectamente éstos. En la tabla III-6, se relacionan los elementos elegidos.

Tabla III-6

Relación de elementos elegidos para la aplicación y confirmación experimental de la técnica. Se clasifican en función del grupo a que pertenece la discontinuidad de absorción utilizada en el análisis.

Grupo	Elemento	Z	λ_E (Å)
K λ_s	Ti	22	2,4973
"	V	23	2,2691
"	Cr	24	2,0702
"	Mn	25	1,8964
K λ_m	Ni	28	1,4880
"	Zn	30	1,2834
"	Rb	37	0,8155
"	Mo	42	0,6197
K λ_i	Sn	50	0,4246
"	Cs	55	0,3445
"	Ba	56	0,3310
"	La	57	0,3184
"	Ce	58	0,3064
L _{III} λ_s	Cs	55	2,4740
"	Ba	56	2,3629
"	La	57	2,2610
"	Ce	58	2,1660
L _{III} λ_m	W	74	1,2155
"	Hg	80	1,0091
"	Bi	83	0,9234
"	U	92	0,7223

La elección de elementos iguales en los grupos K^{λ_i} y $L_{III}^{\lambda_s}$ nos permitirá comparar el comportamiento de las discontinuidades K y L_{III} en el análisis de un mismo elemento.

La problemática que presenta la utilización de las discontinuidades L_I y L_{II} será estudiada con detalle en la sección IV.3.6.

10

IV. EXPERIMENTAL

IV.1 INSTRUMENTACION

IV.1.1 General

La propia naturaleza de la técnica impone que las radiaciones utilizadas sean monocromáticas. Como las fuentes de rayos X habituales producen un haz policromático, nos encontramos con un primer problema que consiste en la obtención de estas radiaciones.

Como es sabido, existen diversos métodos para la monocromatización de los rayos X (7). Entre éstos, consideraremos únicamente dos tipos de dispositivos instrumentales, por ser los de más fácil aplicación y disponibilidad para la puesta en práctica de la técnica. Uno utiliza como base un difractómetro de rayos X (fuente de radiación "blanca" y monocromatización mediante un cristal analizador), y el otro emplea un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (fuente de radiación característica emitida por un emisor secundario y monocromatización mediante un cristal analizador).

En la figura IV-1B, se muestra el esquema del dispositivo difractométrico. La radiación emitida por el tubo de rayos X incide directamente sobre la cubeta que contiene la muestra. Las distintas radiaciones monocromáticas necesarias se obtienen del espectro policromático emitido por el tubo de rayos X mediante un cristal analizador que se coloca en el portamuestras del di-

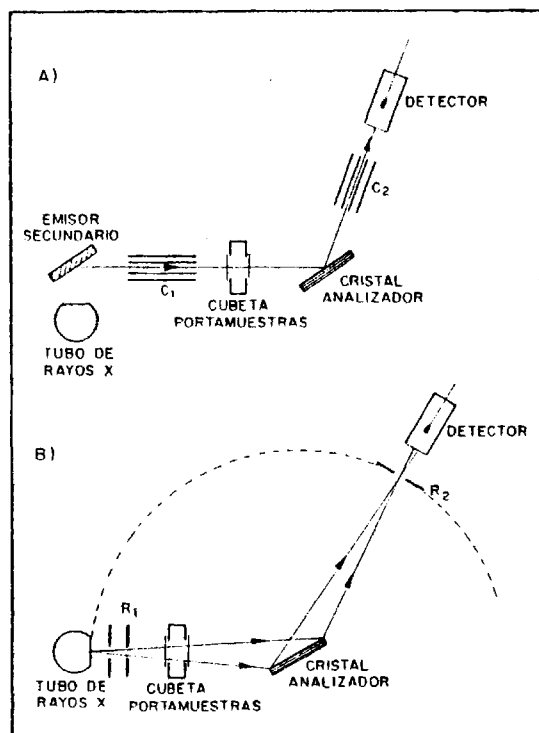


Figura IV-1

Esquema de los dispositivos instrumentales más utilizados para la puesta en práctica de la técnica. A) Basado en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X; B) Basado en un difractómetro de rayos X.

fractómetro (eje del goniómetro), seleccionándose las longitudes de onda deseadas situando el cristal en la posición angular de Bragg correspondiente.

Cuando se utiliza el dispositivo espectrométrico (figura IV-1A), el haz incidente está constituido por radiaciones del espectro característico emitido por una sustancia (emisor secundario), situada en el portamuestras del espectrómetro, al ser excitada por la radiación del tubo de rayos X. Puede utilizarse también la radiación emitida por el tubo, dispersada por una pastilla de, por ejemplo, almidón, situada igualmente en el portamuestras. Las radiaciones monocromáticas son seleccionadas por medio del cristal analizador de que está dotado el espectrómetro.

En ambos casos, la cubeta portamuestras se ha situado entre la fuente de rayos X y el cristal analizador. El colocarla entre el cristal y el detector, aunque algunos autores lo hacen (3,23, 24), presenta el inconveniente de que la posible radiación de fluorescencia excitada en la muestra puede incidir directamente sobre el detector, falseando los resultados.

Otros autores (9,10,11,13) han sustituido el colimador c_1 de la figura IV-1A por un bloque de plomo en el que han practicado una abertura rectangular. Esta modificación presenta la ventaja de que se aumenta la intensidad de la radiación, pero también el gran inconveniente de que la monocromatización de las radiaciones es peor.

La diferencia básica que existe entre el uso de un difractor o de un espectrómetro radica en que, en el primero, se utiliza como radiación incidente el espectro policromático emitido por el tubo, mientras que en el segundo se emplea fundamentalmente el espectro característico excitado en las sustancias utilizadas como emisores secundarios. El uso del espectro policromático presenta la ventaja de que puede seleccionarse cualquier valor de la longitud de onda, en tanto que el espectro característico sólo permite la utilización de unos determinados valores de longitudes de onda, que son las correspondientes a las líneas características más intensas de los emisores secundarios empleados; ahora bien, las intensidades de estas líneas son siempre mayores que las que proporciona el espectro blanco del tubo.

Desde el punto de vista práctico, la puesta a punto del espectrómetro consiste en la incorporación de un carril para la introducción y soporte de la cubeta portamuestras, lo que no impide su utilización como espectrómetro de fluorescencia sin necesidad de realizar ningún tipo de ajuste. No ocurre así en el caso de un difractor, en el que, además de la colocación del soporte de la cubeta, es necesario situar un cristal analizador en el portamuestras, con el calibrado correspondiente. Esto hace que su puesta a punto sea más complicada y, una vez realizada, impediría su empleo para los estudios de difracción de rayos X.

En este trabajo se ha elegido como dispositivo experimental el basado en el espectrómetro de rayos X, cuya descripción hace-

mos a continuación.

La preparación de los emisores secundarios no presenta dificultades, siendo necesario disponer, únicamente, de una sustancia que contenga el elemento en cuestión. Las formas más cómodas de prepararlos son: pastillas (con auxilio de una prensa, utilizando, en el caso de que el compuesto compacte mal, un aglutinante como el almidón, ácido esteárico, etc.), y probetas metálicas si se dispone del elemento en forma de metal.

IV.1.2 Dispositivo espectrométrico

Como no existe ningún equipo comercializado para la aplicación de la técnica, ha sido necesario partir de un espectrómetro convencional en cuyo sistema óptico se han introducido una serie de modificaciones. Estas modificaciones sólo pueden realizarse en espectrómetros de "óptica abierta" o accesible y no en los modelos compactos, y consisten, básicamente, en el acoplamiento de un dispositivo que permite la colocación de la cubeta portamuestras en el camino del haz de rayos X, entre el colimador primario y el cristal analizador.

Se ha procurado en todo momento que las modificaciones introducidas no impidan el empleo normal del espectrómetro para la fluorescencia de rayos X; con el diseño que más adelante describimos se ha logrado esta finalidad, y el cambio entre absorción

tría y fluorescencia se realiza directamente sin necesidad de ningún tipo de ajuste o puesta a punto previos.

Las ideas originales del diseño, particularmente las que se refieren a la concepción de las cubetas, pueden ser adaptadas fácilmente a espectrometros convencionales de firmas distintas a la del espectrómetro que hemos utilizado, con la única condición ya mencionada de que posean óptica abierta.

Comenzaremos haciendo una breve indicación de las partes y detalles del espectrómetro, así como del equipo adicional, que hemos considerado de especial interés, señalando las modificaciones introducidas en el mismo. En la sección IV.1.4, se hará una descripción detallada del dispositivo portacubetas y de su instalación en la cámara del espectrómetro, y del diseño y construcción de las cubetas portamuestras (30).

Se ha empleado un espectrómetro Philips, modelo PW 1540. Es interesante destacar las siguientes características del mismo:

- Cámara portamuestras. En ella se sitúan los emisores secundarios; tiene capacidad para cuatro.

- Colimador primario o de entrada. Va provisto de dos colimadores tipo Soller, uno fino (160 μ) y otro grueso (480 μ), montados sobre un cuerpo común giratorio; originalmente podían ser seleccionados desde el exterior con ayuda de un mando situado en la cubierta de la cámara de vacío, pero, para poder realizar la instalación del dispositivo portacubetas, se ha suprimido el con

junto de engranajes que facilitan el movimiento de giro. La selección puede realizarse manualmente y sin dificultad desde el interior de dicha cámara.

- Cristal analizador. En todas las experiencias se ha utilizado un cristal de LiF, tallado paralelamente a la familia de planos (200), de espaciado $2d = 4,0267 \text{ \AA}$.

- Detector de centelleo, modelo PW 1964/20, especialmente recomendado para radiaciones con longitudes de onda comprendidas entre $0,2$ y $2,5 \text{ \AA}$, por lo que resulta muy adecuado para esta técnica.

- Se ha utilizado un tubo de rayos X con anticátodo de wolframio.

Para el registro y medida de intensidades, se ha empleado el conjunto instrumental convencional de que está provisto el espectrómetro. Es interesante destacar dentro de este conjunto el analizador de alturas de impulsos que hace posible la aplicación de la discriminación electrónica, importantísima para conseguir una buena monocromatización de las radiaciones.

IV.1.3 Equipo auxiliar y reactivos

Para la preparación de los emisores secundarios en forma de pastillas, se ha utilizado una prensa de la firma Herzog, provista de temporizador automático de la presión, cuya presión máxima es de 40 tn/cm^2 .

Los reactivos empleados para la preparación de las disoluciones de los elementos estudiados son: V_2O_5 , CrO_3 , Mn, NiO, ZnO, $RbNO_3$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, $SnCl_4$, $CsOH \cdot H_2O$, BaO, La_2O_3 , $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, HgO, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, UO_3 , HNO_3 de densidad 1,4 y 65% de riqueza.

Todos estos reactivos son de calidad R.A. Debido a que la mayoría de estas sustancias no son patrones, las disoluciones preparadas se han valorado por distintos procedimientos analíticos, generalmente por vía húmeda.

IV.1.4 Diseño del dispositivo portacubetas y de las cubetas portamuestras

El dispositivo portacubetas consiste, en esencia, en un carril de deslizamiento que permite situar la cubeta portamuestras en el camino del haz de rayos X. Ha sido mecanizado en chapa de aluminio y se instala en la cámara de vacío del espectrómetro, en el lugar que ocupaba el conjunto de engranajes de giro del colimador primario.

En la figura IV-2, se muestra el dispositivo portacubetas instalado en la cámara del espectrómetro, indicándose los detalles más interesantes.

Las figuras IV-3A y IV-3B muestran una perspectiva de la cá

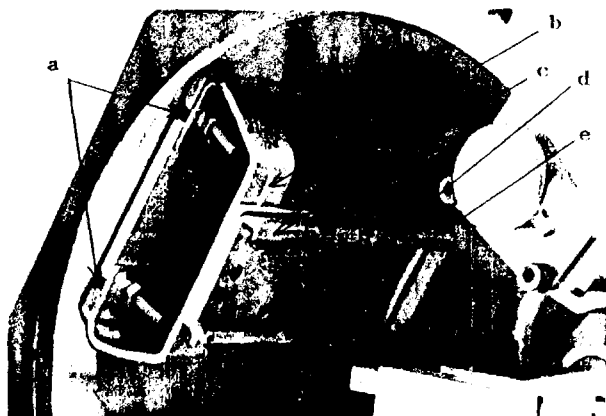


Figura IV-2

Vista del dispositivo portacubetas instalado en la cámara del espectrómetro:

- a : ranuras para centrado; permiten el movimiento del carril de deslizamiento en sentido horizontal.
- b : ranura para centrado vertical; permite el movimiento del carril en esa dirección. La posición adecuada se fija con ayuda de dos tornillos situados en la parte posterior de dicho carril.
- c : carril de deslizamiento.
- d : ventana; permite el paso del haz de rayos X.
- e : colimador primario del espectrómetro.

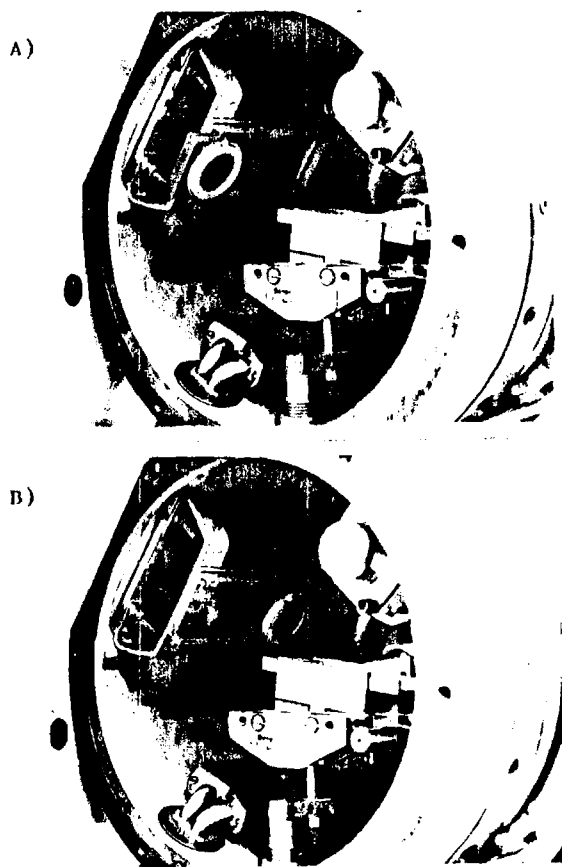


Figura IV-3

Vista del dispositivo portacubetas instalado en la cámara del espectrómetro. A) Con la cubeta situada a la entrada del carril de deslizamiento; B) con la cubeta en posición de trabajo.

mara del espectrómetro con la cubeta portamuestras situada a la entrada del carril de deslizamiento y en posición de trabajo (frente al colimador primario), respectivamente.

Las cubetas portamuestras, como puede observarse en la figura IV-4, constan de un cuerpo mecanizado en PVC y de dos tapas de aluminio que encajan herméticamente, mediante presión, en el reborde circular de dicho cuerpo, aprisionando las ventanas. Estas ventanas están constituidas por unas finas láminas de mylar, $(C_{10}H_8O_4)_x$, de 5,6 μ de espesor, cuya absorción es prácticamente nula en la zona de longitudes de onda en la que se trabaja. En la parte superior del cuerpo de la cubeta se han practicado dos orificios de 2 mm de diámetro para la introducción de la muestra líquida, mediante una jeringuilla.

Las cubetas se han realizado en tres espesores, 10, 15 y 20 mm, y su diseño se ilustra en la figura IV-5.

Para la aplicación práctica de la técnica es necesario disponer de otros espesores además de los tres ya indicados. Para ello, en lugar de fabricar una cubeta para cada espesor, hemos optado por utilizar las cubetas de 10, 15 y 20 mm, variando el grosor efectivo de la columna líquida en función de la distancia impuesta entre las ventanas de mylar. Esto se ha conseguido mediante el empleo de un tipo de tapas, cuyo diseño se muestra en la figura IV-6, con cotas longitudinales de distintos valores. Estas tapas se han fabricado en aluminio, con cotas de 2, 3, 4,

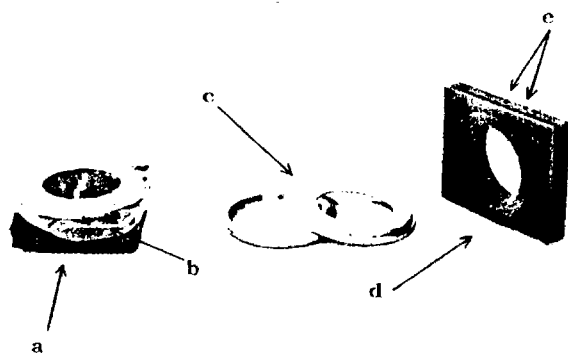


Figura IV-4

Cubeta portamuestras (para líquidos):

- a : cubeta montada.
- b : película de mylar (ventana).
- c : tapas de aluminio.
- d : cuerpo de la cubeta mecanizado en PVC.
- e : orificios para la introducción de la muestra.

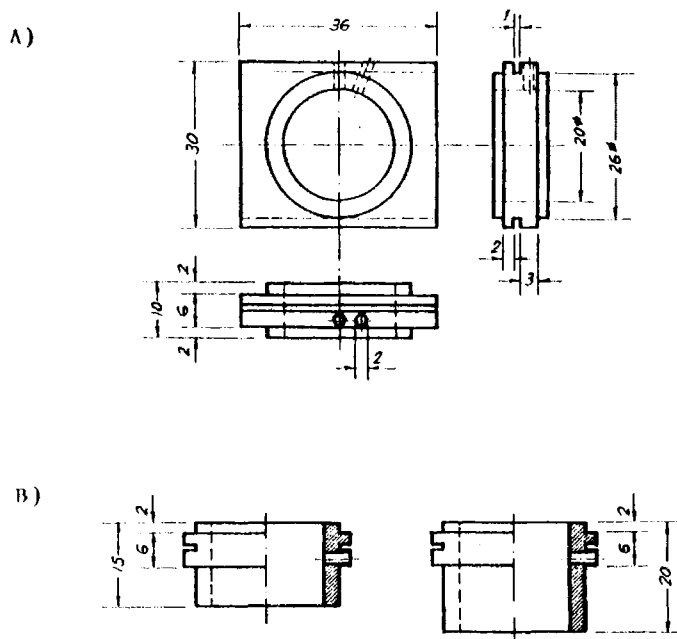


Figura IV-5

Diseño de las cubetas portamuestras (las cotas están dadas en mm). A) Vistas frontal, lateral y superior de la cubeta de 10 mm de espesor. B) Sección lateral de las cubetas de 15 y 20 mm de espesor (las dimensiones no especificadas son semejantes a las de la cubeta de 10 mm).

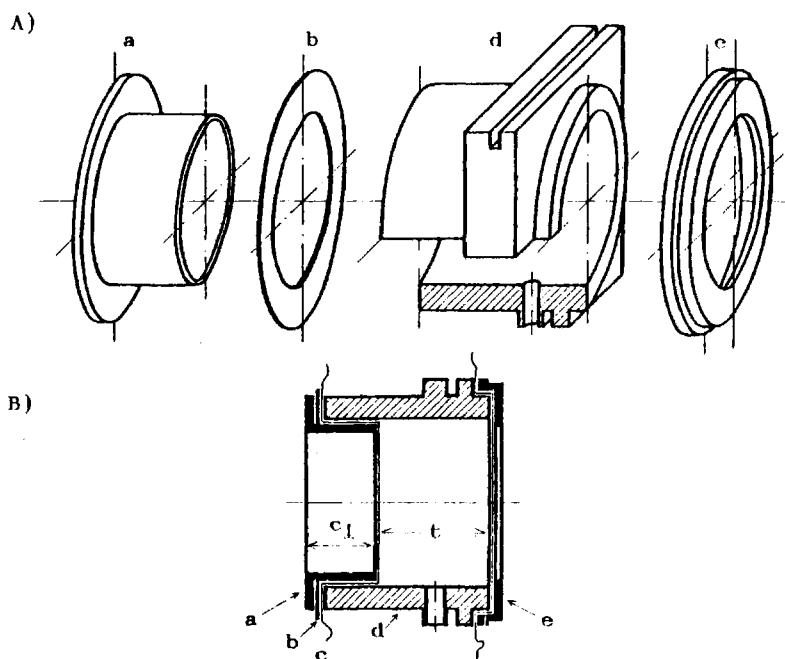


Figura IV-6

Esquema del diseño y modo de empleo de los dos tipos de tapas y de los suplementos. A) Perspectiva de la cubeta desmontada. B) Sección de la cubeta montada.

- a : tapa de cota longitudinal variable.
- b : suplemento.
- c : ventana de mylar.
- d : cuerpo de la cubeta.
- e : tapa de cota longitudinal nula.
- c_1 : valor de la cota longitudinal.
- t : espesor real de la columna líquida.

5 y 6 mm. Con este tipo de tapas pueden utilizarse unos suplementos (ver Fig.IV-6), fabricados igualmente en aluminio, con unos espesores de 0,2, 0,3 y 0,4 mm, aproximadamente.

Combinando de diversas formas las distintas cubetas, tapas y suplementos, puede conseguirse, prácticamente, cualquier valor del espesor de la columna líquida comprendido entre 0,5 y 20 mm, solucionándose el gran problema que supone la obtención de cubetas con espesores muy pequeños. Este versátil sistema de tapas con cotas variables y suplementos adicionales simplifica mucho el trabajo, evitando el tener que fabricar una cubeta para cada espesor deseado.

El dispositivo portacubetas ha sido centrado exactamente en el camino del haz de rayos X, mediante la obtención de sucesivas imágenes radiográficas del colimador, situando la película en la cubeta. En la figura IV-7, se muestra la imagen radiográfica final del colimador grueso una vez centrado el dispositivo.

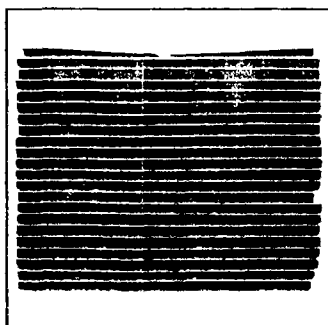


Figura IV-7. Imagen radiográfica final del colimador grueso del espectrómetro Philips PW 1540 obtenida, una vez centrado el dispositivo, con la película situada en la cubeta portamuestras.

(Ampliación: 3,6 x, aproximadamente)

IV.2 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE COEFICIENTES DE ABSORCION MASICOS Y DE SALTOS DE ABSORCION

El que aquí se proponga un método de determinación experimental de coeficientes de absorción másicos, por lo menos en lo que se refiere a su empleo en este trabajo, y no se utilicen los datos ya tabulados por numerosos autores o alguno de los métodos de cálculo existentes (38-50), es debido, fundamentalmente, a la poca fiabilidad de dichos datos, puesta de manifiesto por las diferencias existentes entre los valores propuestos en las distintas tablas y por las continuas revisiones a que se someten las mismas.

No vamos a entrar en el estudio crítico del origen de estas diferencias, pues es un tema ajeno a este trabajo; el tema, por otra parte, está ampliamente tratado en la bibliografía. Entre los artículos monográficos existentes podemos destacar los debidos a Heinrich (41), Bolin (51) y Gunicheva (52). Estos autores también ponen de manifiesto el inconveniente que supone la inexactitud de los datos disponibles para la correcta aplicación de distintas técnicas analíticas basadas en el empleo de los rayos X.

En la tabla IV-1 puede verse, a modo de ejemplo, la discrepancia existente entre los valores de los coeficientes de absorción del níquel dados por distintos autores.

Esta disconformidad es especialmente importante para los valores medidos a longitudes de onda próximas a las frecuencias de absorción, como puede comprobarse en la tabla IV-2, (en muchas tablas éstos ni siquiera se especifican). Esta zona es, precisamente, la de mayor interés en la aplicación de la técnica que aquí tratamos.

Para los casos en los que no se precisa una gran exactitud, como puede ser la estimación previa de los efectos de matriz o el estudio previo para la aplicación de la técnica al análisis de un elemento determinado, pueden utilizarse sin ningún reparo los valores de las tablas de coeficientes de absorción existentes, simplificándose mucho el trabajo. En el Apéndice II, se expone un método empírico de cálculo de estos coeficientes para cualquier longitud de onda comprendida entre 0,27 y 2,7 Å, basado en el propuesto por Thinh y Leroux (43). Este método es de su suficiente exactitud y muy cómodo en su utilización.

El conocimiento de los valores de los coeficientes de absorción máxicos tiene una gran importancia en la aplicación de la técnica al análisis cuantitativo, ya que, en la ecuación general III-16, la constante K_I depende de los valores de los coeficientes de absorción del elemento a analizar para las longitudes de onda de las líneas de bloqueo (ecuación III-17), y K_m es función de los coeficientes de absorción del disolvente y de los otros que forman la matriz para esas mismas longitudes de onda (ecuación III-12).



Directamente ligadas con los coeficientes de absorción, se encuentran el salto de absorción intrínseco, $\Delta\mu_{op}$, y el salto de absorción útil, $\Delta\mu_{op}$. Estas dos magnitudes son de gran importancia para el estudio del comportamiento de los distintos elementos y discontinuidades de absorción.

Combinando la ecuación III-1 con las ecuaciones II-10 y III-10, se obtiene:

$$\ln(I_0/I) = \sum_i \mu_{oi} C_i t \quad \text{IV-1}$$

donde $\sum_i \mu_{oi} C_i t$ representa la suma de los efectos de absorción de los i elementos que componen el material absorbente de la muestra, siendo C_i la concentración de cada uno de ellos expresada en g/ml.

Si en la ecuación IV-1 descomponemos el segundo término en dos sumandos, uno para el elemento a cuyo coeficiente de absorción, μ_{oa} , queremos determinar, y el otro para los j elementos restantes, resulta:

$$\ln(I_0/I) = \mu_{oa} C_a t + \sum_j \mu_{oj} C_j t \quad \text{IV-2}$$

despejando μ_{oa} :

$$\mu_{oa} = \frac{1}{C_a t} \left[\ln(I_0/I) - \sum_j \mu_{oj} C_j t \right] \quad \text{IV-3}$$

Como, de acuerdo con la ecuación IV-1, $\sum_j \mu_{oj} C_j t = \ln(I_0/I_j)$, la ecuación IV-3 toma la forma:

$$\mu_{0a} = \frac{1}{C_a t} \ln(I_j/I) \quad \text{IV-4}$$

Expresando la concentración en mg/ml, y siendo λ la longitud de onda de la radiación empleada, resulta:

$$(\mu_{0a})_\lambda = \frac{1000}{C_a t} \ln(I_j/I)_\lambda \quad \text{IV-5}$$

que es la ecuación que hemos empleado para el cálculo de los coeficientes de absorción; I es la intensidad transmitida por la disolución problema e I_j la intensidad transmitida por una disolución "blanco". Este blanco tiene la misma composición que la disolución problema exceptuando al elemento a , cuya concentración es cero.

En la tabla IV-1, se han recogido los valores del coeficiente de absorción másico del níquel para distintas longitudes de onda obtenidos por este método, comparándolos con los dados por otros autores. Puede observarse que las diferencias son mayores para las longitudes de onda próximas al borde de mayor energía de la discontinuidad de absorción, como se comentaba anteriormente.

En la tabla IV-2, se muestran los valores de los coeficientes de absorción de distintos elementos, medidos para las longitudes de onda de las líneas de bloqueo utilizadas en sus respectivos análisis. Los resultados se comparan, asimismo, con los ob

Tabla IV-1

Valores del coeficiente de absorción másico del níquel para distintas longitudes de onda, obtenidos por el método propuesto en este trabajo y por otros autores.

λ (Å)	Coeficiente de absorción másico ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)					
	Victoreen (38)	Leroux (40)	Heinrich (41)	ASTM (42)	Thinh (43)	Este trabajo
0,5	18,0	16,6	17,7	17,4	17,6	17,8
0,6	30,5	27,8	29,0	29,1	29,0	29,5
0,7	48,0	43,0	44,0	44,7	44,2	45,3
0,8	67	62,8	63,3	64,6	63,9	64,3
0,9	87	87,6	87,1	89,0	88,0	88,7
1,0	122	118,1	115,9	118	117,2	119,3
1,1	155	154,6	150,0	152	153,8	155,4
1,2	195	197,8	190,0	190	197,1	197,3
1,3	238	248,1	236,0	232	247,6	249,2
1,35	264	276,1	261,4	255	275,7	275,7
1,4	290	306,0	288,5	279	305,8	306,4
1,45	-	338,0	317,2	304	337,9	340,0
1,5	47	45,8	44,8	42,2	42,9	44,9
1,55	-	49,9	49,0	46,4	46,9	50,2
1,6	55	54,5	53,4	50,9	51,2	54,0
1,7	-	63,9	63,0	60,7	60,4	63,7
1,8	-	74,4	73,6	71,8	70,6	75,3
1,9	-	85,9	85,4	83,8	81,8	86,4
2,0	-	98,5	98,2	97,1	94,1	100,0
2,1	116	112,1	112,2	112	107,5	114,3
2,2	131	126,9	127,4	120	122,0	129,1

Tabla IV-2

Valores de los coeficientes de absorción másicos de distintos elementos, medidos a las longitudes de onda de las líneas de bloqueo utilizadas en sus respectivos análisis. Se comparan los valores calculados experimentalmente por este método con los dados por distintos autores.

El	Z	Dis. ab.	λ_E	Línea de bloqueo	λ'	μ'_o	Línea de bloqueo	λ''	μ''_o	Autor
Ti	22	K	2,4973	La L _{b1}	2,4589	808,7 724,1 - 736,8 -	Ce La ₁	2,5615	94,48 91,26 - 93,68 -	L H B T ET
V	23	K	2,2691	Sm La ₁	2,1998	662,1 600,6 610 609,5 646,9	Cr K _a	2,2910	78,83 77,10 - 78,37 80,3	L H B T ET
Cr	24	K	2,0702	Sm L _{b1}	1,9980	563,1 516,1 482 522,9 521,3	Mn K _a	2,1031	71,96 69,36 72 69,78 76,4	L H B T ET
Mn	25	K	1,8964	Ho La ₁	1,8450	499,3 458,7 486 467,4 471,1	Fe K _a	1,9373	65,10 63,56 64 62,76 64,9	L H B T ET

Tabla IV-2 (Continuación)

El	Z	Dis. ab.	λ_E	Línea de bloqueo	λ'	μ_0	Línea de bloqueo	λ''	μ_0''	Au- tor
Ni	28	K	1,4880	W L_{a1}	1,4763	355,6 333,1 - 340,4 354,3	Ta L_{a1}	1,5219	47,58 46,58 48 44,62 47,3	L H B T ET
Zn	30	K	1,2834	Ge K_a	1,2553	268,4 254,9 287 261,2 256,1	Pt L_{a1}	1,3130	39,23 38,38 37 36,33 38,8	L H B T ET
Rb	37	K	0,8155	Th L_{b2}	0,7935	126,3 126,7 - 123,5 124,7	Y K_a	0,8302	21,28 20,40 18,9 19,52 22,3	L H B T ET
Mo	42	K	0,6197	Pd K_a	0,5869	74,8 - 71 72,3 71,6	Ru K_a	0,6445	15,67 - 14,2 14,26 17,12	L H B T ET
Sn	50	K	0,4246	Sb K_{b1}	0,4170	44,8 - 43 42,6 42,4	I K_a	0,4348	9,12 - 8,8 8,38 9,03	L H B T ET

Tabla IV-2 (Continuación)

El	Z	Dis. ab.	λ_E	Línea de bloqueo	λ'	μ_o	Línea de bloqueo	λ''	μ_o	Autor
Cs	55	K	0,3445	Ba K _{b1}	0,3408	32,5 33,3 30,5 31,0	Ce K _a	0,3586	7,17 - 6,7 6,84 7,20	L H B T ET
Ba	56	K	0,3310	La K _{b1}	0,3279	30,6 - 30,0 28,5 29,6	Nd K _a	0,3333	6,24 - 6,0 5,95 6,95	L H B T ET
La	57	K	0,3184	Ce K _{b1}	0,3158	28,8 - 28,0 26,7 27,4	Nd K _a	0,3333	6,57 - 6,4 6,25 6,90	L H B T ET
Ce	58	K	0,3064	Pr K _{b1}	0,3042	27,1 - 24,5 25,1 25,5	Sm K _a	0,3105	5,72 - 5,4 5,44 6,12	L H B T ET
Cs	55	L _{III}	2,4740	Nd L _{a1}	2,3704	558,7 646,2 - 696,8 651,0	V K _a	2,5048	224,4 230,3 - 241,2 231,2	L H B T ET

Tabla IV-2 (Continuación)

El	Z	Dis. ab.	λ_E	Línea de bloqueo	λ'	μ'_0	Línea de bloqueo	λ''	μ''_0	Au- tor
Ba	56	L _{III}	2,3629	Cr K _a	2,2910	538,9 622,1 - 675,3 635,4	La L _{b1}	2,4589	227,4 232,5 - 245,1 228,1	L H B T ET
La	57	L _{III}	2,2610	Sm L _{a1}	2,1998	510,6 580,7 - 644,3 591,4	Cr K _a	2,2910	199,7 204,6 - 215,6 210,2	L H B T ET
Ce	58	L _{III}	2,1660	Mn K _a	2,1031	477,9 539,7 - 607,3 545,3	Sm L _{a1}	2,1998	190,4 194,5 - 205,2 197,7	L H B T ET
W	74	L _{III}	1,2155	Os L _{b1}	1,1972	224,9 227,2 - 301,4 225,9	Hg L _{a1}	1,2412	103,6 96,1 - 95,04 99,6	L H B T ET
Hg	80	L _{III}	1,0091	Se K _{b1}	0,9921	173,2 168,5 - 235,6 170,4	Os L _{γ1}	1,0250	84,04 75,23 - 74,09 77,81	L H B T ET

Tabla IV-2 (Continuación)

E1	Z	Dis. ab.	λ_E	Línea de bloqueo	λ'	μ'_0	Línea de bloqueo	λ''	μ''_0	Autor
Bi	83	L _{III}	0,9234	U L _{a1}	0,9106	154,3 147,9 - 210,8 152,9	Br K _{b1}	0,9327	75,24 66,69 - 65,48 74,30	L H B T ET
U	92	L _{III}	0,7223	Mo K _a	0,7107	109,4 - - 151,1 104,4	Y K _{b1}	0,7407	60,56 55,31 - 50,41 57,11	L H B T ET

Los valores de las longitudes de onda están expresados en Å y los de los coeficientes de absorción en $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$.

Las siglas que se indican en la columna de los autores tienen los siguientes significados:

- L = Leroux (40)
- H = Heinrich (41)
- B = Bertin (13)
- T = Thinh (43)
- ET = Este Trabajo

tenidos por otros autores.

Cálculo del salto de absorción intrínseco

El salto de absorción intrínseco está definido por la diferencia que existe entre los coeficientes de absorción medidos a las longitudes de onda más corta y más larga de la discontinuidad. La ecuación que nos permite calcularlo se deduce de la IV-5:

$$\Delta\mu_{0E} = \frac{1000}{c_a t} \ln \frac{(I_j/I)\lambda_E''}{(I_j/I)\lambda_E'} \quad \text{IV-6}$$

siendo $\lambda_E'' = \lambda_E' = \lambda_E$. Es físicamente imposible, por razones ya comentadas, obtener el valor de estas dos intensidades directamente. Para su cálculo hemos seguido un método consistente en realizar medidas experimentales de la intensidad transmitida a tres valores distintos de la longitud de onda para cada lado de la discontinuidad de absorción. (Debe evitarse que estas longitudes de onda se encuentren dentro del intervalo correspondiente a la anchura de la discontinuidad).

Con los resultados de las medidas se construye una gráfica, representando $\ln(I_j/I)$ frente a $\ln\lambda$. Los puntos así obtenidos definen dos rectas (una a cada lado de la discontinuidad), pues, si combinamos las ecuaciones II-14 y IV-5:

$$\mu_0 = C\lambda^n \quad \text{II-14}$$

$$\mu_0 = \frac{1000}{C_a t} \ln(I_j/I) \quad \text{IV-5}$$

resulta:

$$\ln(I_j/I) = \frac{C_a C t}{1000} \lambda^n \quad \text{IV-7}$$

y aplicando logaritmos

$$\ln \ln(I_j/I) = \ln \frac{C_a C t}{1000} + n \ln \lambda \quad \text{IV-8}$$

que es la ecuación de una recta.

Los valores de $(I_j/I)_{\lambda'_E}$ y $(I_j/I)_{\lambda''_E}$ se obtienen con ayuda de esta gráfica, extrapolando por ambos lados para el valor teórico de λ_E . Los valores de estos cocientes podrían también obtenerse por procedimientos matemáticos, sin necesidad de extrapolar gráficamente.

En las figuras IV-8 y IV-9, se representa gráficamente la variación del valor del salto de absorción intrínseco en función del número atómico y de la longitud de onda de la discontinuidad, respectivamente, para las discontinuidades K y L_{III} comprendidas en el intervalo 0,3-2,5 Å.

Cálculo del salto de absorción útil

El valor del salto de absorción útil se obtiene directamen-

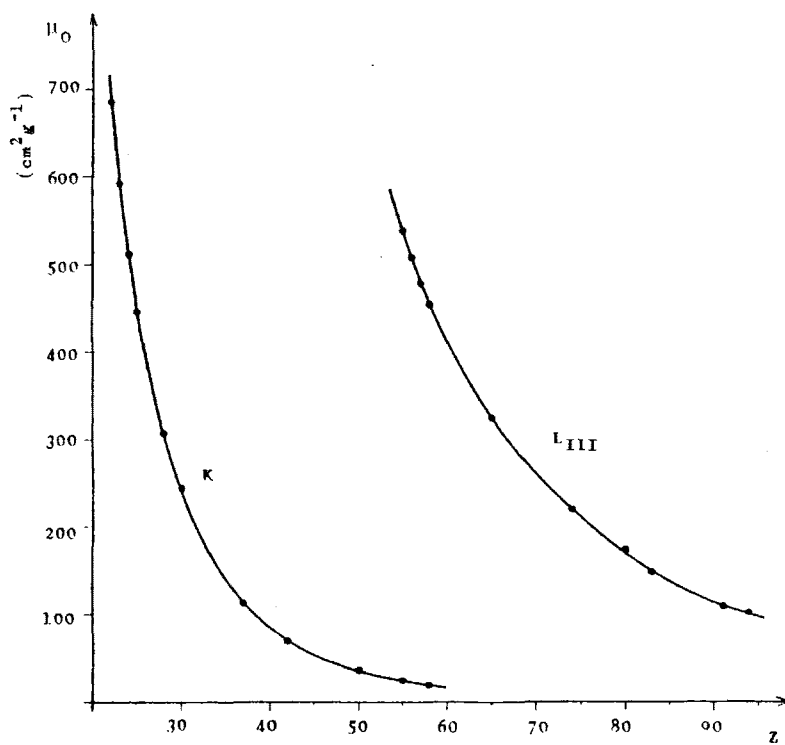


Figura IV-8

Variación del salto de absorción intrínseco en función del número atómico, para las discontinuidades de absorción K y L_{III} .

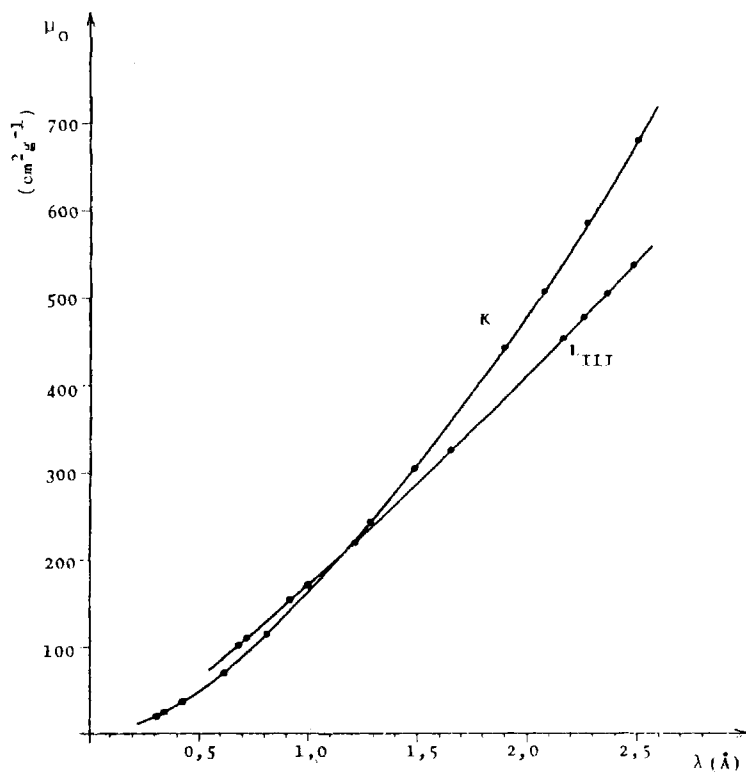


Figura IV-9

Variación del salto de absorción intrínseco en función de la longitud de onda, para las discontinuidades de absorción K y L_{III}.

te, hallando la diferencia entre los valores de los coeficientes de absorción másicos del elemento correspondiente para las longitudes de onda de las líneas de bloqueo utilizadas.

En la tabla IV-3, se han recogido los valores del salto de absorción útil calculados a partir de los coeficientes de absorción obtenidos experimentalmente por el método antes descrito, comparándolos con los calculados a partir de los datos dados por otros autores.

En la tabla IV-4, se calculan una serie de constantes características, a partir de los coeficientes de absorción másicos obtenidos experimentalmente, para el conjunto de elementos que se analizarán en este trabajo.

El cálculo de K_m y K_l podría realizarse como se muestra en la tabla IV-4. Pero, en la práctica, es más rápido y preciso obtenerlos directamente: K_m como se ha indicado en la sección III. 4 (ecuación III-38), y K_l a partir de la ecuación general III-16 utilizando muestras con concentraciones conocidas.

Tabla IV-3

Valores del salto de absorción útil para distintos elementos, calculados a partir de los μ_0 obtenidos experimentalmente por el método antes descrito. Se comparan con los calculados a partir de los datos dados por otros autores.

El	Z	Dis. ab.	λ_E (Å)	λ' (Å)	λ'' (Å)	Salto de absorción útil (cm^2g^{-1})				
						Leroux (40)	Heinrich (41)	Bertin (13)	Thinh (43)	Este trabajo
Ti	22	K	2,4973	2,4589	2,5615	714,2	632,8	-	643,1	-
V	23	K	2,2691	2,1998	2,2910	583,3	523,5	-	531,1	566,6
Cr	24	K	2,0702	1,9980	2,1031	491,1	446,2	410	453,1	445,3
Mn	25	K	1,8964	1,8450	1,9373	434,2	395,1	422	404,6	406,2
Ni	28	K	1,4880	1,4763	1,5219	308,0	286,5	-	295,3	307,0
Zn	30	K	1,2834	1,2553	1,3130	229,2	216,5	250	224,9	217,3
Rb	37	K	0,8155	0,7935	0,8302	105,0	106,3	-	104,0	102,4
Mo	42	K	0,6197	0,5869	0,6445	59,13	-	56,8	58,04	54,48
Sn	50	K	0,4246	0,4170	0,4348	35,68	-	34,2	34,22	33,37
Cs	55	K	0,3445	0,3408	0,3586	25,33	-	26,6	23,66	23,80
Ba	56	K	0,3310	0,3279	0,3333	24,36	-	24,0	22,55	22,65
La	57	K	0,3184	0,3158	0,3333	22,23	-	21,6	20,45	20,50
Ce	58	K	0,3064	0,3042	0,3105	21,38	-	19,1	19,66	19,38

Tabla IV-3 (Continuación)

EI	Z	Dis. ab.	λ_E (Å)	λ' (Å)	λ'' (Å)	Salto de absorción útil ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)				
						Leroux (40)	Heinrich (41)	Bertin (13)	Thinh (43)	Este trabajo
Cs	55	L _{III}	2,4740	2,3704	2,5048	334,3	415,9	-	455,6	419,8
Ba	56	L _{III}	2,3629	2,2910	2,4589	311,5	389,6	-	430,7	407,3
La	57	L _{III}	2,2610	2,1998	2,2910	310,9	376,1	-	428,7	381,2
Ce	58	L _{III}	2,1660	2,1031	2,1998	287,5	345,2	-	402,1	347,6
W	74	L _{III}	1,2155	1,1972	1,2412	121,3	131,1	-	206,4	126,3
Hg	80	L _{III}	1,0091	0,9921	1,0250	89,16	93,27	-	161,5	92,59
Bi	83	L _{III}	0,9234	0,9106	0,9327	79,06	81,21	-	145,3	78,10
U	92	L _{III}	0,7223	0,7107	0,7407	48,84	-	-	100,7	47,29

Tabla IV-4

Valores de una serie de constantes características, calculadas a partir de los μ_0 obtenidos experimentalmente, para el conjunto de elementos que se analizarán en este trabajo.

El	Z	Dis. ab.	λ_E (Å)	λ' (Å)	λ'' (Å)	$K_{H_2O} =$ $(\mu_0''/\mu_0')_{H_2O}$	$\frac{\mu_0''}{K_{H_2O}\mu_0'}$	$\frac{1000}{\mu_0'' - K_{H_2O}\mu_0'}$	t (cm)	$K_1 =$ $\frac{1000}{\mu_0'' - K_{H_2O}\mu_0'}$
V	23	K	2,2691	2,1998	2,2910	0,869	577,1	1,733	0,095	18,240
Cr	24	K	2,0702	1,9980	2,1031	0,858	455,7	2,194	0,12	18,286
Mn	25	K	1,8964	1,8450	1,9373	0,859	415,3	2,408	0,15	16,053
Ni	28	K	1,4880	1,4763	1,5219	0,909	311,3	3,212	0,3	10,708
Zn	30	K	1,2834	1,2553	1,3130	0,871	222,3	4,498	0,5	8,997
Rb	37	K	0,8155	0,7935	0,8302	0,878	105,1	9,515	1,8	5,286
Mo	42	K	0,6197	0,5869	0,6445	0,803	57,85	17,286	2	8,643
Sn	50	K	0,4246	0,4170	0,4348	0,919	34,10	29,325	2	14,663
Cs	55	K	0,3445	0,3408	0,3536	0,913	24,39	41,000	2	20,500
Ba	56	K	0,3310	0,3279	0,3333	0,943	23,05	43,384	2	21,692
La	57	K	0,3134	0,3158	0,3333	0,911	21,11	47,371	2	23,685
Ce	58	K	0,3064	0,3042	0,3105	0,927	19,83	50,429	2	25,214

Tabla IV-4 (Continuación)

El	Z	Dis. ab.	λ_E (Å)	λ' (Å)	λ'' (Å)	$K_{H_2O} = \frac{\mu_{0e}^2}{(\mu_{0e}^2 - K_{H_2O})_{H_2O}}$	$\mu_{0e}^2 - K_{H_2O}$	$\frac{1000}{\mu_{0e}^2 - K_{H_2O}}$	t (cm)	$K_1 = \frac{1000}{\mu_{0e}^2 - K_{H_2O}}$
Cs	55	L _{III}	2,4740	2,3704	2,5048	0,833	458,4	2,181	0,06	36,358
Ba	56	L _{III}	2,3629	2,2910	2,4589	0,834	445,2	2,246	0,095	23,644
La	57	L _{III}	2,2610	2,1998	2,2910	0,873	407,9	2,452	0,095	25,306
Ce	58	L _{III}	2,1660	2,1031	2,1998	0,847	377,3	2,647	0,095	27,862
W	74	L _{III}	1,2155	1,1972	1,2412	0,892	137,1	7,294	0,5	14,588
Hg	80	L _{III}	1,0091	0,9921	1,0250	0,938	97,41	10,266	1	10,266
Bi	83	L _{III}	0,9234	0,9106	0,9327	0,928	33,48	11,979	1	11,979
U	92	L _{III}	0,7223	0,7107	0,7407	0,894	53,34	18,748	2	9,374

IV.3 APLICACION AL ANALISIS CUANTITATIVO ELEMENTAL

En esta sección se expone la aplicación de la técnica al análisis cuantitativo en disolución de la serie de elementos recogidos en la tabla III-6. Estos elementos están clasificados en función de los grupos a que pertenecen, y han sido elegidos de acuerdo con el criterio expuesto en la sección III.5. El estudio analítico se hará conjuntamente para los elementos de un mismo grupo, siguiendo, en general, el esquema que se indica a continuación.

Para cada elemento se confecciona una tabla en la que se recogen los datos que se han considerado más importantes para la realización del análisis. Esta tabla está dividida en cuatro apartados:

1) Características espectrales.

Se dan las longitudes de onda y valores del ángulo $2\theta^0$ correspondientes para el cristal de LiF (200), de la discontinuidad de absorción y de las líneas de bloqueo utilizadas. Estas líneas de bloqueo se han elegido entre las radiaciones características que se relacionan en la tabla III-3. Se incluyen también los valores, expresados en angstroms, de las anchuras correspondientes a la discontinuidad, y de las diferencias entre las longitudes de onda de las líneas de bloqueo y la de dicha discontinuidad. También se da el valor del salto de absorción útil, $\Delta\mu_{op}$.

2) Condiciones experimentales particulares.

Se expresan los valores de una serie de parámetros experimentales utilizados en el análisis del elemento en cuestión. Para evitar repeticiones inútiles, las condiciones experimentales comunes a todos los elementos de un mismo grupo se detallan en una tabla aparte. Otros datos de interés son: el disolvente y los valores aproximados de la constante de matriz del agua (K_{H_2O}) y de K_1 obtenidos de forma experimental; los valores son aproximados debido a que pueden variar de forma importante de un día a otro por motivos de carácter instrumental. Por esta razón, es conveniente obtener previamente ambos valores cuando se desee analizar unas muestras. Igualmente, se ha comprobado que K_1 puede variar ligeramente cuando existen diferencias elevadas entre las concentraciones del elemento problema en las muestras.

3) Interferencias espectrales.

Se indican aquellos elementos que interfieren en el análisis, especificando la discontinuidad de absorción causante de tal interferencia. Es conveniente remarcar que estas interferencias dependen de las líneas de bloqueo elegidas. Cuando alguno de los elementos se expresa entre paréntesis, indica que su interferencia no está bien definida.

4) Medidas de absorción.

En este apartado se dan los resultados obtenidos en las medidas de absorción de una serie de líneas características. Estos valores se utilizan para la elección de las líneas de bloqueo. Se in

cluyen en la tabla las diferencias respecto a la longitud de onda de la discontinuidad problema de cada una de estas radiaciones. Para algunos elementos, debido a su mayor extensión, este apartado se da en una tabla independiente.

Estas tablas van seguidas de una breve explicación de aquellos datos que presentan un problema o interés especial. En ciertos casos, se ha realizado un estudio experimental del efecto de matriz que pueden producir determinadas sustancias, tabulándose los resultados.

Para finalizar el estudio del grupo, se recogen en una tabla los resultados obtenidos en el estudio teórico-experimental de la precisión de la técnica en el análisis de los elementos de dicho grupo. El número de medidas realizadas de cada muestra ha podido variar entre 7 y 9. Los datos que se especifican en esta tabla, además de la concentración y espesor de la cubeta, son:

σ_I : desviación típica absoluta correspondiente al error estadístico de contaje; se calcula por medio de la ecuación III-34.

$\sigma_I\%$: desviación típica relativa correspondiente al error estadístico de contaje; para su cálculo se utiliza la ecuación III-36.

$s\%$: dispersión relativa; se obtiene a partir de los resultados obtenidos en las medidas experimentales de la concentración empleando la ecuación A-6.

$\sqrt{\sigma_A\%^2 + \sigma_E\%^2} = \sqrt{s\%^2 + \sigma_I\%^2}$; representa el error global resultante del error instrumental y del error de la técnica. En algunos casos se utiliza la expresión:

$\sigma_A\% = \sqrt{s\%^2 - \sigma_I\%^2 - \sigma_E\%^2}$, suponiendo que $\sigma_E\% = 0,2\%$. $s\% - \sigma_I\%$; es la diferencia existente entre la dispersión obtenida experimentalmente y la prevista por consideraciones teóricas a partir del número de cuentas acumuladas.

Esta tabla va seguida de la correspondiente discusión de resultados, resumiendo en una serie de conclusiones las características más importantes del comportamiento de la técnica para los distintos elementos estudiados y para el grupo en general.

La preparación de las disoluciones patrones se ha realizado de la forma siguiente: primeramente, se prepara una disolución "madre"; a partir de ésta, se obtienen por dilución las disoluciones de concentraciones deseadas. En aquellos casos en que no se ha podido disponer de una sustancia patrón adecuada, la disolución madre se ha valorado por algún procedimiento analítico, generalmente por vía húmeda.

Las sustancias utilizadas en la preparación de las disoluciones de los distintos elementos estudiados se han indicado en la sección IV.1.3.

IV.3.1 Discontinuidad K, grupo $K\lambda_S$

En este grupo se han incluido aquellos elementos cuyos números atómicos están comprendidos entre 22 y 25, ambos inclusive. Para su estudio hemos elegido los cuatro elementos que lo componen, es decir, Ti (22), V (23), Cr (24) y Mn (25).

Dejaremos por el momento el titanio, pasando al estudio de los otros elementos. En la tabla IV-5, se dan las condiciones experimentales comunes a los análisis de los tres elementos. Las condiciones experimentales particulares, características e interferencias espectrales y los resultados de las medidas de absorción para la elección de las líneas de bloqueo se recogen en las tablas IV-6 a IV-8.

Tabla IV-5

Condiciones experimentales comunes para los análisis de V, Cr y Mn.

Tubo de rayos X	Wolframio
Tensión e intensidad	50 kV - 32 mA
Colimador primario	Grueso
Cristal analizador	LiF (200)
Tiempo prefijado	100 segundos
Disolvente	HNO ₃ diluido

Tabla IV-6

Datos utilizados en el análisis de Vanadio (Z = 23)

- Características espectrales					
λ_E : V K	= 2,2691 Å;	$2\theta_{LiF}^0$	= 68,60°;	$\Delta\lambda'_{100}$	= 0,0408 Å
λ' : Sm La ₁	= 2,1998 Å;	$2\theta'_{LiF}$	= 66,23°;	$\Delta\lambda'$	= 0,0693 Å
λ'' : Cr K _a	= 2,2910 Å;	$2\theta''_{LiF}$	= 69,36°;	$\Delta\lambda''$	= 0,0219 Å
$\Delta\lambda_{op}$	= 566,6			$\Delta\lambda''_{50}$	= 0,0206 Å
- Características experimentales particulares					
Discriminación:					
Ventana = 500					
Umbral = 360					
Cte. = 2					
Espesor de la cubeta = 0,095 cm					
$K_{H_2O} \approx 0,87$					
$K_1 = 18,2$					
- Interferencias espectrales					
Ba L _{II} , La L _{III} , Xe L _I , Cs L _{II}					
- Medidas de absorción (disolución de 10 mg/ml de V)					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^0$	%Abs. V/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Mn K _a	2,1031	62,97	29,25	- 0,1660	
Nd L _{b1}	2,1669	65,12	31,65	- 0,1022	
Sm La ₁	2,1998	66,23	33,52	- 0,0693	
Ce L _{b2}	2,2087	66,53	33,70	- 0,0604	
Pr L _{b1}	2,2588	68,25	30,66	- 0,0103	
V K _{b1}	2,2844	69,13	19,10	0,0153	
Cr K _a	2,2910	69,36	18,17	0,0219	
La L _{b2}	2,3030	69,77	18,20	0,0339	
Ce L _{b1}	2,3561	71,62	19,12	0,0870	

Tabla IV-7

Datos utilizados en el análisis de Cromo ($Z = 24$)

- Características espectrales					
λ_E : Cr K	= 2,0702 Å	$2\theta_{LiF}$	= 61,88°	$\Delta\lambda'_{100}$	= 0,0340 Å
λ' : Sm Lb ₁	= 1,9980 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 59,50°	$\Delta\lambda'$	= 0,0722 Å
λ'' : Mn K _a	= 2,1031 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 62,97°	$\Delta\lambda''$	= 0,0329 Å
$\Delta\mu_{op}$	= 445,3			$\Delta\lambda''_{50}$	= 0,0171 Å
- Condiciones experimentales particulares					
Discriminación:					
Ventana = 420					
Umbral = 110					
Cte. = 3					
Espesor de la cubeta = 0,12 cm					
$K_{H_2O} \approx 0,86$					
$K_1 \approx 18,3$					
- Interferencias espectrales					
Nd L _{III} , Ce L _{II} , Ba L _I , Pr L _{III} , La L _{II}					
- Medidas de absorción (disolución de 10 mg/ml de Cr)					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^0$	%Abs. Cr/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Dy La ₁	1,9088	56,60	47,01	- 0,1614	
Mn Kb ₁	1,9102	56,64	47,10	- 0,1600	
Fe K _a	1,9373	57,52	48,20	- 0,1329	
Sm Lb ₁	1,9980	59,50	50,74	- 0,0722	
Nd Lb ₂	2,0360	60,75	49,30	- 0,0342	
Mn K _a	2,1031	62,97	11,83	0,0329	
Pr Lb ₂	2,1194	63,52	12,00	0,0402	
Nd Lb ₁	2,1669	65,12	12,15	0,0967	

Tabla IV-8

Datos utilizados en el análisis de Manganeso ($Z = 25$)

<u>- Características espectrales</u>				
λ_E : Mn K	= 1,8964 Å	$2\theta_{LiF}^{\circ}$ = 56,20°	$\Delta\lambda'_{100}$ = 0,0286 Å	
λ' : Ho L_{a1}	= 1,8450 Å	$2\theta'_{LiF}$ = 54,54°	$\Delta\lambda''$ = 0,0514 Å	
λ'' : Fe K_a	= 1,9373 Å	$2\theta''_{LiF}$ = 57,52°	$\Delta\lambda'''$ = 0,0409 Å	
$\Delta\theta_p$ = 406,2			$\Delta\lambda''_{50}$ = 0,0144 Å	
<u>- Condiciones experimentales particulares</u>				
Discriminación:				
Ventana = 460				
Umbral = 130				
Cte. = 3				
Espesor de la cubeta = 0,15 cm				
$K_{H_2O} \approx 0,86$				
$K_I \approx 16,0$				
<u>- Interferencias espectrales</u>				
Nd L_{II} , Sm L_{III} , Ce L_I , Pm L_{III} , Pr L_{II}				
<u>- Medidas de absorción (disolución de 15 mg/ml de Mn)</u>				
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^{\circ}$	%Abs. Mn/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$
Fe K_{b1}	1,7566	51,73	61,38	- 0,1398
Co K_a	1,7902	52,80	63,09	- 0,1062
Ho L_{a1}	1,8450	54,54	67,05	- 0,0514
Sm L_{b2}	1,8822	55,74	63,78	- 0,0142
Dy L_{a1}	1,9088	56,60	22,30	0,0124
Fe K_a	1,9373	57,52	22,77	0,0409
Sm L_{b1}	1,9980	59,50	24,05	0,1016

Para la elección del espesor de la cubeta nos hemos servido de la gráfica de la figura IV-10. Experimentalmente se ha comprobado que el ácido nítrico, en las pequeñas concentraciones que ha sido utilizado, no produce efecto de matriz en ninguno de los análisis.

En lo que respecta a las líneas de bloqueo, para el análisis de vanadio se ha preferido la línea SmL_{a1} a la CeL_{b2} por ser esta última de menor intensidad y no existir gran diferencia entre sus respectivos valores de $\Delta\lambda'$. En el caso del cromo ($\Delta\lambda'_{100} = 0,0340 \text{ \AA}$), se ha utilizado la línea SmL_{b1} ($\Delta\lambda' = 0,0722 \text{ \AA}$), en lugar de la NdL_{b2} ($\Delta\lambda' = 0,0342 \text{ \AA}$), pues ésta se encuentra en el límite del intervalo correspondiente a la anchura de la discontinuidad, y se observa que la absorción del cromo para dicha línea (49,30%) es menor que para la SmL_{b1} (50,74%), lo que indica que se encuentra dentro del salto de absorción y su utilización puede dar lugar a errores. En el análisis de manganeso no se presenta ningún problema digno de comentar.

En la tabla IV-9, se muestran las características espectrales e interferencias del titanio, así como los resultados de las medidas de absorción realizadas para la elección de las líneas de bloqueo, para lo cual se ha utilizado como absorbente una pequeña cantidad de TiO_2 en polvo soportada entre dos láminas de mylar.

De acuerdo con la figura IV-10, el espesor de la cubeta ade

Tabla IV-9

Datos utilizados en el análisis de Titanio ($Z = 22$)

<u>- Características espectrales</u>					
λ_E : Ti K	= 2,4973 Å;	$2\theta_{LiF}$	= 76,66°;	$\Delta\lambda_{100}$	= 0,0493 Å
λ' : La I_{b1}	= 2,4589 Å;	$2\theta_{LiF}$	= 75,28°;	$\Delta\lambda'$	= 0,0384 Å
λ'' : Ce L_{a1}	= 2,5615 Å;	$2\theta_{LiF}$	= 79,00°;	$\Delta\lambda''$	= 0,0642 Å
				$\Delta\lambda_{50}$	= 0,0249 Å
<u>- Interferencias espectrales</u>					
Cs L_{III} , Te L_I , I L_{II} , Xe L_{III}					
<u>- Medidas de absorción (TiO₂ en polvo)</u>					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^{\circ}$	%Abs. TiO ₂	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Ce I_{b1}	2,3561	71,62	81,00	- 0,1412	
Nd L_{a1}	2,3704	72,13	81,50	- 0,1269	
La I_{b1}	2,4589	75,28	84,63	- 0,0384	
Pr L_{a1}	2,4630	75,42	84,70	- 0,0343	
V K_a	2,5048	76,94	57,30	0,0075	
Ce L_{a1}	2,5615	79,00	56,23	0,0642	
La L_{a1}	2,6657	82,91	58,50	0,1684	

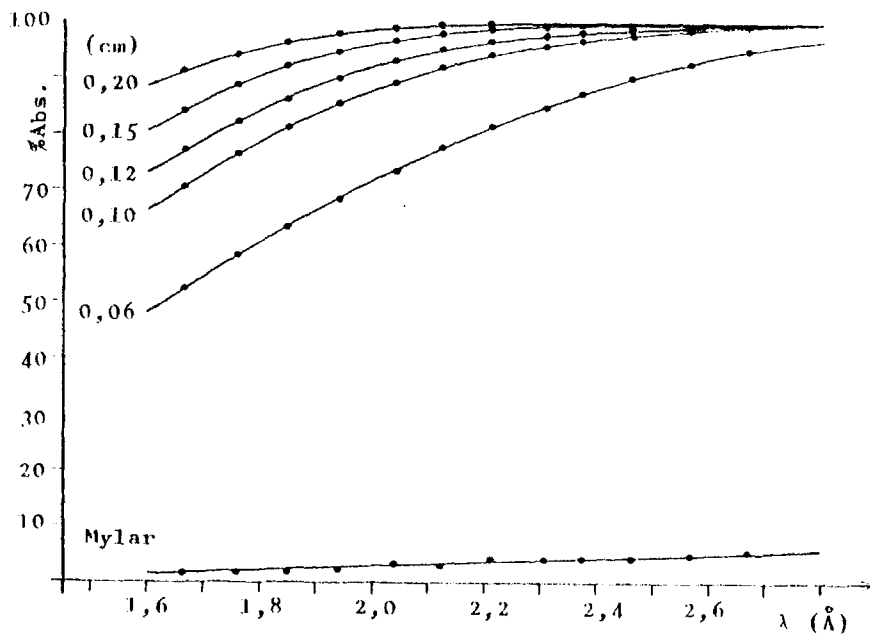


Figura IV-10

Espectros de absorción del agua, para cubetas con distintos espesores, y del mylar (cuatro láminas, con un espesor total de $22,4 \mu$), obtenidos experimentalmente utilizando radiaciones características con longitudes de onda comprendidas entre $1,6$ y $2,7 \text{\AA}$.

cuado para el análisis de titanio sería de 0,05-0,06 cm, valores para los que, como se ha comprobado, el error de llenado es de una magnitud demasiado elevada y totalmente imprevisible. Esto origina que los resultados obtenidos en las medidas de la concentración estén afectados por una incertidumbre muy superior a la prevista, lo que hace que la técnica sea poco recomendable para su aplicación al análisis de ese elemento y, en mayor medida, a los de menor número atómico.

Un caso totalmente similar al del titanio lo constituye el análisis de cesio utilizando su discontinuidad L_{III} , ya que las frecuencias de absorción TiK y CsL_{III} se presentan a valores semejantes.

En la tabla IV-10, se hace un resumen de los resultados obtenidos en el estudio de la precisión de la técnica en los análisis de vanadio, cromo y manganeso. Antes de entrar en su explicación, hemos creído conveniente hacer unas puntualizaciones sobre el error de llenado de la cubeta, incluido, como es sabido, dentro del término correspondiente al error instrumental, $\sigma_E\%$.

En la sección III.2, se comentaba que el error de llenado no tenía importancia para valores del espesor superiores a 0,3 cm. Como en este grupo se trabaja con espesores de 0,15 cm e inferiores, este error debe tenerse en cuenta y es necesario poder estimarlo. Se intentó realizar su evaluación para las cubetas de 0,15, 0,12, 0,10 y 0,06 cm, midiendo la absorción del agua. Cada

medida se repitió un número elevado de veces, cambiando el agua cada vez. Los resultados obtenidos se agruparon en series de ocho, calculando la dispersión relativa para cada serie.

Al comparar los valores de la precisión obtenidos en cada serie, nos hemos encontrado que no existe concordancia entre ellos, pudiendo oscilar entre valores demasiado pequeños y valores demasiado grandes. Esto impide que se pueda llegar a algún resultado concreto en lo que al error de llenado se refiere.

Desde el punto de vista teórico, este resultado es perfectamente lógico ya que el error de llenado es un error de azar típico, caracterizándose por no tener una magnitud y signo determinados.

Como conclusión de carácter muy general, en vista a poder obtener un valor significativo de $\sigma_A\%$, puede decirse que el error de llenado origina que el error instrumental aumente en una gran proporción al disminuir el espesor de la cubeta. Así, para un espesor de 0,1 cm llega a tener valores de hasta 1,5%; para espesores de 0,12 y 0,15 cm no suele sobrepasar el 1%; mientras que si el espesor es de 0,06 cm, el error instrumental producido puede ser elevadísimo.

Pasando ya al análisis de los datos de la tabla IV-10, se observa que los valores dados en la columna $\sqrt{\sigma_A\%^2 + \sigma_E\%^2}$ son prácticamente despreciables para el cromo, un poco mayores, pero

Tabla IV-10

Resultados obtenidos en el estudio de la precisión de la técnica para los análisis de V, Cr y Mn.

Elemento	Concentración (mg/ml)	Espesor de cubeta (cm)	σ_I	$\sigma_I\%$	s%	$\sqrt{\sigma_A\%{}^2 + \sigma_E\%{}^2}$	s% - $\sigma_I\%$
V	5	0,095	0,00332	1,21	1,90	1,46	0,69
"	10	"	0,00360	0,66	0,98	0,72	0,32
Cr	5	0,12	0,00207	0,76	0,67	nulo	negativo
"	10	"	0,00228	0,42	0,40	nulo	negativo
"	20	"	0,00293	0,27	0,30	0,13	0,07
Mn	5	0,15	0,00163	0,52	0,59	0,27	0,07
"	10	"	0,00176	0,28	0,52	0,43	0,24

dentro del límite que permite considerarlos como errores instrumentales, para el manganeso, e importantes para el vanadio, especialmente para la muestra de 5 mg/ml de concentración.

De lo dicho se deduce que, en los análisis de Cr y Mn, al poder considerar como inexistente el error $\sigma_A\%$, el comportamiento de la técnica es bueno, habiéndose elegido unas condiciones instrumentales adecuadas; esto viene corroborado por los pequeños valores que toma el término $(s\% - \sigma_T\%)$. En el análisis de V, aunque considerásemos despreciable el error debido a la técnica, existe una diferencia apreciable entre el error previsto y el calculado, lo que supone una incertidumbre elevada (y no previsible) en los resultados. Esto hace que la técnica no sea muy indicada para su aplicación al vanadio en caso de necesitar una buena precisión, aunque sea debido más al pequeño espesor de la cubeta utilizada que a problemas propios de la técnica. Este problema puede paliarse empleando muestras con concentraciones elevadas.

IV.3.2 Discontinuidad K, grupo K λ_{III}

En este grupo hemos incluido los elementos cuyos números atómicos se encuentran comprendidos entre 26 y 46, ambos inclusive. Para su estudio se han elegido los elementos siguientes: Ni (28), Zn (30), Rb (37) y Mo (42).

En las tablas IV-12 a IV-15, se recogen las características espectrales, condiciones experimentales particulares e interferencias para los análisis. Las condiciones experimentales comunes se muestran en la tabla IV-11.

Tabla IV-11

Condiciones experimentales comunes para los análisis de Ni, Zn, Rb y Mo.

Tubo de rayos X	Wolframio
Colimador primario	Fino
Cristal analizador	LiF (200)
Tiempo prefijado	100 segundos

En las tablas correspondientes a los análisis de Ni, Zn y Rb, se incluyen, además, los valores obtenidos en las medidas de absorción para la elección de las líneas de bloqueo. Para el Mo, estos valores se encuentran recogidos en la tabla IV-16. El espesor de cubeta utilizado en cada caso se ha elegido con ayuda de la gráfica de la figura III-5.

En lo que respecta a la elección de las líneas de bloqueo, en los análisis de Zn y Rb no se presenta ningún problema especial. No ocurre así en el caso del níquel, pues, como puede observarse en la tabla IV-12, se ha empleado la línea W_{α_1} , a pe-

Tabla IV-12

Datos utilizados en el análisis de Níquel (Z = 28)

<u>- Características espectrales</u>					
λ_E : Ni K	= 1,4880 Å	$2\theta_{LiF}^0$	= 43,38°	$\Delta\lambda'_{100}$	= 0,0176 Å
λ' : W L_{a1}	= 1,4763 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 43,02°	$\Delta\lambda''$	= 0,0117 Å
λ'' : Ta L_{a1}	= 1,5219 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 44,42°	$\Delta\lambda'''$	= 0,0339 Å
$\Delta\lambda_{op}$	= 307,0			$\Delta\lambda'''_{50}$	= 0,0089 Å
<u>- Condiciones experimentales particulares</u>					
Tensión e intensidad = 50 kV - 32 mA					
Discriminación:					
Ventana = 280					
Umbral = 85					
Cte. = 4					
Espesor de la cubeta = 0,3 cm					
Disolvente = HNO ₃ diluido					
K_{H_2O} = 0,91					
K_1 = 10,6					
<u>- Interferencias espectrales</u>					
Gd L_I , Er L_{III} , Tb L_{II} , Ho L_{III} , Eu L_I					
<u>- Medidas de absorción (disolución de 5 mg/ml de Ni)</u>					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^0$	%Abs.Ni/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Cu K_{b1}	1,3922	40,46	35,40	- 0,0958	
Zn K_a	1,4364	41,80	39,70	- 0,0516	
W L_{a1}	1,4763	43,02	45,19	- 0,0117	
Ta L_{a1}	1,5219	44,42	10,54	0,0339	
Cu K_a	1,5418	45,03	10,76	0,0538	
Ho L_{b2}	1,5671	45,81	11,07	0,0791	

Tabla IV-13

Datos utilizados en el análisis de Zinc (Z = 30)

- Características espectrales					
λ_E : Zn K	= 1,2834 Å	$2\theta_{LiF}^o$	= 37,17°	$\Delta\lambda'_{100}$	= 0,0131 Å
λ' : Ge K _a	= 1,2553 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 36,33°	$\Delta\lambda'$	= 0,0281 Å
λ'' : Pt L _{a1}	= 1,3130 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 38,06°	$\Delta\lambda''$	= 0,0296 Å
μ_{op}	= 217,3			$\Delta\lambda''_{50}$	= 0,0066 Å
- Condiciones experimentales particulares					
Tensión e intensidad = (40 kV - 20 mA)'; (50 kV-32 mA)'					
Discriminación:					
Ventana = 300					
Umbral = 130					
Cte. = 4					
Espesor de la cubeta = 0,5 cm					
Disolvente = HNO ₃ diluido					
$K_{H_2O} \approx 0,87$					
$K_1 \approx 9,0$					
- Interferencias espectrales					
Ta L _{III} , Er L _I , Tm L _{II} , Hf L _{III} , Ho L _I					
- Medidas de absorción (disolución de 4 mg/ml de Zn)					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^o$	%Abs. Zn/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Ga Kb ₁	1,2078	34,91	38,22	- 0,0756	
Hg La ₁	1,2412	35,91	40,70	- 0,0422	
Ge K _a	1,2553	36,33	42,04	- 0,0281	
Pt La ₁	1,3130	38,06	9,09	0,0296	
Ta Lb ₁	1,3269	38,48	9,67	0,0435	
Ga K _a	1,3413	38,92	10,15	0,0579	

Tabla IV-14

Datos utilizados en el análisis de Rubidio (Z = 37)

<u>- Características espectrales</u>					
λ_E : Rb K	= 0,8155 Å	$2\theta_{LiF}$	= 23,37°	$\Delta\lambda'_{150}$	= 0,0080 Å
λ' : Th Lb ₂	= 0,7935 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 22,73°	$\Delta\lambda''$	= 0,0220 Å
λ'' : Y K _a	= 0,8302 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 23,80°	$\Delta\lambda'''$	= 0,0147 Å
$\Delta\mu_{op}$	= 102,4			$\Delta\lambda'''_{100}$	= 0,0053 Å
<u>- Condiciones experimentales particulares</u>					
Tensión e intensidad = (50 kV-32 mA)'; (40 kV-24 mA)''					
Discriminación:					
Ventana = 380					
Umbral = 270					
Cte = 4					
Espesor de la cubeta = 1,8 cm					
Disolvente = H ₂ O					
K _{H₂O} ≈ 0,88					
K _I ≈ 5,3					
<u>- Interferencias espectrales</u>					
Ra L _{III} , Tl L _I , Pb L _{II} , Fr L _{III} , Hg L _I					
<u>- Medidas de absorción (disolución de 4 mg/ml de Rb)</u>					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^{\circ}$	%Abs. Rb/H ₂ O	$\Delta\lambda - \lambda - \lambda_E$	
Zr K _a	0,7873	22,55	58,27	- 0,0282	
Th Lb ₂	0,7935	22,73	58,66	- 0,0220	
Bi LY _I	0,8131	23,30	58,80	- 0,0024	
Y K _a	0,8302	23,80	17,18	0,0147	
Pb LY _I	0,8397	24,07	18,41	0,0242	
Tl LY _I	0,8675	24,88	20,10	0,0520	

Tabla IV-15

Datos utilizados en el análisis de Molibdeno ($Z = 42$)

<u>- Características espectrales</u>		
λ_E : Mo K	= 0,6197 Å;	$2\theta_{LiF}$ = 17,71°;
λ' : Pd K _a	= 0,5869 Å;	$2\theta'_{LiF}$ = 16,76°;
λ'' : Ru K _a	= 0,6445 Å;	$2\theta''_{LiF}$ = 18,42°;
$\Delta\lambda_{200}$	= 0,0061 Å	
		$\Delta\lambda'$ = 0,0328 Å
		$\Delta\lambda''$ = 0,0248 Å
$\Delta\lambda_{150}$	= 0,0046 Å	
$\Delta\lambda_{Op}$	= 54,48	
<u>- Condiciones instrumentales particulares</u>		
Tensión e intensidad = (50 kV-18 mA)'; (40 kV-12 mA)''		
Discriminación:		
Ventana	= 250	
Umbral	= 165	
Cte.	= 5	
Espesor de la cubeta = 2 cm		
Disolvente = H ₂ O		
K_{H_2O}	≈ 0,80	
K_1	≈ 8,8	
<u>- Interferencias espectrales</u>		
Tc K, U L _{II} , Fm L _{III} , Th L _I , Es L _{III} , Pa L _{II} , Cf L _{III} ,		
Ac L _I , Th L _{II} , Bk L _{III} , Ra L _I		

sar de encontrarse dentro del intervalo correspondiente a la anchura de la discontinuidad NiK. Se ha elegido esta línea debido a que la otra radiación utilizable, ZnK_{α} , se encuentra demasiado separada de la discontinuidad, y con su utilización existiría un intervalo de longitud de onda excesivamente elevado entre las dos líneas de bloqueo. En la discusión de los resultados experimentales que se realizará más adelante, trataremos lo adecuado de esta elección.

En la tabla IV-16, se recogen los valores de la absorción del molibdeno, obtenidos utilizando radiaciones seleccionadas del espectro emitido por el tubo de wolframio dispersado por una pastilla de almidón. Se han realizado tres tipos de medidas: absorción del agua, de una disolución de Mo de 4 mg/ml de concentración y absorción de la misma disolución empleando agua como blanco. Intercalados con los valores del ángulo $2\theta^{\circ}$ correspondientes a las radiaciones utilizadas, se han situado las líneas características entre las que se han elegido las líneas de bloqueo.

Para comprobar si la disolución acuosa de ácido nítrico produce efecto de matriz en los análisis de Ni y Zn, en los que se ha utilizado como disolvente, se ha realizado un estudio experimental de la variación de la constante de matriz, K_m , para muestras que contienen agua y ácido nítrico en distintas proporciones. Los resultados se muestran en la tabla IV-17.

Tabla IV-16

Medidas de absorción del agua y de una disolución de Mo de 4 mg/ml de concentración. Se ha empleado como fuente de radiación el espectro emitido por el tubo de W dispersado por una pastilla de almidón. El espesor de la cubeta utilizada ha sido de 2 cm.

$2\theta_{\text{LiF}}$	Línea característica	%Abs. H ₂ O	%Abs. Mo	%Abs. Mo + H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$
16,35	Ru K _{b1}	72,28	41,90	83,89	- 0,0473
16,50					
16,76					
	Pd K _a				- 0,0328
17,00					
17,30	Rh K _a	74,37	44,52	85,78	- 0,0050
17,45		75,89	46,02	86,99	
17,50		76,53	46,43	87,16	
17,52				87,46	
17,54				87,42	
17,56				87,36	
17,58				87,37	
17,60		77,04	43,48	87,27	
17,62				87,06	
17,64				86,76	
17,66				86,56	
17,68				86,33	
17,70		77,72	34,07	85,90	
17,72				85,32	
17,74				84,83	
17,76				84,48	
17,78				83,78	
17,80			83,60		
17,82			82,89		
17,84			82,62		
17,86			82,51		
17,88			82,20		
17,90	78,28	16,42	81,90		
17,95			81,85		
			81,86		
18,00			81,81		
18,10			81,85		
18,30		79,14	13,00	81,85	
18,42	Ru K _a	79,81	13,06	82,44	0,0248
18,50					
18,67	Th L _{γ1}	80,70	13,10	83,23	0,0334
18,75					
	Nb K _{b1}	81,69	13,15	84,15	0,0460
19,03					

K_{H_2O} , en cada caso, viene dada por el primer valor de la columna de K_m , correspondiente a una muestra que sólo contiene agua. El primer valor de la columna E_m indica la precisión (2s) con que se ha determinado el valor de K_{H_2O} . Para las muestras restantes, E_m da el valor del efecto de matriz correspondiente a cada una de ellas.

Tabla IV-17

Estudio experimental del efecto de matriz producido por el HNO_3 en los análisis de Ni y Zn.

Muestra (volúmenes)	Ni $\left\{ \begin{array}{l} \lambda' = 1,4763 \text{ \AA} \\ \lambda'' = 1,5219 \text{ \AA} \end{array} \right.$		Zn $\left\{ \begin{array}{l} \lambda' = 1,2553 \text{ \AA} \\ \lambda'' = 1,3130 \text{ \AA} \end{array} \right.$	
	K_m	$E_m = K_m - K_{H_2O}$	K_m	$E_m = K_m - K_{H_2O}$
H ₂ O	0,9131	2s = ± 0,0020	0,8704	2s = ± 0,0009
16H ₂ O + 1HNO ₃	0,9130	- 0,0001	0,8713	0,0009
12H ₂ O + 1HNO ₃	0,9139	0,0008	0,8718	0,0014
8H ₂ O + 1HNO ₃	0,9137	0,0006	0,8708	0,0004
4H ₂ O + 1HNO ₃	0,9141	0,0010	0,8699	- 0,0005
2H ₂ O + 1HNO ₃	0,9133	0,0002	0,8716	0,0014
1H ₂ O + 1HNO ₃	0,9136	0,0005	0,8718	0,0014

(para la obtención de cada valor de K_m se han realizado tres medidas distintas de la misma muestra)

Pasando al análisis de estos resultados, puede observarse que, en todos los casos, los valores de E_m son inferiores o superan muy ligeramente al valor correspondiente de 2s, por lo que pueden despreciarse. Esto nos permite afirmar que el ácido nítrico, por lo menos para valores de la relación HNO_3/H_2O inferiores

a la unidad, no produce efectos de matriz en los análisis de Ni y Zn.

Del mismo modo, se ha estudiado el efecto de matriz producido por el hidróxido sódico en el análisis de molibdeno (caso que se ha considerado interesante por utilizarse frecuentemente este hidróxido como agente para disolver muestras que contienen dicho elemento); los resultados se exponen en la tabla IV-18.

Tabla IV-18

Estudio experimental del efecto de matriz producido por el NaOH en el análisis de Mo.

Concentración de NaOH (mg/ml) en la muestra	Mo $\left\{ \begin{array}{l} \lambda' = 0,5869 \text{ \AA} \\ \lambda'' = 0,6445 \text{ \AA} \end{array} \right.$	
	K_m	$E_m = K_m - K_{H_2O}$
0 (H ₂ O pura)	0,7997	2s = ± 0,0012
10	0,7987	- 0,0010
20	0,7981	- 0,0016
40	0,7974	- 0,0023
60	0,7958	- 0,0039
100	0,7951	- 0,0046
200	0,7910	- 0,0087

En la tabla IV-18, y a diferencia de lo que ocurría en la IV-17, los valores de E_m son mayores que el de 2s para las muestras de concentración igual o superior a 20 mg/ml. Puede afirmarse, por tanto, que el hidróxido sódico producirá efectos de ma-

triz en el análisis de molibdeno cuando se encuentre en concentraciones superiores a un límite que puede fijarse en 15 mg/ml, aproximadamente. De darse esta situación, sería necesario hacer las correcciones oportunas por alguno de los métodos que se han indicado, para que no se produzcan errores en las medidas de las concentraciones.

En la tabla IV-19, se hace un resumen de los resultados obtenidos en el estudio teórico-práctico de la precisión de la técnica en su aplicación a los cuatro elementos estudiados en este grupo ($K\lambda_m$). Si observamos los valores dados en la columna

$\sqrt{\sigma_A\%{}^2 + \sigma_E\%{}^2}$, pueden deducirse las conclusiones siguientes:

1) Para Zn, Rb y No, esos valores son nulos o muy pequeños, pudiendo ser atribuidos a los errores inherentes a la instrumentación.

2) Los valores de ese término para el Ni son más elevados e importantes para algunas muestras. Ello puede ser debido, fundamentalmente, a dos causas; por una parte, a que el espesor de cu beta utilizado todavía es pequeño, existiendo la posibilidad de que se produzca un cierto error de llenado, pero que, al no ser de gran magnitud, no explica el caso de la muestra de 4 mg/ml de concentración. Por ello, debemos pensar que el error es debido a la otra causa, consistente en el hecho de haber utilizado como línea de bloqueo una radiación que se encuentra dentro del intervalo correspondiente a la anchura de la discontinuidad. De todos

Tabla IV-19

Resultados obtenidos en el estudio de la precisión de la técnica para los análisis de Ni, Zn, Rb y Mo.

Elemento	Concentración (mg/ml)	Espesor de cubeta (cm)	σ_I	$\sigma_I\%$	s%	$\sqrt{\sigma_A\%^2 + \sigma_E\%^2}$	s% - $\sigma_I\%$
Ni	2	0,3	0,00224	1,18	1,17	nulo	negativo
"	4	"	0,00236	0,62	0,95	0,72	0,33
"	6	"	0,00252	0,44	0,64	0,46	0,20
"	10	"	0,00295	0,31	0,35	0,16	0,04
Zn	2	0,5	0,00192	0,88	0,87	nulo	negativo
"	4	"	0,00198	0,45	0,50	0,22	0,05
"	6	"	0,00205	0,31	0,29	nulo	negativo
"	10	"	0,00231	0,21	0,30	0,21	0,09
Rb	2	1,3	0,00219	0,58	0,50	nulo	negativo
"	4	"	0,00256	0,34	0,25	nulo	negativo
"	10	"	0,00433	0,23	0,26	0,12	0,03
Mo	2	2,0	0,00116	0,51	0,41	nulo	negativo
"	4	"	0,00119	0,26	0,30	0,15	0,04

modos, estos valores, sobre todo para concentraciones relativamente elevadas, no son excesivamente altos. Esto, unido a que los valores de las diferencias ($s\%$ - $\sigma_I\%$) son pequeños, nos permite considerar bastante aceptable el comportamiento de la técnica en el análisis de níquel.

IV.3.3 Discontinuidad K, grupo K_λ

En este grupo se han incluido aquellos elementos cuyos números atómicos se encuentran comprendidos entre 47 y 58, ambos inclusive. Los elementos elegidos para su estudio han sido: Sn (50), Cs (55), Ba (56), La (57) y Ce (58). En las tablas IV-21 a IV-25, se recogen los distintos datos utilizados en el análisis de cada uno de estos elementos. Las condiciones experimentales comunes se indican en la tabla IV-20.

Tabla IV-20

Condiciones experimentales comunes para los análisis de Sn, Cs, Ba, La y Ce.

Tubo de rayos X	Wolframio
Colimador primario	Fino
Cristal analizador	LiF (200)
Espesor de cubeta	2 cm
Tiempo prefijado	100 segundos

Tabla IV-21

Datos utilizados en el análisis de Estaño (Z = 50)

- Características espectrales					
λ_E : Sn K	= 0,4246 Å	$2\theta_{LiF}$	= 12,11°	$\Delta\lambda'_{200}$	= 0,0029 Å
λ' : Sb K _{b1}	= 0,4170 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 11,89°	$\Delta\lambda'$	= 0,0076 Å
λ'' : I K _a	= 0,4348 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 12,40°	$\Delta\lambda''$	= 0,0102 Å
$\Delta\lambda_{op}$	= 33,37			$\Delta\lambda''_{150}$	= 0,0022 Å
- Condiciones experimentales particulares					
Tensión e intensidad = (45 kV-10 mA)'; (40 kV-10 mA)''					
Discriminación:					
Ventana = 295					
Umbral = 270					
Cte. = 5					
Disolvente = H ₂ O					
K _{H₂O} ≈ 0,92					
K ₁ ≈ 14,8					
- Interferencias espectrales					
Carece de interferencias					
- Medidas de absorción (disolución de 10 mg/ml de Sn)					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^{\circ}$	%Abs. Sn/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Te K _{b1}	0,3999	11,40	55,67	- 0,0247	
Cs K _a	0,4018	11,45	56,85	- 0,0228	
Sb K _{b1}	0,4170	11,89	60,52	- 0,0076	
I K _a	0,4348	12,40	24,87	0,0102	
Te K _a	0,4527	12,91	27,43	0,0281	
In K _{b1}	0,4545	12,96	27,57	0,0299	

Tabla IV-22

Datos utilizados en el análisis de Cesio (Z = 55)

<u>- Características espectrales</u>					
λ_E : Cs K	= 0,3445 Å	$2\theta_{LiF}$	= 9,82°	$\Delta\lambda'_{200}$	= 0,0019 Å
λ' : Ba K_{b1}	= 0,3408 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 9,71°	$\Delta\lambda'$	= 0,0037 Å
λ'' : Ce K_a	= 0,3586 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 10,22°	$\Delta\lambda''$	= 0,0141 Å
$\Delta\mu_{op}$	= 23,80	$\Delta\lambda''_{150}$		= 0,0014 Å	
<u>- Condiciones experimentales particulares</u>					
Tensión e intensidad = (50 kV-10 mA)'; (45 kV-12 mA)''					
Discriminación:					
Ventana = 220					
Umbral = 100					
Cte. = 6					
Disolvente = H ₂ O					
K_{H_2O} = 0,92					
K_I = 20,8					
<u>- Interferencias espectrales</u>					
Xe K					
<u>- Medidas de absorción (disolución de 10 mg/ml de Cs)</u>					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^{\circ}$	%Abs.Cs/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
La K_{b1}	0,3279	9,34	42,75	- 0,0166	
Nd K_a	0,3333	9,50	44,95	- 0,0112	
Ba K_{b1}	0,3408	9,71	46,40	- 0,0037	
Pr K_a	0,3456	9,85	20,30	0,0011	
Ce K_a	0,3586	10,22	12,23	0,0141	
La K_a	0,3722	10,61	13,94	0,0277	

Tabla IV-23

Datos utilizados en el análisis de Bario (Z = 56)

<u>- Características espectrales</u>					
λ_E : Ba K	= 0,3310 Å	$2\theta_{LIF}^0$	= 9,43°	$\Delta\lambda'_{200}$	= 0,0018 Å
λ' : La Kb ₁	= 0,3279 Å	$2\theta'_{LIF}$	= 9,34°	$\Delta\lambda'$	= 0,0031 Å
λ'' : Nd K _a	= 0,3333 Å	$2\theta''_{LIF}$	= 9,50°	$\Delta\lambda''$	= 0,0023 Å
$\Delta\nu_{op}$	= 22,65			$\Delta\lambda''_{150}$	= 0,0013 Å
<u>- Condiciones experimentales particulares</u>					
Tensión e intensidad = (50 kV-14 mA)'; (50 kV-10 mA)''					
Discriminación:					
Ventana = 230					
Umbral = 120					
Cte. = 6					
Disolvente = HNO ₃ diluido					
KH ₂ O ≈ 0,94					
K ₁ ≈ 21,7					
<u>- Interferencias espectrales</u>					
Carece de interferencias					
<u>- Medidas de absorción (disolución de 10 mg/ml de Ba)</u>					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LIF}^0$	%Abs. Ba/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Sm K _a	0,3105	8,85	43,37	- 0,0205	
Ce Kb ₁	0,3158	9,00	44,44	- 0,0152	
La Kb ₁	0,3279	9,34	48,02	- 0,0031	
Nd K _a	0,3333	9,50	13,80	0,0023	
Pr K _a	0,3456	9,85	13,47	0,0146	
Ce K _a	0,3586	10,22	15,17	0,0276	

Tabla IV-24

Datos utilizados en el análisis de Lantano ($Z = 57$)

- Características espectrales					
λ_E : La K	= 0,3184 Å	$2\theta_{LiF}^0$	= 9,07°	$\Delta\lambda'_{200}$	= 0,0016 Å
λ' : Ce K_{b1}	= 0,3158 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 9,00°	$\Delta\lambda''$	= 0,0026 Å
λ'' : Nd K_a	= 0,3333 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 9,50°	$\Delta\lambda'''$	= 0,0149 Å
$\Delta\mu_{op}$	= 20,50			$\Delta\lambda'''_{150}$	= 0,0012 Å
- Condiciones experimentales particulares					
Tensión e intensidad = (50 kV-20 mA)'; (50 kV-10 mA)''					
Discriminación:					
Ventana = 220					
Umbral = 140					
Cte. = 6					
Disolvente = HNO ₃ diluido					
K _{H₂O} = 0,91					
K ₁ = 23,9					
- Interferencias espectrales					
Ba K					
- Medidas de absorción (disolución de 10 mg/ml de La)					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^0$	%Abs. La/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Pr K_{b1}	0,3042	8,67	34,07	- 0,0142	
Sm K_a	0,3105	8,85	36,55	- 0,0079	
Ce K_{b1}	0,3158	9,00	37,13	- 0,0026	
Nd K_a	0,3333	9,50	10,31	0,0149	
Ba K_{b1}	0,3408	9,71	10,60	0,0224	
Pr K_a	0,3456	9,85	11,16	0,0272	

Tabla IV-25

Datos utilizados en el análisis de Cerio (Z = 58)

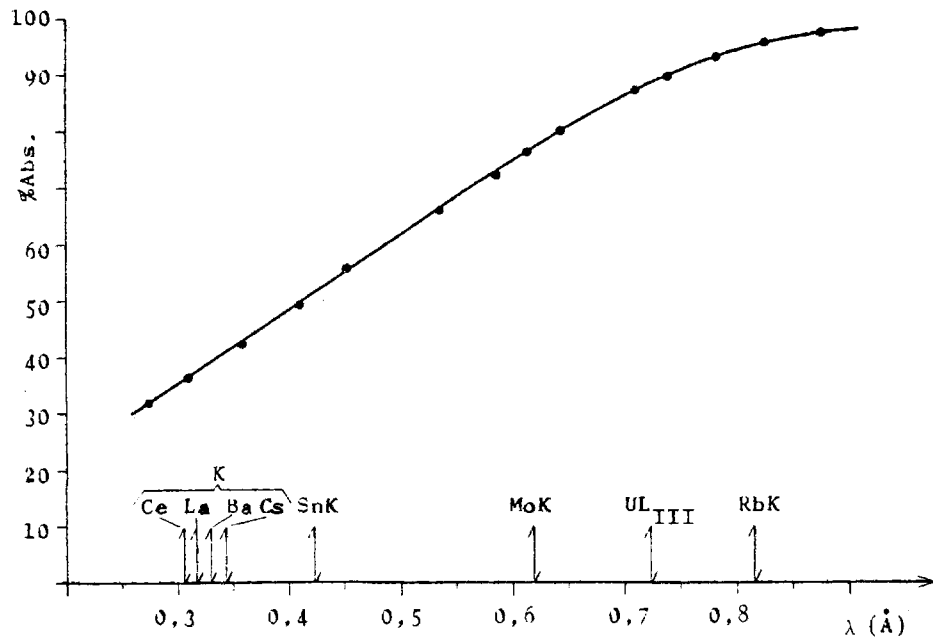
- Características espectrales					
λ_E : Ce K	= 0,3064 Å	$2\theta_{LiF}^0$	= 8,73°	$\Delta\lambda'_{200}$	= 0,0015 Å
λ' : Pr Kb ₁	= 0,3042 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 8,67°	$\Delta\lambda'$	= 0,0022 Å
λ'' : Sm K _a	= 0,3105 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 8,85°	$\Delta\lambda''$	= 0,0041 Å
$\Delta\mu_{op}$	= 19,38			$\Delta\lambda''_{150}$	= 0,0011 Å
- Condiciones experimentales particulares					
Tensión e intensidad = 50 kV - 32 mA					
Discriminación:					
Ventana = 195					
Umbral = 190					
Cte. = 6					
Disolvente = HNO ₃ diluido					
K _{H₂O} = 0,93					
K ₁ = 25,6					
- Interferencias espectrales					
Carece de interferencias					
- Medidas de absorción (disolución de 10 mg/ml de Ce)					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^0$	%Abs.Ce/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Sm Kb ₁	0,2730	7,78	30,11	- 0,0334	
Nd Kb ₁	0,2933	8,35	36,22	- 0,0131	
Pr Kb ₁	0,3042	8,67	37,99	- 0,0022	
Sm K _a	0,3105	8,85	12,02	0,0041	
La Kb ₁	0,3279	9,34	13,19	0,0215	
Nd K _a	0,3333	9,50	13,40	0,0269	

El espesor de cubeta empleado ha sido de 2 cm, pues las limitaciones impuestas por las dimensiones de la cámara del espectrómetro utilizado impide emplear espesores superiores. En la figura IV-11, se representa el espectro de absorción del agua para una cubeta de 2 cm de espesor; se indica también la posición de algunas discontinuidades de absorción situadas en esta zona de longitudes de onda.

La elección de las líneas de bloqueo no presenta ninguna característica especial para los elementos tratados. El ácido nítrico no produce efectos de matriz en los análisis de Ba, La y Ce a las pequeñas concentraciones utilizadas.

En la tabla IV-26, se hace un resumen de los resultados obtenidos en el estudio teórico-experimental de la precisión de la técnica. Como puede observarse, los valores dados para $\sigma_{\lambda} \%$ son, en todos los casos, nulos o de muy pequeña magnitud, lo que indica que el comportamiento de la técnica es excelente, confirmando se lo que se había dicho en la sección III.5.2).

Como inconvenientes de tipo práctico del grupo $K\lambda_1$, puede citarse el no poder utilizar cubetas con los elevados espesores requeridos. Esto hace que los valores de K_1 sean bastante grandes y tengan que utilizarse disoluciones con concentraciones relativamente elevadas (10-20 mg/ml) para obtener una buena precisión en los resultados.



162

Figura IV-11

Curva de absorción del agua para una cubeta de 2 cm de espesor, obtenida utilizando radiaciones características con longitudes de onda comprendidas entre 0,25 y 1,0 \AA . Se indica también la posición de algunas discontinuidades de absorción situadas en esta zona.

Tabla IV-26

Resultados obtenidos en el estudio de la precisión de la técnica para los análisis de Sn, Cs, Ba, La y Ce, utilizando la discontinuidad K.

Elemento	Concentración (mg/ml)	Espesor de cubeta (cm)	σ_I	$\sigma_I\%$	s%	$\sigma_A\%$	s% - $\sigma_I\%$
Sn	5	2	0,00192	0,57	0,43	nulo	negativo
"	10	"	0,00222	0,33	0,38	nulo	0,05
"	20	"	0,00307	0,23	0,21	nulo	negativo
Cs	5	2	0,00249	1,04	1,00	nulo	negativo
"	10	"	0,00264	0,55	0,58	nulo	0,03
"	20	"	0,00316	0,33	0,34	nulo	0,01
Ba	5	2	0,00207	0,59	0,70	nulo	negativo
"	10	"	0,00223	0,48	0,43	nulo	negativo
"	20	"	0,00276	0,30	0,31	nulo	0,01
La	5	2	0,00235	1,12	1,06	nulo	negativo
"	10	"	0,00259	0,62	0,31	nulo	negativo
Ce	5	2	0,00216	1,10	1,17	0,34	0,07
"	10	"	0,00230	0,59	0,65	0,18	0,06
"	20	"	0,00265	0,34	0,34	nulo	nulo

Una ventaja importante de este grupo, es la carencia prácticamente total de interferencias espectrales debido, fundamentalmente, a que en esta zona no existen discontinuidades de absorción de la serie L. Así, de los elementos analizados, Sn, Ba y Ce no presentan interferencias, mientras que en los análisis de Cs y La sólo interfieren Xe y Ba, respectivamente.

IV.3.4 Discontinuidad L_{III}, grupo L_{III}λ_s

Este grupo está constituido por los elementos de números atómicos comprendidos entre 55 y 62, ambos inclusive. Para su estudio se han seleccionado los elementos siguientes: Cs (55), Ba (56), La (57) y Ce (58). En la tabla IV-27, se exponen las condiciones experimentales comunes para los análisis. Los datos particulares se recogen en las tablas IV-28 a IV-31.

Tabla IV-27

Condiciones experimentales comunes para los análisis de Cs, Ba, La y Ce.

Tubo de rayos X	Wolframio
Colimador primario	Grueso
Cristal analizador	LiF (200)
Tiempo prefijado	100 segundos

Tabla IV-28

Datos utilizados en el análisis de Cesio (Z = 55)

<u>- Características espectrales</u>					
λ_E : Cs I _{III}	= 2,4740 Å	$2\theta_{LiF}^0$	= 75,82°	$\Delta\lambda'_{100}$	= 0,0484 Å
λ' : Nd La ₁	= 2,3704 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 72,13°	$\Delta\lambda'$	= 0,1036 Å
λ'' : V K _a	= 2,5048 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 76,94°	$\Delta\lambda''$	= 0,0308 Å
$\Delta\mu_{Op}$	= 419,8			$\Delta\lambda''_{50}$	= 0,0244 Å
<u>- Condiciones experimentales particulares</u>					
Tensión e intensidad = 50 kV - 32 mA					
Discriminación:					
Ventana = 500					
Umbral = 230					
Cte. = 2					
Espesor de la cubeta = 0,06 cm					
Disolvente = H ₂ O					
K _{H2O} = 0,83					
K ₁ = 36,8					
<u>- Interferencias espectrales</u>					
Ba L _{III} , I L _I , Xe L _{II} , Ti K, Te L _I					
<u>- Medidas de absorción (disolución de 10 mg/ml de Cs)</u>					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^0$	%Abs. Cs/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Ce L _{b1}	2,3561	71,62	32,24	- 0,1170	
Nd La ₁	2,3704	72,13	33,63	- 0,1036	
La L _{b1}	2,4589	75,28	32,09	- 0,0151	
Pr La ₁	2,4630	75,42	30,14	- 0,0110	
V K _a	2,5048	76,94	14,91	0,0308	
Ti K _{b1}	2,5139	77,27	15,27	0,0399	
Ce La ₁	2,5615	79,00	16,30	0,0875	

Tabla IV-29

Datos utilizados en el análisis de Bario ($Z = 56$)

- Características espectrales					
λ_E : Ba L _{III}	= 2,3629 Å	$2\theta_{LiF}^{\circ}$ = 71,86°	$\Delta\lambda'_{100}$ = 0,0442 Å		
λ' : Cr K _a	= 2,2910 Å	$2\theta_{LiF}^{\circ}$ = 69,36°	$\Delta\lambda'$ = 0,0719 Å		
λ'' : La L _{b1}	= 2,4589 Å	$2\theta_{LiF}^{\circ}$ = 75,28°	$\Delta\lambda''$ = 0,0960 Å		
$\Delta\nu_{0p}$ = 407,3			$\Delta\lambda''_{50}$ = 0,0223 Å		
- Condiciones experimentales particulares					
Tensión e intensidad = 50 kV - 32 mA					
Discriminación:					
Ventana = 500					
Umbral = 330					
Cte. = 2					
Espesor de la cubeta = 0,095 cm					
Disolvente = HNO ₃ diluido					
$K_{H_2O} \approx 0,83$					
$K_1 \approx 23,5$					
- Interferencias espectrales					
Xe L _I , Cs L _{II} , I L _I , Xe L _{II} , Cs L _{III} , (Ti K)					
- Medidas de absorción (disolución de 5 mg/ml de Ba)					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^{\circ}$	%Abs. Ba/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
V K _{b1}	2,2844	69,13	24,33	- 0,0785	
Cr K _a	2,2910	69,36	24,69	- 0,0719	
La L _{b2}	2,3030	69,77	25,10	- 0,0599	
Ce L _{b1}	2,3561	71,62	21,48	- 0,0068	
Nd L _{a1}	2,3704	72,13	15,50	0,0075	
La L _{b1}	2,4589	75,28	11,98	0,0960	
Pr L _{a1}	2,4630	75,42	12,54	0,1001	

Tabla IV-30

Datos utilizados en el análisis de Lantano ($Z = 57$)

- Características espectrales					
λ_E : La L _{III}	= 2,2610 Å	$2\theta_{LiF}$	= 68,32°	$\Delta\lambda'_{100}$	= 0,0405 Å
λ' : Sm L _{a1}	= 2,1998 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 66,23°	$\Delta\lambda'$	= 0,0612 Å
λ'' : Cr K _a	= 2,2910 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 69,36°	$\Delta\lambda''$	= 0,0300 Å
$\Delta\mu_{op}$	= 381,2			$\Delta\lambda''_{50}$	= 0,0204 Å
- Condiciones experimentales particulares					
Tensión e intensidad = 50 kV - 32 mA					
Discriminación:					
Ventana = 500					
Umbral = 360					
Cte. = 2					
Espesor de la cubeta = 0,095 cm					
Disolvente = HNO ₃ diluido					
K _{H2O} ≈ 0,87					
K _I ≈ 26,0					
- Interferencias espectrales					
Ba L _{II} , V K, Xe L _I					
- Medidas de absorción (disolución de 15 mg/ml de La)					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^{\circ}$	%Abs.La/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Nd L _{b1}	2,1669	65,12	56,58	- 0,0941	
Sm L _{a1}	2,1998	66,23	57,83	- 0,0612	
Ce L _{b2}	2,2087	66,53	58,52	- 0,0523	
Pr L _{b1}	2,2588	68,25	50,30	- 0,0022	
V K _{b1}	2,2844	69,13	33,60	0,0234	
Cr K _a	2,2910	69,36	33,62	0,0300	
Ce L _{b1}	2,3561	71,62	34,10	0,0951	

Tabla IV-31

Datos utilizados en el análisis de Cerio (Z = 58)

<u>- Características espectrales</u>					
λ_E : Ce L_{III}	= 2,1660 Å	$2\theta_{LiF}$	= 65,08°	$\Delta\lambda'_{100}$	= 0,0372 Å
λ' : Mn K_a	= 2,1031 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 62,97°	$\Delta\lambda'$	= 0,0629 Å
λ'' : Sm L_{a1}	= 2,1998 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 66,23°	$\Delta\lambda''$	= 0,0338 Å
$\Delta\nu_{op}$	= 347,6			$\Delta\lambda''_{50}$	= 0,0187 Å
<u>- Condiciones experimentales particulares</u>					
Tensión e intensidad = 40 kV - 20 mA					
Discriminación:					
Ventana = 500					
Umbral = 400					
Cte. = 2					
Espesor de la cubeta = 0,095 cm					
Disolvente = HNO ₃ diluido					
K _{H₂O} = 0,85					
K _I = 28,5					
<u>- Interferencias espectrales</u>					
La L_{II} , Cs L_I , (Ba L_I)					
<u>- Medidas de absorción (disolución de 10 mg/ml de Ce)</u>					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^{\circ}$	%Abs. Ce/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Nd L_{b2}	2,0360	60,75	38,91	- 0,1300	
Cr K_{b1}	2,0848	62,37	42,13	- 0,0812	
Mn K_a	2,1031	62,97	43,52	- 0,0629	
Pr L_{b2}	2,1194	63,52	44,60	- 0,0466	
Nd L_{b1}	2,1669	65,12	30,68	0,0009	
Sm L_{a1}	2,1998	66,23	22,95	0,0338	
Pr L_{b1}	2,2588	68,25	24,03	0,0928	

En lo que respecta a la elección de las líneas de bloqueo, los problemas más importantes surgen de la baja intensidad de algunas radiaciones, debido a la gran absorción que experimentan. Esto ha tenido especial importancia en los análisis de Cs y Ba. En el caso del cesio, no se ha podido utilizar la línea BaL_{b_2} ($\Delta\lambda' = 0,0697 \text{ \AA}$), empleándose la NdL_{a_1} ($\Delta\lambda' = 0,1036 \text{ \AA}$) que se encuentra ya muy lejos de la discontinuidad CsL_{III} ($\Delta\lambda'_{100} = 0,0484 \text{ \AA}$). Lo mismo ocurre para el bario, teniendo que desechar la línea LaL_{b_2} por su baja intensidad, utilizándose en su lugar la CrK_{a_2} . El espesor de las cubetas utilizadas se ha elegido con ayuda de la gráfica de la figura IV-10.

Puede decirse que uno de los grandes inconvenientes de este grupo, así como del grupo $K\lambda_g$, aparte de los pequeños espesores requeridos, es el gran valor que suele presentar la diferencia entre las longitudes de onda de las líneas de bloqueo ($\lambda'' - \lambda'$), lo que acrecienta las posibilidades de interferencias, tanto espectrales como de efectos de matriz.

En la tabla IV-32, se hace un resumen de los resultados obtenidos en el estudio teórico-experimental de la precisión del análisis de los elementos de este grupo. Del examen de estos resultados pueden extraerse las conclusiones siguientes:

1) Para Ba, La y Ce, los valores de la columna $\sqrt{\sigma_A\%{}^2 + \sigma_E\%{}^2}$ son bastante elevados, pero se encuentran dentro de un intervalo que permite considerarlos como errores instrumentales. Esto vier-

Tabla IV-32

Resultados obtenidos en el estudio de la precisión de la técnica para los análisis de Cs, Ba, La y Ce, utilizando la discontinuidad L_{III}

Elemento	Concentración (mg/ml)	Espesor de cubeta (cm)	σ_I	$\sigma_{I\%}$	s%	$\sqrt{\sigma_A\%^2 + \sigma_E\%^2}$	s% - $\sigma_{I\%}$
Cs	5	0,06	0,00273	2,01	3,50	2,86	1,49
"	10	"	0,00310	1,14	2,65	2,39	1,51
"	20	"	0,00332	0,61	1,10	0,91	0,49
Ba	10	0,095	0,00568	1,34	0,96	nulo	negativo
"	15	"	0,00594	0,93	1,28	0,88	0,35
"	20	"	0,00657	0,77	0,93	0,52	0,16
La	10	0,095	0,00338	0,88	0,90	0,19	0,02
"	15	"	0,00445	0,77	0,85	0,36	0,09
Ce	10	0,095	0,00337	0,96	1,23	0,77	0,27
"	15	"	0,00352	0,67	0,70	0,20	0,03
"	20	"	0,00350	0,50	0,71	0,50	0,21

ne corroborado por los bajos valores de los datos mostrados en la columna ($s\%$ - $\sigma_T\%$).

2) Para el Cs, los valores de $\sqrt{\sigma_A\%^2 + \sigma_E\%^2}$ son muy grandes, y son debidos al elevado error instrumental producido por el espesor excesivamente bajo (0,06 cm) de la cubeta. Por otra parte, la gran diferencia que se observa entre $s\%$ y $\sigma_T\%$ indica que la incertidumbre asociada a los resultados es muy superior a la prevista. Estos hechos originan que la precisión de los análisis disminuya grandemente, y, lo que es peor, hace prácticamente imposible su estimación previa.

Como conclusión general para el grupo $L_{III}\lambda_S$, puede decirse que la bondad de la técnica en el análisis depende fundamentalmente del espesor de cubeta utilizado. Así, no es válida para el análisis de Cs, es aceptable para Ba, La y Ce siempre que no se necesite una gran precisión, y es buena para los elementos de número atómico superior a 58 (Ce), al poder utilizarse espesores de cubeta superiores.

Los resultados a que se ha llegado en este grupo son prácticamente iguales a los obtenidos para el grupo $K\lambda_S$. Este hecho es completamente lógico y previsto, pues las frecuencias de absorción utilizadas en ambos casos tienen valores semejantes, independientemente de que unas sean K y las otras L_{III} . Las únicas diferencias que se encuentran son de tipo cuantitativo, y se deben a que el salto de absorción es mayor para las discontinuidades

des K.

En la tabla IV-33, se hace un breve estudio comparativo de los resultados obtenidos en el análisis de Cs, Ba, La y Ce utilizando sus discontinuidades de absorción K (grupo $K\lambda_1$), y sus discontinuidades L_{III} (grupo $L_{III}\lambda_s$).

En dicha tabla, se ve claramente que, de los dos métodos, el que emplea la discontinuidad K presenta todas las ventajas si exceptuamos que requiere un volumen muy superior de muestra. Entre estas ventajas cabe destacar las siguientes: no existe error de llenado pues se utilizan espesores muy elevados; el error calculado experimentalmente es semejante al previsto; no presenta prácticamente interferencias espectrales, siendo menor la posibilidad de que se produzcan efectos de matriz al ser $(\lambda'' - \lambda')$ mucho más pequeña; la precisión que se consigue es más elevada.

IV.3.5 Discontinuidad L_{III} , grupo $L_{III}\lambda_m$

En este grupo hemos incluido aquellos elementos cuyo número atómico es igual o superior a 63. Para su estudio se han elegido los elementos siguientes: W (74), Hg (80), Bi (83) y U (92). Las condiciones experimentales comunes para los análisis se muestran en la tabla IV-34. Los datos de carácter particular se recogen en las tablas IV-35 a IV-38.

Tabla IV-33

Estudio comparativo de los resultados obtenidos en los análisis de Cs, Ba, La y Ce utilizando sus discontinuidades de absorción K y L_{III}.

	Discontinuidad K (grupo K λ _I)				Discontinuidad L _{III} (grupo L _{III} λ _S)			
	Cs	Ba	La	Ce	Cs	Ba	La	Ce
λ _E (Å)	0,3445	0,3310	0,3184	0,3064	2,4740	2,3629	2,2610	2,1660
λ'' - λ' (Å)	0,0178	0,0054	0,0175	0,0063	0,1344	0,1679	0,0912	0,0967
Δu _{op} (cm ² g ⁻¹)	23,80	22,65	20,50	19,38	419,8	407,3	381,2	347,6
t (cm)	2	2	2	2	0,06	0,095	0,095	0,095
K _I	20,83	21,52	23,94	25,65	36,77	23,59	26,03	28,49
σ _I	0,00264	0,00223	0,00259	0,00230	0,00310	0,00568	0,00338	0,00337
σ _I %	0,55	0,48	0,62	0,59	1,14	1,34	0,88	0,96
s%	0,58	0,43	0,31	0,65	2,65	0,96	0,90	1,23
$\sqrt{\sigma_A^2 - \sigma_E^2}$	nulo	nulo	nulo	0,18	2,39	nulo	0,19	0,77
s% - σ _I %	0,03	negat.	negat.	0,06	1,51	negat.	0,02	0,27
Interferen. espectrales	Xe	carece	Ba	carece	Ba, I, Xe, Ti, Te	Xe, Cs, I, (Ti)	Ba, V, Xe	La, Cs, (Ba)

Los resultados de la precisión están dados para unas muestras de 10 mg/ml de concentración.

Tabla IV-34

Condiciones experimentales comunes para los análisis de W, Hg, Bi y U.

Tubo de rayos X	Wolframio
Colimador primario	Fino
Cristal analizador	LiF (200)
Tiempo prefijado	100 segundos

El espesor de cubeta utilizado en cada caso se ha elegido con ayuda de la gráfica de la figura III-5. En el análisis de W y Hg, podrían utilizarse espesores superiores a los empleados (0,6 y 1,2 cm en lugar de 0,5 y 1 cm, respectivamente), pero se ha preferido utilizar espesores inferiores a cambio de lograr una mayor intensidad en las radiaciones transmitidas. En el caso del Bi, podrían, igualmente, usarse espesores de hasta 1,5 cm. La elección de las líneas de bloqueo no presenta ninguna particularidad especial.

Se ha comprobado experimentalmente que el ácido nítrico no produce efectos de matriz en los análisis de mercurio, bismuto y uranio, a las pequeñas concentraciones en las que se encuentra. En la tabla IV-39, se recogen los resultados del estudio realizado para comprobar el posible efecto de matriz de dicho ácido en el análisis de uranio.

Tabla IV-35

Datos utilizados en el análisis de Wolframio (Z = 74)

- Características espectrales					
λ_E : W L_{III}	= 1,2155 Å	$2\theta_{LiF}$	= 35,14°	$\Delta\lambda'_{100}$	= 0,0118 Å
λ' : Os L_{b1}	= 1,1972 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 34,60°	$\Delta\lambda'$	= 0,0183 Å
λ'' : Hg L_{a1}	= 1,2412 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 35,91°	$\Delta\lambda''$	= 0,0257 Å
$\Delta\mu_{op}$	= 126,3			$\Delta\lambda''_{50}$	= 0,0059 Å
- Condiciones experimentales particulares					
Tensión e intensidad = 50 kV - 32 mA					
Discriminación:					
Ventana = 295					
Umbral = 140					
Cte. = 4					
Espesor de la cubeta = 0,5 cm					
Disolvente = H ₂ O					
K_{H_2O} = 0,89					
K_1 = 14,6					
- Interferencias espectrales					
Ga K , Lu L_{II} , Tm L_I					
- Medidas de absorción (disolución de 4 mg/ml de W)					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^0$	%Abs. W/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
As K_a	1,1772	34,00	33,92	- 0,0383	
Os L_{b1}	1,1972	34,60	35,59	- 0,0183	
Tl L_{a1}	1,2073	34,90	31,43	- 0,0082	
Ga K_{b1}	1,2078	34,91	31,30	- 0,0077	
Hg L_{a1}	1,2412	35,91	17,48	0,0257	
Ge K_a	1,2553	36,33	17,62	0,0398	

Tabla IV-36

Datos utilizados en el análisis de Mercurio (Z = 80)

<u>- Características espectrales</u>					
λ_E : Hg L _{III}	= 1,0091 Å;	$2\theta_{LiF}$	= 29,03°;	$\Delta\lambda'_{150}$	= 0,0122 Å
λ' : Se K _{b1}	= 0,9921 Å;	$2\theta'_{LiF}$	= 28,53°;	$\Delta\lambda'$	= 0,0170 Å
λ'' : Os L _{γ1}	= 1,0250 Å;	$2\theta''_{LiF}$	= 29,50°;	$\Delta\lambda''$	= 0,0159 Å
Δn_{op}	= 92,59			$\Delta\lambda''_{100}$	= 0,0081 Å
<u>- Condiciones experimentales particulares</u>					
Tensión e intensidad = 50 kV - 32 mA					
Discriminación:					
Ventana = 335					
Umbral = 185					
Cte. = 4					
Espesor de la cubeta = 1 cm					
Disolvente = HNO ₃ diluido					
K _{H2O} = 0,93					
K ₁ = 10,3					
<u>- Interferencias espectrales</u>					
Re L _I , Os L _{II} , W L _I , Re L _{II}					
<u>- Medidas de absorción (disolución de 4 mg/ml de Hg)</u>					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^{\circ}$	%Abs. Hg/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Pb L _b	0,9829	28,26	48,60	- 0,0262	
Se K _{b1}	0,9921	28,53	49,34	- 0,0170	
Tl L _{b1}	1,0151	29,20	26,40	0,0060	
Os L _{γ1}	1,0250	29,50	26,21	0,0159	
Br K _a	1,0411	29,97	26,63	0,0320	

Tabla IV-37

Datos utilizados en el análisis de Bismuto (Z = 83)

<u>- Características espectrales</u>					
λ_E : Bi L _{III}	= 0,9234 Å	$2\theta_{LiF}$	= 26,51°	$\Delta\lambda'_{150}$	= 0,0102 Å
λ' : U L _{a1}	= 0,9106 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 26,14°	$\Delta\lambda'$	= 0,0128 Å
λ'' : Br K _{b1}	= 0,9327 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 26,79°	$\Delta\lambda''$	= 0,0093 Å
$\Delta\nu_{op}$	= 78,10			$\Delta\lambda''_{100}$	= 0,0068 Å
<u>- Condiciones experimentales particulares</u>					
Tensión e intensidad = 40 kV - 28 mA					
Discriminación:					
Ventana = 360					
Umbral = 230					
Cte. = 4					
Espesor de la cubeta = 1 cm					
Disolvente = HNO ₃ diluido					
$K_{H_2O} \sim 0,93$					
$K_j \sim 12,0$					
<u>- Interferencias espectrales</u>					
Au L _{II} , Br K, Ir L _T , Pt L _{II}					
<u>- Medidas de absorción (disolución de 6 mg/ml de Bi)</u>					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^{\circ}$	%Abs. Bi/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Sr K _a	0,8766	25,15	57,32	- 0,0468	
Hg L _{γ1}	0,8964	25,73	58,87	- 0,0270	
U L _{a1}	0,9106	26,14	60,38	- 0,0128	
Rb K _a	0,9269	26,62	36,72	0,0035	
Br K _{b1}	0,9327	26,79	36,64	0,0093	
Th L _{a1}	0,9560	27,47	38,62	0,0326	

Tabla IV-38

Datos utilizados en el análisis de Uranio (Z = 92)

- Características espectrales					
λ_E : U L _{III}	= 0,7223 Å	$2\theta_{LiF}$	= 20,67°	$\Delta\lambda'_{150}$	= 0,0063 Å
λ' : Mo K _a	= 0,7107 Å	$2\theta'_{LiF}$	= 20,33°	$\Delta\lambda''$	= 0,0116 Å
λ'' : Y K _{b1}	= 0,7407 Å	$2\theta''_{LiF}$	= 21,20°	$\Delta\lambda'''$	= 0,0184 Å
$\Delta\mu_{op}$	= 47,29			$\Delta\lambda'''_{100}$	= 0,0042 Å
- Condiciones experimentales particulares					
Tensión e intensidad = (40 kV-12 mA)'; (50 kV-20 mA)''					
Discriminación:					
Ventana = 420					
Umbral = 310					
Cte. = 4					
Espesor de la cubeta = 2 cm					
Disolvente = HNO ₃ diluido					
K _{H₂O} = 0,89					
K _I = 9,5					
- Interferencias espectrales					
Np L _{III} , At L _I , Rn L _{II} , Y K, Po L _I , At L _{II} , Pa L _{III}					
- Medidas de absorción (disolución de 10 mg/ml de U; t=0,3 cm)					
Línea	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^{\circ}$	%Abs. U/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_E$	
Nb K _{b1}	0,6657	19,03	23,03	- 0,0566	
Zr K _{b1}	0,7017	20,07	24,05	- 0,0206	
Mo K _a	0,7107	20,33	24,20	- 0,0116	
Y K _{b1}	0,7407	21,20	12,65	0,0184	
Nb K _a	0,7476	21,40	12,79	0,0253	
Th L _{b1}	0,7652	21,91	13,05	0,0429	

Tabla IV-39

Estudio experimental del efecto de matriz producido por el HNO_3 en el análisis de U.

Muestra (volúmenes)	U $\left\{ \begin{array}{l} \lambda' = 0,7107 \text{ \AA} \\ \lambda'' = 0,7407 \text{ \AA} \end{array} \right.$	
	K_m	$E_m = K_m - K_{\text{H}_2\text{O}}$
H_2O	0,8964	$2s = \pm 0,0016$
$16\text{H}_2\text{O} + 1\text{HNO}_3$	0,8970	0,0006
$12\text{H}_2\text{O} + 1\text{HNO}_3$	0,8962	- 0,0002
$8\text{H}_2\text{O} + 1\text{HNO}_3$	0,8982	0,0018
$4\text{H}_2\text{O} + 1\text{HNO}_3$	0,8964	0,0000
$2\text{H}_2\text{O} + 1\text{HNO}_3$	0,8968	0,0004
$1\text{H}_2\text{O} + 1\text{HNO}_3$	0,8968	0,0004

Tabla IV-40

Estudio experimental del efecto de matriz producido por el NaOH en el análisis de W

Concentración de NaOH (mg/ml) en la muestra	Mo $\left\{ \begin{array}{l} \lambda' = 1,1973 \text{ \AA} \\ \lambda'' = 1,2412 \text{ \AA} \end{array} \right.$	
	K_m	$E_m = K_m - K_{\text{H}_2\text{O}}$
0 (H_2O pura)	0,8927	$2s = \pm 0,0007$
10	0,8927	0,0000
20	0,8931	0,0004
40	0,8930	0,0003
60	0,8929	0,0002
100	0,8937	0,0010
200	0,8928	0,0001

Se ha hecho un estudio análogo para saber si la presencia de hidróxido sódico produce efectos de matriz en el análisis de W. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla IV-40; de su examen se deduce que no existe efecto de matriz.

En la tabla IV-41, se hace un resumen de los resultados obtenidos en el estudio teórico-experimental de la precisión de la técnica en el análisis de estos elementos. Prácticamente, en todos los casos, los valores correspondientes al error debido a la técnica son nulos o despreciables, al igual que la diferencia entre $s\%$ y $\sigma_I\%$. Esto indica que tanto la técnica como las condiciones experimentales que hemos utilizado son perfectamente válidas. Este grupo, junto con el grupo $K\lambda_m$, constituye el área de aplicación en la que la técnica presenta un mejor y más cómodo empleo.

IV.3.6 Discontinuidades L_I y L_{II} . Análisis de bismuto

Como se ha comentado anteriormente, un modo de evitar las interferencias espectrales que se presentan en el análisis de un cierto elemento, consiste en la utilización de otra discontinuidad de absorción que el elemento posea en el área de aplicación de la técnica. Además de las discontinuidades K y L_{III} ya estudiadas, las otras discontinuidades que podrían utilizarse son la L_I y la L_{II} .

Tabla IV-41

Resultados obtenidos en el estudio de la precisión de la técnica para los análisis de W, Hg, Bi y U.

Elemento	Concentración (mg/ml)	Espesor de cubeta (cm)	\bar{I}	$\sigma_I\%$	s%	$\sigma_A\%$	s% - $\sigma_I\%$
W	4	0,5	0,00239	0,87	0,70	nulo	negativo
"	6	"	0,00255	0,62	0,72	0,31	0,10
Hg	4	1	0,00851	2,19	1,21	nulo	negativo
(1) "	4	1	0,00273	0,71	0,76	0,13	0,05
(2) "	12	0,5	0,00239	0,41	0,40	nulo	negativo
Bi	2	1	0,00179	1,09	1,20	0,46	0,19
"	4	"	0,00192	0,58	0,57	nulo	negativo
"	6	"	0,00205	0,41	0,53	0,27	0,12
"	10	"	0,00242	0,29	0,40	0,19	0,11
"	20	"	0,00433	0,26	0,29	nulo	0,03
U	1	2	0,00144	1,39	0,39	nulo	negativo
"	2	"	0,00149	0,72	0,43	nulo	negativo
"	4	"	0,00150	0,33	0,39	nulo	0,01
"	6	"	0,00177	0,28	0,34	nulo	0,06
"	10	"	0,00223	0,21	0,10	nulo	negativo
(3) "	32	0,5	0,00192	0,23	0,15	nulo	negativo
(4) "	32	0,3	0,00133	0,23	0,33	0,16	0,10

(1): Se ha utilizado el colimador primario grueso. Los valores de la tensión e intensidad han sido: (50 kV-24 mA)'; (50 kV-32 mA)''.

(2): Tensión e intensidad utilizadas: (50 kV-13 mA)'; (50 kV-32 mA)''.

(3) y (4): Tensión e intensidad utilizadas: (30 kV-1,5 mA)'; (35 kV-8 mA)''.

El que no hayamos tratado hasta ahora de modo sistemático la posibilidad de la utilización de las discontinuidades L_I y L_{II} , al igual que lo hemos hecho para las discontinuidades K y L_{III} , ha sido debido, fundamentalmente, a que el salto de absorción es menor, y, únicamente, interesaría emplearlas en los casos en que no se pueda utilizar alguna de las otras dos. Esto ocurrirá, como es lógico, cuando en la muestra esté presente algún elemento que origine una interferencia espectral.

Existen dos formas posibles de empleo de estas discontinuidades, bien conjuntamente (discontinuidad L_{I-II}), o bien la discontinuidad L_{II} de forma independiente. La discontinuidad L_I no se puede utilizar sola, pues su salto de absorción es, generalmente, demasiado pequeño. En las figuras IV-12 y IV-13 pueden observarse las diferencias existentes entre los saltos de absorción de las tres discontinuidades de la serie L del bismuto.

En la utilización de la discontinuidad L_{I-II} , las líneas de bloqueo estarían situadas en el borde de menor longitud de onda de la discontinuidad L_I (λ'), y en el borde de mayor longitud de onda de la L_{II} (λ''). Si se emplea la discontinuidad L_{II} , λ' y λ'' se encontrarían, respectivamente, en el borde de menor longitud de onda de la discontinuidad L_{II} , es decir, entre ésta y la L_I , y en su borde de mayor longitud de onda, como en el caso anterior.

De lo dicho se deduce que la diferencia ($\lambda'' - \lambda'$) será bas-

tante mayor cuando se utilice la discontinuidad L_{I-II} , y en esto reside su mayor inconveniente, puesto que la posibilidad de que se produzcan interferencias aumenta considerablemente. La discontinuidad L_{I-II} , por otra parte, presenta la ventaja de que el valor de su salto de absorción útil suele ser mayor que el de la L_{II} , aunque esto no es una norma que se cumpla siempre y depende del elemento problema y de las líneas de bloqueo utilizadas.

Considerando las ventajas y desventajas, pensamos que es más adecuado el empleo de la discontinuidad L_{II} . Esto, en algunos casos, no será posible, pues se necesita disponer de una radiación característica cuya longitud de onda esté situada entre las discontinuidades L_I y L_{II} y fuera de los intervalos correspondientes a sus anchuras respectivas.

Es conveniente hacer notar que la utilización de estas discontinuidades no evita las interferencias espectrales, lo que se consigue es que los elementos que interfieran sean otros.

Análisis de bismuto utilizando la discontinuidad B_{II}

Como ejemplo de la utilización de la discontinuidad de absorción L_{II} , se ha realizado el análisis de bismuto. En la tabla IV-42, se recogen las características espectrales, interferencias y condiciones experimentales utilizadas. En la tabla IV-43, se muestran los resultados obtenidos en las medidas de absorción del agua y del bismuto. Estos mismos resultados se presentan en

Tabla IV-42

Datos utilizados en el análisis de Bismuto ($Z = 83$)

<u>- Características espectrales</u>		
λ_E : Bi L_{II} = 0,7887 Å;	$2\theta_{LiF}$ = 22,59°;	$\Delta\lambda'_{150}$ = 0,0075 Å
λ' : Sr $K\beta_1$ = 0,7829 Å;	$2\theta'_{LiF}$ = 22,42°;	$\Delta\lambda'$ = 0,0058 Å
λ'' : Th $L\beta_2$ = 0,7935 Å;	$2\theta''_{LiF}$ = 22,73°;	$\Delta\lambda''$ = 0,0048 Å
		$\Delta\lambda''_{100}$ = 0,0050 Å
<u>- Condiciones experimentales</u>		
Tubo de rayos X = Wolframio		
Tensión e intensidad = 45 kV - 32 mA		
Colimador primario = fino		
Cristal analizador = LiF (200)		
Tiempo prefijado = 100 segundos		
Discriminación:		
Ventana = 400		
Umbral = 270		
Ctc. = 4		
Espesor de la cubeta = 1 cm		
Disolvente = HNO_3 diluido		
$K_{H_2O} \approx 0,97$		
$K_1 \approx 19,5$		
<u>- Interferencias espectrales</u>		
Sr K, Ac L_{III} , Pb L_I		

Tabla IV-43

Medidas de absorción del agua y de una disolución de Bi (6 mg/ml). Se ha empleado como fuente de radiación el espectro emitido por el tubo de W dispersado por una pastilla de almidón. El espesor de la cubeta ha sido de 1 cm.

$2\theta_{\text{LiF}}^{\circ}$	%Abs. H_2O	%Abs. Bi/ H_2O
15	40,76	29,47
16	45,08	33,82
17	49,18	38,10
18	53,92	42,36
19	58,45	46,18
20	63,06	51,07
20,50	65,15	52,96
21	67,33	55,27
21,25	68,35	56,25
21,50	69,75	56,79
21,75	70,74	55,73
22	71,73	54,27
22,25	72,45	55,79
22,50	74,09	53,12
22,75	74,85	47,89
23	75,65	47,76
23,25	76,68	47,94
23,50	77,47	49,79
24	79,34	51,24
24,50	81,28	52,14
25	82,86	53,94
25,50	84,59	54,73
25,75	84,89	55,92
26	85,54	55,32
26,25	86,06	55,70
26,50	86,75	46,88
26,75	86,94	37,96
27	87,61	35,36
27,25	87,72	35,40
27,50	88,02	35,46
28	88,73	35,60
29	89,53	36,52
30	90,20	37,80
31	90,95	39,05

forma de gráfica en la figura IV-12. En la figura IV-13 se muestran los espectros de absorción del agua y de una disolución de bismuto obtenidos directamente con ayuda del registro gráfico del espectrómetro.

Para la elección de las líneas de bloqueo se han utilizado los datos obtenidos en las medidas de absorción del bismuto, empleando la serie de radiaciones características que se recogen en la tabla IV-44. Se ha elegido la línea SrK_{b1} ($\Delta\lambda' = 0,0058 \text{ \AA}$), a pesar de encontrarse dentro de la anchura de la discontinuidad BiL_{II} ($\Delta\lambda'_{150} = 0,0075 \text{ \AA}$), pues la otra línea utilizable, ThL_{b1} ($\Delta\lambda' = 0,0235 \text{ \AA}$), se encuentra excesivamente alejada de la discontinuidad, lo que produciría una apreciable disminución del salto de absorción útil. Los resultados mostrados en la tabla IV-45 indican que la elección realizada es correcta.

El espesor de la cubeta utilizada ha sido de 1 cm, aunque podrían emplearse espesores mayores (hasta 2 cm). Los resultados obtenidos en el estudio teórico-experimental de la precisión se recogen en la tabla IV-45. Se observa que los valores de $\sigma_{\lambda}^{\%}$ y de $(s\% - \sigma_I^{\%})$, son nulos o muy bajos, lo que es indicativo de la bondad de la técnica y de la correcta elección de las condiciones experimentales.

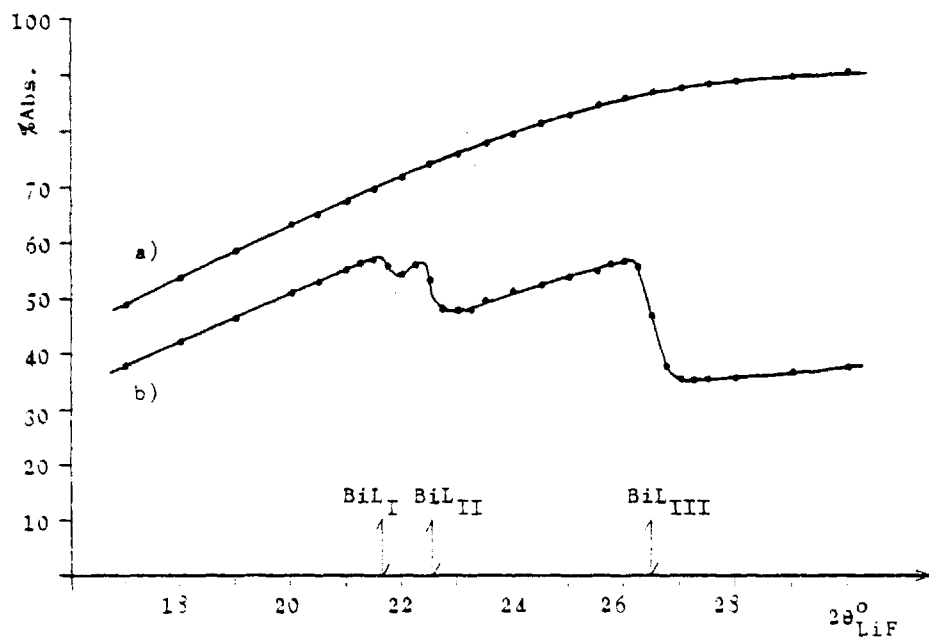


Figura IV-12

Curvas de absorción del agua (a) y del bismuto (b) obtenidas por representación de los datos dados en la tabla IV-43.

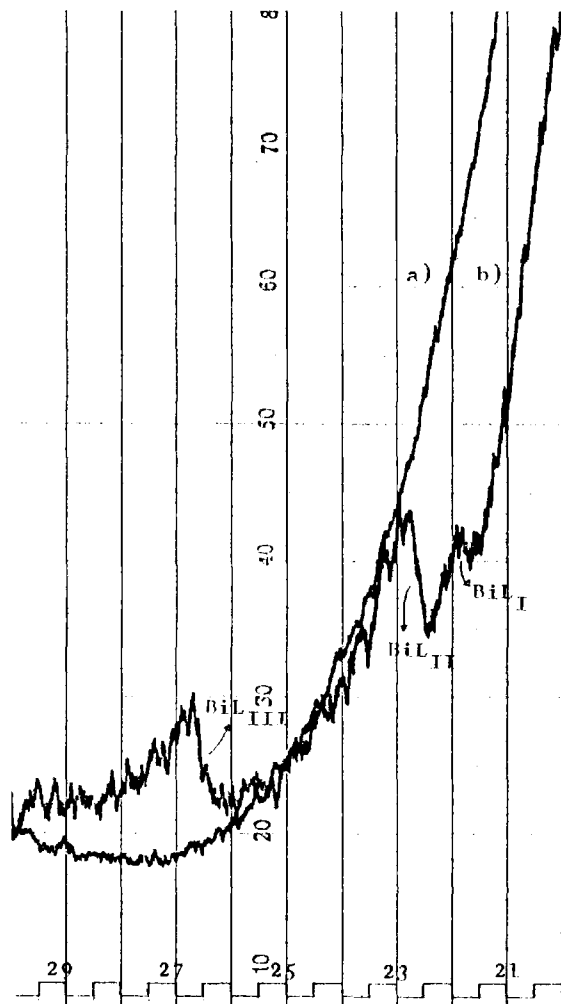


Figura IV-13

Espectros de absorción del agua (a) y de una disolución de 10 mg/ml de bismuto (b), obtenidos directamente con ayuda del registro gráfico del espectrómetro.

Tabla IV-14

Medidas de absorción del bismuto (disolución de 6 mg/ml de concentración) para una serie de radiaciones características.

Línea	Discontinuidad	λ (Å)	$2\theta_{LiF}^{\circ}$	%Abs.Bi/H ₂ O	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{LI}$	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{LII}$
U L _{b1}	Bi L _I	0,7199	20,60	54,66	- 0,0372	
Y K _{b1}		0,7407	21,20	57,44	- 0,0164	
Nb K _a		0,7476	21,40	58,41	- 0,0095	
U L _{b2}		0,7546	21,60	59,09	- 0,0025	
Th L _{b1}		0,7571	21,68			
Sr K _{b1}		0,7652	21,91	55,60	0,0081	- 0,0235
Zr K _a		0,7829	22,42	57,79	0,0258	- 0,0058
Th L _{b2}		0,7873	22,55	55,32	0,0302	- 0,0014
Rb K _{b1}		0,7887	22,59			
Y K _a		0,7935	22,73	48,32		0,0048
Sr K _a	0,8286	23,75	52,40		0,0399	
	Bi L _{II}	0,8302	23,80	52,51		0,0415
		0,8766	25,15	57,64		0,0879

$$Bi L_I \begin{cases} \Delta\lambda'_{150} = 0,0069 \text{ \AA} \\ \Delta\lambda'_{100} = 0,0046 \text{ \AA} \end{cases}$$

$$Bi L_{II} \begin{cases} \Delta\lambda'_{150} = 0,0075 \text{ \AA} \\ \Delta\lambda'_{100} = 0,0050 \text{ \AA} \end{cases}$$

Tabla IV-45

Resultados obtenidos en el estudio de la precisión de la técnica para el análisis de Bi empleando su discontinuidad L_{II}.

Elemento	Concentración (mg/ml)	Espesor de cubeta (cm)	σ_I	$\sigma_I\%$	s%	$\sigma_A\%$	s% - $\sigma_I\%$
Bi	6	1	0,00251	0,34	0,92	0,32	0,08
"	10	"	0,00325	0,63	0,61	nulo	negativo
"	20	"	0,00748	0,71	0,47	nulo	negativo

IV.3.7 Análisis de uranio, níquel y cinc en complejos orgánicos de uranilo

En las secciones anteriores se ha estudiado la aplicación de la técnica al análisis de muestras que contienen un solo elemento problema. Veremos ahora el análisis conjunto de dos elementos. Para ello hemos elegido, como caso práctico, el análisis de U-Ni y U-Zn en una serie de complejos orgánicos de uranilo, cuyas fórmulas, y contenidos en esos elementos, se muestran en la tabla IV-51, junto con los resultados obtenidos en los análisis.

El análisis de níquel y cinc en estos compuestos nos permitirá, asimismo, observar el comportamiento de la técnica cuando en la muestra se encuentra presente otro elemento de elevado coeficiente de absorción másico, en una concentración muy superior a la del elemento que se desea analizar (en estos casos, el uranio, en concentraciones de 7 a 12 veces mayores que las de Ni o Zn).

Estos análisis han sido llevados a cabo a requerimiento de un grupo de trabajo del Instituto de Química Inorgánica del C.S. I.C., ante las dificultades encontradas para su realización por otros procedimientos. Los resultados que hemos obtenido constituyen una buena prueba de la bondad de la técnica absorciométrica para abordar problemas analíticos de difícil solución.

Análisis de U-Ni

Las disoluciones patrones empleadas contienen 3 mg/ml de níquel, y una concentración de uranio que varía entre 30 y 42 mg/ml. Las razones por las que se han elegido estas concentraciones se verán más adelante. Las condiciones espectrales e instrumentales utilizadas son idénticas a las expuestas en la tabla IV-12 para el níquel y en la IV-38 para el uranio, exceptuando aquellas que se indican en las tablas IV-47 y IV-48.

En primer lugar, se ha realizado un estudio del efecto de matriz producido por el uranio en los análisis de níquel y cinc, cuyos resultados se muestran en la tabla IV-46. En el caso del níquel, puede observarse que el uranio produce efectos de matriz cuando se encuentra en concentraciones superiores a 16 mg/ml, aproximadamente. Como en las muestras problema utilizadas, la concentración de uranio es mayor que la indicada, deberán corregirse los efectos de matriz del modo indicado en la sección III. 4.3. Se ha comprobado que el níquel, en las pequeñas concentraciones en las que se encuentra, no produce efecto de matriz en la determinación de uranio.

En la tabla IV-47, se resumen los resultados obtenidos para el uranio. Las tres primeras muestras son los patrones utilizados para el cálculo del valor de K_1 que se ha empleado en el análisis de las muestras siguientes. Es indiferente que estas disoluciones de calibración contengan o no los 3 mg/ml correspondien-

tes de Ni, ya que éste no produce efecto de matriz. Debe hacerse notar que existe una pequeña diferencia entre los valores de K_1 obtenidos, dependiendo de la concentración de los patrones. Este hecho se ha podido observar, igualmente, en el análisis U-Zn. Se recomienda, para mayor seguridad, que el valor utilizado para la determinación en una muestra concreta, sea el calculado a partir de la disolución patrón de concentración más parecida a la de dicha muestra.

Tabla IV-46

Estudio experimental del efecto de matriz producido por el U en el análisis de Ni y Zn.

Concentración de U (mg/ml) en la muestra	Ni $\left\{ \begin{array}{l} \lambda' = 1,4763 \text{ \AA} \\ \lambda'' = 1,5219 \text{ \AA} \end{array} \right.$		Zn $\left\{ \begin{array}{l} \lambda' = 1,2553 \text{ \AA} \\ \lambda'' = 1,3130 \text{ \AA} \end{array} \right.$	
	K_m	$E_m - K_m - K_{H_2O}$	K_m	$E_m - K_m - K_{H_2O}$
0 (H ₂ O pura)	0,9122	2s = ± 0,0028	0,8710	2s = ± 0,0023
4	0,9135	0,0013	0,8685	- 0,0025
8	0,9147	0,0025	0,8696	- 0,0014
16	0,9165	0,0043	0,8715	0,0005
32	0,9208	0,0086	0,8804	0,0094
40	0,9228	0,0106	0,8878	0,0168
48	0,9260	0,0138	0,8983	0,0273

En la tabla IV-48, se recogen los resultados obtenidos para el níquel. Los valores de K_m y K_1 utilizados para el análisis de las muestras problema (filas 8-11), se han calculado de la forma siguiente: K_m a partir de una curva realizada representando los

Tabla IV-47

Resultados obtenidos en el análisis de Uranio en presencia de Ni

Muestra	K_1	mg/ml U teóricos	mg/ml U encontrados	Error relativo (%)	2σ teórica	$2\sigma\%$ teórica
U 30 mg/ml	65,08	30				
U 36 mg/ml	64,33	36				
U 42 mg/ml	64,16	42				
U + Ni 3 mg/ml	65,08	30	30,07	0,23	0,00299	0,65
U + Ni 3 mg/ml	65,08	32	32,35	0,71	0,00304	0,62
U + Ni 3 mg/ml	64,33	36	36,10	0,27	0,00315	0,56
U + Ni 3 mg/ml	64,16	40	40,20	0,50	0,00327	0,52
U + Ni 3 mg/ml	64,16	42	42,10	0,24	0,00333	0,51

Las características espectrales y condiciones experimentales utilizadas en los análisis son las mismas que se han mostrado en la tabla IV-38, exceptuando las siguientes:

Tensión e intensidad = (30 kV-4,5 mA)"; (35 kV-8 mA)""

Espesor de la cubeta = 0,3 cm

$K_m = 0,9010$

Tabla IV-48

Resultados obtenidos en el análisis de Níquel en presencia de Uranio

Muestra	K_m	K_1	mg/ml Ni teóricos	mg/ml Ni encontrados	Error re- lativo (%)	2σ teórica	$2\sigma\%$ teórica
H ₂ O	0,9098						
U 30 mg/ml	0,9177						
U 36 mg/ml	0,9200						
U 42 mg/ml	0,9210						
Ni + U 30 mg/ml	0,9177	10,4351	3				
Ni + U 36 mg/ml	0,9200	10,4630	3				
Ni + U 42 mg/ml	0,9210	10,5073	3				
Ni + U 30 mg/ml	0,9177	10,4684	3	3,05	1,66	0,00943	3,29
Ni + U 32 mg/ml	0,9186	10,4684	3	2,94	- 2,0	0,01014	3,54
Ni + U 36 mg/ml	0,9200	10,4684	3	3,01	0,3	0,01174	4,10
Ni + U 40 mg/ml	0,9208	10,4684	3	3,03	1,0	0,01407	4,91

Las características espectrales y condiciones experimentales utilizadas en los análisis son las mismas que se han dado en la tabla IV-12, exceptuando:

Tiempo prefijado = 200 segundos

valores de K_m obtenidos con los blancos de uranio (filas 2-4), frente a sus concentraciones respectivas; el valor de K_1 utilizado en las cuatro muestras problema es la media aritmética de los valores de K_1 obtenidos con las disoluciones patrones (filas 5 a 7). La discusión de estos resultados se realizará más adelante, juntamente con los obtenidos para U-Zn.

Análisis de U-Zn

El procedimiento seguido es totalmente similar al del caso anterior. Las características espectrales e instrumentales utilizadas son las mismas que se han indicado en la tabla IV-13 para el cinc y en la IV-38 para el uranio, a excepción de las que se muestran en las tablas IV-49 y IV-50.

En la tabla IV-46, se observa que, para el intervalo de concentraciones de uranio en el que se trabaja (30-42 mg/ml), existe efecto de matriz en las determinaciones de cinc. Por el contrario, el cinc, en concentraciones de 3 mg/ml, no lo produce en el análisis de uranio.

En las tablas IV-49 y IV-50, se recogen los resultados experimentales obtenidos en los análisis de uranio y cinc, respectivamente. Los comentarios que podríamos hacer en estos casos son semejantes a los de los análisis de uranio y níquel.

Tabla IV-19

Resultados obtenidos en el análisis de Uranio en presencia de Cinc

Muestra	K_1	mg/ml U teóricos	mg/ml U encontrados	Error re- lativo (%)	2σ teórica	$2\sigma\%$ teórica
U 30 mg/ml	37,84	30				
U 36 mg/ml	37,65	36				
U 42 mg/ml	37,50	42				
U + Zn 3 mg/ml	37,84	32	32,13	0,14	0,00412	0,49
U + Zn 3 mg/ml	37,65	34	34,24	0,71	0,00428	0,47
U + Zn 3 mg/ml	37,65	36	36,21	0,58	0,00440	0,46
U + Zn 3 mg/ml	37,65	38	37,97	- 0,08	0,00456	0,45
U + Zn 3 mg/ml	37,50	40	39,95	- 0,13	0,00471	0,44
U + Zn 3 mg/ml	37,50	42	41,96	- 0,10	0,00490	0,44

Las características espectrales y condiciones experimentales utilizadas en los análisis son las mismas que se han indicado en la tabla IV-38, exceptuando las siguientes:

Tensión e intensidad = (30 kV-4,5 mA); (35 kV-3 mA)

Espesor de la cubeta = 0,5 cm

$K_m = 0,3995$

Tabla IV-50

Resultados obtenidos en el análisis de Cinc en presencia de Uranio

Muestra	K_m	K_1	mg/ml Zn teóricos	mg/ml Zn encontrados	Error re- lativo (%)	2σ teórica	$2\sigma\%$ teórica
H ₂ O	0,3690						
U 30 mg/ml	0,8774						
U 36 mg/ml	0,8811						
U 40 mg/ml	0,8852						
Zn + U 30 mg/ml	0,8774	3,7030	3				
Zn + U 36 mg/ml	0,8811	3,6821	3				
Zn + U 40 mg/ml	0,8852	3,3296	3				
Zn + U 32 mg/ml	0,8785	3,7382	3	2,98	- 0,7	0,00899	2,62
Zn + U 34 mg/ml	0,8798	3,7382	3	3,06	2,0	0,00989	2,88
Zn + U 38 mg/ml	0,8823	3,7382	3	2,89	- 3,6	0,01173	3,42
Zn + U 40 mg/ml	0,8838	3,7382	3	2,91	- 3,0	0,01283	3,74

Las características espectrales y condiciones experimentales utilizadas en los análisis son las mismas que se han mostrado en la tabla IV-13, exceptuando las siguientes:

Tensión e intensidad = 50 kV - 32 mA

Tiempo prefijado = (100 segundos)"; (200 segundos)"

Discusión

Las conclusiones más importantes que pueden extraerse del examen de los resultados mostrados en las tabla IV-47 a IV-50, son las siguientes:

1) El análisis de uranio no presenta ningún problema especial. Los resultados obtenidos son buenos, ya que el error relativo cometido en las determinaciones es muy bajo, estando, prácticamente en todos los casos, dentro del intervalo correspondiente a las desviaciones típicas relativas previstas teóricamente.

2) La precisión prevista para los análisis de níquel y cinc se encuentra entre 3-5% y 2,5-4%, respectivamente, dependiendo del uranio presente en las muestras, utilizando una concentración de 3mg/ml para ambos casos. A pesar de estos valores relativamente altos de la desviación típica, se ha considerado que alrededor de este valor se encuentra la concentración óptima para las condiciones empleadas.

El empleo de concentraciones menores de Ni o Zn produce una disminución en la precisión, mientras que concentraciones mayores originarían una gran disminución en las intensidades transmitidas debido al aumento proporcional de la concentración de uranio en las muestras. La única solución para aumentar la precisión sería hacer mayor el tiempo de conteo, con la consiguiente mayor duración de los análisis.

Se comprueban de este modo las limitaciones que origina, en la aplicación de la técnica, la presencia en la muestra de un elemento extraño de elevado coeficiente de absorción en concentraciones muy superiores a las del elemento que se desea analizar. El efecto que se produce lo habíamos denominado "efecto de absorción" y es debido a la gran absorción de las radiaciones utilizadas como líneas de bloqueo que se produce.

3) En lo que respecta a la exactitud de los análisis de níquel y cinc, se observa que los errores relativos cometidos no superan los límites fijados por las desviaciones previstas, por lo que puede considerarse que el comportamiento de la técnica es bueno.

En la tabla IV-51, se muestran los resultados finales obtenidos en los análisis de distintos compuestos, comparándolos con las concentraciones teóricas.

Tabla IV-51

Resultados obtenidos en los análisis de uranio, níquel y cinc en distintos complejos orgánicos de uranilo.

Compuesto	% de U teórico	% de U encontrado	Error relativo (%)	% de Ni o Zn teórico	% de Ni o Zn encontrado	Error relativo (%)
$\text{NiZ}^-\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	40,33	40,35	0,05	4,97	4,87	- 2,01
$\text{ZnZ}^-\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41,35	41,20	- 0,36	5,68	5,62	- 1,06
$\text{NaNiZ}^-\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	42,63	42,32	- 0,73	3,50	3,62	3,43
$\text{NaZnZ}^-\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	42,01	42,13	0,29	3,84	3,89	1,30
$\text{NH}_4\text{NiZ}^-\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	42,76	43,14	0,89	3,51	3,59	2,28
$\text{NH}_4\text{ZnZ}^-\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	42,14	41,97	- 0,40	3,86	3,75	- 2,85

297

V. CONCLUSIONS

Las conclusiones más relevantes que hemos obtenido a lo largo del desarrollo del trabajo que acabamos de exponer, las podemos resumir en los siguientes apartados:

1) Se propone un método de carácter general, no de revisión, para la aplicación de la absorciometría de rayos X en la discontinuidad de absorción al análisis cuantitativo de muestras en disolución. Para el desarrollo del método ha sido necesario elaborar una teoría completa de la técnica, estableciendo con riguroso formalismo científico las relaciones en que se basa su utilización. Esta teoría tiene un carácter definitivo, pudiendo servir como base inequívoca para la realización de ulteriores estudios sobre el tema.

2) La teoría básica elaborada se ha complementado con un exhaustivo estudio de las fuentes de error, obteniendo una serie de ecuaciones válidas para la estimación teórica y experimental de los mismos, lo que ha permitido establecer un método para la determinación del grado de bondad de la técnica para cada problema analítico en particular.

3) Se estudian los tres tipos de interferencias que pueden existir (interferencias espectrales, efectos de absorción y efectos de matriz), indicando en cada caso el modo de detectar su existencia y el procedimiento para corregirlas. Son especialmente importantes los efectos de matriz, por lo que se han estudiado detalladamente sus orígenes y la forma de evaluarlos teórica

y experimentalmente, al objeto de aplicar las correcciones adecuadas.

4) A partir del estudio de la precisión de la técnica se han podido determinar los parámetros fundamentales de los que depende su aplicación práctica, es decir, intensidades, coeficientes de absorción, líneas de bloqueo, espesor de la cubeta y concentración, analizando en cada caso su influencia y proponiendo la metodología a seguir para la elección de las condiciones experimentales óptimas.

5) Para la selección de las líneas de bloqueo y determinación de las interferencias espectrales, se ha confeccionado una tabla que consideramos imprescindible como materia de consulta para la puesta a punto de la técnica en cada problema analítico propuesto. En esta tabla se relacionan, en función de su longitud de onda y para la zona comprendida entre 2,7 y 0,27 Å, las líneas características más intensas de cada elemento junto con las discontinuidades de absorción K y L existentes en dicha zona, y otros datos de interés.

6) Se han establecido los límites del intervalo de aplicación de la técnica, clasificando los elementos que presentan características y problemas de índole práctico semejantes en cinco grupos, en función de la discontinuidad de absorción utilizada y de su longitud de onda.

7) Debido a la importancia que tiene el conocimiento de los coeficientes de absorción másicos para el empleo de esta técnica y a las discrepancias que se observan en los datos tabulados en la bibliografía, se ha desarrollado un método para la determinación experimental de éstos, así como del salto de absorción intrínseco y del salto de absorción útil.

8) Como no existe ningún equipo comercializado, para la puesta en práctica de la técnica se ha partido de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, en cuyo sistema óptico ha sido necesario introducir una serie de modificaciones para posibilitar el acoplamiento de un dispositivo que permita la colocación de la cubeta portamuestras en el camino de la radiación.

Se indica detalladamente el diseño que hemos realizado del dispositivo portacubetas y de las cubetas portamuestras. El diseño de las cubetas desarrollado permite conseguir, de un modo sencillo y económico, cubetas con espesores variables comprendidos entre 0,05 y 2 cm. El dispositivo utilizado no altera las funciones básicas para las que fue diseñado el espectrómetro, potenciándose de este modo su versatilidad y su capacidad analítica.

9) El objetivo fundamental de la parte experimental ha sido el de comprobar, en todos sus aspectos, la bondad del método propuesto. Para ello se ha aplicado la técnica al análisis de 17 elementos, utilizando 21 discontinuidades de absorción, pertenecientes a los cinco grupos citados. Los elementos y discontinui-

dades han sido seleccionados procurando abarcar todo el espectro útil de longitudes de onda, fijando especialmente la atención en los más problemáticos, es decir, en los que están más próximos a los límites de cada grupo, lo que nos ha permitido establecer perfectamente éstos.

El estudio analítico se ha realizado conjuntamente para los elementos de un mismo grupo. Este estudio se ha establecido de acuerdo con las normas que se concretan en la parte teórica para la elección de los distintos parámetros instrumentales que se utilizan en los análisis y para la determinación de las interferencias espectrales, así como para contrastar los datos de precisión teóricos con los experimentales. Los resultados obtenidos confirman plenamente la bondad del método propuesto.

La sistemática seguida para el estudio se refiere solamente a las discontinuidades de absorción K y L_{III}. Como en algunos casos es necesario utilizar para el análisis las discontinuidades L_I y L_{II}, se ha estudiado, de un modo general, la problemática que éstas presentan, aplicándose prácticamente al análisis de bismuto.

En el campo de las aplicaciones, cabe destacar el estudio realizado para el análisis conjunto de uranio-níquel y uranio-cinc en complejos orgánicos de uranilo, que nos ha permitido examinar críticamente el comportamiento de la técnica cuando en la muestra se encuentra un elemento de coeficiente de absorción ele

vado (uranio) en concentraciones muy superiores a las de un elemento que se desea analizar (níquel y cinc). Los resultados obtenidos constituyen una buena prueba de la bondad de la técnica absorciométrica para abordar problemas analíticos difíciles de resolver por vía húmeda o por otras técnicas instrumentales.

208

APPENDICE 1.

ALGUNOS CONCEPTOS BASICOS SOBRE LA TEORIA DE ERRORES

Como es sabido, si se repite muchas veces una misma medida, se observa que los resultados obtenidos no son siempre los mismos; esto es debido a que toda medida está influenciada por un conjunto de circunstancias, lo que provoca la aparición de una serie de errores que pueden clasificarse en dos grandes grupos: errores sistemáticos y errores de azar o aleatorios.

Los errores sistemáticos son producidos por las imperfecciones de las medidas, de la instrumentación y de la técnica de medida, así como por la influencia personal del operador y por otras circunstancias externas. Estos errores sistemáticos son "mensurables" y tienen un signo y un valor determinado; es posible eliminarlos con una corrección adecuada.

Los errores de azar tienen por origen unas variaciones "no mensurables" del valor medido, de la instrumentación, del factor del operador y de otras circunstancias externas; si un mismo operador repite la medida de una misma magnitud con el mismo aparato y en las mismas condiciones, las medidas individuales obtenidas son diferentes entre sí. Los errores de azar fluctúan desigualmente en tamaño y signo, son muy difíciles de determinar y dan lugar a un resultado incierto.

La precisión de una medida (dispersión de los valores obtenidos respecto a su media aritmética) depende sólo de los errores

de azar, mientras que su exactitud (diferencia entre el valor, o media de los valores, medido y el valor verdadero) depende tanto de los errores de azar como de los sistemáticos.

Errores de azar

Los errores de azar en una medida de intensidad de rayos X son debidos a dos causas principales: al equipo y, fundamentalmente, a la propia naturaleza de azar de la producción de rayos X que da lugar al "error estadístico de contaje".

La estimación del error estadístico de contaje está basada en el cumplimiento de la regla estadística normal para los sucesos de azar manejados. Puesto que el número de sucesos (número de cuentas N) es siempre grande, la distribución de los datos origina una curva de Gauss. Esto nos permite aplicar que la desviación típica, σ , de un número de cuentas acumulado N , es:

$$\sigma = N^{1/2} \quad A-1$$

pudiendo decirse que la probabilidad de que una medida cualquiera de la serie infinita de medidas de N , que tienen una media aritmética \bar{N} , esté comprendida entre los límites $\bar{N} \pm \sigma$, $\bar{N} \pm 2\sigma$ y $\bar{N} \pm 3\sigma$ es del 68,3%, 95% y 99%, respectivamente. En la práctica se suele trabajar con un límite de confianza del 95% (2σ).

Más representativa que la desviación típica absoluta es la desviación típica relativa, $\sigma\%$, que se define como el tanto por

ciento de desviación típica:

$$\sigma\% = \frac{\sqrt{N}^{-1/2}}{\sqrt{N}} \cdot 100 = \frac{100}{\sqrt{N}^{1/2}} \quad \Lambda-2$$

El error de azar total, $\sigma_T\%$, puede expresarse de forma general por medio de la ecuación siguiente:

$$\sigma_T\% = \sqrt{\sigma_I\%^2 + \sigma_E\%^2 + \sigma_A\%^2} \quad \Lambda-3$$

en la que:

$\sigma_I\%$: corresponde al error estadístico de contaje; se calcula utilizando la ecuación $\Lambda-2$.

$\sigma_E\%$: representa los errores de azar debidos al equipo instrumental; su valor suele oscilar entre 0,1 y 0,2%.

$\sigma_A\%$: en este término se engloban los errores de azar debidos a la técnica de análisis utilizada y al factor personal del operador.

Estimación experimental de los errores de azar

Si una serie de medidas experimentales de una misma muestra ha dado un conjunto de valores x_1, x_2, \dots, x_n , se toma como resultado final el valor de la media aritmética, \bar{x} , de esos n resultados:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \Lambda-4$$

La confianza que se le puede conceder a este valor medio es-

tá condicionada, esencialmente, por la dispersión que los valores individuales presentan respecto a dicho valor. Es útil definir una medida de esta dispersión que permita conocer la relación entre el conjunto de medidas individuales y su media. La dispersión, s , se define de la forma siguiente:

$$s = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)} \right]^{1/2} \quad A-5$$

La dispersión relativa, $s\%$, será:

$$s\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad A-6$$

El valor de s indica la incertidumbre asociada al valor medio del conjunto de medidas; la probabilidad de que el valor obtenido en una medida particular se encuentre dentro de los intervalos $\bar{x} \pm s$, $\bar{x} \pm 2s$ y $\bar{x} \pm 3s$ es, respectivamente, del 68,3%, 95% y 99%.

La dispersión relativa así obtenida, $s\%$, debe ser semejante a la desviación típica relativa prevista por consideraciones teóricas, $\sigma_T\%$, estudiada en el apartado anterior.

Errores sistemáticos

El error sistemático cometido en una medida viene dado por la diferencia entre la media aritmética de los valores obtenidos en una serie de medidas de una misma magnitud y el valor verdadero de dicha magnitud. Pueden distinguirse tres fuentes de erro-

res sistemáticos: operador, equipo y técnica de análisis usada.

La influencia del operador es particularmente importante en espectrómetros de tipo manual, como el que se ha utilizado, en los que el operador tiene la responsabilidad de la selección de un considerable número de parámetros instrumentales.

El equipo puede originar errores sistemáticos debido a causas como, por ejemplo, la inestabilidad del detector, su tiempo muerto, cubeta, etc., a no ser que se aplique alguna forma de compensación automática o manual.

En cuanto a los errores producidos por la técnica de análisis, los más importantes son los debidos a las interferencias de tipo espectral y a la muestra.

APENDICE II.

METODO EMPIRICO DE CALCULO DE COEFICIENTES DE ABSORCION MASICOS

En aquellos casos en los que no se precisa una gran exactitud, pueden utilizarse los valores de los coeficientes de absorción dados en las tablas u obtenidos de forma empírica, lo que simplifica en gran medida la labor de puesta a punto de la técnica.

En este trabajo se ha usado un método de cálculo empírico, más versátil que el empleo de tablas; el método está basado en el propuesto por Thinh y Leroux (43), que hemos modificado ligeramente para adaptarlo a nuestras necesidades. Permite obtener los valores del coeficiente de absorción másico de cualquier elemento cuyo número atómico esté comprendido entre 2 y 94, ambos inclusive, y para cualquier longitud de onda comprendida entre 0,27 y 2,7 Å.

La ecuación utilizada es:

$$\mu_o = \frac{C}{\lambda_{ab}} \lambda^n \quad A-7$$

donde

μ_o : coeficiente de absorción másico.

C : constante característica para cada elemento.

$\lambda_{ab} = 12,3981/E_{ab}$, siendo E_{ab} la energía de la discontinuidad de absorción correspondiente.

λ : longitud de onda para la que se quiere calcular el coe-

Tabla A-1 (Continuación)

Z	El	C	$\lambda < K$		$K' < \lambda < K$			$K < \lambda < L_I$	
			$\mu_o = (C/K)\lambda^n$		$\mu_o = C_{K'} \cdot \lambda^n$			$\mu_o = (C/L_I)\lambda^n$	
			K (Å)	n	K' (Å)	C _{K'}	n	L _I (Å)	n
27	Co	171,7819	1,6083	2,850	0,9998	106,82	2,7345	13,3947	2,730
28	Ni	174,3879	1,4879	↑	0,9998	117,34	↑	12,2985	↑
29	Cu	177,0139	1,3808		1,0246	128,48	↕	11,3111	↑
30	Zn	179,4402	1,2836		1,0332	140,25		10,3871	
31	Ga	181,7809	1,1959		1,0332	152,65	↓	9,5539	
32	Ge	184,0671	1,1166		1,0332	165,70		8,7662	
33	As	186,3038	1,0448		1,0332	179,41	2,7345	8,1219	
34	Se	188,4982	0,9795					7,4963	
35	Br	190,6914	0,9202					6,9574	
36	Kr	192,7309	0,8654					6,4540	
37	Rb	194,3138	0,8157					6,0036	
38	Sr	196,8272	0,7698					5,5940	
39	Y	198,8010	0,7277					5,2257	
40	Zr	200,7773	0,6889					4,8973	
41	Nb	202,7176	0,6530					4,5958	
42	Mo	204,6567	0,6199					4,3267	
43	Tc	206,5461	0,5891					4,0750	
44	Ru	208,4083	0,5606					3,8456	↓
45	Rh	210,2383	0,5339					3,6338	2,730
46	Pd	212,0534	0,5092					3,4398	2,722
47	Ag	213,3098	0,4859					3,2577	2,714
48	Cd	215,5087	0,4641					3,0856	2,706
49	In	217,1713	0,4437					2,9258	2,698
50	Sn	218,8029	0,4246					2,7769	2,690
51	Sb	220,4072	0,4066	↓				2,6388	2,682
52	Te	221,9855	0,3897	2,850				2,5101	2,674

Tabla A-1 (Continuación)

Z	El	C	$\lambda < K$		$K' < \lambda < K$			$K < \lambda < L_I$	
			$\mu_o = (C/K)\lambda^n$		$\mu_o = C_{K'}\lambda^n$			$\mu_o = (C/L_I)\lambda^n$	
			K (Å)	n	K' (Å)	C _{K'}	n	L _I (Å)	n
53	I	223,5266	0,3738	2,350				2,3897	2,666
54	Xe	224,3098	0,3587	↑				2,2737	2,658
55	Cs	225,7223	0,3445					2,1697	2,650
56	Ba	226,6137	0,3311					2,0702	
57	La	227,5126	0,3185					1,9785	↑
58	Ce	228,3342	0,3066					1,8932	
59	Pr	229,2570	0,2953					1,8140	
60	Nd	230,1248	0,2846					1,7398	↓
61	Pm	230,9592	0,2744	↓				1,6691	
62	Sm	231,7602	0,2647	2,350				1,6025	2,650

Tabla A-1 (Continuación)

Z	El	C	K < λ < L _I		L _I < λ < L _{II}		L _{II} < λ < L _{III}		L _{III} < λ < M _I	
			μ _o = (C/L _I)λ ⁿ		μ _o = (C/L _{II})λ ⁿ		μ _o = (C/L _{III})λ ⁿ		μ _o = (C/M _I)λ ⁿ	
			L _I (Å)	n	L _{II} (Å)	n	L _{III} (Å)	n	M _I (Å)	n
51	Sb	220,4072	2,6388	2,682	2,8304	2,61439				
52	Te	221,9855	2,5101	2,674	2,6882		2,8558	2,3554		
53	I	223,5266	2,3897	2,666	2,5552		2,7206			
54	Xe	224,8098	2,2737	2,658	2,4292		2,5925		10,8755	2,600
55	Cs	225,7223	2,1697	2,650	2,3133		2,4737		10,1866	
56	Ba	226,6137	2,0702		2,2046		2,3629		9,5901	
57	La	227,5126	1,9785		2,1047		2,2613		9,1075	
58	Ce	228,3842	1,8933		2,0113		2,1662		8,6422	
59	Pr	229,2570	1,8140		1,9250		2,0787		8,2052	
60	Nd	230,1248	1,7398		1,8445		1,9971		7,8703	2,600
61	Pm	230,9592	1,6691		1,7679		1,9194		7,4958	2,575
62	Sm	231,7602	1,6025		1,6956		1,8460		7,1965	
63	Eu	232,5437	1,5397		1,6277		1,7770		6,8878	
64	Gd	233,3062	1,4803		1,5634		1,7113		6,5919	
65	Tb	234,0426	1,4238		1,5025		1,6500		6,3014	
66	Dy	234,7580	1,3706		1,4449		1,5915		6,0573	
67	Ho	235,4511	1,3198		1,3903		1,5361		5,8253	
68	Er	236,1168	1,2714		1,3383		1,4834		5,6189	
69	Tm	236,7653	1,2256		1,2892		1,4336		5,3749	
70	Yb	237,3889	1,1823		1,2425		1,3862		5,1699	
71	Lu	237,9902	1,1405		1,1980		1,3412		4,9767	
72	Hf	238,5097	1,1000		1,1544		1,2968		4,7668	
73	Ta	239,0502	1,0613		1,1133		1,2547		4,5783	
74	W	239,5598	1,0246		1,0740		1,2147		4,3971	
75	Re	240,0403	0,9897		1,0307		1,1768		4,2289	
76	Os	240,4971	0,9560	2,650	1,0010	2,61439	1,1405	2,3554	4,0669	2,575

Tabla A-1 (Continuación)

Z	El	C	K < λ < L _I		L _I < λ < L _{II}		L _{II} < λ < L _{III}		L _{III} < λ < M _I	
			M ₀ = (C/L _I)λ ⁿ	n	M ₀ = (C/L _{II})λ ⁿ	n	M ₀ = (C/L _{III})λ ⁿ	n	M ₀ = (C/M _I)λ ⁿ	n
77	Ir	240,9199	0,9239	2,650	0,9668	2,61439	1,1059	2,3554	3,9065	2,575
78	Pt	241,3451	0,8932		0,9341		1,0721		3,7615	
79	Au	241,9026	0,8638		0,9027		1,0402		3,6199	
80	Hg	242,0345	0,8355		0,8725		1,0084		3,4810	
81	Tl	242,3407	0,8075		0,8435		0,9795		3,3471	
82	Pb	242,6258	0,7817		0,8157		0,9511		3,2197	
83	Bi	242,8309	0,7565		0,7891		0,9239		3,1002	
84	Po	243,1057	0,7319		0,7632		0,8975		2,9879	
85	At	243,3102	0,7087		0,7356		0,8723		2,8719	
86	Rn	243,4925	0,6869		0,7151		0,8480		2,7662	
87	Fr	243,6351	0,6652		0,6924		0,8243		2,6651	
88	Ra	243,7553	0,6445		0,6707		0,8027		2,5711	
89	Ac	243,8644	0,6249		0,6497		0,7812		2,4786	
90	In	243,9314	0,6056		0,6296		0,7606		2,3924	
91	Pa	243,9772	0,5874		0,6103		0,7409		2,3101	
92	U	244,0045	0,5698		0,5918		0,7222		2,2347	
93	Np	243,9906	0,5528		0,5740		0,7040		2,1663	
94	Pu	243,9335	0,5365		0,5568	2,61439	0,6866	2,3554	2,0997	2,575

Tabla A-1 (Continuación)

Z	El	C	$L_{III} < \lambda < M_I$		$M_I < \lambda < M_{II}$		$M_{II} < \lambda < M_{III}$	
			$\mu_o = (C/M_I)\lambda^n$		$\mu_o = (C/M_{II})\lambda^n$		$\mu_o = (C/M_{III})\lambda^n$	
			M_I (Å)	n	M_{II} (Å)	n	M_{III} (Å)	n
87	Fr	243,6351	2,6651	2,575	2,3653	2,4471		
88	Ra	243,7553	2,5711		2,7616			
89	Ac	243,8644	2,4786	↑	2,6628	↑	3,1717	2,4471
90	Th	243,9314	2,3924		2,5667		3,0642	↑
91	Pa	243,9772	2,3101		2,4792		2,9704	↑
92	U	244,0045	2,2347	↓	2,3924	↓	2,8810	↓
93	Np	243,9896	2,1663		2,3104		2,7957	↓
94	Pu	243,9338	2,0897	2,575	2,2374	2,4471	2,7209	2,4471

BIBLIOGRAFIA

1. GLOCKER, R., FROHMAYER, W.; Ann. Physik **76**, 369 (1925).
2. ENGSTRÖM, A.; Quantitative micro- and histochemical elementary analysis by Roentgen absorption spectrography, P.A. Norstedt and Söner, Stockholm (1946).
3. ENGSTRÖM, A.; Rev. Sci. Instr. **18**, 9, 681 (1947).
4. PEED, W.F., DUNN, H.W.; U. S. At. Energy Comm., Rept. ORNL-1265 (1952).
5. BARTEAU, R.E.; Norelco Reporter **5**, 101 (1958).
6. DODD, C.G.; Advances in X-ray Analysis **3**, 11 (1960).
7. DODD, C.G.; Handbook of X-rays. 42, 1. Kaelbe, E.F. (Ed), McGraw-Hill (1967).
8. DODD, C.G., KAUP, D.J.; Anal. Chem. **36**, 12, 2325 (1964).
9. HAKKILA, E.A.; Anal. Chem. **33**, 8, 1012 (1961).
10. HAKKILA, E.A., WATERBURY, G.R.; Advances in X-ray Analysis **5**, 379 (1962).
11. HAKKILA, E.A., WATERBURY, G.R.; Develop. Appl. Spectry. **2**, 297 (1963).
12. DUNN, H.W.; Anal. Chem. **34**, 1, 116 (1962).
13. BERTIN, E.P., LONGOBUCCO, R.J., CARVER, R.J.; Anal. Chem. **36**, 3, 641 (1964).
14. RUPPLI, C., SABATIER, G.; J. Chimie Physique **61**, 8, 413 (1964).
15. WRIGHT, W.B., Jr., BARRINGER, R.E.; U. S. At. Energy Comm., Rept. Y-1095 (1955).
16. BARRINGER, R.E.; U. S. At. Energy Comm., Rept. TID-7516, part. 1, 161 (1956)

17. DIETRICH, W.C., BARRINGER, R.E.; U. S. At. Energy Comm., Rept. Y-1153 (1957).
18. STEWART, J.H., Jr.; Anal. Chem. **32**, 9, 1090 (1960).
19. BARTON, T.H., Jr.; U. S. At. Energy Comm., Rept. Y-1348 (1961).
20. BARTON, T.H., Jr., NEFF, C.M.; U. S. At. Energy Comm., Rept. Y-1351 (1961).
21. STEWART, J.H., Jr., BARTON, T.H., Jr., FERGUSON, M.R.; Anal. Chem. **40**, 1, 27 (1968).
22. DESPUJOLS, J.; Le Journal de Physique et le Radium, Physique Appliquée, supp. n°2, **13**, 31A (1952).
23. FERRO, A., GALOTTO, C.P.; Annali di Chimica **45**, 1234 (1955).
24. KNAPP, K.T., LINDAHL, R.H., MABIS, A.J.; Advances in X-ray Analysis **7**, 318 (1964).
25. CULLEN, T.J.; Anal. Chem. **37**, 6, 711 (1965).
26. HAKKILA, E.A., HURLEY, R.G., WATERBURY, G.R.; Anal. Chem. **38**, 3, 425 (1966).
27. BARRINGER, R.E., CARVER, D.W.; U. S. At. Energy Comm., Rept. Y-1856 (1972).
28. BARRINGER, R.E.; U. S. At. Energy Comm., Rept. Y-1940 (1974).
29. KÄHKÖNEN, H., SUHONEN, P., YLI-PENTTILÄ, M.; X-Ray Spectrometry **3**, 37 (1974).
30. BERMUDEZ-POLONIO, J., VILA, E., RUIZ DE CASTROVIEJO, F.; Bol. Instr. **10**, 2, 26 (1976).
31. BERMUDEZ-POLONIO, J., VILA, E.; Resúmenes de la Reunión del 75 Aniversario de la Real Sociedad Española de Física y Química. Comunicación 7-2 (1978).

32. BROWN, J.G.; X-rays and their applications, London Iliffe Books Ltd. (1966).
33. BERMUDEZ-POLONIO, J.; Teoría y práctica de la espectroscopia de rayos X, Alhambra, Madrid (1967).
34. LIEBHAFSKY, H.A., PFEIFFER, H.G., WINSLOW, E.H., ZEMANY, P. D.; X-Rays, Electrons, and Analytical Chemistry, John Wiley and Sons Inc., New York (1972).
35. COMPTON, A.H., ALLISON, S.K.; X-Ray in Theory and Experiment, D. Van Nostrand Co. Inc., New York (1935).
36. VAN NORDSTRAND, R.A.; Handbook of X-rays, 43. Kaelbe, E.F. (Ed), Mc Graw-Hill, New York (1967).
37. JOPE, J.A.; Contemp. Phys. 11, 5, 497 (1970).
38. VICTOREEN, J.A.; J. Appl. Phys. 20, 1141 (1949).
39. LEROUX, J.; Advances in X-ray Analysis 5, 153 (1962).
40. LEROUX, J.; Encyclopedia of X-rays and Gamma rays, 9. Clark, G.L. (Ed), Reinhold Publishing Corporation, New York (1961).
41. HEINRICH, K.F.J.; The Electron Microprobe, 296. McKinley, T. D., Heinrich, K.F.J. and Wittry, D.B. (Eds). John Wiley, New York (1966).
42. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol III, 157. The Kynooock Press, England (1968).
43. THINH, T.P., LEROUX, J.; X-Ray Spectrometry 8, 2, 85 (1971).
44. CREAGH, D.C.; J. Phys. E: Sci. Instrum. 9, 88 (1976).
45. CREAGH, D.C.; Advances in X-ray Analysis 21, 149 (1977).
46. HENKE, B.L., ELGIN, R.L., LENT, R.E., LEDINGHAM, R.B.; Norelco Reporter, XIV, 112 (1967).
47. TAYLOR, T.A.; Anal. Chem. 39, 3, 405 (1967).

48. SINGMAN, L.; J. Appl. Phys. **45**, 4, 1885 (1974).
49. SHORT, M.A., TABOCK, J.; X-Ray Spectrometry **4**, 119 (1975).
50. FRANZINI, M., LEONI, L., SAIITA, M.; X-Ray Spectrometry **5**, 84 (1976).
51. BOLIN, F., PREUSS, L., GLIBERT, K., BUGENIS, C.; Advances in X-ray Analysis **21**, 155 (1977).
52. GUNICHEVA, T.N., AFONIN, V.P., PISKUNOVA, I.F., IZOTOVA, E. M.; Zavod. Lab. **41**, 11, 1325 (1975).
53. WHITE, E.W., JOHNSON, G.G., Jr.; X-ray emission and absorption wavelengths and two-theta tables, ASTM Data series DS 37A (1970).
54. ESPIGARES, M.M., POLONIO, J.B., GUTIERREZ-RIOS, E.; J. Thermal Anal. **8**, 135 (1975).
55. GONZALEZ, V., BERMUDEZ, J., VILA, E., ROJAS, R.M.; An. Quim. **74**, 2 (1978).
56. JENKINS, R.; An Introduction to X-Ray Spectrometry, Heyden and Son Ltd., Londres (1974).
57. NEFF, H.; Notions fondamentales sur la technique des mesures dans l'analyse spectrométrique aux rayons X, Siemens and Halske Aktiengesellschaft (1963).

