

Análisis espectroquímico de lectura directa de
aleaciones de magnesio

por

M. Roca Adell

Este trabajo ha sido publicado en Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, Serie B-Química. Tomo LIX(B). Pág. 345. Núm. 5 Mayo 1963.

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

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Las publicaciones señaladas con la signatura /I pertenecen a la categoría a, "Memorias Científicas Originales"; las señaladas con la signatura /N pertenecen a la categoría b, "Publicaciones Provisionales o Notas Iniciales"; y los señalados con las signaturas /C, /CM, /B, /Conf pertenecen a la categoría c, "Estudios Recapitulativos" de acuerdo con la recomendación GC(VII) /RES/150 del OIEA; y la UNESCO/NS/177.

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

I N D I C E

	Págs.
1.- INTRODUCCION	1
2.- APARATOS	2
3.- DETERMINACION DE ALUMINIO	2
3.1. Preparación de patrones	2
3.2. Obtención de la curva de trabajo	3
4.- DETERMINACION DE Be, Ca, Fe, Si y Zn.	4
4.1. Preparación de patrones	4
4.2. Obtención de las curvas de trabajo	4
5.- ANALISIS DE LAS MUESTRAS	6
6.- PRECISION Y EXACTITUD	6
BIBLIOGRAFIA	9

ANÁLISIS ESPECTROQUÍMICO DE LECTURA DIRECTA
DE ALEACIONES DE MAGNESIO

Por

ROCA ADELL, M.*

1.- INTRODUCCION

El magnesio es un metal de gran interés para el recubrimiento de elementos combustibles nucleares debido a que su sección eficaz es extremadamente pequeña, no forma compuestos intermetálicos con el uranio, tiene buena resistencia a la corrosión hasta temperaturas de 400-430 °C, su densidad es pequeña, se trabaja bien y su precio es razonable.

Investigaciones relativamente recientes han mostrado que en combinación con elementos tales como Zr, Th, Mn, Ce y otros, forma aleaciones particularmente resistentes a la corrosión a temperaturas de hasta 450 °C. Son de especial interés sus aleaciones con el berilio altamente resistentes hasta su temperatura de fusión; el procedimiento industrial de alear el berilio con el magnesio utiliza como vehículo una aleación Al-Be: así se obtiene la aleación Mg-0,8 por ciento Al-0,01 por ciento Be, conocida con el nombre de Magnox Al2. A petición de la División de Metalurgia de la Junta de Energía Nuclear, hemos desarrollado un método de análisis de este tipo de aleación, utilizando un instrumento de espectroscopía de lectura directa: el cuantómetro.

Los elementos que interesa determinar son los siguientes: Al, Be, Ca, Fe, Si y Zn. Los órdenes de concentración de los dos menores constituyentes aleados, Al y Be, ya han sido indicados anteriormente. Los restantes elementos son impurezas que repercuten desfavorablemente sobre las propiedades de la aleación, por lo que sus concentraciones han de ser inferiores a determinados límites.

La manera más sencilla de abordar el problema consiste, sin duda, en el empleo de autoelectrodos (1) (2). Sin embargo, no nos ha sido posible el empleo de dicha técnica por carecer de patrones metálicos adecuados para la obtención de las curvas de trabajo. Por ello hay que recurrir a la disolución de las muestras y a su análisis mediante técnicas para soluciones (3) o a su conversión en óxidos, analizados mediante técnicas adecuadas para sólidos no conductores. De esta forma pueden emplearse patrones sintéticos y al

*

División de Química.

mismo tiempo se elimina la posible influencia sobre los resultados de las segregaciones existentes en las muestras, de la forma y tamaño de estas últimas y de su historia metalúrgica. Las técnicas de análisis de soluciones no son lo suficientemente sensibles; incluso la técnica de "chispa en cobre" (4), de gran sensibilidad absoluta, no permite sacar partido de esta ventaja, debido a la pequeña cantidad de muestra que puede depositarse sobre el electrodo. Por este motivo se ha recurrido a la conversión de las muestras en óxidos.

Para la determinación del aluminio, cuya concentración es relativamente elevada, hemos utilizado una técnica de briquetas excitadas mediante una descarga interrumpida (5), empleándose el magnesio como patrón interno.

Para los restantes elementos se ha hecho uso de un método de combustión total en arco de corriente continua. No se ha empleado la técnica de destilación fraccionada con Ga_2O_3 o ClK como portador (6), pues al disponer en los programas del cuantómetro de una línea de magnesio adecuada para su uso como patrón interno, está más indicada la combustión total, cuya sensibilidad es, por otra parte, suficiente.

Para cada una de ambas técnicas se ha preparado una serie de patrones por separado, en el segundo caso conteniendo 0,8 por ciento de Al para corregir una posible influencia de dicho elemento.

2. APARATOS

Se ha utilizado un cuantómetro A. R. L., descrito detalladamente en un trabajo anterior (7).

3. DETERMINACION DE ALUMINIO

3.1. Preparación de patrones.

Mezclando convenientemente MgO y Al_2O_3 "Johnson Matthey" se ha obtenido una serie de patrones, cuyo contenido de Al en Mg es el siguiente:

1,50 - 1,25 - 1,00 - 0,75 - 0,50 - 0 %

Cada uno de estos patrones se ha mezclado con el doble de su peso de polvo de grafito, especial para briquetas "United Carbon" en vibradores "Wig-L-Bug". Con porciones de 300 mg de dicha mezcla se han formado briquetas de 1/4 de pulgada de diámetro, en una prensa especial ARL para briquetas, con carga de 7.000 libras. Antes de su excitación, cada briqueta, introducida en una cápsula de platino, se calcina durante quince minutos a 400 °C en mufla de cuarzo, con el fin de evitar su exfoliación bajo la acción de la descarga.

3.2. Obtención de la curva de trabajo.

Con el fin de observar el curso de volatilización y excitación con el tiempo del aluminio y del patrón interno magnesio, hemos excitado el patrón más concentrado y un blanco en las condiciones indicadas más adelante, utilizando el dispositivo de lecturas instantáneas de intensidades. Las curvas obtenidas se representan en la figura 1. Se observa que a partir de los cuarenta-cincuenta segundos la intensidad de la línea de aluminio se asemeja bastante a la del fondo correspondiente, no ocurriendo lo mismo con el magnesio, que se encuentra en gran proporción y necesita un tiempo muchísimo mayor para su total volatilización con el tipo de descarga empleado.

En consecuencia hemos fijado para la realización de los análisis un tiempo de excitación de cuarenta y cinco segundos.

Excitación: Descarga interrumpida sobreamortiguada (Multi source).

Tensión primario	180	V
Autoinducción	360	μ H
Capacidad	60	μ F
Resistencia	50	Ohm
Angulo de fase	90°	
Tensión de salida	750	V
Intensidad	5,5	A
Tiempo de excitación	45	segundos

Sistema de electrodos: La briqueta se coloca en el cráter, de 6,5 mm de diámetro y 1 mm de profundidad, de electrodo de grafito U.C. de 3/8 de pulgada de diámetro. El contraelectrodo es de grafito de 1/8 de pulgada de diámetro. El electrodo inferior es el positivo y la separación entre electrodos es de 4 mm. Se utilizan las dos caras de la briqueta.

Registro:

Tiempo de preintegración	0 segundos
Tiempo de integración	45 segundos
Líneas utilizadas	Mg 5528,5
	Al 2652,5

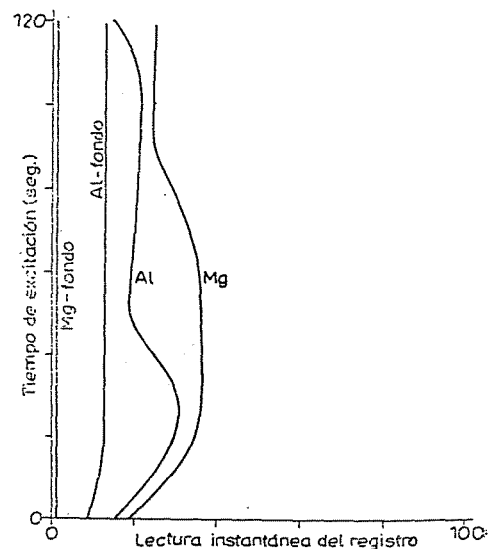


Figura 1.

Curvas de volatilización y excitación de los elementos Al y Mg

Curva de trabajo

Se ha obtenido excitando cada uno de los patrones 8 veces y representando los valores medios de las relaciones de intensidades frente a las concentraciones de aluminio. Está representada en la figura 2.

Se ha ensayado también la línea analítica Al 3092,7. La curva de concentraciones obtenida tiene una pendiente mucho menor y la desviación típica relativa de las determinaciones es mayor.

4. DETERMINACION DE Be, Ca, Fe, Si y Zn.

4.1. Preparación de patrones.

Se ha partido de una base de MgO que contiene Al_2O_3 en la proporción equivalente a 0,8 por ciento de Al en Mg. Mezclando convenientemente dicha matriz con los óxidos correspondientes (carbonato en el caso del Ca) se ha obtenido la serie siguiente:

0 - 10 - 50 - 100 - 200 - 350 - 500 ppm de Be, Ca, Fe, Si y Zn en Mg

Las mezclas se han llevado a cabo en un vibrador "Wig-L-Bug", empleando viales de poliestireno. Todos los productos utilizados son de pureza

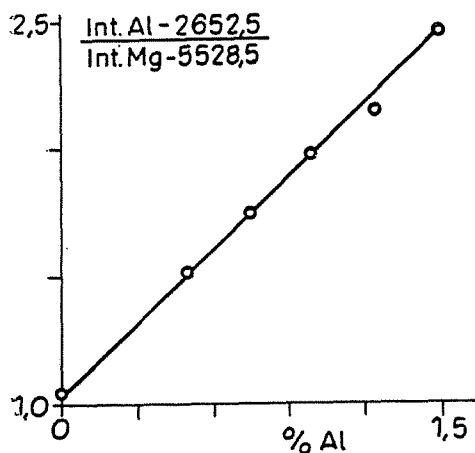


Figura 2.

Curva de trabajo del aluminio

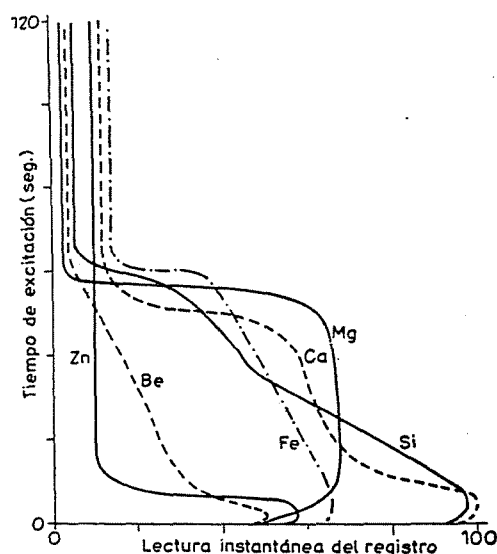


Figura 3.

Curvas de volatilización y excitación de los elementos Be, Ca, Fe, Mg, Si y Zn

espectral, de la firma "Johnson Matthey".

4.2. Obtención de las curvas de trabajo.

Un estudio previo de las variaciones de intensidades espectrales con el tiempo de excitación ha dado lugar a las curvas representadas en la figura 3. Se ha utilizado el patrón más concentrado. De dichas curvas se deduce que el cinc se volatiliza totalmente en diez-quince segundos y los restantes elementos en sesenta segundos, puesto que las lecturas del registro finales constantes coinciden con las lecturas del fondo respectivo.

En consecuencia, hemos fijado para la obtención de las curvas de trabajo un tiempo de integración de quince segundos para el cinc y de sesenta segundos para los restantes elementos.

Excitación: Arco de corriente continua, iniciado mediante un generador Tesla.

Tensión primario	225 V
Resistencia	15 ohm
Intensidad	10 A
Tiempo de excitación	60 segundos

Sistema de electrodos: Grafito "United Carbon".

Electrodo superior (cátodo). 1/8 de pulgada de diámetro.

Electrodo inferior (ánodo): consta de dos piezas: un soporte de 1/8 de pulgada de diámetro y la pieza que contiene el cráter, que es de 1/4 de pulgada de diámetro y 9 mm de longitud. Dicho cráter tiene 4 mm de diámetro y 1,5 mm de profundidad.

Distancia entre electrodos: 4 mm.

Cantidad de muestra: 4 mg.

Registro: Tiempo de preintegración: 0 segundos. Tiempo de integración para el Zn: 15 segundos. Tiempo de integración para los restantes elementos: sesenta segundos.

En la tabla I se indican las líneas espectrales utilizadas.

Curvas de trabajo: Están representadas en la figura 4. Se han obtenido excitando 8 veces cada uno de los patrones y representando las relaciones de intensidades (elemento: patrón interno Mg) en función de las concentraciones.

T A B L A I

Elemento	Línea
Mg (pat. int.)	5528,5
Be	3130,4
Ca	3933,7
Fe	2599,4
Si	2881,6
Zn	3345,0 x 2

5. ANALISIS DE LAS MUESTRAS

Una parte representativa de la aleación en forma de torneaduras se disuelve en la cantidad mínima necesaria de NO_3H 1 : 1 en cápsula de platino. Se evapora suavemente bajo lámpara de infrarrojo y se calcina finalmente en mufla a 600°C durante una hora. El óxido resultante se pulveriza en mortero de kennametal. Para la determinación del aluminio se mezclan 250 mg con 500 mg de polvo de grafito "United Carbon" para briquetas en mezclador "Vig-L-Bug" y se preparan dos briquetas de 300 mg, que se excitan y registran en las condiciones indicadas en 3.2.

Para la determinación de los restantes elementos se excitan por cuadruplicado porciones de 4 mg en las condiciones indicadas en 4.2.

6. PRECISION Y EXACTITUD

Se ha estudiado la precisión del método para los distintos elementos. Para ello se ha excitado 20 veces una muestra de concentraciones intermedias. Las desviaciones típicas relativas que se han obtenido se indican en la tabla II.

Por último, en la tabla III se comparan los resultados obtenidos con dos muestras de la firma inglesa "Magnesium Elektron Limited" con las concentraciones indicadas en los certificados de control correspondientes.

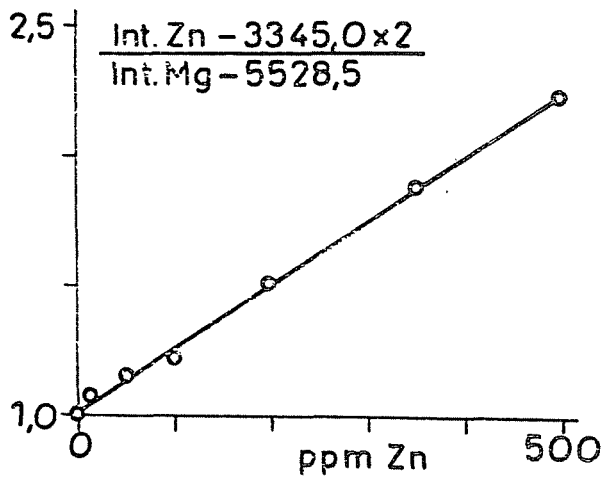
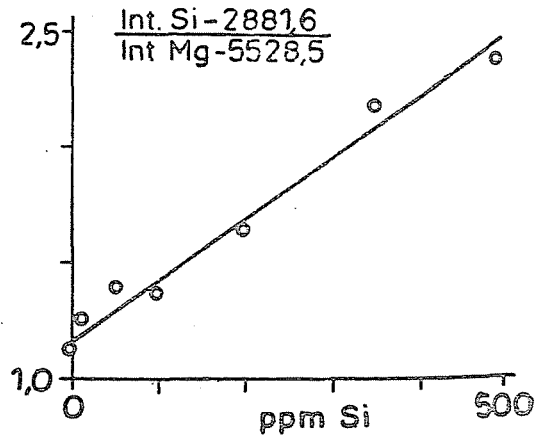
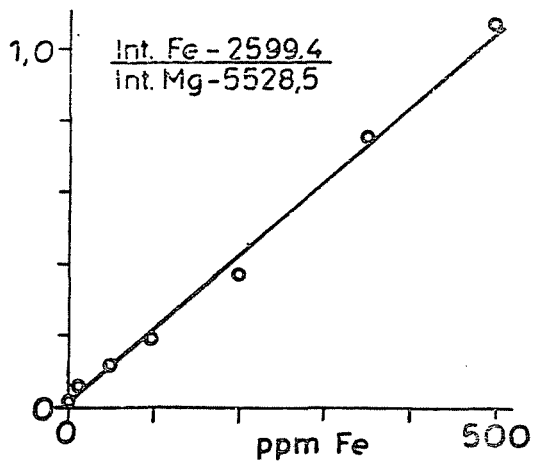
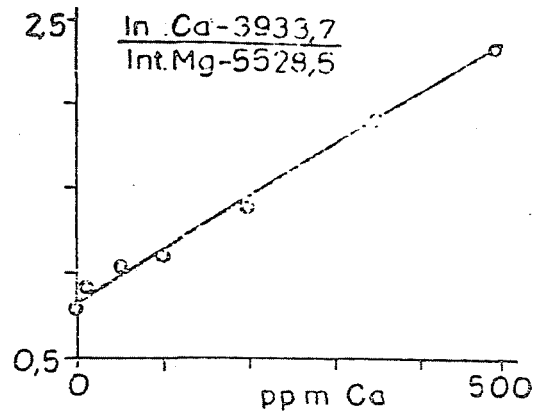
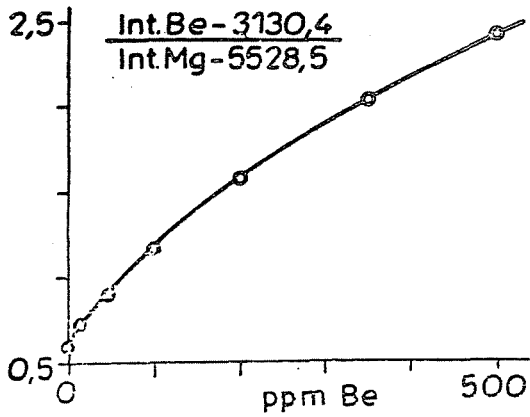


Figura 4.

Curvas de trabajo de los elementos
Be, Ca, Fe, Si y Zn

T A B L A II

Elementos	Desviación típica relativa
Al	$\pm 4,8 \%$
Be	$\pm 3,1 \%$
Ca	$\pm 6,6 \%$
Fe	$\pm 2,2 \%$
Si	$\pm 4,7 \%$
Zn	$\pm 4,5 \%$

T A B L A III

Comparación de resultados

Elemento	MUESTRA A. C. 2		MUESTRA A. C. 14	
	Conc. M. E. L.	Conc. cuant.	Conc. M. E. L.	Conc. cuant.
Al	0,86 %	0,71 %	0,83 %	0,89 %
Be	150 ppm	100 ppm	60 ppm	72 ppm
Ca	< 50 ppm	< 50 ppm	< 50 ppm	< 50 ppm
Fe	10 ppm	14 ppm	60 ppm	42 ppm
Si	< 80 ppm	< 80 ppm	< 80 ppm	< 80 ppm
Zn	< 100 ppm	< 100 ppm	< 100 ppm	< 100 ppm

B I B L I O G R A F I A

1. A. MAYER y W. J. PRICE: "Chemical and spectrographic analysis of magnesium and its alloys". Magnesium Elektron Ltd., Manchester (1954).
2. "Methods for emission spectrochemical analysis", A.S.T.M. (1953).
3. A.L. WILSON, L. LLOYD y J. Mc MASTER: U.K.A.E.A., Report SCS-R-354 (1959).
4. M. FRED, N.H. NACHTRIEB y F.S. TOMKINS: J. Opt. Soc. Am., 37, 279-88 (1947).
5. V.A. FASSEL, A.M. HOWARD y D. ANDERSON: Anal. Chem., 25, 760-3 (1953).
6. J. ARTAUD, J. CITTANOVA y J. NORMAND: C.E.A., Iapport D.M. C.A., núm. 390 (1957).
7. M. ROCA, E. BECERRO y F. ALVAREZ: Estos Anales, 59, 335 (1963).

J. E. N. 146-DQ/I 47

Junta de Energía Nuclear, División de Química, Madrid.

"Análisis espectroquímico de lectura directa de aleaciones de magnesio"
ROCA ADELL, M. (1965). 9 pp. 4 figs. 3 tabs. 7 refs.

Se ha empleado un cuantómetro para la determinación de aluminio, berilio, calcio, hierro, silicio y cinc en aleaciones de magnesio tipo "Magneox", previa transformación de las muestras en óxidos. Para la determinación del aluminio, cuya concentración es relativamente elevada, se utiliza una técnica de briquetas excitadas mediante una descarga interrumpida, empleándose el magnesio como patrón interno. Para los restantes elementos se hace uso de un método de combustión total en arco de corriente continua, empleándose también el magnesio como patrón interno. Las desviaciones típicas relativas de las determinaciones están comprendidas entre $\pm 2,2\%$ y $\pm 6,6\%$.

J. E. N. 146-DQ/I 47

Junta de Energía Nuclear, División de Química, Madrid.

"Análisis espectroquímico de lectura directa de aleaciones de magnesio"
ROCA ADELL, M. (1965). 9 pp. 4 figs. 3 tabs. 7 refs.

Se ha empleado un cuantómetro para la determinación de aluminio, berilio, calcio, hierro, silicio y cinc en aleaciones de magnesio tipo "Magneox", previa transformación de las muestras en óxido. Para la determinación del aluminio, cuya concentración es relativamente elevada, se utiliza una técnica de briquetas excitadas mediante una descarga interrumpida, empleándose el magnesio como patrón interno. Para los restantes elementos se hace uso de un método de combustión total en arco de corriente continua, empleándose también el magnesio como patrón interno. Las desviaciones típicas relativas de las determinaciones están comprendidas entre $\pm 2,2\%$ y $\pm 6,6\%$.

J. E. N. 146-DQ/I 47

Junta de Energía Nuclear, División de Química, Madrid.

"Análisis espectroquímico de lectura directa de aleaciones de magnesio"
ROCA ADELL, M. (1965). 9 pp. 4 figs. 3 tabs. 7 refs.

Se ha empleado un cuantómetro para la determinación de aluminio, berilio, calcio, hierro, silicio y cinc en aleaciones de magnesio tipo "Magneox", previa transformación de las muestras en óxidos. Para la determinación del aluminio, cuya concentración es relativamente elevada, se utiliza una técnica de briquetas excitadas mediante una descarga interrumpida, empleándose el magnesio como patrón interno. Para los restantes elementos se hace uso de un método de combustión total en arco de corriente continua, empleándose también el magnesio como patrón interno. Las desviaciones típicas relativas de las determinaciones están comprendidas entre $\pm 2,2\%$ y $\pm 6,6\%$.

J. E. N. 146-DQ/I 47

Junta de Energía Nuclear, División de Química, Madrid.

"Análisis espectroquímico de lectura directa de aleaciones de magnesio"
ROCA ADELL, M. (1965). 9 pp. 4 figs. 3 tabs. 7 refs.

Se ha empleado un cuantómetro para la determinación de aluminio, berilio, calcio, hierro, silicio y cinc en aleaciones de magnesio tipo "Magneox", previa transformación de las muestras en óxido. Para la determinación del aluminio, cuya concentración es relativamente elevada, se utiliza una técnica de briquetas excitadas mediante una descarga interrumpida, empleándose el magnesio como patrón interno. Para los restantes elementos se hace uso de un método de combustión total en arco de corriente continua, empleándose también el magnesio como patrón interno. Las desviaciones típicas relativas de las determinaciones están comprendidas entre $\pm 2,2\%$ y $\pm 6,6\%$.

