

J. E. N. 498

Sp ISSN 0081-3397

**DETERMINACION DE BAJAS CONCENTRACIONES
DE URANIO EN GRANITOS MEDIANTE
FLUORESCENCIA DE RAYOS X.**

por

DIAZ-GUERRA, J. P.

ROCA, M.

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

MADRID, 1981

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES

B11

URANIUM

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

GRANITES

TRACE AMOUNTS

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Biblioteca y Publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Ciudad Universitaria, Madrid-3, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del INIS para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. Para más detalles consultese el informe IAEA-INIS-12 (INIS: Manual de Indización) y IAEA-INIS-13 (INIS: Thesaurus) publicado por el Organismo Internacional de Energía Atómica.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Este trabajo se ha recibido para su impresión en Octubre de 1. 980



DETERMINACION DE BAJAS CONCENTRACIONES DE URANIO EN GRANITOS MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

por

J.P. Díaz-Guerra y M.Roca*

INTRODUCCION

La espectrometría de fluorescencia de rayos X viene siendo aplicada en la J.E.N. desde hace años a la determinación de uranio en materiales geológicos hasta un límite de determinación de 20 ppm de U_3O_8 . El procedimiento utilizado consiste en el análisis directo de las muestras en forma de polvo (tamaño de partícula inferior a $74 \mu m$), empleando un tubo con ánodo de molibdeno y recurriendo a la radiación $MoK\beta_{1,3}$ Compton como de referencia (patrón interno) para la corrección de los efectos de matriz (1,2). Los programas de prospección, incluidos en el Plan Nacional de Exploración del Uranio, han planteado recientemente la necesidad de determinar dicho elemento en granitos en concentraciones muy bajas, hasta unas pocas ppm, con el fin de explicar el origen de los filones epitermales que existen dentro de dichas rocas o en su inmediata vecindad, a las que pertenecen precisamente las reservas de uranio más importantes encontradas en España y, en general, en Europa occidental (3).

El análisis de este tipo de muestras por vía fluorimétrica podría resultar adecuado, si no presentara el inconveniente de requerir un tratamiento laborioso de las mismas, lo que dificulta el análisis de grandes lotes. Por este motivo, hemos considerado la posibilidad de abordar el problema mediante fluorescencia de rayos X. La determinación de pequeñas concentraciones de uranio en materiales geológicos mediante esta técnica ha sido estudiada por varios autores (4,5), consiguiéndose límites de detección muy distintos, según el equipo, potencia del tubo de rayos X y tiempo de recuento empleados, entre otros parámetros fundamentales.

* División de Química y Medio Ambiente. Junta de Energía Nuclear.

En este tipo de análisis, la influencia del fondo y de las interferencias espectrales resulta decisiva. Ello es debido a la particular situación de la línea más sensible de dicho elemento, $UL\alpha_1$, cuya longitud de onda está comprendida entre las de las líneas $RbK\alpha$ y $SrK\alpha$, en una zona espectral en la que el fondo decrece al aumentar la longitud de onda.

En el presente trabajo se ha tratado de obtener la máxima respuesta de un equipo secuencial automático para la radiación $UL\alpha_1$. A este fin se ha empleado tubo con ánodo de molibdeno a 2700 W de potencia, una superficie de irradiación de 42,5 mm de diámetro, un tiempo de recuento de 200 s y selector de alturas de impulsos en condiciones específicas. Con estos parámetros instrumentales, y mediante la aplicación de una función analítica que tiene en cuenta los efectos del fondo y de las interferencias de los elementos rubidio y estroncio, se ha conseguido la determinación automática de U_3O_8 en granitos en concentraciones comprendidas entre 3 y 100 ppm.

APARATOS

- Espectrómetro de fluorescencia X, Philips PW 1450 A.H.P., automático, secuencial, con generador de 3 kW, cinco cristales analizadores, detectores proporcional de flujo y de centelleo, selector automático de alturas de impulsos, sistema corrector de los errores de deriva y cargador automático para doce muestras.
- Miniordenador, Philips PC 1297, de 16 K, conectado en línea con el espectrómetro para el tratamiento de datos, mediante el "software" X-150, especialmente concebido para dicha finalidad. Por otra parte, un sistema BASIC (P 800 M), formado por un monitor y un compilador, permite preparar y ejecutar "off-line" programas en dicho lenguaje.
- Homogeneizador "Mixer/Mill 8000", de la firma Spex Industries.

PARTE EXPERIMENTAL

Patrones

Al no contar con una gama adecuada de patrones naturales, que cubran el intervalo de bajas concentraciones de uranio, los hemos preparado sintéticamente. Para ello, hemos partido de la muestra de granito natural con menor contenido de uranio de entre las disponibles inicialmente. Mediante análisis cuidadoso y repetido por el método de adición, y realizando los cálculos con un programa desarrollado en lenguaje BASIC (6), hemos deducido que la concentración de U_3O_8 en la misma es de 4,60 ppm. Mezclándola con el patrón OIEA-6 del Organismo Internacional de Energía Atómica, cuya concentración de U_3O_8 es de 387 ppm, se han obtenido sendas muestras conteniendo 4,60, 9,54, 14,48, 24,36, 54,01 y 103,41 ppm de dicho compuesto. Por otra parte, con el fin de extender este intervalo hacia límites inferiores, hemos preparado otras muestras con concentraciones de 1, 2, 3, 4 y 5 ppm de U_3O_8 , mezclando gel de sílice Merck con el indicado patrón OIEA-6. Asimismo, se han utilizado los patrones naturales granitos G-1 y G-2, del Geological Survey (EE.UU.), cuyos contenidos de U_3O_8 son 4,0 y 2,4 ppm, respectivamente.

Ultimamente hemos dispuesto de una muestra con una concentración de 0,64 ppm de U_3O_8 , con cuya base hemos preparado ocho patrones que cubren el intervalo 0,64-100 ppm, que nos han permitido confirmar las conclusiones obtenidas con los patrones anteriores.

Influencia del área irradiada y de la potencia del tubo

Con el fin de disminuir suficientemente el límite de detección, hemos introducido, en principio, las siguientes modificaciones con relación al procedimiento descrito en (1):

1) Aumento de la superficie de muestra irradiada: en lugar de utilizar un diafragma de 28 mm de diámetro, se trabaja con una abertura de 42,5 mm, empleando un "mylar" de espesor adecuado (12,5 μ m) para facilitar su colocación en el porta-muestras especialmente diseñado para este tipo de análisis (ver apéndice I). En estas condiciones, el peso mínimo de mues

tra para conseguir la condición de espesor infinito es 9 g, valor deducido a partir de los resultados del trabajo citado, teniendo en cuenta la relación de las áreas ocupadas por aquella. Sin embargo, por consideraciones de orden práctico, operamos con un peso de 12 g.

2) Incremento de la potencia aplicada al tubo de rayos X: 2700 W (90 kV, 30 mA) en vez de 1600 W (80 kV, 20 mA).

En la tabla 1 se comparan los valores de la intensidad neta de la línea analítica del uranio ($UL\alpha_1$) obtenidos en las diferentes condiciones con una muestra (patrón OIEA-7), que contiene 0,53% de U_3O_8 . El tiempo de recuento ha sido en todos los casos 40 s. De dicha tabla se deduce que el aumento del diámetro del diafragma supone un incremento de la intensidad de 8,7% a 80 kV y 20 mA, y de 8,6% a 90 kV y 30 mA, mientras que el aumento de potencia se traduce en un incremento de la intensidad de 79,9% con el diafragma de 28 mm y de 79,8% con el de 42,5 mm. Globalmente, el paso de 80 kV y 20 mA con diafragma de 28 mm a 90 kV y 30 mA con diafragma de 42,5 mm da lugar a un aumento de intensidad del 95,5%.

TABLA 1

Intensidades netas de la línea $UL\alpha_1$ (muestra con 0,53% de U_3O_8) en función de la superficie de muestra irradiada y de la potencia del tubo.

<u>Ø diafragma (mm)</u>	<u>kV/mA</u>	<u>I$UL\alpha_1$ (c/s)</u>
28	80/20	30481
28	90/30	54838
42,5	80/20	33140
42,5	90/30	59577

Se ha estudiado el comportamiento del "mylar" utilizado frente a la radiación a la potencia de trabajo seleccionada, comprobándose que, después de un periodo de tiempo superior a cinco horas, dicho material conserva su resistencia y flexibilidad.

Asimismo, se ha obtenido la curva de distribución de alturas de impulsos correspondiente al uranio en las nuevas condiciones, deduciéndose de la misma que, tanto operando con el detector de centelleo como con la suma de detectores (flujo más centelleo), los niveles óptimos de trabajo son 2,4 y 7 V.

Selección de condiciones operatorias

Tratando de deducir las condiciones instrumentales más favorables con vistas a la obtención de un límite de detección lo más bajo posible, hemos estudiado la influencia de una serie de variables sobre diferentes factores de sensibilidad (figuras de mérito), empleando para los cálculos un programa en lenguaje BASIC (6). Hemos utilizado para este estudio los seis patrones preparados con la base de granito natural que contiene 4,60 ppm de U_3O_8 . Las variables consideradas han sido las siguientes:

- 1) Atmósfera : aire y helio.
- 2) Cristal analizador: LiF (200) y LiF (220).
- 3) Detector: centelleo y flujo más centelleo.

El elevadísimo consumo de helio necesario para la operación normal del espectrómetro utilizado en este trabajo, así como la mala reproducibilidad obtenida en las determinaciones realizadas con esta atmósfera, constituyen serios inconvenientes que hacen desaconsejable el empleo de dicho gas. Los resultados hallados en presencia del mismo demuestran, sin embargo, un pequeño incremento de la intensidad de la línea analítica.

En la tabla 2 se indican los valores medios obtenidos para el conjunto de patrones con las diferentes combinaciones de cristal y detector en aire. Hay que advertir que los límites de detección (L) considerados son los teóricos, deducidos mediante la expresión:

$$L = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_F}{t_F}}$$

siendo m la pendiente de la recta de calibrado, I_F la intensidad del fondo y t_F el tiempo de recuento del mismo (100 s en este caso).

TABLA 2

Factores de sensibilidad.

Cristal analizador	Detector	I_{pico} (c/s)	$\frac{I_{\text{pico}}}{I_{\text{F}}}$	$\frac{I_{\text{pico}}}{I_{\text{F}}}$	Pendiente (c/s/ppm)	Límite de detección (ppm)
LiF (200)	C	564,6	0,404	15,12	15,0	0,75
"	F+C	691,0	0,356	15,69	18,0	0,74
LiF (220)	C	223,8	0,506	10,65	5,7	1,09
"	F+C	292,8	0,427	11,19	7,9	0,99

Como puede observarse en la tabla 2, no se obtienen los mejores valores de todos los factores de sensibilidad para un mismo conjunto de condiciones, pero resulta evidente que el empleo del cristal de LiF (200) y de la suma de detectores (flujo más centelleo) proporciona, en general, los resultados más satisfactorios. Ahora bien, el empleo del detector de flujo en atmósfera de aire puede afectar a la reproducibilidad, ya que la mezcla gaseosa utilizada (P.10: argon con 10% de metano) se va acumulando en la cámara del espectrómetro al no operar en vacío, lo que viene obligado en el análisis de muestras pulverulentas, en portamuestras abiertos. Por ello, nos hemos inclinado por la utilización del detector de centelleo. En cuanto al cristal analizador, en casi todos los ensayos hemos considerado tanto el de LiF (200), que proporciona mejores sensibilidades, como el de LiF (220), que, por su mayor dispersión, da lugar a una disminución (si bien, no eliminación) de las interferencias espectrales.

Por otra parte, se han ensayado líneas de la serie M del uranio ($UM\alpha$ y $UM\beta$), en lugar de la línea $UL\alpha_1$. Estas radiaciones presentan una sensibilidad adecuada, especialmente la $UM\beta$, cuando se opera en capa delgada (7). Hemos realizado ensayos con tubo de cromo, atmósfera de helio cristal de P.E. y detector de flujo. Sin embargo, se ha observado que la línea $UM\alpha$ y, sobre todo, la $UM\beta$ se encuentran fuertemente interferidas por la línea $K\alpha$ del potasio, elemento presente en concentraciones relativamente elevadas en estos materiales geológicos.

Corrección del fondo y de las interferencias del rubidio y del estroncio

La proximidad de las líneas $K\alpha$ del rubidio y del estroncio respecto a la línea analítica $UL\alpha_1$ obliga a corregir las correspondientes interferencias, que adquieren particular importancia para las bajas concentraciones de uranio consideradas. Este último extremo hace necesaria, asimismo, la corrección del fondo. La distribución espectral en esta zona de longitudes de onda (figura 1) aconseja realizar la medida del fondo correspondiente a las tres líneas en una posición angular común situada entre las de $UL\alpha_1$ y $SrK\alpha$. En la tabla 4 se indican los respectivos valores, tanto para el cristal de LiF (200) como para el de LiF (220). Por consiguiente, la radiación $SrK\alpha$ no sólo influye en la intensidad medida de la línea $UL\alpha_1$, sino, en mayor cuantía por la situación más próxima, en la del fondo, lo que se traduce en un efecto negativo sobre la intensidad neta de esta última línea (figura 2).

El procedimiento que hemos utilizado para la corrección de dichas interferencias está basado en la expresión siguiente:

$$I_{UL\alpha} = IT_{UL\alpha} - I_F[UL\alpha] - IR_{bK\alpha}[UL\alpha] - ISrK\alpha[UL\alpha] \quad [I]$$

en la que $I_{UL\alpha}$ representa la intensidad neta corregida de la radiación $UL\alpha_1$, $IT_{UL\alpha}$ la correspondiente intensidad total medida, e $I_F[UL\alpha]$, $IR_{bK\alpha}[UL\alpha]$ e $ISrK\alpha[UL\alpha]$ la intensidad debida al fondo, a la radiación $RbK\alpha$ y a la radiación $SrK\alpha$, respectivamente, en la posición angular relativa a la línea $UL\alpha_1$.

Definamos los factores de corrección del fondo correspondientes al uranio, K_{FU} , al rubidio, K_{FRb} , y al estroncio, K_{FSr} , de la forma siguiente:

$$K_{FU} = \frac{I_F[UL\alpha]}{I_F}$$
$$K_{FRb} = \frac{I_F[RbK\alpha]}{I_F}$$
$$K_{FSr} = \frac{I_F[SrK\alpha]}{I_F}$$

en donde IF es la intensidad del fondo medida en la posición angular común, e $IF[RbK\alpha]$ e $IF[SrK\alpha]$ la intensidad debida al fondo en la posición correspondiente a $RbK\alpha$ y $SrK\alpha$, respectivamente.

Asimismo, podemos definir los factores de corrección de la interferencia sobre el uranio del rubidio, KRb , y del estroncio, KSr , como:

$$KRb = \frac{IRbK\alpha [UL\alpha]}{IRbK\alpha - KFRb \cdot IF}$$
$$KSr = \frac{ISrK\alpha [UL\alpha]}{ISrK\alpha - KFSr \cdot IF}$$

siendo $IRbK\alpha$ e $ISrK\alpha$ la intensidad total (pico más fondo) de la respectiva radiación.

Con todo ello, la expresión $[I]$ puede escribirse de la forma siguiente:

$$\begin{aligned} IUL\alpha &= ITUL\alpha - KFU \cdot IF - KRb \cdot (IRbK\alpha - KFRb \cdot IF) - \\ &\quad - KSr \cdot (ISrK\alpha - KFSr \cdot IF) = \\ &= ITUL\alpha - KRb \cdot IRbK\alpha - KSr \cdot ISrK\alpha - \\ &\quad - (KFU - KRb \cdot KFRb - KSr \cdot KFSr) \cdot IF \end{aligned}$$

LLamando

$$KFT = KFU - KRb \cdot KFRb - KSr \cdot KFSr$$

la expresión anterior se convertirá en:

$$IUL\alpha = ITUL\alpha - KRb \cdot IRbK\alpha - KSr \cdot ISrK\alpha - KFT \cdot IF \quad [II]$$

Para deducir los tres factores de corrección de los fondos, hemos utilizado las siguientes muestras exentas prácticamente de uranio, rubidio y estroncio:

- 1) Gel de sílice Merck.
- 2) Patrón natural peridotita PCC-1 del Geological Survey (EE.UU.): contiene 0,005 ppm de uranio, 0,063 ppm de rubidio y 0,41 ppm de estroncio.

3) Patrón natural dunita DTS-1, de la misma procedencia que el anterior: contiene 0,004 ppm de uranio, 0,053 ppm de rubidio y 0,35 ppm de estroncio.

A partir de las intensidades medidas a $26,06^\circ 2\theta$, $26,52^\circ 2\theta$, $25,05^\circ 2\theta$ y $25,70^\circ 2\theta$, se han deducido los valores medios siguientes correspondientes al cristal de LiF (200):

$$\begin{aligned} \text{KFU} &= 0,953 \\ \text{KFRb} &= 0,904 \\ \text{KFSr} &= 1,115 \end{aligned}$$

Asimismo, de las intensidades medidas a $37,23^\circ 2\theta$, $37,87^\circ 2\theta$, $35,73^\circ 2\theta$ y $36,90^\circ 2\theta$, se ha deducido para el cristal de LiF (220):

$$\begin{aligned} \text{KFU} &= 0,977 \\ \text{KFRb} &= 0,953 \\ \text{KFSr} &= 1,407 \end{aligned}$$

En cuanto a los factores de corrección de las interferencias, KRb y KSr, los hemos calculado a partir de una serie de muestras, preparadas con base gel de sílice Merck, conteniendo todas ellas 3 ppm de U_3O_8 , y, respectivamente, 500 ppm de rubidio y 500 ppm de estroncio, 400 ppm de rubidio y 1000 ppm de estroncio, 300 ppm de rubidio y 1500 ppm de estroncio, 200 ppm de rubidio y 2000 ppm de estroncio, 100 ppm de rubidio y 2500 ppm de estroncio, y 0 ppm de rubidio y 0 ppm de estroncio.

LLamando $(IRbK\alpha)_i$ e $(ISrK\alpha)_i$ a la intensidad total (pico más fondo) de las líneas $RbK\alpha$ y $SrK\alpha$, respectivamente, en cualquiera de las muestras anteriores (i); $(IRbK\alpha)_o$ e $(ISrK\alpha)_o$ a las intensidades de las líneas anteriores correspondientes a la muestra exenta de rubidio y de estroncio; $(IUL\alpha)_i$ a la intensidad corregida de fondo de la línea $UL\alpha_1$ en la muestra i, e $(IUL\alpha)_o$ a la correspondiente a la muestra con contenido nulo de rubidio y de estroncio, se cumplirá:

$$\begin{aligned} &[(IRbK\alpha)_i - (IRbK\alpha)_o] \cdot KRb + [(ISrK\alpha)_i - (ISrK\alpha)_o] \cdot KSr = \\ &= (IUL\alpha)_i - (IUL\alpha)_o \end{aligned}$$

Aplicando esta expresión a los valores obtenidos con las seis muestras con base gel de sílice, se tendrán cinco ecuaciones con las dos incógnitas KRb y KSr. Mediante todas las combinaciones posibles entre dichas ecuaciones tomadas de dos en dos, se han deducido los valores medios siguientes:

1) Con cristal de LiF (200)

$$KRb = 1,590 \cdot 10^{-3}$$

$$KSr = -0,919 \cdot 10^{-3}$$

2) Con cristal de LiF (220)

$$KRb = 0,960 \cdot 10^{-3}$$

$$KSr = -0,337 \cdot 10^{-3}$$

Obsérvese que los factores KSr son negativos. Ello es consecuencia de la mayor influencia de la radiación SrK α sobre la posición de medida del fondo que sobre la correspondiente a la línea UL α_1 , según se ha indicado anteriormente.

Teniendo en cuenta los coeficientes anteriores y las sensibilidades obtenidas para las líneas RbK α , SrK α y UL α_1 , puede decirse que, con el cristal de LiF (200), 100 ppm de rubidio producen un incremento de 0,35 ppm en la concentración aparente de U₃O₈, mientras que 100 ppm de estroncio dan lugar a una disminución de la concentración de U₃O₈ deducida equivalente a 0,25 ppm. Con el cristal de LiF (220), 100 ppm de rubidio dan lugar a un aumento de 0,19 ppm y 100 ppm de estroncio a una disminución de 0,10 ppm de U₃O₈.

Con los factores KRb, KSr y KFT se han calculado, mediante la expresión [II], los valores corregidos de IUL α correspondientes a cada una de las cinco muestras que contienen rubidio y estroncio. El error medio deducido en las concentraciones de U₃O₈ al aplicar dichos factores es 6,3 ó 5,7%, según se emplee el cristal de LiF (200) o el de LiF (220).

Para confirmar la bondad de los factores de corrección anteriores, hemos realizado adiciones de ambos elementos interferentes a dos muestras de granito natural (A y B), que contienen, respectivamente, 160 ppm de rubidio, 10 ppm de estroncio, y 140 ppm de rubidio, 120 ppm de estroncio. En la tabla 3 se indican las concentraciones de U₃O₈ deducidas, con cada uno de los dos cristales, mediante la expresión [II] y la ecuación de calibrado obtenida mediante el empleo de los patrones, según se especifica en el apartado siguiente. Como puede observarse, en ambos casos la concordancia resulta satisfactoria.

TABLA 3

Comprobación de los factores de corrección de las interferencias.

Muestra base	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Concentración de U ₃ O ₈ calculada (ppm)	
			Cristal LiF (200)	Cristal LiF (220)
A	160	10	16,2	16,2
"	250	1250	16,0	15,4
"	500	2500	16,3	16,3
B	140	120	6,8	7,5
"	250	1250	7,0	6,8
"	500	2500	7,4	7,4

Obtención de la recta de calibrado

Utilizando los patrones preparados tomando como bases el granito natural que contiene 4,60 ppm de U₃O₈ y la gel de sílice, así como los patrones granitos G-1 y G-2, se ha hecho un ajuste por mínimos cuadrados de la ecuación de la recta:

$$CU_3O_8 = D + E \frac{IUL\alpha}{IMoK\beta(C)} \quad [III]$$

en donde CU₃O₈ representa la concentración de U₃O₈, en ppm, IUL α viene dada por la expresión [II], e IMoK β (C) equivale a la intensidad total (pico más fondo) de la radiación MoK $\beta_{1,3}$ Compton. Los valores deducidos de los parámetros D y E son los siguientes:

1) Con cristal de LiF (200)

$$D = 0,0560$$

$$E = 771,67$$

siendo 0,55 ppm la desviación típica del ajuste (factor de exactitud).

2) Con cristal de LiF (220)

$$D = 0,0097$$

$$E = 714,09$$

con una desviación típica del ajuste de 0,66 ppm.

Teniendo en cuenta la relación existente entre el límite de detección y el de determinación, se ha estimado este último en 3 ppm con ambos cristales.

En la tabla 4 se resumen las condiciones operativas de excitación y medida. El tiempo de recuento para la línea $UL\alpha_1$ y el fondo se ha fijado en 200 s. Con él se obtiene, utilizando el cristal de LiF (200), una desviación típica relativa de $\pm 3,15\%$ para una muestra que contiene 6,8 ppm de U_3O_8 , mientras que con 100 s la desviación típica es $\pm 5,29\%$.

TABLA 4

Condiciones instrumentales de excitación y medida

Portamuestras	: 42,5 mm de abertura
Tubo	: ánodo de molibdeno
kV/mA	: 90/30
Atmósfera	: aire
Colimador	: 150 μ m
Detector	: centelleo
Tensión detector	: 1,1 kV
Selector de alturas de impulsos	: 2,4 - 7 V

$^{\circ} 2 \theta$

Línea	Cristal LiF (200)	Cristal LiF (220)	Tiempo de recuento (s)
$UL\alpha_1$	26,06	37,23	200
Fondo	25,70	36,90	200
$RbK\alpha$	26,52	37,87	20
$SrK\alpha$	25,05	35,73	20
$MoK\beta$ (C)	18,86	26,82	40

Ahora bien, el "software" X-150, suministrado por la firma Philips para el tratamiento "on line" de los datos procedentes del espectrómetro, con vistas a deducir las concentraciones de U_3O_8 en las muestras, no permite operar directamente con una función como la [III], habida cuenta de que, de acuerdo con la expresión [II], hay que restar tres términos de $ITUL\alpha$ y el indicado "software" sólo permite hasta dos sustracciones. Por este motivo, hemos modificado el proceso de tratamiento de datos, desglosando los términos del segundo miembro de la función [III] en dos componentes:

$$CU_3O_8 = D + E \cdot \frac{ITUL\alpha - KFT.IF - KSr.ISrK\alpha}{IMoK\beta(C)} - E.KRb \cdot \frac{IRbK\alpha}{IMoK\beta(C)}$$
$$= C_1 - C_2$$

De esta forma, mediante sendas ecuaciones de calibrado de parámetros respectivos D, E y cero, E.KRb, se deducen C_1 y C_2 , cuya diferencia será la concentración de U_3O_8 .

Para la información de los resultados, hemos desarrollado un programa en lenguaje BASIC, que calcula previamente dichas diferencias (apéndice II).

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X para la determinación del uranio en concentraciones comprendidas entre 3 y 100 ppm de U_3O_8 . La preparación de la muestra es muy simple, requiriéndose únicamente un tamaño de partícula inferior a $74 \mu m$. Con el fin de facilitar la fase de presentación de las muestras al espectrómetro, se ha diseñado un portamuestras que permite la instalación eficaz de láminas de "mylar" de $12,5 \mu m$ de espesor, con un porcentaje de roturas mínimo durante el montaje.

Se han tenido en cuenta la influencia del fondo y las interferencias de los elementos rubidio y estroncio, habiéndose deducido coeficientes de corrección específicos para las líneas $RbK\alpha$ y $SrK\alpha$. A este fin se ha empleado un modelo matemático basado en las intensidades de línea medidas en ausencia y en presencia de dichos elementos interferentes. En cuanto al fondo espectral, se han tenido en cuenta las diferencias de intensidad entre la posición angular de medida seleccionada y las teóricas correspondientes a las líneas $UL\alpha_1$, $SrK\alpha$ y $RbK\alpha$, habiéndose calculado los respectivos factores de corrección.

El límite de determinación conseguido (3 ppm) puede considerarse como el resultado de aplicar las posibilidades máximas del espectrómetro utilizado, para este tipo de análisis. Se ha podido comprobar que al aumentar la superficie irradiada de $6,2$ a $14,2 \text{ cm}^2$ (129%), el incremento de intensidad observado para la línea $UL\alpha_1$, es inferior al 9%. Sin embargo, el efecto de la potencia del tubo es mucho más favorable, resultando fundamental operar a 2700 W (90 kV, 30 mA).

Teniendo en cuenta la preferencia en diversos laboratorios por el empleo del cristal de $LiF (220)$ en lugar del de $LiF (200)$, se dan a conocer los resultados obtenidos con cada uno de estos cristales.

El tiempo total requerido para las medidas en el espectrómetro es de diez minutos por muestra, ya que se emplean

tiempos de recuento de 200's para las radiaciones analítica y de fondo, además de los requeridos para las restantes medidas, que corresponden a la radiación patrón interno ($M_{\text{ok}}\beta(C)$) y a las líneas interferentes.

La precisión de las determinaciones es de un 3% aproximadamente, al nivel de probabilidad σ , para medidas realizadas en un mismo día. Teniendo en cuenta las bajas concentraciones determinadas por este método, se requiere una frecuente y cuidadosa actualización de los parámetros de la recta de calibrado.

BIBLIOGRAFIA

- (1) DIAZ-GUERRA, J.P. y BAYON, A.; Informe J.E.N. 470, (1980) y An. Quím., 74, (1978), 881.
- (2) DIAZ-GUERRA, J.P.; Informe J.E.N. ES 2201/I-5, (1976).
- (3) ARRIBAS, A.; Studia Geologica, 9, (1975), 7
- (4) QUINTIN, M. y MARTIN, A.; Proceedings XVIII Colloquium Spectroscopicum Internationale, Grenoble (1975), vol. III, pág. 798.
- (5) JAMES, G.W.; Anal. Chem., 49, (1977), 967.
- (6) DIAZ-GUERRA, J.P. y ROCA, M.; Informe J.E.N. 480, (1980).
- (7) MILLER, A.G.; Anal. Chem., 48, (1976), 176.



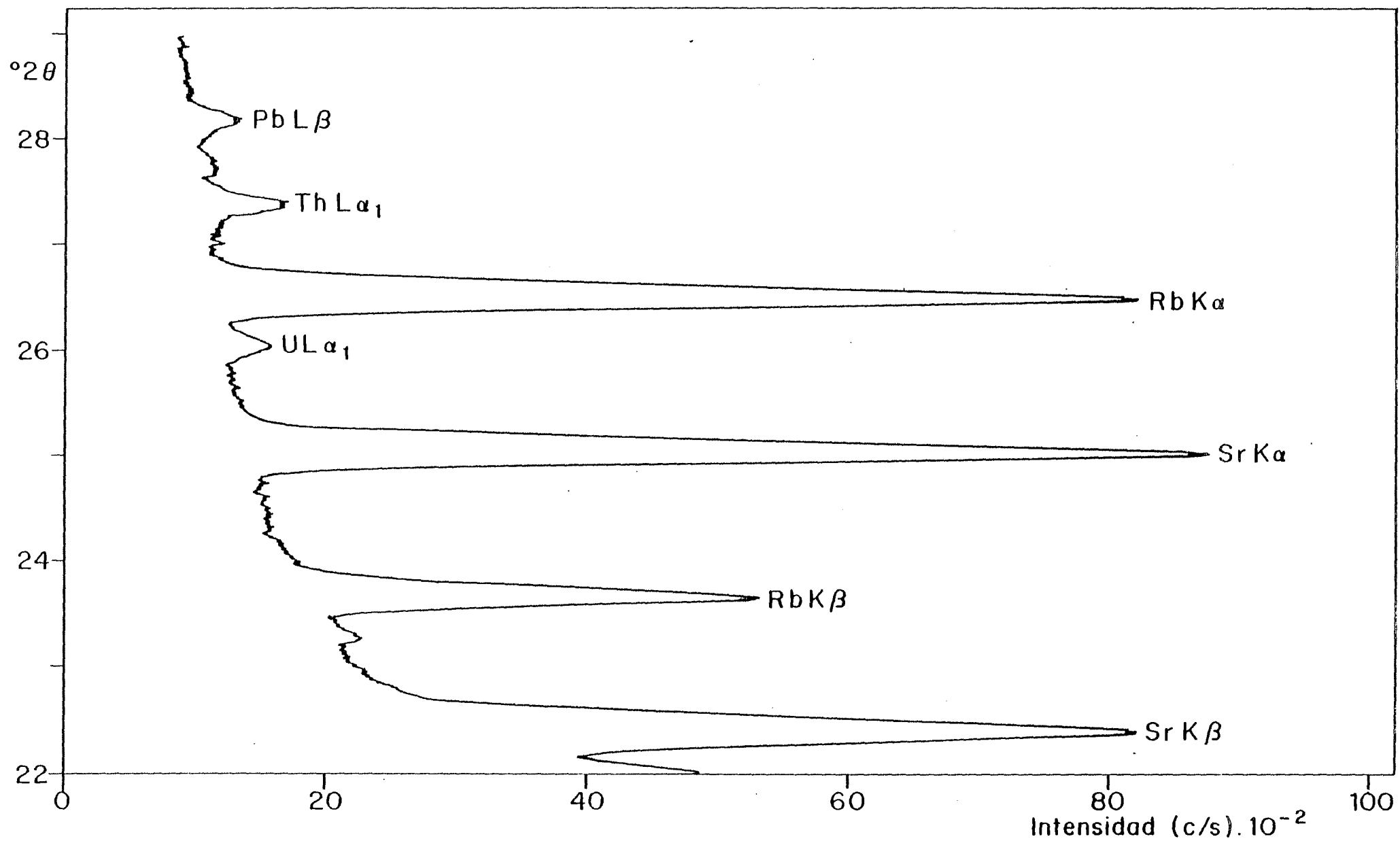


FIG.1.- ESPECTRO DE UNA MUESTRA DE GRANITO CON CRISTAL DE LiF (200).

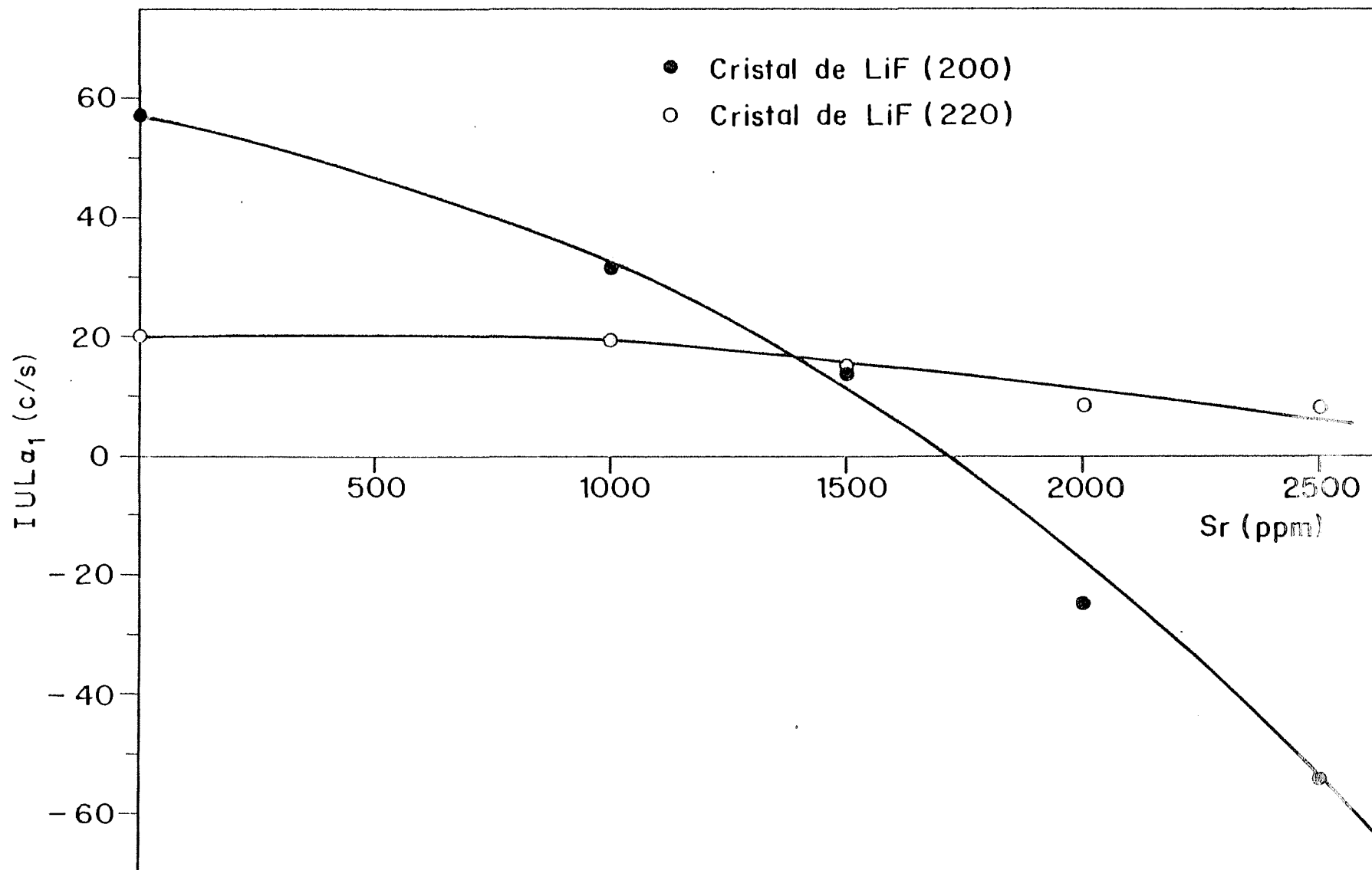
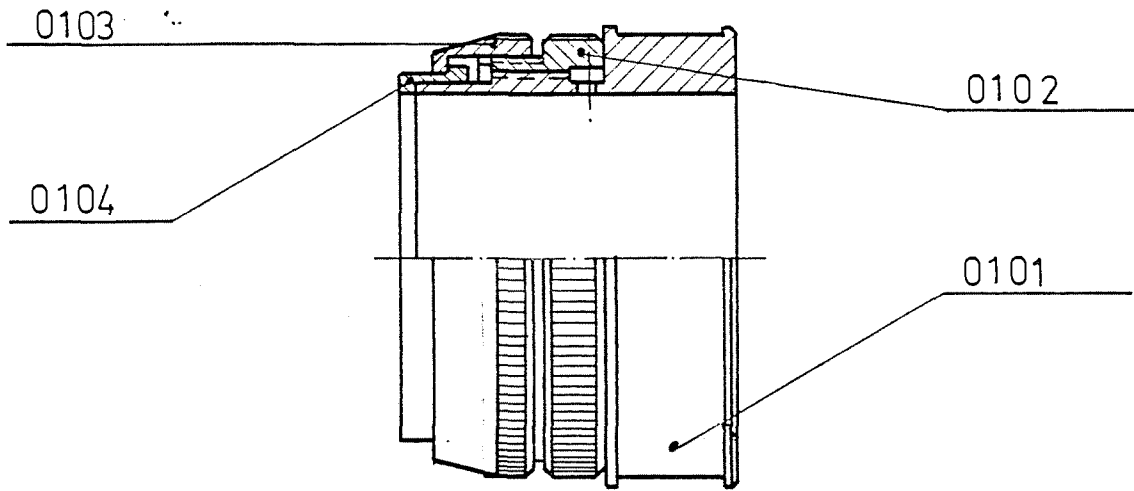


FIG.2.- EFECTO DE LA INTERFERENCIA DE LA LINEA Sr $K\alpha$ SOBRE LA INTENSIDAD NETA DE LA LINEA $UL\alpha_1$, EN EL LIMITE DE DETERMINACION (3 ppm DE U_3O_8).

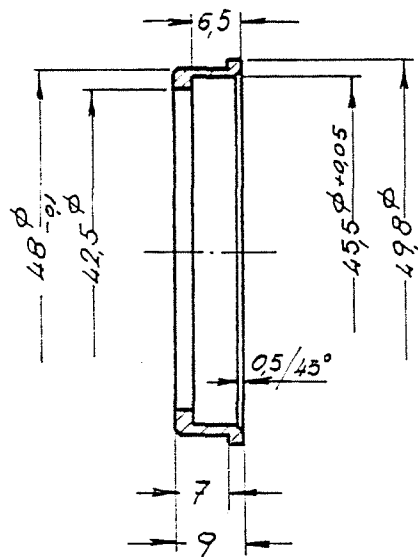
APENDICE I

=====

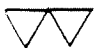
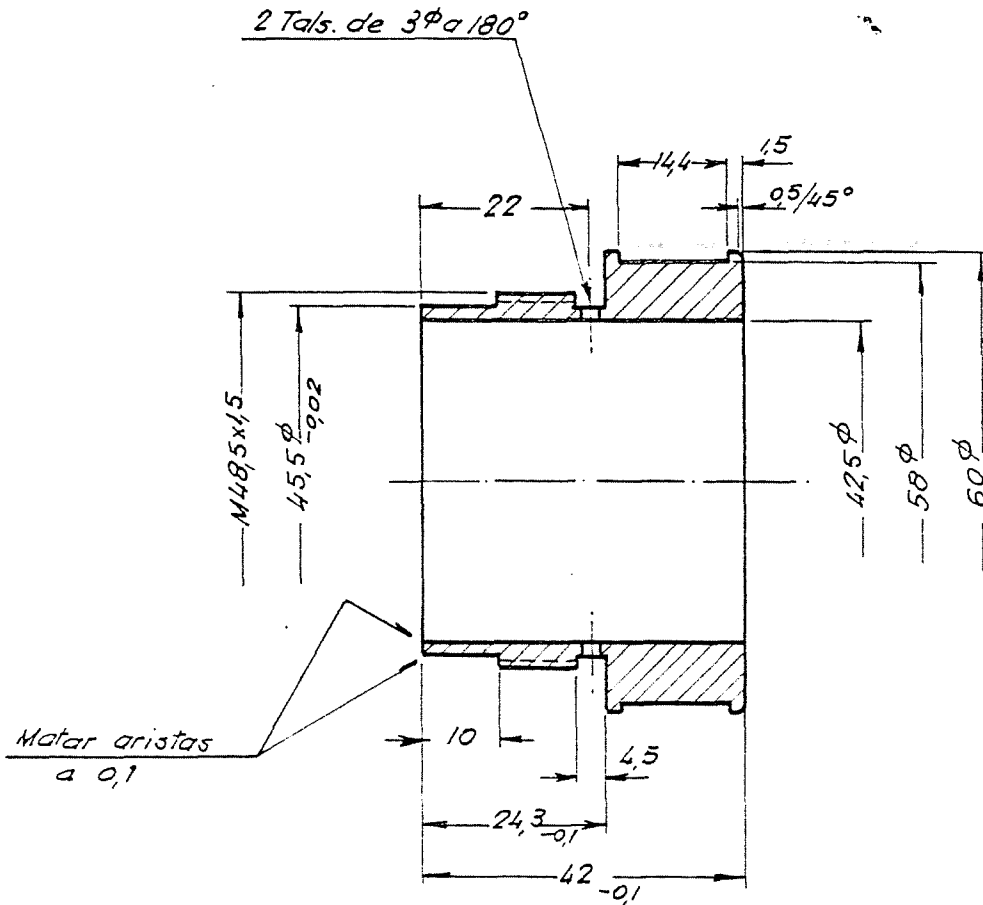




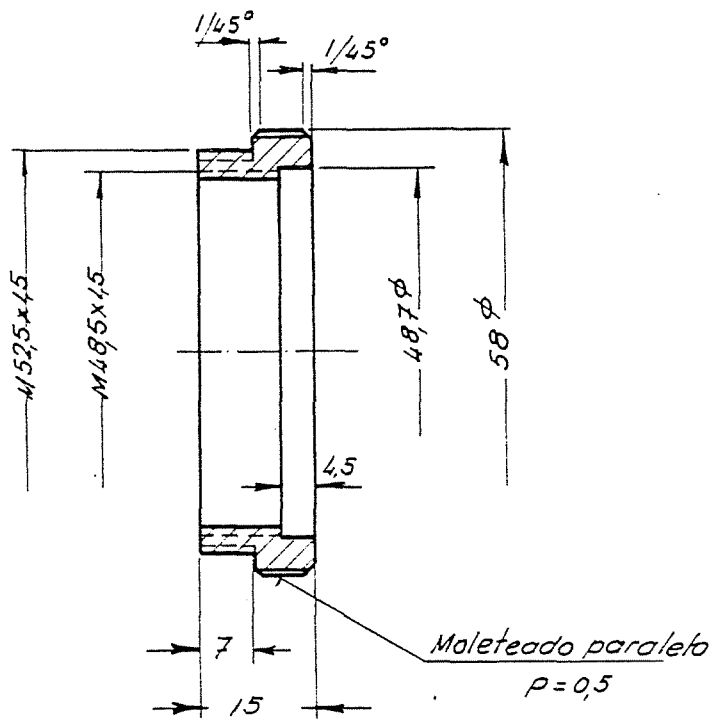
27-XI-79 <i>Rodriguez</i>	DEPARTAMENTO DE FÍSICA	COMISION DE ANALITICA
1:1	PORTA MUESTRAS (Rayos X)	
INSTRUMENTOS	Tipo II	
	2522 - Conj.	



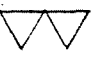
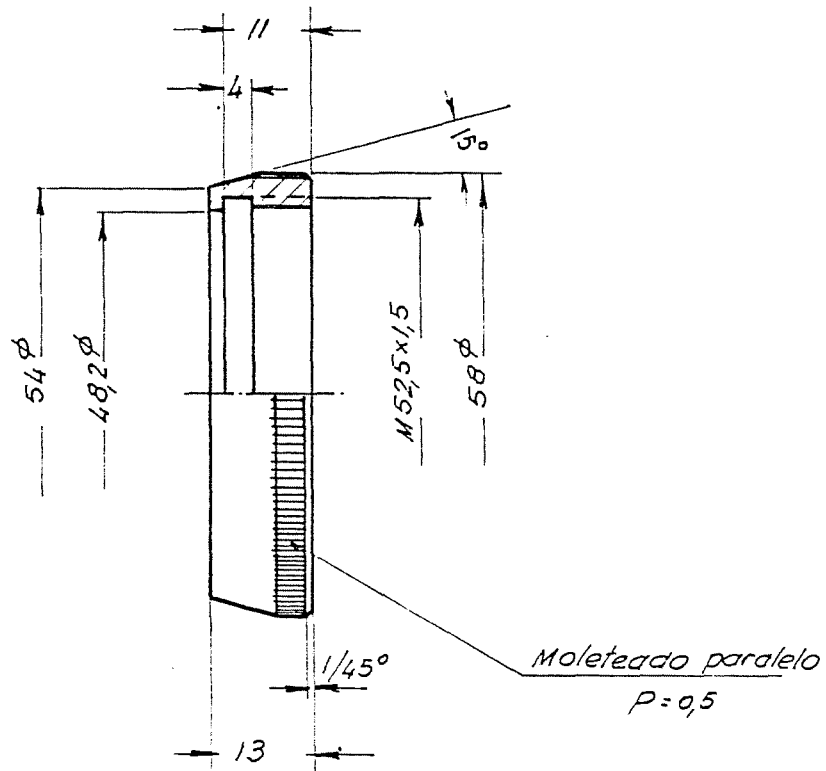
27-XI-79 <i>Rodriguez</i>	DEPARTAMENTO DE FÍSICA	COMISION DE ANALITICA
1:1	BASTIDOR	
Aceros inoxi.		
INSTRUMENTOS 1	2522-0104	



<p>27-XI-79 <i>Producción</i></p> <p>1:1</p> <p>Acero inoxi...</p>	<p>LABORATORIO DE ANALITICA</p> <p>CUERPO</p>
<p>1</p>	<p>2522-0101</p>



<p>27-XI-79 <i>Adelfo</i></p> <p>1:1</p> <p>Earlumin</p> <p>1</p>	<p>LABORATORIO DE ANALITICA</p> <p>EXTRACTOR</p>	<p>2522-0102</p>
---	--	------------------



<p>27-XI-79 <i>[Signature]</i></p> <p>1:1</p> <p>Earlumin.</p>	<p>TUERCA</p>
<p>1</p>	<p>2522-0103</p>

APENDICE II

=====




```

0010 REM INFORMACION RESULTADOS DETERMINACION BAJAS CONCENTRACIONES
0020 REM DE URANIO.
0030 DIM U(400),C(200),B(200),CS(6),BS(6),DS(50)
0040 PRINT "FECHA:";
0050 INPUT F1
0060 PRINT
0070 PRINT "NUMERO DE MUESTRAS:";
0080 INPUT M
0090 PRINT
0100 PRINT "PROCEDENCIA:";
0110 INPUT DS
0120 PRINT
0130 LET S=M/50
0140 IF M/50=INT(M/50) THEN 0160
0150 LET S=INT(M/50)+1
0160 FOR J=1 TO 2*M
0170 READ U(J)
0180 NEXT J
0190 FOR J=1 TO M
0200 LET C(J)=U(2*J-1)-U(2*J)
0210 IF C(J)=-1 THEN 0230
0220 LET C(J)=C(J)/1000
0230 NEXT J
0240 PRINT"SE CONOCEN LOS RESULTADOS RADIOMETRICOS O FLUORIMETRICOS?";
0250 INPUT AS
0260 PRINT
0270 IF AS="NO" THEN 0330
0280 FOR J=1 TO M
0290 READ B(J)
0300 IF B(J)=-1 THEN 0320
0310 LET B(J)=B(J)/100
0320 NEXT J
0330 LET N=H1=1
0340 PRINT "SU HOJA NUMERO:";
0350 INPUT H3
0360 PRINT
0370 PRINT "SU REFERENCIA ES MIXTA?";
0380 INPUT G3
0390 PRINT "SU REFERENCIA DE LA PRIMERA MUESTRA:";
0400 IF G3="SI" THEN 0440
0410 LET S3=" "
0420 INPUT R1
0430 GOTO 0450
0440 INPUT S3,R1
0450 PRINT
0460 PRINT "REFERENCIA D.O.M.A. DE LA PRIMERA MUESTRA:";
0470 INPUT N3,R2
0480 LET T=R2
0490 PRINT
0500 PRINT "-----"
0510 PRINT
0520 PRINT
0530 PRINT " *JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR*"
0540 PRINT
0550 PRINT "DE DIVISION DE QUIMICA"
0560 PRINT "Y MEDIO AMBIENTE A",DS
0570 PRINT
0580 PRINT "
0590 PRINT "

```

N/HOJA:";H1;S
S/HOJA:";H3

```

0600 PRINT "                RESULTADOS (EN TANTOS POR MIL)"
0610 PRINT "-----"
0620 PRINT
0630 PRINT " SU REFERENCIA                REF.D.Q.M.A.                U308                U308(B)"
0640 PRINT"-----"                "-----"                "-----"                "-----"
0650 FOR J=N TO N+49
0660 IF R2=T+M THEN 0990
0670 IF AS="NO" THEN 0710
0680 LET B1=INT(B(J))
0690 LET B2=INT(10000*(B(J)-B1))
0700 CALL (9,B1,B2,B3,1,4)
0710 IF C(J)=-1 THEN 0940
0720 IF C(J)<.003 THEN 0850
0730 LET C1=INT(C(J))
0740 LET C2=INT(10000*(C(J)-C1))
0750 CALL (9,C1,C2,C3,1,4)
0760 IF AS="NO" THEN 0830
0770 IF B(J)=-1 THEN 0830
0780 IF B(J)<.003 THEN 0810
0790 PRINT SS;R1,NS;R2,C3," ",B3
0800 GOTO 0950
0810 PRINT SS;R1,NS;R2,C3," ", "<.003"
0820 GOTO 0950
0830 PRINT SS;R1,NS;R2,C3
0840 GOTO 0950
0850 IF AS="NO" THEN 0920
0860 IF B(J)=-1 THEN 0920
0870 IF B(J)<.003 THEN 0900
0880 PRINT SS;R1,NS;R2,"<.003"," ",B3
0890 GOTO 0950
0900 PRINT SS;R1,NS;R2,"<.003"," ", "<.003"
0910 GOTO 0950
0920 PRINT SS;R1,NS;R2,"<.003"
0930 GOTO 0950
0940 PRINT SS;R1,NS;R2,"ANULADA"
0950 LET R1=R1+1
0960 LET R2=R2+1
0970 NEXT J
0980 LET N=N+50
0990 LET H1=H1+1
1000 IF H1-1<S THEN 1040
1010 FOR J=1 TO S*50-M
1020 PRINT
1030 NEXT J
1040 PRINT "-----"
1050 PRINT "OBSERVACIONES:"
1060 PRINT
1070 PRINT "                FECHA:";FS
1080 PRINT
1090 PRINT "-----"
1100 IF R2=T+M THEN 1160
1110 GOTO 0510
1120 REM INTRODUCIR CONCENTRACIONES DE R.X., EN P.P.M., CON INSTR.
1130 REM 5000 Y SIGUIENTES, UTILIZANDO -1,0 COMO PAREJA DE VALORES
1140 REM (URANIO Y CORRECCION) PARA ANULAR UNA MUESTRA.
1150 REM INTRODUCIR CONCENTR. RADIMETRICAS, EN PPM/10, CON INSTR.
1160 REM 7500 Y SIGU., UTILIZANDO -1 CUANDO NO SE CONOZCA UN RESULTADO.
1170 END

```

J. E. N. 498

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Determination of low concentrations of uranium in granite samples by X-ray fluorescence".

DIAZ-GUERRA, J.P.; ROCA, M. (1981) 26 pp. 8 figs. 7 refs.

An x-ray fluorescence method for the determination of uranium in granite samples for concentrations ranging from 3 to 100 ppm U_3O_8 has been developed. To this purpose a sample holder, specially designed, allowing the irradiation of sample surfaces 42.5 mm in diameter and a molybdenum tube operating with a power of 2700 W (90 kV, 30 mA) are used. The background influence and the spectral interferences from rubidium and strontium have been taken into account and specific correction coefficients have been computed. A BASIC program facilitates the report of the analytical results.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B11. Uranium. X-ray fluorescence analysis. Granites. Trace amounts.

J. E. N. 498

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Determination of low concentrations of uranium in granite samples by X-ray fluorescence".

DIAZ-GUERRA, J.P.; ROCA, M. (1981) 26 pp. 8 figs. 7 refs.

An x-ray fluorescence method for the determination of uranium in granite samples for concentrations ranging from 3 to 100 ppm U_3O_8 has been developed. To this purpose a sample holder, specially designed, allowing the irradiation of sample surfaces 42.5 mm in diameter and a molybdenum tube operating with a power of 2700 W (90 kV, 30 mA) are used. The background influence and the spectral interferences from rubidium and strontium have been taken into account and specific correction coefficients have been computed. A BASIC program facilitates the report of the analytical results.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B11. Uranium. X-ray fluorescence analysis. Granites. Trace amounts.

J. E. N. 498

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Determination of low concentrations of uranium in granite samples by X-ray fluorescence".

DIAZ-GUERRA, J.P.; ROCA, M. (1981) 26 pp. 8 figs. 7 refs.

An x-ray fluorescence method for the determination of uranium in granite samples for concentrations ranging from 3 to 100 ppm U_3O_8 has been developed. To this purpose a sample holder, specially designed, allowing the irradiation of sample surfaces 42.5 mm in diameter and a molybdenum tube operating with a power of 2700 W (90 kV, 30 mA) are used. The background influence and the spectral interferences from rubidium and strontium have been taken into account and specific correction coefficients have been computed. A BASIC program facilitates the report of the analytical results.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B11. Uranium. X-ray fluorescence analysis. Granites. Trace amounts.

J. E. N. 498

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Determination of low concentrations of uranium in granite samples by X-ray fluorescence".

DIAZ-GUERRA, J.P.; ROCA, M. (1981) 26 pp. 8 figs. 7 refs.

An x-ray fluorescence method for the determination of uranium in granite samples for concentrations ranging from 3 to 100 ppm U_3O_8 has been developed. To this purpose a sample holder, specially designed, allowing the irradiation of sample surfaces 42.5 mm in diameter and a molybdenum tube operating with a power of 2700 W (90 kV, 30 mA) are used. The background influence and the spectral interferences from rubidium and strontium have been taken into account and specific correction coefficients have been computed. A BASIC program facilitates the report of the analytical results.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B11. Uranium. X-ray fluorescence analysis. Granites. Trace amounts.

J. E. N. 498

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Determinación de bajas concentraciones de uranio en granitos mediante fluorescencia de rayos X".

DIAZ-GUERRA, J.P.; ROCA, M. (1981) 26 pp. 8 figs. 7 refs.

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X para la determinación del uranio en granitos en concentraciones comprendidas entre 3 y 100 ppm de U_3O_8 , utilizándose para ello un portamuestras de gran abertura (42,5 mm de diámetro) especialmente diseñado y operándose con tubo de molibdeno a una potencia elevada (90 kV, 30 mA). Se han tenido en cuenta la influencia del fondo y las interferencias de los elementos rubidio y estroncio, habiéndose deducido coeficientes de corrección específicos. Un programa preparado en lenguaje BASIC facilita la información de los resultados.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. Uranium. X-ray fluorescence analysis. Granites. Trace amounts.

J. E. N. 498

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Determinación de bajas concentraciones de uranio en granitos mediante fluorescencia de rayos X".

DIAZ-GUERRA, J.P.; ROCA, M. (1981) 26 pp. 8 figs. 7 refs.

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X para la determinación del uranio en granitos en concentraciones comprendidas entre 3 y 100 ppm de U_3O_8 , utilizándose para ello un portamuestras de gran abertura (42,5 mm de diámetro) especialmente diseñado y operándose con tubo de molibdeno a una potencia elevada (90 kV, 30 mA). Se han tenido en cuenta la influencia del fondo y las interferencias de los elementos rubidio y estroncio, habiéndose deducido coeficientes de corrección específicos. Un programa presentado en lenguaje BASIC facilita la información de los resultados.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. Uranium. X-ray fluorescence analysis. Granites. Trace amounts.

J. E. N. 498

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Determinación de bajas concentraciones de uranio en granitos mediante fluorescencia de rayos X".

DIAZ-GUERRA, J.P.; ROCA, M. (1981) 26 pp. 8 figs. 7 refs.

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X para la determinación del uranio en granitos en concentraciones comprendidas entre 3 y 100 ppm de U_3O_8 , utilizándose para ello un portamuestras de gran abertura (42,5 mm de diámetro) especialmente diseñado y operándose con tubo de molibdeno a una potencia elevada (90 kV, 30 mA). Se han tenido en cuenta la influencia del fondo y las interferencias de los elementos rubidio y estroncio, habiéndose deducido coeficientes de corrección específicos. Un programa preparado en lenguajes BASIC facilita la información de los resultados.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. Uranium. X-ray fluorescence analysis. Granites. Trace amounts.

J. E. N. 498

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Determinación de bajas concentraciones de uranio en granitos mediante fluorescencia de rayos X".

DIAZ-GUERRA, J.P.; ROCA, M. (1981) 26 pp. 8 figs. 7 refs.

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X para la determinación del uranio en granitos en concentraciones comprendidas entre 3 y 100 ppm de U_3O_8 , utilizándose para ello un portamuestras de gran abertura (42,5 mm de diámetro) especialmente diseñado y operándose con tubo de molibdeno a una potencia elevada (90 kV, 30 mA). Se han tenido en cuenta la influencia del fondo y las interferencias de los elementos rubidio y estroncio, habiéndose deducido coeficientes de corrección específicos. Un programa presentado en lenguaje BASIC facilita la información de los resultados.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. Uranium. X-ray fluorescence analysis. Granites. Trace amounts.