



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Escuela Profesional de Física

**Fluorescencia de rayos X y su aplicación en la
determinación de elementos químicos en determinadas
muestras**

MONOGRAFÍA TÉCNICA

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

Modalidad M3

AUTOR

Egim Fernando DE LA CRUZ ECHACCAYA

Lima, Perú

2018



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

De la Cruz, E. (2018). *Fluorescencia de rayos X y su aplicación en la determinación de elementos químicos en determinadas muestras*. [Monografía técnica de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



Universidad Nacional Mayor de San Marcos ✓ 56 prA
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS ✓

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA ✓

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE MONOGRAFÍA TÉCNICA PARA OPTAR EL
TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA ✓

Siendo las 14:00 horas del martes 31 de julio de 2018, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la Presidencia del Mg. Máximo Hilario Poma Torres (Presidente), Lic. Mabel Erlinda Tesillo Quispe (Miembro), y el Dr. Raúl Félix Carita Montero (Asesor), se dió inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Monografía Técnica para la Licenciatura en Física, mediante la Modalidad M3 – Por Suficiencia Profesional, del Bachiller:

EGIM FERNANDO DE LA CRUZ ECHACCAYA ✓

Dando lectura al Resumen del Expediente, el Presidente del Jurado, invitó al Bachiller Egim Fernando De la Cruz Echaccaya, a realizar una exposición del Trabajo de Monografía Técnica titulada: "Fluorescencia de Rayos X y su aplicación en la determinación de elementos químicos en determinadas muestras". ✓

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente, invitó al Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado. Asimismo, se verificó que el promedio obtenido por el bachiller en el VIII Ciclo de Actualización Profesional es de dieciséis (16).

Al término de la deliberación del Jurado el Mg. Máximo Hilario Poma Torres, invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura al resultado de la deliberación. Ha obtenido la calificación de:

16

NOTA DEL VIII CAP

16
NOTA DE LA SUSTENTACIÓN
DE LA MONOGRAFÍA

16
PROMEDIO

Finalmente, el Presidente del Jurado, propone al Consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al Bachiller Egim Fernando De la Cruz Echaccaya En virtud de haber obtenido un promedio de... DIECISÉIS... 16. Según el artículo 46° del Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad de Ciencias Físicas. Siendo las 15:05...Horas, se levanta la Sesión.


Mg. Máximo Hilario Poma Torres
PRESIDENTE


Lic. Mabel Erlinda Tesillo Quispe
MIEMBRO


Dr. Raúl Félix Carita Montero
ASESOR

DEDICATORIA

Este trabajo monográfico se lo dedico a mis padres y hermanos, que siempre han estado motivándome y, a su vez, apoyándome a seguir mis estudios.

INDICE GENERAL

RESUMEN	
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2: LOS RAYOS X	6
2.1 Historia de los rayos X	6
2.2 Producción y el tubo de rayos X	8
2.3 Interacción de los rayos X con la materia	12
2.3.1 Efecto Compton	13
2.3.2 Efecto Fotoeléctrico	15
2.3.2.1 Efecto Auger	16
2.3.3 Producción de pares	17
CAPÍTULO 3: FLUORESCENCIA RAYOS X (XRF)	20
3.1 Generación de la XRF	20
3.2 Emisión de la Radiación Característica	23
3.3 Tipos de XRF	25
3.3.1 Fluorescencia de rayos X de dispersión de energía	25
3.3.2 Fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda	27
3.4 Ley de Bragg	30
3.5 Configuraciones del montaje de los equipos de XRF	32
3.5.1 Configuraciones estáticas	32
3.5.2 Configuraciones portátiles	33
3.6 Espectrómetros de XRF	34
3.6.1 Gama Epsilon 3 ^X (Marca PANalatyca)	34
3.6.2 Gama Epsilon 1 (Marca PANalatyca)	35
3.6.3 Zetium (Marca PANalatyca)	36

3.6.4 2830 ZT (Marca PANalatyca)	37
3.6.5 Nanohunter II- marca Rigaku	39
3.6.6 ZSX PrimuS IV- marca Rigaku	40
CAPÍTULO 4: ASPECTOS EXPERIMENTALES	42
4.1 Preparación de una muestra	42
4.2 Descripción de los Espectros Fluorescentes	43
4.3 Aplicaciones de la XRF	45
CAPÍTULO 5: ANÁLISIS	47
5.1 Selección y preparación de la muestra de quinua	47
5.2 Irradiación y medición de rayos X	47
5.3 Evaluación de espectros y determinación cuantitativa	48
CAPÍTULO 6: RESULTADOS	49
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES	53
BIBLIOGRAFÍA	54

RESUMEN

En este trabajo monográfico se hace una breve descripción de los rayos X, su historia, a partir de los trabajos de Röntgen y las investigaciones que llegan a obtener características importantes de esta radiación, posteriormente se trata de algunas interacciones de la radiación con la materia, como es el efecto Compton, efecto fotoeléctrico, producción de pares, que son interacciones que ayudarán a una mejor comprensión de la fluorescencia de rayos X.

Se explica cómo es que se da la fluorescencia de los rayos X, generación y se analiza la emisión de radiación característica. Además, se hace una diferencia entre dos tipos de análisis de la fluorescencia, por dispersión de energía y por dispersión de longitud de onda. Estas técnicas son utilizadas con muchas empresas, que han insertados en el mercado diversos equipos para el análisis de fluorescencia de rayos X, tanto equipos portátiles como fijos, por ello, en este trabajo se hace una descripción resumida de algunos espectrómetros de rayos X, para conocer sus características.

Para la explicación concreta de la XRF, se ha tomado como ejemplo la aplicación de la fluorescencia de rayos X, del trabajo de *Caracterización elemental en granos de quinua (Chenopodium quinoa Willd) mediante la técnica de fluorescencia de rayos X*, elaborado en el IPEN, en su Informe Científico Tecnológico volumen 14, 2014; para poder caracterizar a la quinua como ricos en nutrientes minerales, con contenidos de K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb y Sr, mucho más altos que en otros cereales.

Se analizó 8 muestras de las marcas de quinua de mayor distribución en el mercado local, los mismos que se expende embolsados y debidamente sellados. También se analizó una muestra de quinua no envasada (a granel, quinua sin marca). Se dispuso aproximadamente unos 20 g de granos de quinua por muestra sobre una luna de reloj que luego se dejó secar. Luego, las muestras fueron pulverizadas utilizando un mortero de ágata. Cada una de las muestras fue colocada en una matriz de 25 mm de diámetro donde se realizó el pastillado utilizando una prensa hidráulica para obtener las pastillas, estas pastillas fueron analizadas tanto en un sistema modular de análisis por

Fluorescencia de Rayos X cuya fuente de excitación es una fuente anular de Cd-109, como en un sistema cerrado de espectrometría de Fluorescencia de Rayos X con blancos secundarios y un tubo de rayos X cuyo ánodo es de Gadolinio, Modelo EPSILON 5; ambos sistemas tienen un detector semiconductor de Si(Li) de 167 eV y 140 eV de resolución para 5.89 KeV de energía, respectivamente. Para la toma de datos se utilizó analizadores multicanales.

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

Los rayos X son ondas electromagnéticas que se generan como consecuencia de las transiciones electrónicas (espectro característico) o desaceleración de los electrones (espectro continuo). El espectro de los rayos X constituye una pequeña parte del espectro electromagnético, confundándose sus límites en la zona de longitud de onda de la radiación ultravioleta y rayos gamma.

Los fenómenos de interferencia y difracción, puede explicarse satisfactoriamente con el modelo ondulatorio, pero es insuficiente para explicar otros fenómenos donde la energía es emitida o absorbida en magnitudes discretas, o aquellas en donde la energía radiante puede expresarse mediante parámetros típicamente de partículas materiales en movimiento, como es el caso del efecto fotoeléctrico y Compton. Para estos casos, los experimentos realizados son interpretados en base a la teoría de los cuantos de Planck, en la cual adquiere importancia el carácter corpuscular de la radiación. (*Bermudez J. -1967*)

Si se analiza el espectro de radiaciones emitidas por un tubo de rayos X cuando se aplican distintos voltajes, se observa que, inicialmente por debajo de determinado valor de voltaje está constituido por radiaciones de distinta longitud de onda que se extienden en un amplio intervalo espectral sin ninguna discontinuidad, este espectro se denomina continuo. Cuando se va aumentando el voltaje también va aumentando la intensidad del espectro continuo y la zona espectral se desplaza hacia las zonas de longitud cortas.

Para un determinado ánodo, el voltaje aplicado al tubo de rayos X adquiere un cierto valor característico para cada material, aparecen superpuestos al espectro continuo unos máximos de intensidad, cuya propiedad más singular es de presentarse a valores fijos y determinados de la longitud de onda para un mismo elemento en el anticátodo del tubo de rayos X, es por ello que estos máximos reciben el nombre de líneas características, y el conjunto de ellas constituye el espectro característico del elemento. El valor del voltaje aplicado, para la cual aparecen las líneas características, tiene una gran importancia. En el caso del molibdeno, las líneas características aparecen a partir de 20 kV, en el wolframio las líneas características correspondientes no se emiten

hasta que no se ha sobrepasado el potencial de 69 kV. Las líneas características aparecen formando líneas o series espectrales, cada uno de estos grupos tienen un potencial de excitación diferente para un mismo elemento. Las distintas series espectrales se designa con las letras K, L, M, etc. Las longitudes de onda de las líneas de cada serie decrecen en el sentido M, L, K, mientras que los valores de los voltajes críticos de excitación crecen en el mismo sentido. (*Bermudez J. -1967*)

Del estudio de estas líneas características emitidas por los distintos elementos surge la espectroscopia de fluorescencia de los rayos X. La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica atómica. Ésta se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal a otro de mayor energía de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada tipo de átomo. Esta característica se utiliza para la identificación de los analitos o compuestos que queremos analizar, por lo que es de gran utilidad en el análisis cualitativo. La cuantificación o análisis cuantitativo de diferentes elementos o compuestos se puede llevar a cabo utilizando métodos espectroscópicos de absorción y emisión. Los de absorción atómica se basan en la cantidad de energía que absorbe el analito al pasar de un estado de menor energía a otro de mayor energía. En los casos de espectroscopia de emisión, donde se incluye la espectrometría de fluorescencia de rayos X, se cuantifica la energía liberada en forma de fluorescencia cuando el electrón pasa de un orbital de mayor energía a otro de menor energía. En este caso específico se requiere de una radiación de rayos X para producir fluorescencia en determinados materiales; la cual se utiliza con fines de identificación y de cuantificación. Entre las técnicas de espectroscopia atómica utilizadas convencionalmente para el análisis elemental están las de absorción atómica y la de inducción de plasma acoplado. Estas dos tienen la gran desventaja de ser destructivas; es decir, la muestra es destruida durante su análisis, lo que se traduce en la pérdida de la muestra. Cuando se dispone de muy poca cantidad de muestra o bien es una muestra valiosa desde el punto de vista económico, histórico, religioso o

artístico es deseable contar con técnicas que nos permitan su análisis sin destruirlas. En áreas como la medicina forense, arqueología, numismática o en el análisis de valiosas obras de arte entre otras, es deseable esta característica y la fluorescencia de rayos X nos la brinda.

Hoy en día, con el avance de esta técnica XRF, se hace investigaciones en diversas áreas, por ejemplo, en cultivos y ello depende de los fertilizantes y del conocimiento detallado sobre el suelo. La producción, el control de calidad de los fertilizantes y el mapeo de los suelos son dos aplicaciones importantes donde el análisis elemental es indispensable.

En el año 2015 se realizó un estudio de la quinua como fertilizante natural alternativo, mediante métodos nucleares analíticos y fue publicado en la revista de Física de la UNMSM, R. Soto, O. Chumpitaz, E. Torres, J. Rojas, J. Llopiz, S. Szegedi. La quinua se cultiva en la región andina donde el ecosistema es el adecuado, muchos estudios reportan su composición rica en aminoácidos vitales para el ser humano. Se obtiene concentraciones de potasio y nitrógeno para diferentes partes de la planta de la quinua. Por FRX se logra demostrar cuantitativamente, a partir del valor nutricional obtenido para los granos analizados, que éste depende del esquema de fertilización adoptado, por consiguiente, dicho resultado puede usarse como referencia para estudios que establezcan la dosificación y tiempo de aplicación de fertilizantes químicos para el cultivo de la quinua.

La tecnología actual de XRF, juega un papel clave en la obtención de concentraciones en elementos como Na, K, Ca y otros. Los tiempos de medición para obtener resultados confiables son solo minutos. La preparación de la muestra también puede ser igual de rápida. La muestra puede analizarse como polvo / granulado suelto o como pelet comprimido, según los requisitos de la aplicación.

La sílice de alta pureza es un material base para las obleas de silicio y un recurso buscado; el carbonato de magnesio de alta calidad es un ingrediente importante para un conjunto de materiales refractarios de alta gama. Las composiciones químicas de estas materias primas deben ser monitoreadas

cuidadosamente, ya que las impurezas pueden resultar en alteraciones no deseadas en las características del producto final.

Por ejemplo, en otro rubro como lo es en productos cosméticos y de cuidado personal se debe cumplir altos estándares de calidad del producto debido a sus aplicaciones. Para desarrollar nuevos productos para el cuidado de la piel, desde protector solar hasta brillo de labios, se necesita un análisis elemental confiable para asegurar que se logren las características requeridas del producto. La protección solar es de vital interés en el cuidado personal, ya que afecta directamente la salud y el bienestar del consumidor. El consumidor confía mucho en él y confía en la calidad del producto para disfrutar de su exposición al sol. El dióxido de titanio es un ingrediente activo importante y, como tal, su concentración debe ser monitoreada de cerca, para ello se usa la XRF.

En la actualidad, hay mucha preocupación en el deterioro y cuidado del medio ambiente. La creciente sensibilidad hacia los problemas ambientales hace necesarias soluciones analíticas que puedan proporcionar datos elementales confiables mediante XRF.

Trabajos actuales vienen realizándose, como la "Composición y espesor de las decoraciones nasales de oro y plata provenientes de la tumba de la Dama de Cao determinados por la combinación del análisis EDXRF y las medidas de transmisión de rayos X" realizado el 2014 y publicado en la revista de investigación de física de la UNMSM, donde se analizaron decoraciones de la nariz para confirmar y deducir las concentraciones de plata y oro, las áreas de oro resultaron tener una composición y espesor muy similar, es decir, Au = 78%, Ag = 17.5%, Cu = 4.5%.

El 2005, se realizaron estudios de suelos en la Reserva Nacional de Junin en las provincias de Junin y Pasco, por Fabian J. , Solorzano E., Noreña A., fue publicado en la revista de Física de la UNMSM, se sabe que dicha reserva alberga una biodiversidad en especies que además es un regulador natural hídrico para la central hidroeléctrica del Mantaro, y mediante la FRX se encontró los elementos como rubidio, tungsteno, calcio, hierro, níquel, cobre,

zinc, oro y zirconio. Estudios como este sirven para identificar e implementar medidas de recuperación de suelos contaminados.

La nueva legislación ambiental de la Unión Europea (CE-Consejo de Europa) conocida como RoHS/WEEE, tendrá implicaciones significativas para muchas empresas manufactureras en términos de mercadeo, diseño, fabricación y "hasta el final de su existencia" la recuperación y el reciclaje. El análisis de fluorescencia de rayos X puede ayudar a los fabricantes a cumplir con RoHS/WEEE, proporcionando un análisis elemental rápido y no destructivo.

La XRF incluso fue usado en el planeta Marte, La ***Mars Pathfinder*** fue la primera de una serie de misiones a Marte que incluyen rovers (vehículos robóticos de exploración). La *Mars Pathfinder* fue lanzada el 4 de diciembre de 1996 a bordo de un cohete Delta luego de 7 meses de viaje llegó a Marte el 4 de julio de 1997. El sitio de aterrizaje es Ares Vallis (Valle de Marte) en una región llamada Chryse Planitia (Planicies de Oro). El Lander se abrió exponiendo al rover llamado *Sojourner*. El rover Sojourner disponía de un Espectrómetro de rayos X Alfa Protón (APXS), utilizado para el análisis de la composición de las rocas y el suelo. (Wikipedia, recuperado de https://es.wikipedia.org/wiki/Mars_Pathfinder)

CAPITULO 2: LOS RAYOS X

2.1 Historia de los rayos X

Los rayos X comienza con el científico británico William Crookes, que hace determinados experimentos, y que, investigó en el siglo XIX los efectos de ciertos gases al aplicarles descargas de energía. Estos experimentos se desarrollaban en un tubo al vacío, y electrodos para generar corrientes de alto voltaje. Él lo llamó tubo de Crookes, este tubo, al estar cerca de placas fotográficas, generaba en las mismas algunas imágenes borrosas. Pese al descubrimiento, Crookes no continuó investigando este efecto.

Nikola Tesla, en 1887, comenzó a estudiar este efecto creado por medio de los tubos de Crookes. Una de las consecuencias de su investigación fue advertir a la comunidad científica el peligro para los organismos biológicos que supone la exposición a estas radiaciones.

El 8 de noviembre de 1895 se descubrieron los rayos X; el físico Wilhelm Conrad Roentgen, realizó experimentos con los tubos de Crookes y la bobina de Ruhmkorff. Analizaba los rayos catódicos para evitar la fluorescencia violeta que producían los rayos catódicos en las paredes de un vidrio del tubo. Para ello, crea un ambiente de oscuridad, y cubre el tubo con una funda de cartón negro. Al conectar su equipo por última vez, llegada la noche, se sorprendió al ver un débil resplandor amarillo-verdoso a lo lejos sobre un banco próximo había un pequeño cartón con una solución de cristales de platino-cianuro de bario, en el que observó un oscurecimiento al apagar el tubo. Al encender de nuevo el tubo, el resplandor se producía nuevamente. Retiró más lejos la solución de cristales y comprobó que la fluorescencia se seguía produciendo, así repitió el experimento y determinó que los rayos creaban una radiación muy penetrante, pero invisible. Observó que los rayos atravesaban grandes capas de papel e incluso metales menos densos que el plomo.

En las semanas siguientes, estudió las propiedades y características de estos nuevos y desconocidos rayos. Pensó en fotografiar este fenómeno y entonces fue cuando hizo un nuevo descubrimiento, las placas fotográficas que tenía en su caja estaban veladas. Intuyó la acción de estos rayos sobre la emulsión fotográfica y se dedicó a comprobarlo. Colocó una caja de madera con unas pesas sobre una placa fotográfica y el resultado fue sorprendente; el rayo atravesaba la madera e impresionaba la imagen de las pesas en la fotografía. Hizo varios experimentos con objetos como una brújula y el cañón de una escopeta. Para comprobar la distancia y el alcance de los rayos, pasó al cuarto de al lado, cerró la puerta y colocó una placa fotográfica. Obtuvo la imagen de la moldura, el gozne de la puerta e incluso los trazos de la pintura que la cubría. (Van Grieken R., Markowicz A., 1993)

Un año después ninguna de sus investigaciones ha sido considerada como casual. El 22 de diciembre, un día memorable, se decide a practicar la primera prueba con humanos. Puesto que no podía manejar al mismo tiempo su carrete, la placa fotográfica de cristal y exponer su propia mano a los rayos, le pidió a su esposa que colocase la mano sobre la placa durante quince minutos. Al revelar la placa de cristal, apareció una imagen histórica en la ciencia. Los huesos de la mano de Berta, con el anillo flotando sobre estos: la primera imagen radiográfica del cuerpo humano. Así nace una rama de la Medicina: La Radiología. El descubridor de estos tipos de rayos tuvo también la idea del nombre, los llamó "rayos X" porque no sabía que era, no se podía dar una explicación exacta en ese entonces. Rayos desconocidos, un nombre que le da un sentido histórico, de ahí que muchos años después, pese a los descubrimientos sobre la naturaleza del fenómeno, se decidió que conservara ese nombre. La noticia del descubrimiento de los rayos X se divulgó con mucha rapidez en el mundo. Röntgen fue objeto de múltiples reconocimientos, el emperador Guillermo II de Alemania le concedió la Orden de la Corona, fue honrado con la medalla Rumford de la Real Sociedad de Londres en 1896, con la medalla Barnard de la Universidad de Columbia y con el premio Nobel de Física en 1901.

(Rayos X, recuperado de https://es.wikipedia.org/wiki/Rayos_X)

El descubrimiento de los rayos X fue el producto de la investigación, experimentación y no por accidente como algunos autores afirman; W.C. Röntgen, hombre de ciencia, agudo observador, investigaba los detalles más mínimos, examinaba las consecuencias de un acto quizás casual, y por eso tuvo éxito donde los demás fracasaron. Este genio no quiso patentar su descubrimiento cuando Thomas Alva Edison se lo propuso, manifestando que lo legaba para beneficio de la humanidad.



Figura 2.1 Radiografía tomada por Wilhelm Röntgen en 1896. Fuente: Wikipedia, Rayos X, https://es.wikipedia.org/wiki/Rayos_X

2.2 Producción y el tubo de rayos X

Los rayos X son de naturaleza electromagnética, presentan propiedades de una onda y partícula. Los rayos X son una radiación ionizante porque al interactuar con la materia produce la ionización de los átomos de la misma.

Su energía dentro del espectro electromagnético está situada entre el lejano ultravioleta y los rayos gama. La energía (E) de los rayos X convencionalmente es expresada en kiloelectronvolts (keV). La relación entre la energía y la longitud de onda (λ) en amstrongs (Å), está dada por la ecuación :

$$E(keV) = \frac{12,4}{\lambda}$$

Los rayos X se generan debido a la desaceleración rápida de electrones muy energéticos (del orden en keV) debido a su interacción con un blanco metálico. Según la mecánica clásica, una carga acelerada emite radiación electromagnética, de este modo, la desaceleración produce un espectro continuo de rayos X (a partir de cierta longitud de onda mínima). La generación de rayos X se da en un tubo de rayos X que puede variar dependiendo de la fuente de electrones y puede ser de dos clases: tubos con filamento o tubos con gas. (Melendez C; Camacho A.; 2009)

El tubo de rayos X es el lugar en donde se generan los rayos X, en base a un procedimiento mediante el cual se aceleran los electrones en primer lugar, para después frenarlos bruscamente. De esta forma se obtienen los fotones que constituyen la radiación ionizante. Para ello, dicho tubo consta de un filamento metálico (cátodo) que, al ponerse incandescente, produce una nube de electrones a su alrededor, por efecto termoiónico. Estos electrones son acelerados mediante una elevada diferencia de potencial (en kV), y son dirigidos hacia el ánodo, en donde son frenados liberando su energía cinética como fotones que constituyen los rayos X.

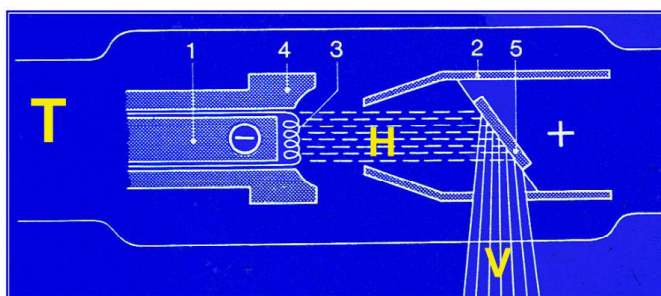


Figura 2.2. Esquema del tubo de Rayos X: 1. Circuito de baja tensión; 2. Situación del ánodo; 3. Filamento del cátodo; 4. Lado del cátodo; 5. Ánodo. Fuente : <https://es.slideshare.net/irvingsansan/equipo-1-rayos-x>

El haz útil de rayos X sale en la dirección mostrada en la figura 2.2, atravesando una región del tubo (V), en la que el espesor del vidrio es menor que en el resto, es la denominada ventana de rayos X. Rodeando esta estructura se encuentra una carcasa de plomo y acero. Entre ella y el tubo es necesaria la existencia de un sistema de refrigeración, con el fin de disipar el calor que se produce al chocar los electrones contra el ánodo.

Desde que Coolidge en 1913 describió el tubo de rayos X de filamento caliente prácticamente ha permanecido sin modificaciones. La más importante es la incorporación del ánodo giratorio frente al ánodo fijo, lo que ha aumentado significativamente la vida útil del tubo de rayos X. En las figuras 2.3 y 2.4. se pueden apreciar los dos tipos de tubos de rayos X, con ánodo giratorio y ánodo fijo, respectivamente. Por ejemplo, en radiodiagnóstico, todos los tubos de rayos X empleados en la actualidad son de ánodo giratorio (*Miguel Alcaraz Baños*)



Figura 2.3. Tubo de ánodo giratorio

Figura 2.4. Tubo de ánodo fijo

Fuente: <https://es.slideshare.net/pacolacalle/tubo-de-rayos>

El filamento o cátodo suele ser una pequeña bobina o muelle de wolframio, material elegido por sus buenas propiedades desde el punto de vista de emisión termoiónica (Efecto Edison), y punto de fusión elevado. Estas propiedades alargan la vida útil del tubo.

Cuanto mayor incandescencia se produzca en el cátodo o filamento del tubo, mayor será el número de electrones que saltarán de las últimas capas electrónicas del átomo de wolframio al espacio circundante (emisión

termoiónica), y mayor será el número de electrones dispuestos a ser acelerados. Este mecanismo se regula con el miliamperaje del aparato.

El material habitual con el que se fabrica el ánodo de un tubo de rayos X suele ser Wolframio. En el caso de los tubos de mamografía el material empleado es el Molibdeno, y recientemente se han comenzado a confeccionar también de Rodio-Paladio.

La zona externa del disco giratorio actúa como ánodo, y está recortada en ángulo, presentan una cierta inclinación con respecto a la perpendicular de la trayectoria de los electrones (12° - 17°). Con el movimiento rotatorio del disco, la superficie de choque es constante, pero la parte del disco en donde chocan los electrones cambia continuamente. Así, la producción de radiación es continua, pero el choque de los electrones y la producción de calor ocurre siempre en un punto distinto del disco. De esta forma se permite disipar mayor cantidad de calor sin aumentar el tamaño aparente del foco.

Los electrones, al llegar al ánodo y pasar por las proximidades de los núcleos atómicos, son frenados violentamente transformando parte de su energía cinética en energía electromagnética. Se emiten fotones de rayos X distribuidos en un espectro continuo, formado por una mezcla de fotones cuyas energías aumentan de forma continua. La energía máxima de este espectro corresponde al fotón producido cuando el electrón, con una energía determinada, es frenado por un solo núcleo y produce un único fotón (radiación de frenado). Los rayos X de frenado se producen al hacer impactar electrones contra un ánodo de material con número atómico suficientemente elevado.

Además, también puede ocurrir, tras el choque de electrones contra los átomos del metal anódico, el salto de electrones desde órbitas más profundas a otras órbitas más externas de dichos átomos. El hueco dejado por estos electrones que han pasado a órbitas más superficiales es preciso que se ocupe. Para ello, electrones de otras capas pasan a rellenar este vacío, emitiendo una energía igual a la diferencia energética entre las órbitas correspondientes. Esta emisión de energía forma la radiación X característica. El espectro característico de los rayos X sería, pues, la suma de los espectros

producidos por la radiación de frenado y la radiación característica. (*Miguel Alcaraz Baños*)

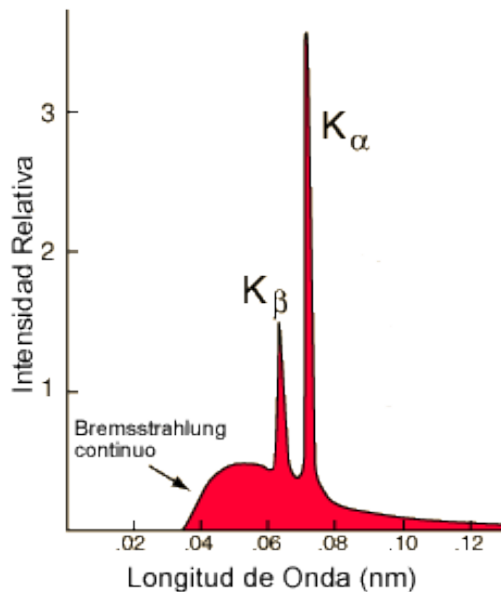


Figura 2.5. Espectro correspondiente a la radiación de frenado y la radiación característica. Fuente: <http://cpreuni.blogspot.pe/2011/02/topicos-de-fisica-moderna-rayos-x.html>

La forma del espectro de rayos X emitido por un material siempre es la misma, pero puede cambiar su posición relativa a lo largo del eje de energía. Cuanto más hacia la derecha esté el espectro, mayor será la energía efectiva o calidad del haz de rayos X; cuanto mayor sea el área bajo la curva, mayor será la intensidad o cantidad de rayos X. La forma del espectro depende fundamentalmente de una serie de factores: la filtración, el potencial de aceleración, el tipo específico de fuente de alta tensión que se utilice y el número atómico efectivo del ánodo.

2.3 Interacción de los rayos X con la materia

La interacción de los fotones con la materia es completamente diferente al de las partículas cargadas. En particular, el hecho que no tengan carga eléctrica hace imposible su interacción inelástica con los electrones del material, por lo cual los fotones no pueden ser frenados lentamente por ionización al incidir

en un material. Sufren otros mecanismos que al final los hacen desaparecer, transfiriendo su energía, pueden atravesar varios centímetros de un sólido, o cientos de metros de aire. Luego sufren uno de los siguientes tres efectos que describiré brevemente y depositan allí gran parte de su energía. Los tres mecanismos de interacción con la materia son: El efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la producción de pares. (Vasquez C.2003)

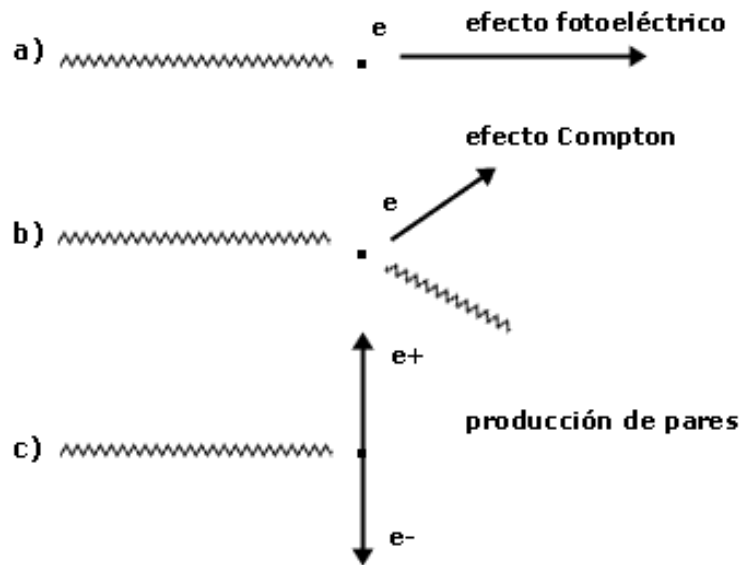


Figura 2.6 Esquema de los posibles efectos que experimenta la materia con la incidencia de una radiación con determinada energía.

2.3.1 Efecto Compton

Se considera a la dispersión Compton como una colisión elástica entre el fotón incidente y un electrón libre. Por supuesto, en los medios materiales todos los electrones están ligados a un átomo. Sin embargo, si la energía del fotón incidente es mucho mayor que la energía de ligadura del electrón, se puede despreciar la energía de ligadura y considerar al electrón como libre. El resultado de este proceso de interacción es la desaparición del fotón incidente de energía $E_0 = h\nu$ y la aparición de otro fotón de menor energía $E = h\nu'$. La diferencia de energía ($E_0 - E$) entre ambos fotones se transforma en energía cinética (E_k) del electrón que absorbió el fotón. Este proceso se muestra en la figura 2.7.

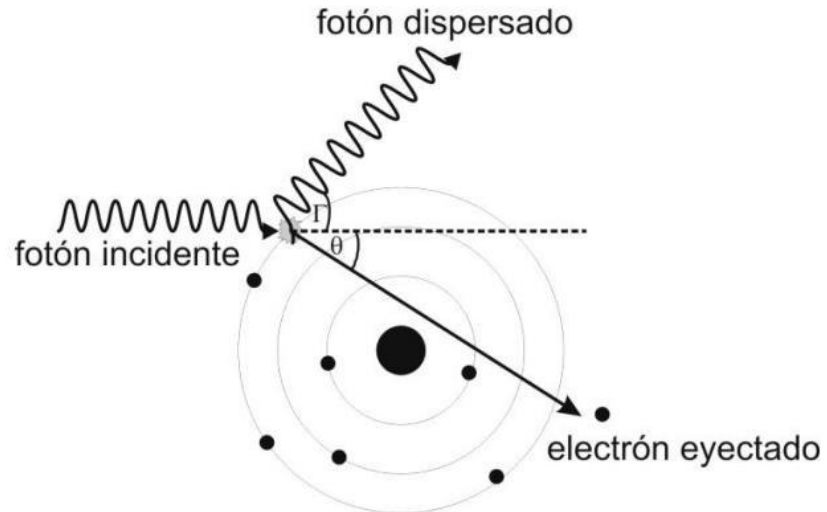


Figura 2.7 **Esquema del proceso de interacción Compton.** Fuente: <http://www.fisica.unlp.edu.ar/materias/radioactividad/radioactividad>

A partir de las leyes de conservación de la energía y el momento lineal se obtienen las siguientes relaciones:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \Gamma(1 - \cos\theta)}$$

$$E_e = h\nu - h\nu' = h\nu \frac{\Gamma(1 - \cos\theta)}{1 + \Gamma(1 - \cos\theta)}$$

Donde

$$\Gamma = \frac{h\nu}{m_0 c^2} \text{ y } \theta$$

Son los ángulo de dispersión emitido

A partir de las expresiones anteriores es posible encontrar la máxima energía del electrón Compton, siendo este valor así:

$$E_e^{\max} = h\nu \left(\frac{2\Gamma}{1 + 2\Gamma} \right)$$

Suponiendo que el electrón Compton es absorbido por el medio material, ésta es la máxima energía que pueden depositar los electrones en el medio absorbente y se denomina borde Compton. (*Bermudez P., 1967*)

2.3.2 Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico consiste en la absorción de un fotón por un electrón el cual luego es eyectado del átomo. A este electrón se lo denomina fotoelectrón. Puesto que un electrón libre no puede absorber un fotón y conservar el momento, el efecto fotoeléctrico siempre ocurre con electrones ligados, siendo el núcleo el que absorbe el momento de retroceso. La energía cinética del fotoelectrón corresponde a la diferencia entre la energía del fotón incidente ($h\nu$) menos la energía de ligadura (ϕ_{ligadura}) del electrón en la capa electrónica desde donde fue eyectado.

$$E_k = h\nu - \phi_{\text{ligadura}}$$

La vacante dejada por el fotoelectrón es llenada por otro electrón que proviene de las capas superiores, con la emisión de rayos X característicos del elemento cuya energía es la diferencia de energías entre ambos niveles electrónicos, como se representa en la figura 2.8. Alternativamente, esta energía puede ser transferida a un segundo electrón (electrón Auger), que es eyectado del átomo quedando éste doblemente ionizado. (*Alonso M., Finn E.*)

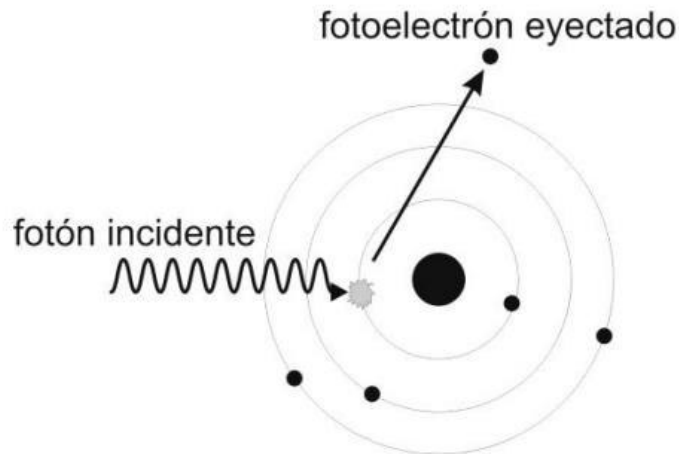


Figura 2.8. Esquema del proceso de interacción fotoeléctrica. Fuente: <http://www.fisica.unlp.edu.ar/materias/radioactividad/radioactividad>

El efecto fotoeléctrico es difícil de tratar en forma teórica. Sin embargo, para el caso de energías no relativistas, $h\nu = mc^2$, y electrones de la capa K, se puede encontrar una expresión para la sección eficaz por átomo:

$$\Phi_{foto} = 4(1/137)^4 \sqrt{2} Z^5 \phi_0 (m_0 c^2 / h\nu)^{7/2}$$

Es interesante notar la dependencia de la sección eficaz fotoeléctrica con Z y la energía del fotón incidente. A energías del orden del MeV, Φ_{foto} es proporcional a Z^5 . Esto indica que los materiales con Z alto son los más indicados para absorción fotoeléctrica.

(Departamento de Física, Universidad La Plata, fuente: <http://www.fisica.unlp.edu.ar/materias/radioactividad/radioactividad>)

2.3.2.1 Efecto Auger. Un efecto competitivo con la radiación por fluorescencia es el efecto Auger: el átomo excitado en lugar de relajar su estado de energía a otro más estable por medio de la emisión de un fotón característico, lo hace emitiendo un electrón de las capas menos ligadas. Este electrón se llama electrón Auger. La probabilidad que este efecto se produzca crece a medida que decrece la distancia entre los niveles de energía correspondientes y es

más alto para los elementos de Z bajo. Puesto que los átomos excitados ya poseen una vacancia, digamos en la capa K, y si otro electrón es eyectado por efecto Auger, por ejemplo de la capa L, el átomo se encontrará en un estado de doble ionización. Ahora el átomo puede retornar a su estado más estable por simple o doble transición. Alternativamente, también podría haber hasta un tercer electrón Auger de otra capa, por ejemplo la capa M. Las mediciones de las energías e intensidades de los electrones Auger también son aplicadas extensivamente en el estudio de la física de superficie, dando lugar a la espectroscopía de electrones Auger. (*Bermudez P., 1967*)

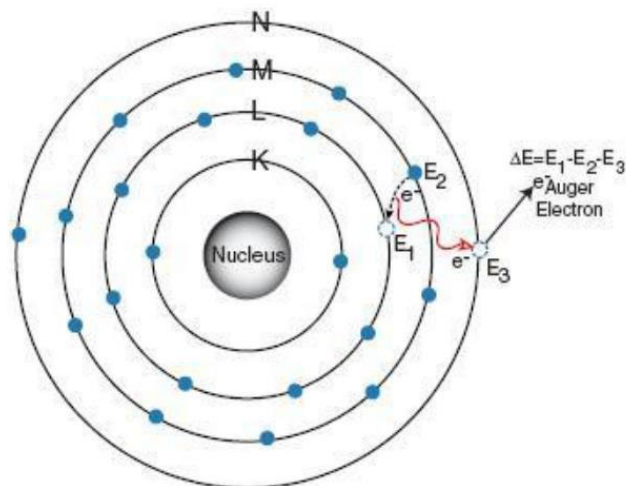


Figura 2.9 Efecto Auger, la excitación interna del átomo es transferida a un electrón de capas externas y éste es eyectado.

(fuente: http://www.daviddarling.info/images/Auger_effect.jpg)

2.3.3 Producción de pares

El proceso de formación de pares involucra la transformación de un fotón en un par electrón-positrón. Por conservación del momento lineal, este proceso sólo puede ocurrir en presencia de un tercer cuerpo, en general el núcleo como se muestra en la figura 2.10. La energía del fotón necesaria para producir un par electrón-positrón debe ser de al menos 1,022 MeV. Posteriormente a la creación del par, ambas partículas se comportan como partículas β , interactuando en forma directa.

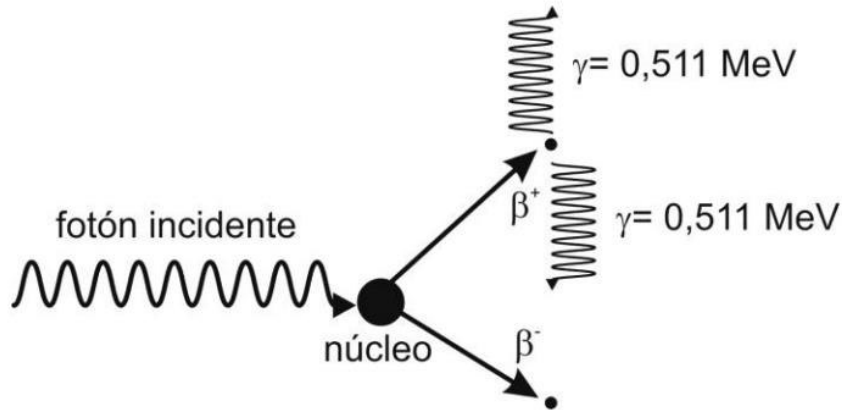


Figura 2.10 Esquema del proceso de formación de pares. fuente: <http://www.fisica.unlp.edu.ar/materias/radioactividad/radioactividad>

La sección eficaz para el proceso de formación de pares, para

$$h\nu < 137 m_0 c^2 Z^{-1/3}$$

tiene la forma:

$$\tau_{pares} = \frac{4Z^2 r_0^2}{137} \left[\frac{7}{9} \left(\ln \frac{2h\nu}{m_0 c^2} - f(Z) \right) - \frac{109}{54} \right]$$

Y para

$$h\nu > 137 m_0 c^2 Z^{-1/3}$$

La sección eficaz toma la forma

$$\tau_{pares} = \frac{4Z^2 r_0^2}{137} \left[\frac{7}{9} (\ln 183 Z^{-1/3}) - f(Z) - \frac{1}{54} \right]$$

Se puede ver que la sección eficaz de formación de pares es proporcional al cuadrado del número atómico Z y al logaritmo de la energía E , por lo cual este proceso resulta importante para absorbentes con Z elevado.

Cada uno de los efectos, fotoeléctrico, Compton y producción de pares predomina a diferentes energías de los fotones y para distintos Z . A bajas energías (rayos X) predomina el fotoeléctrico; a energías medianas (alrededor de 1MeV), el Compton; a energías mayores, la producción de pares, como se observa en la figura 2.11.

(Departamento de Física, Universidad La Plata, fuente: <http://www.fisica.unlp.edu.ar/materias/radioactividad/radioactividad>)

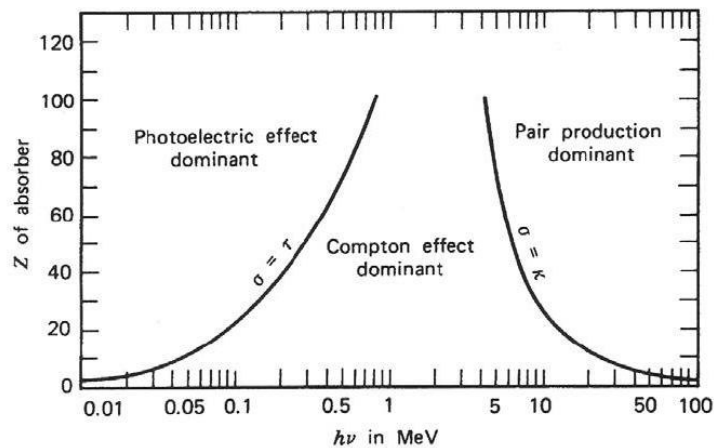


Figura 2.11 Procesos de interacción de acuerdo al número atómico y a la energía del fotón. Fuente: http://nuclear.fis.ucm.es/webgrupo/labo/Lab_Detector_Gamma.html

CAPITULO 3: FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)

3.1 Generación de la XRF

La espectroscopía de fluorescencia de Rayos X es una técnica que permite la identificación de elementos en una muestra a partir de la lectura de la emisión de rayos X secundarios o fluorescentes que son emitidos desde la muestra luego de que ésta haya sido expuesta a la irradiación de rayos X primarios. Cuando los rayos X primarios provenientes de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva golpean una muestra, los rayos X pueden absorberse por el átomo o puede esparcirse a través del material. Si durante este proceso, los rayos X primarios tienen suficiente energía, los electrones son expulsados de los niveles internos, creando vacancias, estas vacancias se llenan con electrones de los niveles exteriores y en el proceso emite rayos X característicos cuya energía es la diferencia entre los niveles de energía transferidos. Dado que cada elemento tiene niveles de energía característicos, cada elemento produce rayos X característicos, permitiendo así medir la composición elemental de una muestra sin destruirla.

La figura 3.1 muestra el análisis por fluorescencia de rayos X, que consiste en tres etapas:

- excitación de los átomos que constituye la muestra.
- emisión de los rayos X característicos de la muestra.
- detección de los rayos X característicos emitidos.

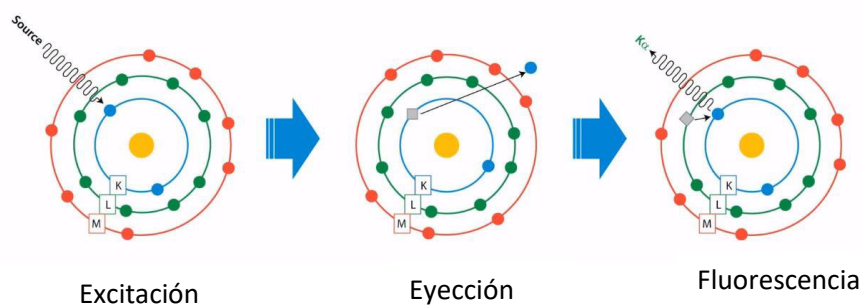


Figura 3.1 . Secuencia de la producción de rayos X característico en un átomo

Si bien la XRF presenta limitaciones para una caracterización química integral (se pueden registrar alrededor de 80 elementos), puede revelar la existencia y abundancia singular de determinados elementos que permitan diferenciar la composición de determinadas pastas.

Con esta técnica, es posible determinar la concentración de elementos que están comprendidos entre el Sodio ($Z = 11$) y el Uranio ($Z = 92$), no se pueden determinar elementos livianos como hidrógeno, oxígeno, carbono, nitrógeno debido a la baja energía de sus rayos X característicos y a su bajo rendimiento de fluorescencia. Se aplica a muestras sólidas o líquidas, orgánicas o inorgánicas, tales como líticos, cerámico, pastas, pigmentos, vegetales, huesos, metales, etc. El análisis puede ser no destructivo e inmediatamente devuelto el objeto arqueológico analizado al usuario, sin ningún deterioro.

En arqueología, con la información obtenida del análisis de la pasta de un conjunto de cerámicos, luego de un análisis estadístico multivariado, se puede identificar la procedencia de objetos cerámicos e investigar si hubo algún tipo de intercambio entre dos o más sitios arqueológicos o culturas. Del análisis de material óseo por métodos no destructivos, se puede determinar la dieta alimentaria que tuvieron los individuos estudiados con proyección a los individuos de la época al que corresponden.

Del análisis de pigmentos sobre objetos arqueológicos se puede determinar el tipo de pigmento que utilizaron nuestros antepasados en la decoración de sus objetos de arte y comparar con los pigmentos utilizados en la época actual para determinar la autenticidad del bien. Del análisis de metales se puede determinar el tipo de aleaciones y tipo de manufactura que utilizaban nuestros antepasados predominantes en oro, plata, cobre, arsénico en diferentes proporciones de acuerdo con el sitio, región y uso del objeto.

Del análisis superficial de una pieza y de acuerdo con el tipo de material del que se trate se puede determinar si hubo contaminación provocada por el material del entorno en el que se encontró el objeto.

Pero como toda técnica analítica tiene sus limitaciones, ya que la XRF solo permite determinar los elementos presentes en una muestra más no su estado químico; por lo que es necesario recurrir a técnicas complementarias como la Difracción de Rayos X, la Microscopía Electrónica para obtener un mayor conocimiento de la pieza en estudio.

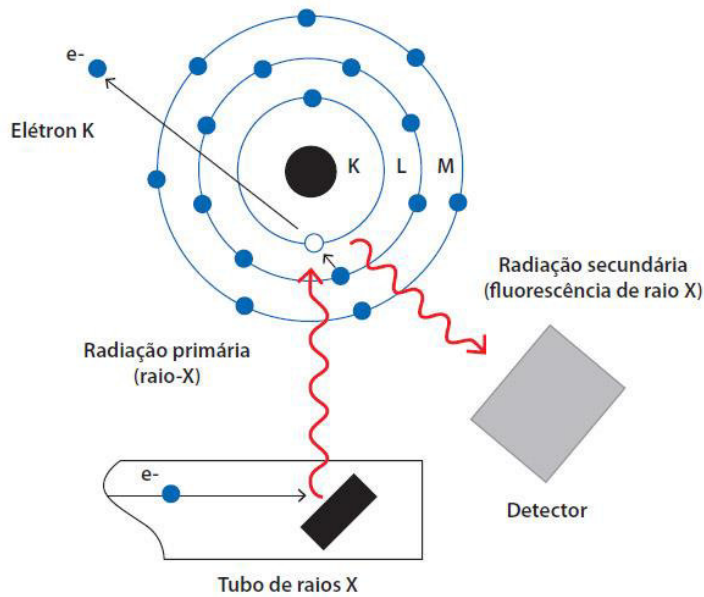


Figura 3.2. Esquema de la fluorescencia de rayos X en un átomo. Fuente: http://www.abts.org.br/boletim/newsletter/2012/espanol/mar/boletim_as_6_mat1.html

3.2 Emisión de radiación característica

El espectro de líneas características de un átomo consiste en una serie de líneas espectrales propias del elemento emisor que se originan cuando los electrones de capas internas son expulsados del átomo y electrones de capas superiores llenan la vacancia producida. En cada una de esas transiciones hay una pérdida de energía que aparece como un fotón de rayos X característico. Este proceso se puede producir mediante excitación por rayos X y por otras fuentes de radiación externa como decaimientos alfa, beta y gamma.

Para comprender el origen de las líneas características, es necesario conocer la estructura del átomo. Según el modelo de Bohr, el átomo consiste en un núcleo conteniendo a sus Z protones y a sus $M-Z$ neutrones, estando los Z electrones alrededor del mismo (Z y M son el número atómico y el número másico, respectivamente). Los electrones se encuentran en capas designadas K, L, M, N, etc siendo K la más cercana al núcleo. Los electrones en cada capa se clasifican de acuerdo al momento angular y dirección de spin, designándose a cada parámetro un número cuántico obedeciendo el principio de exclusión de Pauli: dos electrones en un átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos (Jenkins R, 1976).

Tabla 3.1 Características de los números cuánticos

SIMBOLO	NOMBRE	SIGNIFICADO	VALORES PERMITIDOS	REGLAS
n	principal	Indica la capa atómica	1,2, ... , n K,L,M,N,...	$\Delta n \neq 0$
l	azimutal	Determina el orbital	0,1,..., (n-1) s,p,d,f,...	$\Delta l = \pm 1$
m	magnético	Orientación del orbital en campo magnético	-1,...,0,...,+1	
s	espín	Dirección del spin	$\pm 1/2$	

A cada una de las capas le corresponde lo que se denomina energía del borde de absorción (o *energía de ligadura*), la cual es la mínima energía (o máxima longitud de onda) que debe tener un fotón para expulsar un electrón de cierto nivel en un átomo de un elemento en particular. Para cada elemento, la energía del borde de absorción de cada nivel es mayor cuanto más cerca del núcleo se encuentre. Para cada nivel, la energía del borde de absorción aumenta al aumentar el número atómico. De esta manera, si un fotón de rayos X incide a una energía tal que puede arrancar un electrón de un dado nivel, se produce una vacancia que será llenada por otro electrón de una capa superior. En esa transición se libera energía que puede salir como un fotón de rayos X característico. Como la transición corresponde a la diferencia en energía entre los dos orbitales atómicos involucrados, el fotón emitido tiene una energía característica de esa diferencia y, por lo tanto, del átomo. En la Figura 3.4, se muestra un diagrama de los niveles atómicos K y L. Las flechas indican posibles transiciones electrónicas asociadas a las líneas de emisión K y L que responden a las reglas de selección.

Considerando un haz de rayos X monocromático de energía E que incide sobre un blanco de número atómico Z con energía de borde de absorción K_α para el nivel K, se tiene que:

- **Si $E < K_\alpha$** , los fotones no tienen suficiente energía para arrancar electrones de la capa K y por lo tanto, no aparecen líneas K. Al aumentar E los fotones se vuelven más energéticos y disminuye el coeficiente de absorción.
- **Si $E = K_\alpha$** , los fotones tienen exactamente la energía necesaria para expulsar electrones K y por consiguiente la absorción aumenta abruptamente. Los fotones absorbidos expulsan electrones K y por consiguiente aparecen líneas K; este proceso se llama absorción fotoeléctrica. Cuando E apenas supera a K_α , la expulsión de electrones y la emisión de líneas K son más eficientes.

- Si $E \gg K_{\alpha}$, los fotones son tan energéticos que no pueden ser absorbidos o si lo son, penetran a una profundidad tal que la radiación fluorescente no puede emerger. (Valentinuzzi M., 2008)

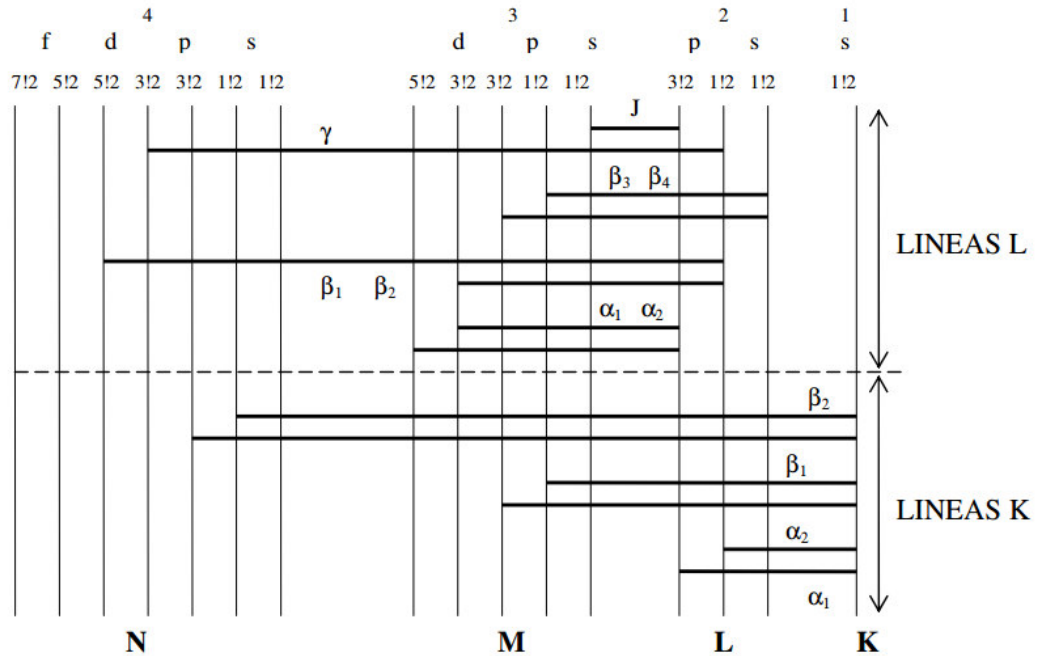


Figura 3.4. Diagrama parcial de niveles atómicos de energía y transiciones asociadas a las líneas de emisión K y L. Fuente : Bermudez J. , teoría y práctica de espectroscopia de rayos X, pag 34)

3.3 Tipos de XRF

Trataremos brevemente dos tipos de Fluorescencia de rayos X.

- Fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (EDXRF)
- Fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda (WDXRF)

3.2.1 Fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (EDXRF)

La fluorescencia de rayos X dispersiva en Energía (EDXRF) es una técnica analítica que permite la identificación de elementos químicos presentes en muestras como en obras de arte en las que se requieren el uso de técnicas

no destructivas. La simplicidad de la técnica, que no requiere una preparación previa de la muestra, y la utilización de instrumentación portátil, que permite realizar análisis, hacen de la EDXRF una potente técnica no destructiva para analizar objetos de interés histórico y cultural. La información obtenida de los análisis mediante EDXRF es, en la mayoría de los casos, suficiente para orientar los trabajos de restauración y conservación de las mismas.

En los análisis espectrométricos mediante EDXRF los elementos básicos que integran la instrumentación son la fuente de excitación, el detector de radiación de fluorescencia y el analizador multicanal. De las características de estos elementos dependen la operatividad del sistema, su portabilidad y la calidad de los resultados analíticos.

En los espectrómetros EDXRF, el tubo de rayos X genera el haz primario que irradia la muestra y excita la radiación de fluorescencia en modo continuo, cubriendo un amplio intervalo espectral con altos voltajes e intensidades de corriente controlables con pequeños incrementos en el rango de operación que oscila entre 1 y 50 kV y entre 10 y 1000 μ A, lo cual permite excitar todos los elementos presentes en la muestra. Se trata de tubos compactos de baja potencia, con blindaje de seguridad y reducidas dimensiones que permiten integrarlos en sistemas portátiles y que ofrecen las máximas garantías de seguridad durante la operación.

En los análisis EDXRF se utilizan normalmente dos clases de detectores para registrar la radiación fluorescente emitida por la muestra. Los detectores semiconductores de Si(Li) y HPGe ofrecen resoluciones energéticas satisfactorias de unos 140 eV (FWHM a 5.9 keV) pero tienen el inconveniente de que requieren sistemas de refrigeración basados en nitrógeno líquido, lo cual limita su portabilidad. El desarrollo durante la última década de diodos de Si-PIN refrigerados termoeléctricamente mediante efecto Peltier ha posibilitado prescindir del módulo de nitrógeno líquido y diseñar sistemas compactos para el análisis. Este segundo tipo de detectores ofrece resoluciones energéticas del orden de 200 a 300 keV (FWHM a 5.9 keV). Recientemente, y dentro de esta gama de detectores, se han logrado notables

avances que mejoran las prestaciones en cuanto a resolución energética y detección de elementos ligeros. (Van Grieken R., Markowicz A., 1993)

La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones. Es decir, la salida de un análisis EDXRF es un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía.

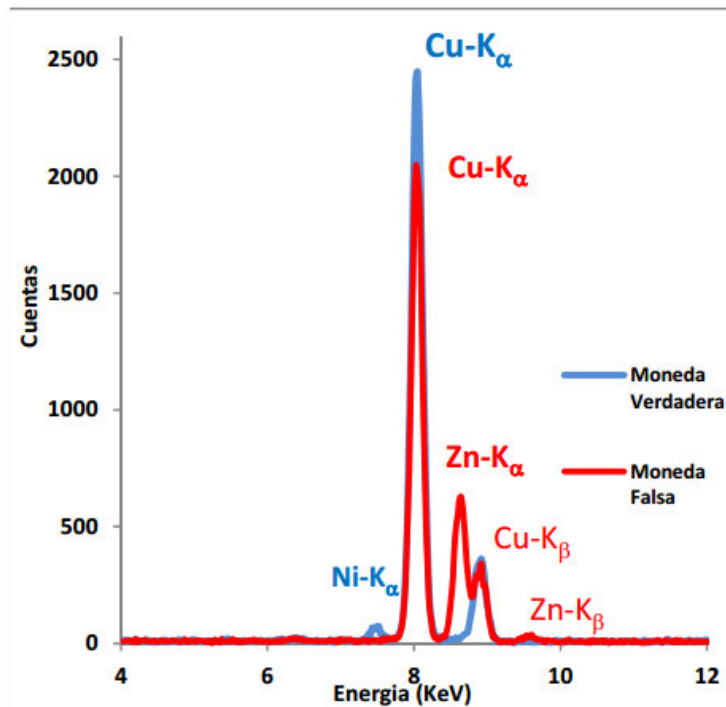


Figura 3.5. Espectro de la parte central de dos monedas de 5 soles, una verdadera y una falsa. Fuente: Caracterización elemental de monedas nacionales de circulación actual mediante técnicas no destructivas de Fluorescencia de Rayos X; Informe científico tecnológico IPEN 2013.

3.2.2 Fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda (WDXRF)

En longitud de onda dispersiva los fotones se separan por difracción en un único cristal, antes de ser detectado. Espectrómetros de dispersión de longitud de onda ocasionalmente se utilizan para explorar una amplia gama de longitudes de onda, produciendo un espectro de EDS, generalmente son creados para hacer mediciones sólo en la longitud de onda de la emisión de

las líneas de los elementos de interés. Esto se logra de dos maneras diferentes:

Simultánea.- El espectrómetro tiene un número de "canales", dedicado al análisis de un único elemento, cada uno compuesto de una determinada geometría de cristal monocromador, un detector, la electrónica y el procesamiento. Esto permite una serie de elementos que se medirán simultáneamente, y en el caso de instrumentos de alta potencia, de alta precisión de análisis se puede obtener en menos de 30 s. Otra ventaja de este arreglo es que la geometría fija monocromadores continuamente; no tienen partes móviles, por lo que son muy fiables.

Secuencial.- El espectrómetro tiene una sola variable monocromador (pero por lo general con un acuerdo para la selección de una gama de cristales), un detector de montaje (pero generalmente con más de un detector), y un solo paquete electrónico.

En el caso de la fluorescencia de rayos X dispersiva de longitud de onda (WDXRF) cada elemento se analiza en condiciones de medición óptimas. Para este fin, se establecen combinaciones individuales de parámetros de medición correspondientes al rango de concentración y para evitar superposiciones de líneas:

- La fuente de rayos X y el filtro de radiación principal garantizan que cada elemento de la muestra se excita de manera óptima.
- Las máscaras eliminan las señales no deseadas de la copa de la muestra.
- El sello de vacío separa la cámara de muestra de la cámara de goniómetro. Durante la carga, el sello se cierra y la cámara del goniómetro permanece bajo vacío. Por lo tanto, solo el pequeño volumen de la cámara de muestra debe evacuarse para sólidos o enjuagarse con helio para líquidos. Durante la medición de líquidos, el sello de vacío permanece cerrado para

proteger los componentes en caso de derrames, protege el helio y mejora la estabilidad.

- Los colimadores se utilizan para mejorar la resolución.
- Los cristales del analizador juegan un papel crucial. Desglosan el espectro de fluorescencia de frecuencia múltiple en las longitudes de onda específicas para los elementos. Esta separación de señal es crucial para la resolución y sensibilidad sobresalientes de WDXRF.
- Y finalmente, los detectores: para la detección de elementos ligeros, un contador proporcional y para los elementos más pesados, se utiliza un contador de centelleo. Ambos detectores se adaptan perfectamente al rango de energía respectivo.

(Bruker, recuperado de : <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/what-is-xrf.html>)

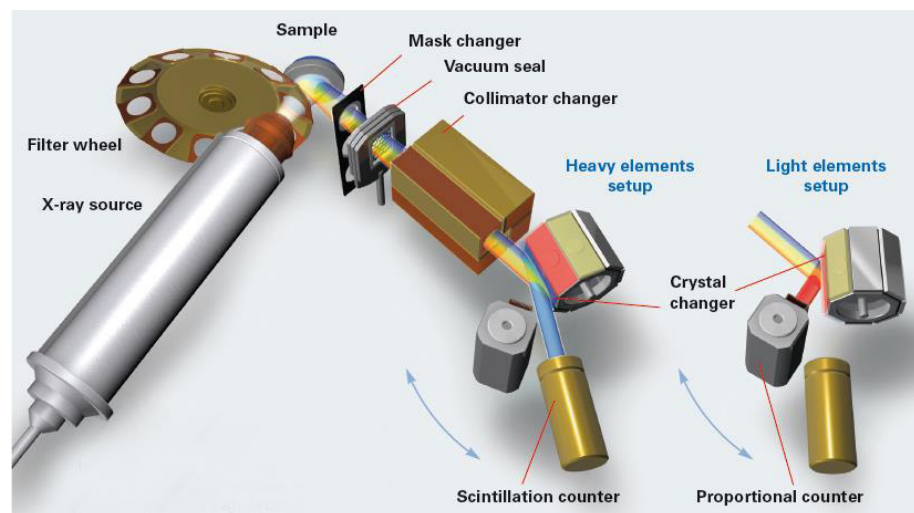


Figura 3.6. Esquema de montaje del equipo y la muestra, *fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda* Fuente: <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/what-is-xrf.html>

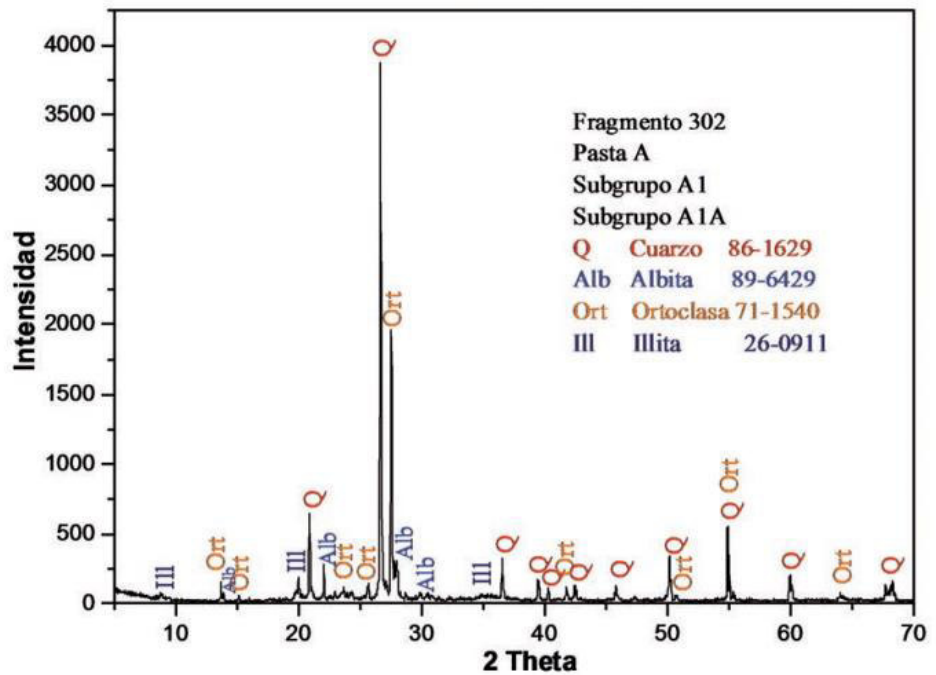


Figura 3.7 Difractograma de una muestra. Fuente: Análisis composicional de la cerámica de Huacramarca, cuenca sur del Yanamayo, Ancash; Investigaciones Sociales UNMSM (2014)

3.3 Ley de Bragg

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π .

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las longitudes de onda son del orden de espacios atómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz. Consideremos ahora las condiciones necesarias para la difracción de rayos X por un arreglo periódico de átomos. Si se tienen dos

planos de átomos A-A' y B-B', como se muestra en la figura 3.8, que poseen los mismos índices de Miller h, k y l, y están separados por la distancia interplanar d_{hkl} . Asumiendo que un haz de rayos X de longitud de onda λ , paralelo, monocromático y coherente (en fase) incide en estos dos planos con un ángulo θ , dos rayos de este haz (1 y 2), son dispersados por los átomos P y Q. Ocurrirá una interferencia constructiva entre los rayos dispersados (1' y 2') a un ángulo θ de los planos, si la diferencia de la longitud del camino recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' es igual a un número n, de longitudes de onda. (Bermudez P., 1967)

Esta es la condición de difracción:

$$n\lambda = SQ + QT$$

W. L. Bragg visualizó la difracción de rayos X en término de reflexiones provenientes de los planos de un cristal, dando como resultado la conocida Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

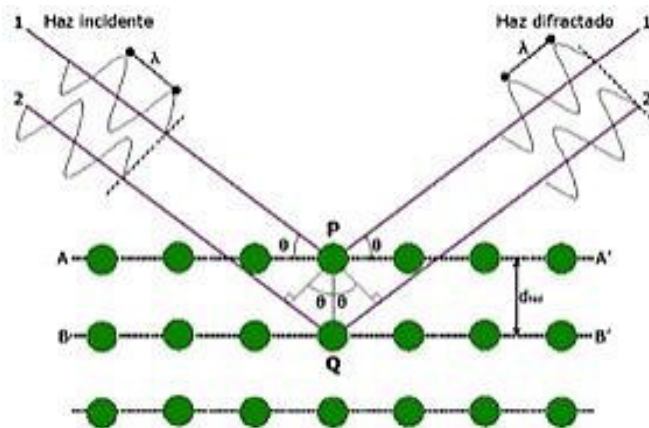


Figura 3.8 Esquema de difracción de rayos X en un cristal. Fuente:

<http://cienciayrestauracion.blogspot.pe/2013/10/la-difraccion-de-rayos-x-drx.html>

3.5 Configuraciones del montaje de los equipos de XRF

El manejo fácil y el rendimiento analítico son factores muy importantes para aplicaciones específicas del control de calidad y proceso, mientras que la flexibilidad analítica y el tamaño del equipo reducido son mayores demandas del trabajo de monitoreo; si se quiere determinar aditivos en polímeros o clasificar suelos y desechos, por ejemplo.

3.5.1 Configuraciones estáticas.

Existen equipos basados en un detector de Si(Li) con una excelente resolución energética pero la portabilidad es limitada debido al tamaño del contenedor (dewar) del líquido refrigerador (nitrógeno). Este hecho viene agravado por las características del tubo de rayos X (peso y tamaño excesivos) y de los módulos electrónicos, por lo que esta configuración es apta para trabajar en laboratorios donde se instala el equipo y son las muestras la que se traslada al lugar de ubicación del equipo. Esta configuración estática está integrada por un tubo de rayos X con ánodo de rodio y con posibilidad de variar el potencial y la corriente del tubo entre 0 y 50 kV y entre 0 y 1 mA, respectivamente. El haz de rayos X está colimado a la salida del tubo por colimadores de metacrilato de diámetros entre 1 y 5 mm que limitan y acotan la zona de análisis en la muestra. El detector de Si(Li) , con un área efectiva de 30 mm² y con una ventana de Be de 5 mm² y 8 μm de espesor, ofrece una resolución de 140 eV (FWHM a 5.9 keV) que permite discriminar energéticamente las líneas de fluorescencia de los elementos presentes en la muestra. El sistema de adquisición de datos está constituido por un procesador de pulsos y un analizador multicanal (MCA) integrado en una tarjeta PCA incorporada a un ordenador personal. (Ferrero J., Roldán C , D. Juanes,)

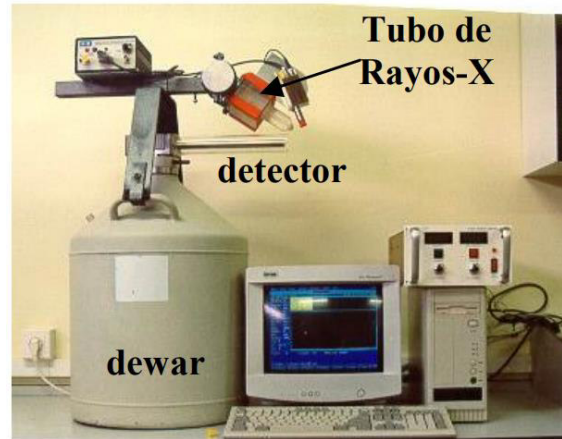


Figura 3.9 Configuración estática con detector Si(Li)

3.5.2 Configuraciones portátiles

Con el objeto de aumentar la portabilidad y movilidad de los espectrómetros EDXRF se procede a sustituir el detector de Si(Li) por detectores de semiconductor refrigerados termoeléctricamente por efecto Peltier. Así mismo, se sustituye el tubo de rayos X de rodio por otro con ánodo de wolframio que ofrece una mayor versatilidad. De esta manera se logra reducir el tamaño del equipo transformándolo en un equipo totalmente portátil aunque, en contrapartida disminuye la resolución energética de los análisis. El tubo de rayos X, refrigerado por aire, produce un haz procedente de un ánodo de wolframio con un filtrado equivalente de 0.3 mm de aluminio. El potencial y la corriente se pueden ajustar manualmente entre 0 y 35 kV y 0 y 0.3 mA, respectivamente. La salida del haz es colimada mediante colimadores de aluminio de diámetro variable entre 1.5 y 5 mm.

Los detectores empleados en las configuraciones portátiles de baja resolución son:

- a) **Detector AMPTEK** modelo XR100T-CZT, integrado por un cristal de Cd(Zn)Te de $3 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ con una ventana de Be de $250 \mu\text{m}$ y con una resolución energética de 340 eV (FWHM a 5.9 keV)

- b) **Detector Si-PIN AMPTEK** modelo XR100CR, con un área efectiva de 7 mm², espesor de 300 μm, una ventana de Be 25 μm y una resolución de 220 eV (FWHM a 5.9 keV).

La señal electrónica procedente de los detectores es amplificada por un amplificador AMPTEK PX2T y codificada por una tarjeta Pocket MCA-8000A conectada a un ordenador portátil. Estos detectores tienen menor resolución que los Si(Li) pero sus reducidas dimensiones permiten montarlos sobre un soporte mecánico dispuesto en un trípode que puede ser trasladado para análisis en trabajos de campo. (Ferrero J., Roldán C , D. Juanes,)

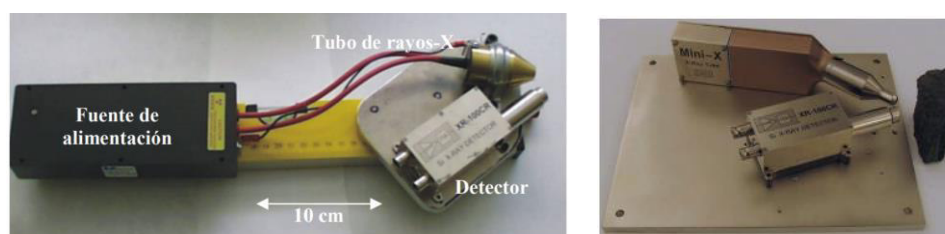


Figura 3.10 Espectrómetro EDXRF portátil con detector Si-PIN y tubo de rayos

3.6 Espectrómetros de XRF

En el mercado, existen muchos laboratorios, empresas y marcas para equipos de fluorescencia de rayos X, tanto como fijos y portátiles, a continuación, mencionamos unos modelos de equipos XRF con una breve descripción de sus características.

3.6.1 Gama Epsilon 3^X (Marca PANalytical)

Es un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDXRF) de sobremesa para análisis elementales en el control de procesos industriales , en investigación y desarrollo. Es una herramienta analítica de gran flexibilidad, apropiada para una amplia variedad de sectores y aplicaciones. Su procesamiento avanzado del espectro y los innovadores algoritmos de cuantificación garantizan precisión y exactitud. Incorpora un nuevo tubo cerámico de gran rendimiento y la tecnología de detector de deriva

de silicio más novedosa. Este equipo ofrece análisis exactos, precisos y fiables en todo el intervalo de elementos del flúor al uranio, y detectan concentraciones en niveles desde el 100% a sub-ppm.

(PANalytical – spectrometers, <http://www.panalytical.es/Gama-Epsilon-3X.htm>)



Figura 3.11. Espectrómetro EDXRF Gama Epsilon 3^x, Marca PANalytical. Fuente: <http://www.panalytical.es/Espectrometros-de-FRX.htm>.

3.6.2 Gama Epsilon 1 (Marca PANalytical)

El Epsilon 1 es un analizador XRF dispersivo de energía, totalmente integrado, consta de un espectrómetro, ordenador, software de análisis y pantalla táctil. Con los últimos avances en tecnología de detección y excitación la Epsilon 1 es un estrella ejecutante en la clase de instrumento de sobremesa de bajo costo. Epsilon 1 produce datos rápidos, rentables, precisos y exactos con dependencia mínima de operador y preparación de la muestra. El costo total de funcionamiento es, por lo tanto, mucho más bajo que otras técnicas analíticas tales como AAS, ICP y métodos químicos húmedos que son costosos y también requieren un operador capacitado especializado.

Epsilon 1 está construido para la caracterización y análisis de cualquier tipo de muestra en muchos segmentos de la industria tales como cemento, cosmética, medio ambiente, alimentos, medicina forense, metales y recubrimientos, petroquímica minería y minerales, nanomateriales, productos farmacéuticos y polímeros. Una serie de soluciones out-of-box está disponible

para necesidades analíticas específicas. Esas versiones industriales están precalibradas en fábrica y listas para usar, por ejemplo en:

- Azufre en combustibles conforme a ASTM D4294 e ISO 20847
- Aditivos en aceites lubricantes de acuerdo con ASTM D6481
- Residuos de catalizador en productos farmacéuticos
- Leche en polvo
- Minería
- Investigación y educación

(PANalytical – spectrometers; <http://www.panalytical.com/Epsilon-1-range.htm>)



Figura 3.12. Espectrómetro EDXRF Gama Epsilon 1 ,Marca PANalytical. Fuente: <http://www.panalytical.es/Espectrometros-de-FRX.htm>.

3.6.3 Zetium (Marca PANalytical)

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) es capaz de analizar elementos en una amplia gama de materiales, incluidos sólidos, líquidos y polvos sueltos. Diseñado para cumplir con el control de procesos más exigentes, el espectrómetro Zetium lidera el mercado en diseño de alta calidad y características innovadoras para análisis de sub ppm a porcentaje de Be a Am.

Basándose en años de experiencia, Zetium representa un paso revolucionario en el análisis de materiales. La plataforma incorpora la tecnología SumXcore, una integración de WDXRF, EDXRF y XRD. Esta combinación única de posibilidades coloca a Zetium en una clase única con respecto a la potencia analítica, la velocidad y la flexibilidad de tareas en múltiples entornos.

Las ediciones dedicadas de la industria del espectrómetro Zetium XRF se ofrecen para industrias específicas: cemento, minerales, metales, petroquímicos y polímeros y plásticos. La configuración de la edición Ultimate cumple con los requisitos más exigentes, independientemente de la industria. (PANalytical – spectrometers; <http://www.panalytical.com/Zetium.htm>)



Figura 3.13 Espectrometro XRF Zetium, Marca PANalytical. Fuente: <http://www.panalytical.es/Espectrometros-de-FRX.htm>.

3.6.4 2830 ZT (Marca PANalytical)

El sistema 2830 ZT es un analizador de obleas de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (WDXRF) que ofrece las funciones más avanzadas para medir la composición y el espesor de películas delgadas. El analizador de obleas 2830 ZT de PANalytical ha sido diseñado específicamente para las industrias de semiconductores y de almacenamiento de datos, permitiendo determinar la composición de las capas, el espesor, los

niveles de dopantes y la uniformidad de la superficie en una amplia variedad de obleas de hasta 300 mm.

El tubo de rayos X SST-mAX de 4 kW incorpora una innovadora tecnología ZETA que elimina los efectos del envejecimiento del tubo de rayos X. El rendimiento de este nuevo tubo es constante durante toda su vida útil y, además de una gran sensibilidad, la tecnología ZETA garantiza que se obtendrán tiempos rápidos de análisis y medida durante toda la vida útil del tubo. La tecnología ZETA reduce drásticamente la necesidad de realizar correcciones y recalibraciones, lo que aumenta la productividad y el tiempo productivo del equipo.

El sistema 2830 ZT se suministra con el software avanzado SuperQ de PANalytical, que incluye FP Multi, el paquete de software específicamente diseñado para análisis multicapa. La interfaz de usuario del software garantiza que incluso los operadores sin experiencia podrán llevar a cabo análisis completamente automatizados de los parámetros fundamentales de multicapas.

El software SuperQ del equipo cuenta con una amplia variedad de módulos fáciles de usar para que investigadores e ingenieros puedan trabajar con él de forma flexible. Cambiar de una receta a otra es fácil, igual que lo es ajustar los parámetros del equipo según las preferencias del usuario.

El sistema 2830 ZT incorpora características clave que aumentan su sensibilidad y estabilidad para los elementos ligeros. Cuenta con un tubo SST-mAX de 4 kW que opera con corriente alta de 160 mA, canales de gran rendimiento dedicados para los elementos ligeros en el intervalo del boro al magnesio, hasta 25 canales y bombas secas (sin aceite) que mantienen un vacío limpio con valores inferiores a un pascal dentro de la cámara espectrométrica. (PANalytical - XRF spectrometers; <http://www.panalytical.com/2830-ZT.htm>)



Figura 3.14. Espectrometro WDXRF 2830 ZT , Marca PANalytical. Fuente: <http://www.panalytical.es/Espectrometros-de-FRX.htm>.

3.6.5 Nanohunter II- marca Rigaku

El NANOHUNTER II es un espectrofotómetro de rayos X que combina un sistema de ajuste del eje óptico totalmente automático que proporciona un análisis de alta sensibilidad estable en un diseño de sobremesa, de fácil manejo, que permite una operación rápida y libre de problemas.

Cuenta con una fuente de rayos X de alta potencia de 600 W, un recién diseñado espejo (óptica) y un detector de deriva de silicio de superficie grande (SDD), el espectrómetro NANOHUNTER II proporciona altas mediciones de señal a ruido.

En particular, es adecuado para la medición de la muestra en la que se deja caer una pequeña cantidad de líquido y se seca sobre el sustrato de vidrio. Es un excelente sistema capaz de realizar un análisis elemental de los niveles de ppb ($\mu\text{g/L}$) con alta sensibilidad.

Amplia cobertura de análisis elemental para una máxima flexibilidad analítica desde el Aluminio al Uranio. (*Productos para el análisis elemental, Rigaku, <https://www.rigaku.com/es/products/xrf>)*



Figura 3.15. Espectrómetro de XRF, Nanohunter II- marca Rigaku. Fuente: <https://www.rigaku.com/es/products/xrf>

3.6.6 ZSX Primus IV- marca Rigaku

Es un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda por encima del tubo.

Rigaku ZSX Primus IV entrega una determinación rápida y cuantitativa de los elementos atómicos mayores y menores, desde el berilio (Be) hasta el uranio (U), en una amplia variedad de tipos de muestras.

ZSX Primus IV cuenta con una innovadora óptica por encima de la configuración. No se preocupe nunca más por la trayectoria de la luz contaminada o del tiempo inactivo debido al mantenimiento de la cámara de muestreo. La geometría de óptica por encima elimina las preocupaciones de limpieza e incrementa su tiempo.

Proporciona un rendimiento superior y tiene la flexibilidad de analizar las muestras más complejas. El ZSX Primus IV cuenta con un tubo de 30 micras, el tubo con final de la ventana más delgado disponible en la industria, para la detección de límites de elementos de luz excepcional (bajo Z). Combinado con el paquete de asignación o mapeo más avanzado para detectar la homogeneidad y las inclusiones, el ZSX Primus IV permite una investigación mas fácil y detallada con muestras que ofrecen una visión de análisis que no

se obtiene fácilmente con otras metodologías analíticas. También esta disponible el análisis de multipunto que ayuda a eliminar los errores de muestreo en los materiales no homogéneos.

El EZ-scan permite a los usuarios analizar las muestras desconocidas sin ningún tipo de configuración previa. Esta característica ahorra tiempo. Combinado con los parámetros fundamentales del software SQX, este proporciona los resultados más rápidos y precisos de XRF. El SQX es capaz de corregir automáticamente todos los efectos de la matriz, incluyendo las líneas de solapamientos. El SQX también puede corregir el efecto de excitación secundaria por fotoelectrones (elementos ligeros y ultraligeros), variando las atmósferas, las impurezas y los diferentes tamaños de muestra. Para obtener la mayor precisión debe utilizar la biblioteca de coincidencia y programas de análisis de escaneo perfectos. (*Productos para el análisis elemental, Rigaku, <https://www.rigaku.com/es/products/xrf>*)



Figura 3.16. Espectrómetro de XRF, ZSX Primus IV- marca Rigaku. Fuente: <https://www.rigaku.com/es/products/xrf>

CAPÍTULO 4: ASPECTOS EXPERIMENTALES

4.1 Preparación de la muestra

Al ser la fluorescencia de rayos X una técnica cuyo objetivo principal es la determinación cuantitativa de los elementos químicos presentes en la muestra, es imprescindible que tenga un alto grado de exactitud y reproducibilidad, ambos parámetros se encuentran en relación directa con la calidad de la preparación de la muestra.

Buena reproducibilidad gracias a las partículas de tamaño uniforme, en muestras sólidas, la reproducibilidad de los resultados analíticos depende directamente de la granulometría y la densidad del material. En la XRF, la intensidad de la luz dispersada nos permite determinar en qué cantidad se encuentran presentes los elementos. Si la muestra no es lo suficientemente fina, los rayos X son fuertemente dispersados por las partículas y la intensidad aumenta, independientemente de la cantidad real del elemento analizado. Por lo tanto, para poder realizar un análisis cuantitativo reproducible, es importante que la muestra haya sido suficientemente homogeneizada y que la distribución granulométrica de las fracciones entre sí sea uniforme. Basta con que la muestra sea triturada 2 minutos en un molino mezclador para que la intensidad de la señal medida alcance un valor constante, el cual no variará, aunque aumente el tiempo de molienda.

La densidad de la muestra es de mucha importancia. Precisamente durante la producción de comprimidos debe procurarse evacuar por completo el aire de la muestra. La intensidad se mantiene constante a partir de una presión de 20 toneladas, ya que a esta presión la muestra ha alcanzado una densidad máxima. *Para obtener precisión y reproductibilidad, es necesario que la muestra sea preparada de tal forma que tenga una distribución granulométrica y una densidad uniforme.* De ser necesario, la muestra deberá triturarse en una trituradora de mandíbulas previamente a la molienda fina. El tipo de molino más empleado para preparar muestras duras y frágiles para el análisis por XRF es el de discos vibratorios. Las herramientas de molienda, consistentes en un disco y un anillo, se colocan dentro del recipiente de molienda y éste realiza movimientos de vibración circulares moliendo la

muestra por efectos de presión, choque y fricción. Gracias a este principio de trabajo, se obtienen las granulometrías de grado analítico necesarias en tiempos de molienda muy cortos. En el control de calidad, esta prestación es valiosísima, ya que muchas veces la autorización para el lanzamiento de un producto al mercado depende de los resultados del análisis, que deben suministrarse rápidamente.

La mejor manera de triturar materiales elásticos y blandos, por ejemplo, plásticos, es por efectos de corte y cizalla. Para este fin, se ofrecen molinos de corte y molinos de rotor en los que la granulometría final alcanzada varía en función del tipo de tamiz de fondo y abertura de malla seleccionados.

Una vez molida la muestra puede prensarse para obtener comprimidos. Frecuentemente, los comprimidos sólo presentan estabilidad mecánica si se les agrega un agente aglutinante. Esto puede hacerse de dos maneras diferentes: colocando el aglutinante en polvo o en forma de pastilla en el recipiente como aditivo de molienda, o bien mezclándolo con la muestra después de que ésta ha sido triturada. Ambos métodos tienen ventajas y desventajas, y el empleo de uno u otro se hará en base al propósito del análisis posterior.

Para el caso de metales, basta con hacer una rigurosa limpieza de la suciedad, la grasa de la superficie de las muestras. (*Tribiño F. ; Sagrera J, 1964*).

4.2 Descripción de los Espectros Fluorescentes

La radiación fluorescente emitida por una muestra es captada por el detector; en el caso que sea un semi conductor de Si dopado con Li los fotones fluorescentes que llegan a él causan ionizaciones y cada una de ellas es convertida a señal de voltaje con amplitud proporcional a la energía incidente.

Se obtiene de esta manera un espectro como el que se muestra en la figura 4.1, correspondiente a un análisis de piezas postales. Se observan picos correspondientes a las líneas de emisión características (K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn; el pico de Ar corresponde a la absorción en el aire); el área bajo

los picos representa el número de fotones fluorescentes que llegan al detector.
(Valentinuzzi M. 2008)

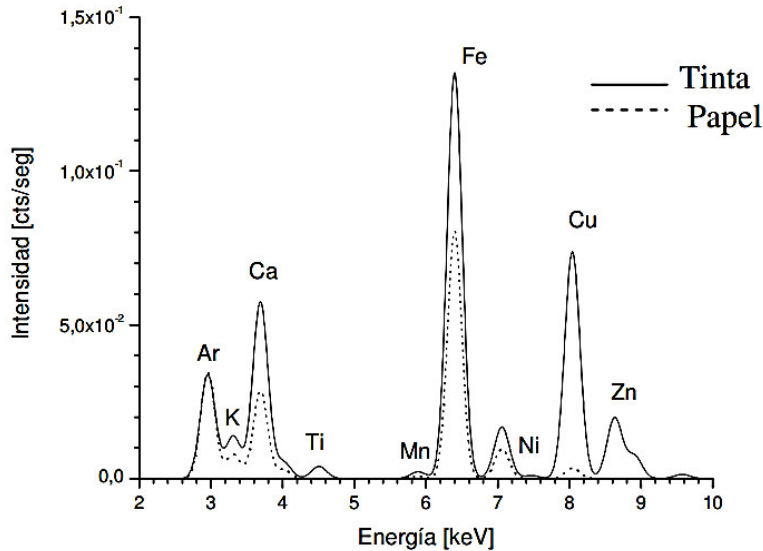


Figura 4.1 Espectro correspondiente al análisis de una pieza postal por fluorescencia de rayos X. Fuente: Tesis doctoral en Física, *Análisis por fluorescencia de rayos X, implementación de guías de haces en reflexión total*, Valentinuzzi M.

Se utilizan dispositivos electrónicos para mantener una relación lineal entre señal de voltaje y pulso de carga. Los datos espectrales están contaminados con ruido; para alcanzar una buena descripción cuantitativa es necesario entender toda la información contenida en el espectro y llevar a cabo métodos de procesamiento.

En los espectros hay dos contribuciones al ruido, *en amplitud y en energía*. La primera se debe a la estadística en el proceso de conteo causando fluctuaciones en los canales. La segunda hace que las líneas características presenten un ancho mayor al que deberían tener que es de entre 5 y 10 eV, si estas dos contribuciones no estuviesen, la evaluación de un espectro sería trivial, ya que consistiría en líneas características bien definidas sobre un fondo también definido. Si bien el ruido no puede eliminarse, puede reducirse, el ruido en amplitud puede ser menor adquiriendo el espectro por un período de tiempo mayor o con un haz primario más intenso; el ruido en energía puede disminuirse mediante un detector y un sistema electrónico de buena calidad.

4.3 Aplicaciones de la XRF

Existe una gran diversidad de aplicaciones de la XRF en distintos campos, a continuación, se describirá una lista de las más importantes.

Materiales eléctricos y electrónicos

- Roofs y detección de halógeno.
- Análisis de película delgada para semiconductores, discos, cristales líquidos y células solares.

Automóviles y maquinarias

- Análisis de la composición, medición del espesor de recubrimiento, medición del peso de la película para piezas de la máquina.

Metales ferrosos y no ferrosos

- Análisis de componentes principales e impurezas.
- Análisis de composición de escoria.

Minería

- Análisis de grado para procesamiento de minerales.

Cerámicas

- Análisis de cerámicas, cemento, vidrio, ladrillo y arcilla.

Petróleo y petroquímicos

- Análisis de azufre en el petróleo.
- Análisis de elementos aditivos y elementos mixtos en aceite lubricante.

Químicos

- Análisis de productos y materias primas orgánicas e inorgánicas.
- Análisis de catalizadores, pigmentos, pinturas, caucho y plásticos.

Ambiente

- Análisis de suelos, efluentes, cenizas de combustión, filtros y partículas finas.

Productos farmacéuticos

- Análisis del catalizador residual durante la síntesis.
- Análisis de impurezas y materias extrañas en ingredientes farmacéuticos activos.

Agricultura y alimentos

- Análisis de suelo, fertilizantes y plantas.
- Análisis de materias primas, control de elementos agregados y análisis de materia extraña en alimentos.

Otros

- Análisis de composición de muestras arqueológicas y piedras preciosas.
- Análisis de metales pesados tóxicos en juguetes y productos cotidianos.

CAPITULO 5: ANÁLISIS

Para los capítulos 5, 6 y 7 de análisis, resultados y conclusiones de la XRF, se ha tomado el trabajo de investigación elaborado por Olivera P. y Nieto D., titulado *Caracterización elemental en granos de quinua (Chenopodium quinoa Willd) mediante la técnica de fluorescencia de rayos X*, elaborado en el IPEN, en su Informe Científico Tecnológico volumen 14, 2014.

5.1 Selección y preparación de la muestra de quinua

Se analizó 8 muestras de las marcas de quinua de mayor distribución en el mercado local, los mismos que se expende embolsados y debidamente sellados. También se analizó una muestra de quinua no envasada (a granel, quinua sin marca). Para efectos de este estudio las muestras fueron identificadas por las letras iniciales de cada marca de quinua. Junto a nuestras muestras se utilizó un material de referencia certificado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) para determinar el error relativo a los resultados. Se dispuso aproximadamente unos 20 g de granos de quinua por muestra sobre una luna de reloj que luego se dejó secar a 50 °C por 24 horas. Luego, las muestras fueron pulverizadas utilizando un mortero de ágata. Cada una de las muestras fue colocada en una matriz de 25 mm de diámetro donde se realizó el pastillado utilizando una prensa hidráulica a una presión de 10 t por 2 minutos, para obtener pastillas de aproximadamente 1g por triplicado.

5.2 Irradiación y medición de rayos X

Las pastillas fueron analizadas tanto en un sistema modular de análisis por Fluorescencia de Rayos X cuya fuente de excitación es una fuente anular de Cd-109, como en un sistema cerrado de espectrometría de Fluorescencia de Rayos X con blancos secundarios y un tubo de rayos X cuyo ánodo es de Gadolinio, Modelo EPSILON 5; ambos sistemas tienen un detector semiconductor de Si(Li) de 167 eV y 140 eV de resolución para 5.89 KeV de energía, respectivamente. Para la toma de datos se utilizó analizadores multicanales.

5.3 Evaluación de espectros y determinación cuantitativa

La evaluación de los espectros, la determinación cualitativa de elementos y los cálculos cuantitativos en el equipo modular fue realizada mediante el método de sensibilidad elemental, utilizando el Quantitative X Ray Analysis Software – QXAS, software promovido por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) y un software comercial en el caso del sistema cerrado.

CAPITULO 6: RESULTADOS

Se utilizó como material de referencia el Natural Grass Mixture (PTXRFIAEA 06). La concentración obtenida para cada elemento de este material se muestra en la tabla 6.1. Las concentraciones obtenidas en el material analizado, tanto en el sistema modular de espectrometría de rayos X como en el sistema cerrado, son consistentes con los valores certificados, obteniendo un error relativo (ER) entre 0.3 % y 10 % para los elementos determinados.

Tabla N° 6.1, **Concentración de los elementos medidos y la concentración certificada para el material de Referencia PTXRFIAEA 06 Grass Mixture.**

Elemento	Valores Certificados		Valores Experimental		Error Relativo (%)
	Conc.(mg/kg)	Desv. Std. (mg/kg)	Conc.(mg/kg)	Desv. Std. (mg/kg)	
K	37769	1237	36819	369	6.6
Ca	5411	237	5922	450	9.4
Mn	81.5	6.7	81.7	1.7	0.3
Fe	497	31	512	36.4	3.0
Cu	14.7	1.57	14.1	0.43	-3.9
Zn	82.1	3.4	82.9	1.9	1.0
Rb	6.3	0.8	5.7	0.6	9.5
Sr	7.9	0.9	8.33	0.8	5.4

La concentración de los elementos, como potasio (K), calcio (Ca), Manganeso (Mn), hierro (Fe), cobre (Cu), Zinc (Zn), rubidio (Rb) y estroncio (Sr) en cada una de las muestras irradiadas se muestran en la tabla 5.2. En la figura 5.1 se muestra un típico espectro de fluorescencia de rayos X de una de las muestras de quinua, en donde se aprecia las líneas características de los elementos K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb y Sr.

Los resultados muestran al K como el metal que se encuentra en mayor cantidad en las semillas de quinua, llegando en algunos casos a formar parte del 1% en masa, esto puede observarse para el caso de la quinua a granel (QG) y la quinua de marca TC. Para las demás muestras de quinua, el

contenido de K es menor al 1 %; sin embargo, se mantiene en valores entre 0.6 % y 0.8 % como reportan Palombini *et al.* (2013), Ruales & Baboo M. Nair. (1993), y Konishi *et al.* (2004).

Tabla N° 6.2, **Concentración de elementos determinados en cada una de las muestras analizadas.** (*: % en masa).

Muestra	Composición elemental (mg/kg)							
	K*	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Sr
QG	1.03 ± 0.08	1157 ± 95	94.6 ± 1.3	126 ± 9	12.2 ± 0.8	21.2 ± 3.6	21 ± 2	1 ± 0.1
CO	0.55 ± 0.04	1006 ± 100	97.1 ± 0.	123 ± 9	8.2 ± 0.7	4.3 ± 0.4	17 ± 1	5 ± 0.7
IS	0.73 ± 0.08	524 ± 126	95.2 ± 1.1	125 ± 10	9.8 ± 0.2	22.0 ± 6.3	11 ± 1	2 ± 0.3
ME	0.71 ± 0.09	867 ± 206	95.2 ± 0.5	122 ± 10	9.1 ± 0.3	14.3 ± 2.7	10 ± 1	2 ± 0.5
Mx	0.61 ± 0.06	1463 ± 186	95.1 ± 0.8	135 ± 10	10.6 ± 0.2	21.3 ± 3.4	10 ± 1	4 ± 0.4
PS	0.67 ± 0.05	1228 ± 121	96.0 ± 0.7	140 ± 10	7.9 ± 0.1	11.2 ± 3.7	10 ± 1	6 ± 0.4
SR	0.78 ± 0.06	1108 ± 92	95.5 ± 0.6	139 ± 10	10.4 ± 0.2	17.6 ± 3.4	18 ± 1	3 ± 0.2
TC	1.19 ± 0.08	922 ± 113	97.62 ± 0.2	148 ± 10	10.2 ± 0.3	61.1 ± 4.9	20 ± 1	1 ± 0.2
WN	0.68 ± 0.08	829 ± 131	94.6 ± 0.8	111 ± 9	5.3 ± 1.1	No detectado	11 ± 1	3 ± 0.3

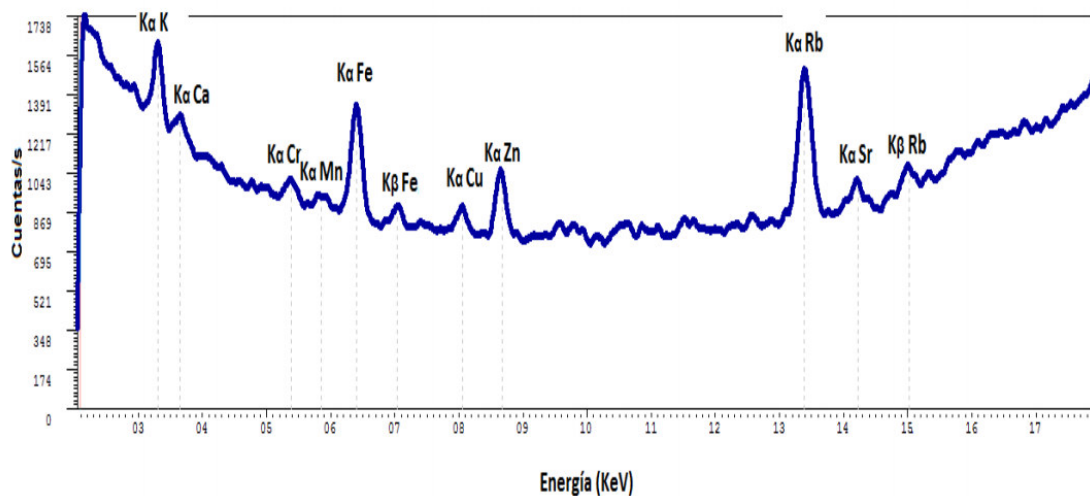


Figura 6.1. **Espectro de una muestra SR obtenida mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X de fuente radiactiva de Cd-109.**

Todos los valores de Ca y Fe encontrados en las muestras analizadas mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, son ligeramente mayores a los reportados para la variedad de quinua peruana Blanca de Junín, determinados mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica.

También se encontró al Ca como segundo mineral más abundante; sin embargo; para cada muestra de quinua el contenido es variable (entre 600 y 1200 mg/kg). Estos valores son similares a los hallados en diversas variedades de quinua chilena. Mientras que en una variedad de quinua boliviana se encontró unos 1213 ± 52 mg/kg de Ca lo cual es un valor cercano a cuatro de las muestras analizadas (Mx, PS, SR, QG, CO)

Estudios realizados en variedades de quinua ecuatoriana muestran resultados muy similares para los contenidos de K (cerca al 1.2 %), Ca (874 mg/kg) y Mn (33 mg/kg), pero también presentan otros metales pesados a nivel traza como Cd, Hg, Se. Mientras que el análisis realizado en variedades de quinua y amaranto brasileras muestra también valores de K (0.9 %), Ca (108.4 mg/kg) y Mn (34.1 mg/kg) en concordancia con los encontrados para los granos de quinua analizados en este trabajo. Sin embargo, el contenido de Fe (102.8 mg/kg) reportado fue ligeramente menor al de nuestras determinaciones. Investigaciones con semillas maduras permitieron distinguir tres compartimientos en ellas: el embrión, la endosperma y la perisperma. La distribución de las principales reservas de almacenamiento es claramente diferente en esas áreas: el embrión y la endosperma almacenan proteínas, lípidos y minerales, y la perisperma almacena almidón.

Además, se observa que los contenidos de K y Ca más altos son los correspondientes a la muestra QG, que contiene quinua sin marca y no es un producto envasado. Un factor importante a considerar es que las semillas de quinua utilizadas en este trabajo fueron obtenidas de productos comerciales envasados y por lo tanto han pasado por procesos de lavado y escarificación, en este proceso los granos son pulidos para perder la saponina que se encuentra en su superficie y que provoca un sabor amargo. Respecto a los minerales Rb y Sr no han sido reportados anteriormente como componentes en los granos de quinua; sin embargo, fueron encontrados a niveles muy bajos. Por tal motivo, se realizó una adquisición del espectro del fondo para descartar la presencia de estos metales como ruido o contaminantes.

En la Figura 6.2 se aprecia los espectros de fondo y de la muestra denominada como SR, en ella se observa que no hay Rb y Sr en el fondo, asegurando así su presencia como contenido en la quinua.

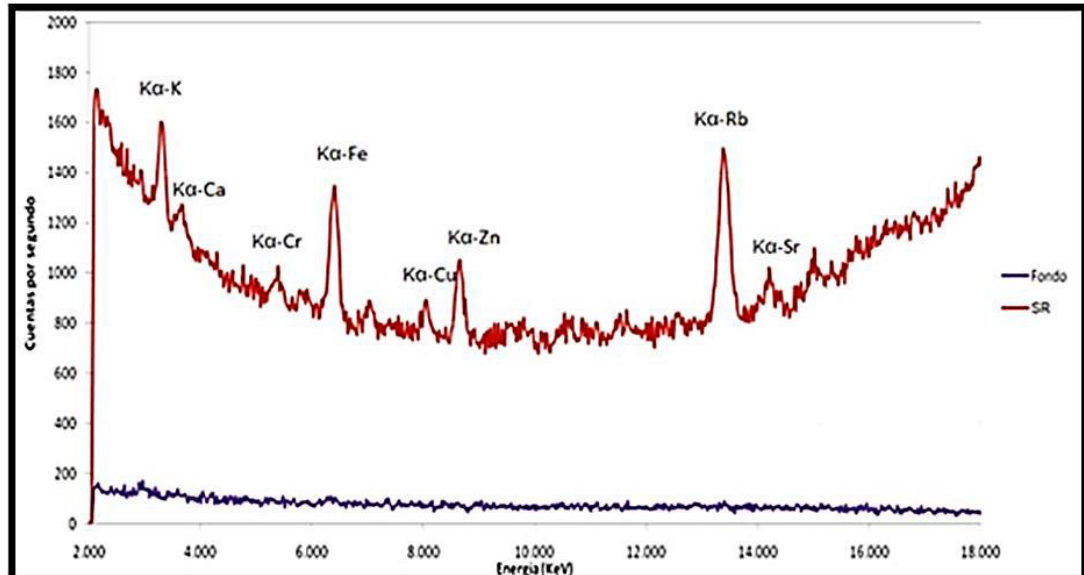


Figura 6.2 Espectro de la muestra de quinua SR y espectro de fondo.

CAPITULO 7: CONCLUSIONES

- 1.- La técnica de FRX permite identificar en una muestra, elementos desde $Z=4$ hasta $Z=92$.
- 2.- Para un buen espectro por FRX es importante tener en cuenta, desde la fuente primaria de radiación, la preparación de la muestra, el tipo de espectrómetro, el detector, y las correcciones a usar debido al efecto matriz o radiación de fondo.
- 3.- La espectroscopia de FRX, es no destructivo y muchas veces rápido en el análisis de la composición química de la muestra.
- 4.- Los espectros fluorescentes de los elementos químicos, son únicos, independiente del estado físico o químico a la cual se encuentra la muestra.
- 5.- A partir de la figura 5.1., se obtiene que los granos de *Chenopodium quinoa* de las diferentes marcas comercializadas en el mercado local presentan una amplia variedad de minerales, entre los que se pudo identificar al K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb y Sr.
- 6.- Además, en la tabla 5.2, se encontró que el K y el Ca son los elementos que se encuentran en mayor cantidad en estos productos, y se encontraron dentro de los rangos reportados por las referencias.
- 7.- Los elementos Rb y Sr no han sido reportados en la bibliografía como componentes en los granos de quinua; sin embargo, fueron encontrados a niveles muy bajos, ver tabla 5.2, corroborándose su presencia mediante la adquisición de un espectro de fondo para descartar la presencia de estos metales como ruido ambiental.

BIBLIOGRAFÍA

1. Alonso M., Finn E. (1999). Física volumen 3, fundamentos cuánticos y estadísticos. México, Editorial Fondo Educativo Interamericano.
2. Bermudez P., (1967). Teoría y práctica de la espectroscopia de rayos X. Madrid, Editorial Alhambra.
3. Cesáreo R., Gigante G., J. Fabián J., Zambrano S., Franco R., Fernández A., Bustamante A. (2014) Composición y espesor de las decoraciones nasales de oro y plata provenientes de la tumba de la Dama de Cao determinados por la combinación del análisis EDXRF y las medidas de transmisión de rayos X. Revista de Investigación de Física N° 17, UNMSM.
4. Departamento de Física, Facultad de Ciencias exactas, UNLP, Argentina, <http://www.fisica.unlp.edu.ar/materias/radioactividad/radioactividad>
5. Empresa PANatycal, Espectrómetros de FRX, recuperado de <http://www.panalytical.es/Espectrometros-de-FRX.htm>
6. Empresa Rigaku, Espectrómetros de FRX, recuperado de <https://www.rigaku.com/es/products/xrf>
7. Ferrero J, Roldán C., Juanes D., Lluch J, Ardid M. Evolución de la Instrumentación de Fluorescencia de Rayos X en la Unidad de Arqueometría del ICMUV ;Instituto de Ciencias de los Materiales de la Universidad de Valencia, España.
8. Melendez C., Camacho A. (2009.) , Espectroscopia de fluorescencia de rayos X, Aventura del pensamiento, Universidad Autónoma de Chihuahua.

9. Miramira B., Vilcapoma L. y Jacay J. (2016). Caracterización mineralógica y elemental de sedimentos sólidos de la laguna de Yantac, departamento de Junín, distrito de Marcapomacocha, por difracción y fluorescencia de rayos X; *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG-UNMSM*; Vol. 19 N° 38, pp. 91-96
10. Vega R., Trujillo A., Mejía I., Bravo J. (2014) Análisis composicional de la cerámica de Huacramarca, cuenca sur del Yanamayo, Ancash; *Investigaciones Sociales UNMSM*, Vol.18 No 32 pp. 57-72.
11. Olivera P. , Nieto D. (2014). Caracterización elemental en granos de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.) mediante la técnica de fluorescencia de rayos X; *Informe científico tecnológico IPEN*, volumen 14, pp1-5
12. Olivera P. , Calcina E. (2013). Caracterización elemental de monedas nacionales de circulación actual mediante técnicas no destructivas de Fluorescencia de Rayos X; *Informe científico tecnológico IPEN*, pp13-18
13. R. Jenkins (1976), *An Introduction to X Ray Spectrometry*, Heyden, New York.
14. Soto Hernández, N. (2014). *Mineralogía de los jales de la mina de estaño de Catavi, Potosí, Bolivia: aspectos económicos y ambientales*. Tesis de licenciatura de Ingeniería Geológica, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
15. Soto R., Chumpitaz O, Torres E., Rojas J., Llópiz J. y Szegedi S. (2015), Estudio de la quinua, *Chenopodium quinoa* Willd, como fertilizante natural alternativo, mediante métodos nucleares analíticos. *Revista de Investigación de Física* N° 18, UNMSM.
16. Tribiño F. ; Sagrera J. (1964) ; La preparación de muestras para análisis por rayos X, *Materiales de Construcción* Vol. 14, n° 113.

17. Valentinuzzi M.C. (2008); *Análisis por fluorescencia de rayos X: implementación de guías de haces en reflexión total*, tesis para optar el grado de doctor en Física; Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba; Argentina.
18. Van Grieken R., Markowicz A. (1993), *Handbook of X-ray spectrometry, methods and techniques*, New York. Editorial Marcel Dekker, Inc.
19. Fabian J., Solorzano E., Noreña A. (2005), *Avances en la identificación de minerales contaminantes en suelos de la reserva nacional de Junín*. *Revista de Investigación de Física Vol 8 N° 1*, UNMSM.