



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

Desarrollo de un dispositivo de XRF portátil
para análisis de aleaciones metálicas

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA METALURGICA

P R E S E N T A :

FLORA PICAZO NAVARRETE



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2005

17349126



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente	Prof. Ma. Eugenia Noguez Amaya
Vocal	Prof. Rosa Magda Unda Rodríguez
Secretario	Prof. José Luis Ruvalcaba Sil
1er. Suplente	Prof. Ciro Eliseo Márquez Herrera
2º. Suplente	Prof. Balbina Ojeda Ramírez

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Departamento de Física Experimental. Instituto de Física, UNAM

Asesor del Tema



Dr. José Luis Ruvalcaba Sil

Sustentante



Flora Picazo Navarrete

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Flora Picazo Navarrete

FECHA: Octubre 17 de 2005.

FIRMA: 

A la memoria de mi Mami Flor

A mis padres, Virginia y Pedro, por estar conmigo y apoyarme,
intentando compensar al menos un poco su grandioso esfuerzo.

A mis hermanos Elena, Pedro, Jorge, Paola y Dulce con todo mi cariño.

A Nicole por ser siempre mi Amiga Fiel y darme su cariño incondicional.

A aquellos que estuvieron cerca cuando las cosas no fueron del todo
buenas, quienes confiaron al menos un poco en que mi, a esos otros
amigos fieles: Nelly, Gaby, Balby, Yolis, mi Nacho y Paco.

A Norita y Armando.

A los Doctores Belinda Carrasco, Armando Patrón y Rafael López
por su oportuna y acertada orientación.

A Ra, sencillamente gracias...

A Sergio Kasusky† por que sus ganas de vivir me sujetan a la vida

Agradecimientos.

Al M. En C. Antonio Huerta por sus aportaciones a mi formación profesional y sus valiosos consejos.

A mi Asesor, el Dr. José Luis Ruvalcaba Sil, por sus enseñanzas y, muy en especial, por su ayuda, comprensión e infinita paciencia durante la elaboración de esta tesis.

Al departamento de Física Experimental, del Instituto de Física, UNAM, por las facilidades otorgadas para el desarrollo del presente trabajo de tesis. Particularmente a los técnicos del Acelerador Peletrón: Karim López y Francisco Jaimes Beristáin, por su ayuda en la construcción y caracterización del sistema XRF.11

Al IQM Adrián M. Amaro Villeda del Departamento de Metalurgia, Facultad de Química, UNAM, por su colaboración en el Análisis de Espectroscopia de Emisión por Descargas de chispas.

Al Proyecto PAPIIT UNAM IN403302, que ha apoyado el desarrollo del Acelerador Peletrón.

Al M. En C. Vicente Turrubiarte Morales, que me mostró la Química de un modo fabuloso.

INDICE.

INDICE.....	1
Resumen.....	4
Introducción.....	5
Capítulo I.....	7
Espectroscopia de fluorescencia de rayos X.....	7
1 Emisión de rayos X.....	8
1.1 Nomenclatura.....	10
2 Espectros de rayos X.....	13
2.1 Espectros continuos producidos por electrones.....	14
2.2 Espectros discretos producidos por electrones.....	15
2.3 Espectros de fuentes radioactivas.....	16
2.4 Radiación sincrotrón de rayos X.....	17
3 Fluorescencia de rayos X.....	18
3.1 Efectos de la matriz.....	19
3.2 Efecto Compton.....	20
4 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X.....	23
4.1 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva.....	25
4.2 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva.....	27
4.3 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total.....	29
Capítulo II.....	32
Espectrómetros.....	32

1 Colimadores.....	34
2 Fuentes de excitación.....	35
2.1 Tubo de rayos X	36
2.2 Filtros de rayos X.....	42
3 Detectores.....	43
3.1 Sistemas de enfriamiento de estado sólido (SEES) y efecto Peltier.....	46
4 Consola de control [9].....	46
5 Generador de alta tensión.....	47
6 Unidad de procesamiento de datos.....	49
Capítulo III.....	50
Caracterización del Dispositivo de análisis XRF portátil.....	50
1 El sistema y sus componentes.....	51
2 Parámetros de las condiciones de análisis.....	54
2.1 Medidas del diámetro del haz y perfil de rayos X.....	55
2.2 Efectos de parámetros de operación.....	57
2.2.1 Variación de corriente.....	57
2.2.2 Variación de voltaje.....	58
2.3 Comparación del desempeño de los detectores.....	59
2.4 Elección del Tubo de rayos X para la excitación.....	61
3 Análisis semicuantitativo mediante XRF.....	63
Capítulo IV.....	67
Análisis de matrices metálicas.....	67
1 Aplicaciones.....	68
1.1 Metales.....	68

1.2 Aplicación al análisis de matrices metálicas.....	70
Capítulo V.....	76
Conclusiones.....	76
Conclusiones.....	77
Referencias.....	79
Referencias.....	80
Apéndice I.....	83
Espectroscopia de Emisión Atómica.....	83
I Espectroscopía de Emisión Atómica (AES)	84
I.1 Fuentes de energía.....	85
II Espectroscopia de Emisión con Descarga de chispas.....	87
Apéndice II.....	89
Composición de los Aceros.....	89

Resumen.

En la industria metalúrgica, como en muchas otras, existe la necesidad de contar con técnicas de análisis elemental que proporcionen resultados rápidos, lo más completos posibles y, con frecuencia es útil que sean de naturaleza no destructiva.

El análisis por fluorescencia de rayos X ha sido usado desde hace más de cincuenta años para el estudio de aleaciones metálicas. Sin embargo, el tamaño de los dispositivos hasta hace poco limitaba su uso únicamente al laboratorio. Considerando que ciertos objetos no pueden desplazarse al laboratorio ya sea por su tamaño o valor económico, o que se encuentran dentro de un proceso de producción, se desarrolló un dispositivo de análisis portátil basado en la fluorescencia de rayos X de energía dispersiva para llevar a cabo un análisis rápido *in situ* de la composición elemental de aleaciones metálicas. El dispositivo, denominado espectrómetro, se compone básicamente de un tubo de rayos X, un detector CZT (cadmio-zinc-telurio) o Si-PIN y un pequeño analizador multicanal (MCA *pocket*). Con ánodo de W o de Rh y ventana de berilio, los tubos son capaces de excitar elementos con número atómico mayor a 15 (P) ^{[1], [2]} trabajando con 45 keV y 0.3 mA en tiempos relativamente cortos, de minutos.

El sistema ha sido implementado y probado tanto en el laboratorio como fuera de este para verificar la portabilidad y las capacidades analíticas del sistema, analizando especialmente aleaciones metálicas, a pesar de que este tipo de equipos puede utilizarse para analizar otros materiales como cerámicos, pinturas, rocas, obsidianas, vidrios, etcétera. Con base en el prototipo desarrollado podrían proponerse equipos para análisis *in situ* en las líneas de producción de aleaciones metálicas o vidrios, por ejemplo.

Introducción.

Los métodos de rayos X aplicados al campo de análisis de materiales abarcan muchas técnicas basadas en las propiedades de dispersión, emisión y absorción de la radiación X. La *Espectrometría de Fluorescencia de rayos X (XRF)* es una de las más comunes. Es universalmente reconocida como un método muy preciso de medición de la composición elemental de un material mediante la irradiación de una muestra con un haz de rayos X y observando la fluorescencia de rayos X que ésta emite.

La espectrometría XRF hizo posible obtener información importante para física teórica en la primera mitad del siglo XX y desde principios de los años cincuentas ha encontrado un incremento en su uso en la caracterización de materiales. Es ampliamente utilizada para la identificación de elementos clave en aplicaciones donde la integridad de la muestra es un requerimiento básico del análisis, como pigmentos, aleaciones metálicas, y otros materiales de interés artístico. Debido a su carácter no destructivo, durante los últimos años se han llevado a cabo estudios enfocados a su uso y aplicación analíticos, incluyendo el desarrollo de instrumentos portátiles para mediciones en campo (*in situ*)^[3].

Se han desarrollado dos tipos principales de análisis espectroscópico de XRF: Los que usan el poder de difracción de un cristal simple para separar las bandas de longitud de onda, y los de detector proporcional para la radiación policromática característica emitida por la muestra.

De acuerdo al propósito de uso, los espectrómetros difieren solamente en el tipo de fuente usada para la excitación, el número de elementos que son capaces

de determinar en la medición, la velocidad a la cual colectan los datos y el precio del análisis.

Los espectrómetros de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva (WDXRF) son típicamente empleados para análisis de productos como aleaciones ferrosas y no ferrosas, aceites, escorias metálicas, menas y minerales y películas delgadas de carácter o no rutinario. Estos sistemas son muy flexibles en relación a su uso pero algo lentos respecto a los instrumentos multicanal de longitud de onda dispersiva, que son usados solamente para análisis de rutina donde se requieren rapidez y precisión, pero dicha flexibilidad no importa. Los espectrómetros de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (EDXRF) tienen la gran ventaja de proporcionar información de todos los elementos a la vez. Aún cuando su resolución es menor que los espectrómetros WDXRF tienen gran aplicación en el control de calidad. Han sido particularmente efectivos en la identificación de chatarra metálica y en ciencia forense ^[4], por ejemplo.

El análisis *in situ* ha llevado principalmente al desarrollo de instrumentos que permitan incrementar la portabilidad, nuevas metodologías tanto para su aplicación como para el manejo de datos y elaboración de resultados basándose en correcciones matemáticas. Asimismo, es necesario ajustar el protocolo de medición a través del trabajo interdisciplinario con el que se lleva a cabo el análisis de resultados ^[5]. En este trabajo se presenta el desarrollo de un sistema de fluorescencia de rayos X portátil basado en el uso de tubos de rayos X de W o Rh, como fuente de excitación y detectores de rayos X con un multicanal miniatura. Se muestra su aplicación al análisis de aleaciones metálicas.

Capítulo I

Espectroscopia de fluorescencia de rayos X

1 Emisión de rayos X.

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta (aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm) producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas originadas en los orbitales internos del átomo. Estos pueden ser obtenidos por:

- a. Irradiación de un material metálico con un haz de electrones de elevada energía (KeV).
- b. Exposición de una sustancia de alta pureza a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
- c. Una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da lugar a una emisión de rayos X.
- d. A partir de una fuente de radiación sincrotrón.

Los rayos X se producen mediante dos procesos distintos: *Bremsstrahlung*, que significa radiación de frenado de los electrones y produce un espectro continuo. El otro es llamado *Emisión de la capa K, L* o incluso *M* y que son las radiaciones discretas que dan lugar a espectros de líneas. La radiación continua se denomina también *radiación blanca* por tener un gran número de longitudes de onda. Ambas formas implican un cambio en el estado energético de los electrones, sin embargo, la intensidad de rayos X producida por frenado es menor a la lograda por la emisión discreta, en particular por transiciones K ^[6].

Solamente una parte del intervalo espectral (Figura 1) entre 0.1 y 100 keV o, de acuerdo a la relación $E = h \frac{c}{\lambda}$, entre 10 y 0.01 nm, es usado en análisis espectral de rayos X para ciencia de materiales [7]. A menores longitudes de onda de los rayos X, es mayor su energía y su poder de penetración. Los rayos de mayor longitud de onda, cercanos a la banda ultravioleta del espectro electromagnético, se conocen como *rayos X blandos*; los de menor longitud de onda, cercanos a la zona de los rayos gamma, se denominan *rayos X duros*. Los *rayos X blancos* (Bremstrahlung) están formados por una superposición de muchas longitudes de onda diferentes. Los *rayos X monocromáticos*, en cambio, tienen solamente energía y una longitud de onda [8].

Los rayos X interactúan con la materia principalmente con los electrones que la forman. Un haz *monocromático* sufre una atenuación de carácter exponencial, proporcional al espesor que atraviesa. La atenuación procede de varios factores: Se produce *radiación fluorescente* de longitud de onda distinta y acompañada de fotoelectrones, ambos característicos del material, y rayos X dispersados de longitudes de onda iguales (*coherente* y *Bragg*) o ligeramente superiores (*Compton*); más los correspondientes electrones dispersados. De todos los efectos, el fundamental es la fluorescencia, en la que la absorción aumenta con la longitud de onda incidente, pero presenta discontinuidades (frentes de absorción o *dispersión anómala*) para aquellas energías que corresponden a transiciones electrónicas entre los niveles del material [9].

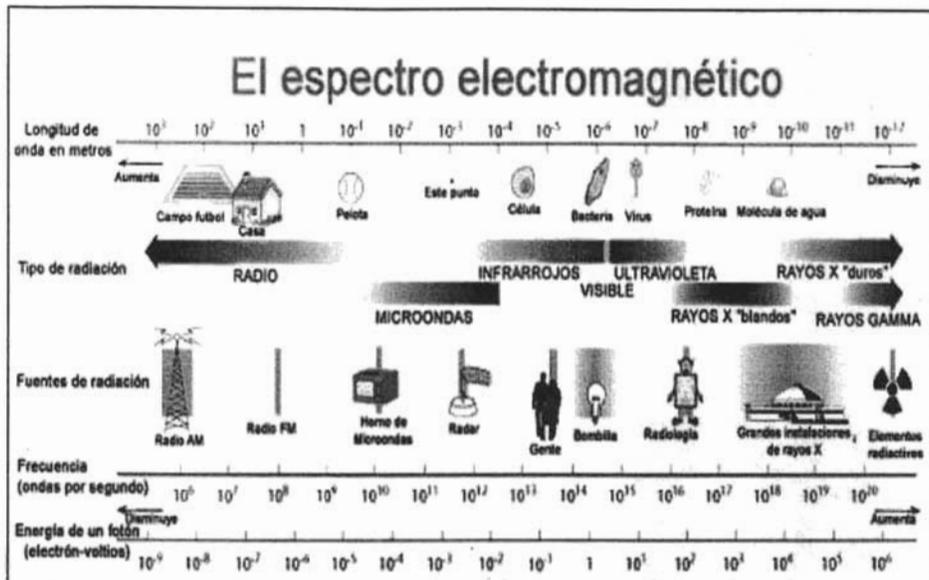


Figura 1. Espectro electromagnético [9].

1.1 Nomenclatura.

La nomenclatura de los rayos X emitidos está basada en las reglas convencionales. Estos se clasifican como K, L, M o N para denotar en qué capa han sido originados (modelo atómico de Bohr). Por ejemplo, en $K_{\beta 1}$, K se refiere a una transición electrónica entre los niveles de más alta energía y la capa K desde el cual inicialmente un electrón ha sido expulsado. La serie L de líneas se produce cuando se pierde un electrón del segundo nivel cuántico principal, y se efectúa una transición al nivel L. La diferencia de energía entre los niveles K y L es significativamente mayor que entre los niveles M y L. Por tanto, las líneas K aparecen a longitudes de onda más corta. Las diferencias de energía entre las transiciones designadas como α_1 y α_2 al igual que en las β_1 y β_2 son tan pequeñas que sólo se observa una única línea en todos los espectrómetros excepto en los

de mayor resolución. Las líneas K y L son las que se presentan con mayor frecuencia durante el análisis de XRF por el intervalo de eficiencia de los detectores empleados usualmente; únicamente para los metales con número atómico mayor a 57 (La) se detectan emisiones M ^[1].

Se usan otras letras griegas y números para denotar otros rayos X de manera convencional y no sistemática: la designación alfa (α), beta (β) o gamma (γ) señala los rayos X originados por la transición de electrones de capas cada vez más altas, en ese orden: Los rayos X K_α son producidos de una transición de un electrón de la capa L a la K, y los rayos X K_β de una transición de un electrón de la capa M a la K, etcétera. La longitud de onda de los rayos X característicos depende del número atómico (Z) de los átomos excitados. Para un tipo dado de rayos X (por ejemplo, K_α o K_β) la dependencia de su longitud de onda sobre Z está descrita por la ley de Moseley (Ecuación 1):

$$\lambda = \frac{k_1}{(Z - k_2)^2} \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda y k_1 y k_2 son constantes. Cada elemento emite rayos X con longitudes de onda específicas que caracterizan al elemento. Esta radiación puede ser detectada y representada gráficamente por un espectro de rayos X ^[7]. Las líneas K de un elemento dado son más energéticas y son las que se prefieren para el análisis. Los rayos X de algún elemento emitidos de las transiciones L (L_α o L_β) son casi de la misma intensidad, la elección de una u otra para el análisis dependerá de las interferencias de elementos presentes. En

general, las líneas L son útiles para analizar elementos con número atómico de 58 a 92 [10].

La Figura 2 muestra un diagrama de niveles de energía que puede aplicarse a cualquier elemento que tenga electrones suficientes para permitir el número de transiciones que en él se muestran. Las diferencias de energía aumentan regularmente con el número atómico debido al aumento de carga del núcleo; por esta razón, la radiación de las series K tiene lugar a longitudes de onda más corta para los elementos más pesados. El efecto de la carga del núcleo se refleja también en el aumento del potencial mínimo requerido para producir la excitación de estos elementos por ionización y generar así sus espectros.

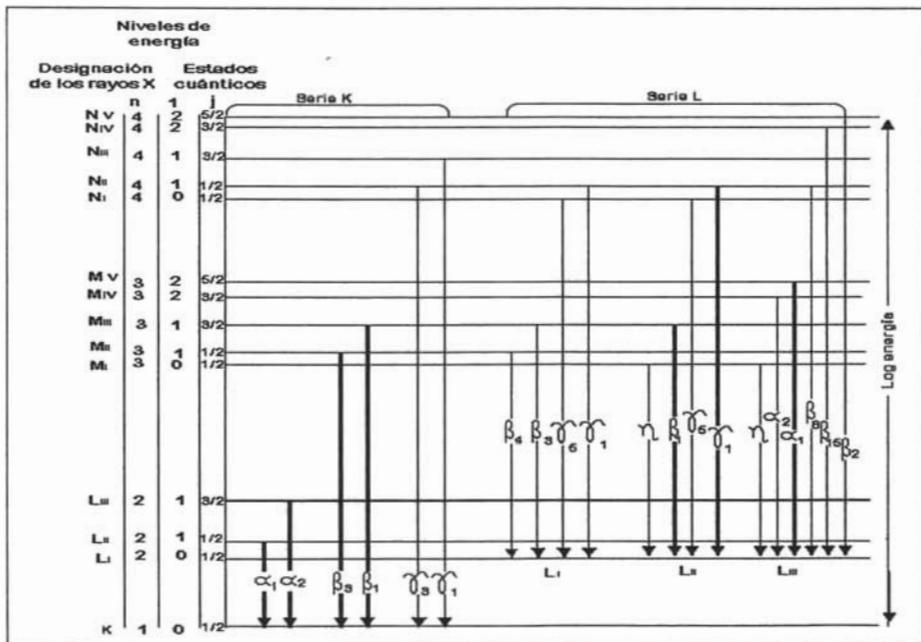


Figura 2. Diagrama de niveles de energía parcial que muestra las transiciones posibles (permitidas) que producen radiación X. Las líneas más intensas (probables) se indican mediante flechas más anchas [6].

Para todos los elementos, excepto para los más ligeros, las longitudes de onda de las líneas de los rayos X características son independientes del estado físico y químico del elemento, ya que las transiciones responsables de estas líneas implican electrones que no intervienen en los enlaces.

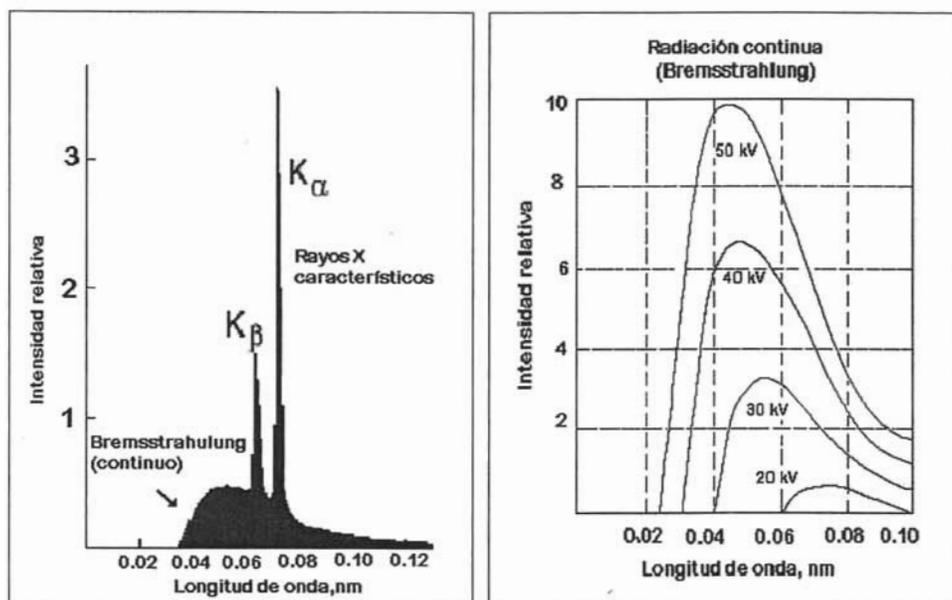
2 Espectros de rayos X.

En un tubo de rayos X, los electrones producidos en el cátodo son acelerados hacia un ánodo metálico (*blanco*) mediante un potencial; en la colisión parte de la energía del haz de electrones es cedida a los electrones atómicos por lo que se emiten rayos X tras la ionización. En función de la energía de los electrones procedentes del cátodo, únicamente se obtiene un espectro continuo debido a la radiación de frenado (Figura 3), o bien, un espectro de líneas correspondiente a la ionización se superpone al continuo (Figura 4).

Un espectro de rayos X típico de un objeto irradiado desplegará picos múltiples de intensidades distintas, únicos según su composición. El espectro es captado por un detector para ser convertido a pulsos eléctricos que son proporcionales a la energía de los rayos X. Ya que todo elemento tiene un espectro diferente y único, es posible captar regiones específicas de cada espectro emitido y, contando los pulsos en ese sector, determinar la presencia y concentración de cada elemento presente en el objeto estudiado ^[6].

Se calculan las intensidades de los picos de fluorescencia con las constantes físicas que están involucradas en la producción de rayos X característicos. La fracción en peso se estima comparando las intensidades de los picos medidos con los calculados realizando iteraciones para minimizar la

diferencia ^[5], o bien empleando materiales de referencia certificados para determinar la eficiencia de detección de los elementos observados.



Figuras 3 y 4. Espectro continuo y discreto de líneas de rayos X ^[6].

2.1 Espectros continuos producidos por electrones.

El espectro continuo se caracteriza por una longitud de onda mínima o límite bien definida (λ_0), que depende del potencial de aceleración, V, pero es independiente del material que constituye el blanco. Así, la λ_0 de dos materiales diferentes a un mismo potencial serán idénticas. La eficiencia de producción de rayos X depende del número atómico del material del ánodo, de modo que si se cambia de Cu a W se aumenta la intensidad de la radiación continua, pero no tiene efecto sobre su distribución espectral.

La radiación continua de una fuente de haz de electrones es el resultado de las colisiones entre los electrones del haz y los átomos del material sobre el que éste incide. En cada colisión, el electrón se frena y se produce un fotón de energía correspondiente a los rayos X. La energía del fotón es igual a la diferencia entre la energía cinética del electrón antes y después de la colisión. Generalmente, los electrones de un haz frenan como consecuencia de las colisiones; la pérdida de energía cinética resultante difiere de una colisión a otra. Por ello, las energías de los fotones de rayos X emitidos varían de forma continua dentro de un intervalo considerable. La energía del fotón máxima generada corresponde al frenado instantáneo del electrón hasta una energía cinética nula en una única colisión ^[6].

2.2 Espectros discretos producidos por electrones.

En la práctica, el número de líneas observado de un elemento dado depende del número atómico, las condiciones de excitación y el intervalo de longitud de onda del espectrómetro empleado. Generalmente, los espectrómetros comerciales comprenden las series K, L y M, correspondientes a las transiciones a los niveles K, L y M respectivamente. Los espectros de líneas de rayos X están conformados por dos series de líneas (Figura 2). El grupo de longitud de onda más corta se llama serie K y la otra serie L. Los elementos con números atómicos inferiores a 23 ($Z < 23$) producen sólo una serie K.

Una segunda característica de los espectros de rayos X es que el potencial de aceleración mínimo necesario para la excitación de las líneas de cada elemento aumenta con el número atómico. Existe una relación lineal entre la raíz

cuadrada de la frecuencia y el número atómico del elemento responsable de la radiación (H. G. J. Moseley, 1914).

Las series K de longitud de onda corta se producen cuando los electrones de alta energía que proceden del cátodo arrancan electrones de los orbitales más cercanos al núcleo de los átomos del blanco. La colisión da lugar a la formación de *iones* excitados, que emiten cuantos de radiación X cuando los electrones de los orbitales externos sufren transiciones hacia el orbital que ha quedado vacío ^[6].

Hay muchas más líneas en las series más altas. En espectrometría de rayos X mucho del trabajo analítico es llevado a cabo usando las longitudes de onda de las series K y L.

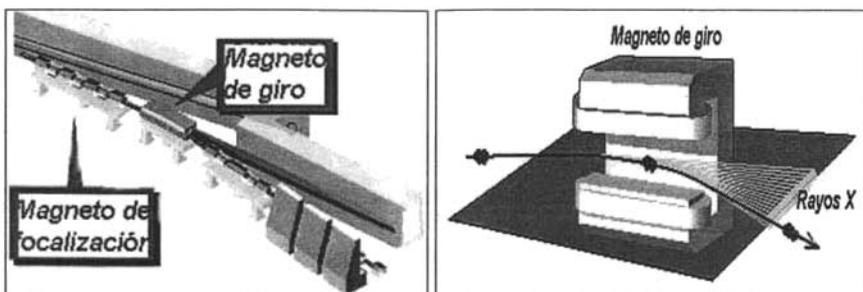
2.3 Espectros de fuentes radioactivas.

Debido a la desintegración radiactiva que sufren algunos elementos químicos, estos también pueden ser usados como fuentes radiactivas para la generación de rayos X, haces de electrones (emisiones β) y protones. Estos producen haces monocromáticos pero de intensidad comparativamente baja ^[4]. Los rayos *gamma*, que pueden ser indistinguibles de los rayos X, para un cierto intervalo de energías pues ambos son radiación electromagnética, se producen como consecuencia de reacciones intranucleares. Durante los procesos de emisión α (núcleos de He) y β (electrones) queda el núcleo en un estado excitado; entonces se libera uno o más cuantos de rayos gamma para volver al núcleo al estado fundamental. La *captura del electrón* o *captura K* también produce radiación X. Este proceso conlleva a la captura de un electrón K (con menos frecuencia uno L o M) por el núcleo y la formación de un elemento de número

atómico inmediatamente inferior. Como resultado de la captura K, tienen lugar transiciones electrónicas hacia el orbital vacío y se observan los espectros de líneas de rayos X del nuevo elemento formado. La vida media de los procesos de captura K oscila entre pocos minutos y varios cientos de años ^[6].

2.4 Radiación sincrotrón de rayos X.

Una instalación sincrotrónica contiene un anillo muy grande (que puede ser de una longitud hasta kilómetros) por el que se hacen circular electrones a gran velocidad en el interior de tubos al vacío rectilíneos que de vez en cuando requieren adaptarse a la curvatura del anillo. El cambio de dirección para pasar de un canal a otro se hace usando campos magnéticos de gran energía, y es muy intensos por lo que los electrones al ser acelerados en ese momento emiten una intensa radiación electromagnética en un intervalo amplio de energías denominada *radiación sincrotrónica* (Fig. 5a y 5b). Esa radiación está compuesta por un continuo de longitudes de onda que pueden abarcar desde las *microondas* hasta los llamados *rayos X* duros. La longitud de onda Los rayos X que se obtienen en un sincrotrón se puede modular a voluntad y su brillo es un billón de veces (10^{12}) superior a la de fuentes de los rayos X convencionales. Por ello pueden emplearse para análisis muy rápidos y finos mediante técnicas de fluorescencia de rayos X, entre otras.



Figuras 5a y 5b. Producción de la radiación sincrotrón en las curvas de la trayectoria ^[8].

3 Fluorescencia de rayos X.

Cuando una fuente de excitación de rayos X primaria inciden en la superficie de un material los rayos X pueden ser absorbidos por los átomos o dispersados a través del material. El proceso por el cual los rayos X se absorben por el átomo para transferir toda su energía a un electrón más interno es llamado *efecto fotoeléctrico*. Con la transferencia de electrones de capas exteriores a las más internas se crean vacancias que presentan una condición inestable para el átomo. Una vez que el átomo regresa a su estado basal se lleva a cabo el proceso de emisión de rayos X característicos, conocido como *Fluorescencia de rayos X* (XRF). Adicionalmente, se presentan picos en la zona espectral de alta energía, debido a la dispersión elástica (efecto Rayleigh) e inelástica (efecto Compton) de la radiación incidente ^[11]. Las longitudes de onda de las líneas fluorescentes son siempre mayores a las correspondientes a la energía de ionización de la capa K, L o M; lo que da lugar a absorción (frente de absorción). Cuando la fluorescencia se produce por la radiación proveniente de un tubo de rayos X, el potencial de trabajo debe ser suficientemente grande para que la longitud de onda mínima o límite, λ_0 , sea menor que la discontinuidad de absorción del elemento que se excita ^[1].

Debido a la atenuación de los rayos X en la materia, exclusivamente los rayos X emitidos en las primeras capas bajo la superficie pueden llegar al detector ^[12]. Por ello, contrario a lo que ocurre en un gas, salvo para *espectroscopia de rayos X total* (TXRF), en un sólido la radiación de rayos X es afectada por otros átomos presentes en la matriz de éste. Estas interacciones que incluyen principalmente a la atenuación de los rayos X en el material son denominadas *Efectos de la Matriz*. En el análisis cuantitativo se realiza una corrección de dichos efectos mediante cálculos matemáticos ^[13].

En algunas ocasiones, cuando el átomo regresa a su condición estable, en vez de emitir rayos X característicos este transfiere la energía de excitación directamente a uno de los electrones externos, causando que este sea expulsado del átomo. Este electrón es llamado electrón *Auger* y su proceso de emisión compite con el de XRF. Los electrones Auger son más probables en elementos con número atómico pequeño.

3.1 Efectos de la matriz.

Es importante puntualizar que los rayos X producidos en un proceso de fluorescencia se generan a lo largo de la trayectoria de los rayos X en el material no sólo en los átomos de la superficie de una muestra, sino también en aquellos que se encuentran debajo de la superficie. Una parte del haz incidente y del haz fluorescente resultante atraviesan un espesor de la muestra significativo en el que puede tener lugar absorción y dispersión. El grado de atenuación de ambos haces depende del coeficiente de absorción másico del medio, el cual a su vez se determina a partir de los coeficientes medidos en todos los elementos de la

muestra. Por lo tanto, aunque la intensidad neta de una línea que llega al detector en una medida de fluorescencia de rayos X depende de la concentración del elemento que produce la línea, también esta afectada por la concentración y por los coeficientes de absorción másicos de los elementos de la matriz, ie por la composición del material.

Los efectos químicos de la matriz se presentan como interferencias espectrales (picos superpuestos) o como efectos de absorción y fluorescencia secundaria de rayos X. Ambos efectos son comunes en metales pesados con números atómicos próximos. El llamado *efecto de intensificación* se observa cuando la muestra contiene un elemento cuyo espectro de emisión característico se excita mediante el haz incidente y dichas emisiones a su vez producen una excitación secundaria de alguno de los elementos presentes con un consecuente incremento en la señal correspondiente ^{[6]. [14]}. Por ejemplo, los rayos X de hierro tienden a absorber los del cobre, reduciendo la intensidad de cobre medida por el detector. A su vez, la intensidad del cromo puede aumentar debido al hierro, ya que el frente de absorción del cromo es escasamente más bajo en energía que el pico de fluorescencia del hierro. Los efectos pueden ser corregidos matemáticamente usando coeficientes de parámetros fundamentales ^[10].

Asimismo, se han observado efectos relacionados con la heterogeneidad de la muestra, la textura de la superficie y el tamaño de partícula ^[7].

3.2 Efecto Compton.

El efecto Compton ocurre cuando los fotones caen dentro de un rango de 50 keV hasta varios MeV, y se traslapa con el efecto fotoeléctrico (Figura 6). Con

energías muy bajas del fotón el efecto fotoeléctrico es dominante, pero se hace menos probable con el aumento de ésta. El efecto Compton, se incrementa lentamente a niveles bajos de energía y es la interacción preponderante entre los 100-150 keV.

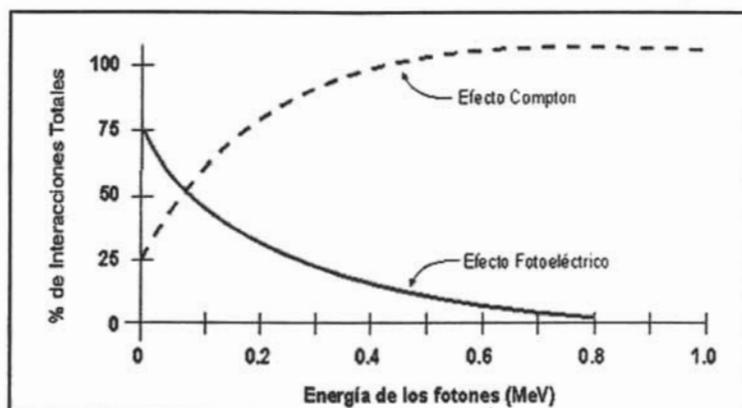


Figura 6. Efecto Compton contra efecto fotoeléctrico.

En el efecto Compton, un fotón interactúa con un electrón cediéndole parte de su energía. Cuando éste adquiere dicha energía se tiene un electrón (Figura 7), que tiene una longitud de onda mayor que la correspondiente al fotón original y que se mueve en una nueva dirección o trayectoria (Figura 8), esto es, con menor energía. El fotón dispersado interactuará con la materia, y será absorbido exactamente en la misma forma que cualquier fotón del haz de rayos X original. Además, cada fotón puede sufrir varias veces el efecto Compton antes de que la energía sea absorbida completamente (Figura 8).

Al chocar el fotón y el electrón, el ángulo al cual proceden los nuevos fotones sigue un patrón bien definido. A mayor energía del fotón, más pequeño es el cambio en dirección para el nuevo fotón.

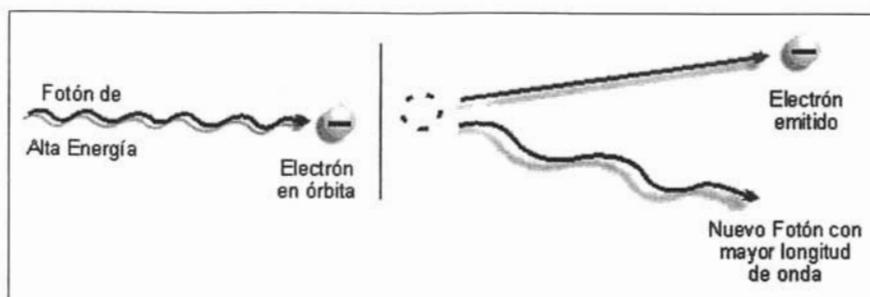


Figura 7. Producción de un nuevo fotón a partir del exceso de energía sin emplear.

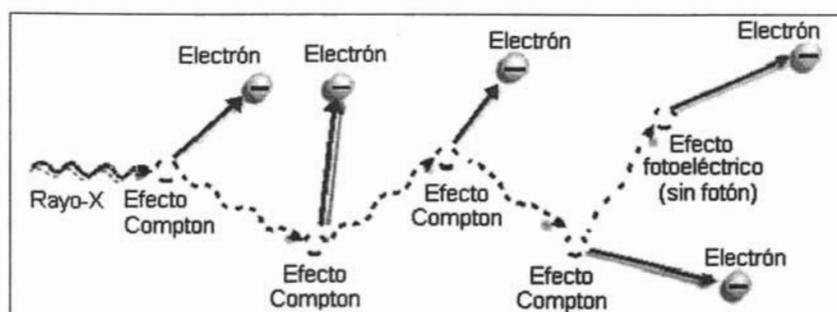


Figura 8. Repetición sucesiva del efecto Compton.

Los fotones con una energía muy alta, después de una colisión en donde se presente el efecto Compton, seguirán una trayectoria muy parecida a la original, pero nunca la misma. En otras palabras, los fotones con mucha energía se dispersan muy poco. Por el contrario, un fotón con muy baja energía, aún si éste resulta de un primer choque debido al efecto Compton, seguirá una trayectoria o camino muy diferente al original, o bien, se dispersará en dirección opuesta ^[15].

4 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X.

Llamamos *Espectroscopia de Fluorescencia de rayos X* a la técnica de análisis en la que se emplea el fenómeno de la fluorescencia de rayos X, la cual consiste en medir la intensidad de los rayos X emitidos de un espécimen en función de la energía o longitud de onda. La muestra está expuesta a una fuente de radiación primaria. Los rayos X fluorescentes y aquellos dispersados desde el material, atraviesan la ventana del detector y son convertidos a pulsos eléctricos en la zona activa de éste, los cuales son amplificados y analizados mediante un analizador de altura de pulsos, resultando en la formación del espectro de rayos X (Figura 9). La amplitud de los pulsos eléctricos es proporcional a la energía de los rayos X. Los detectores usualmente son de estado sólido o contadores de flujo de gas proporcional. Un analizador multicanal (MCA) mide esta amplitud, que es la base del análisis. El tiempo de conteo puede ir de 30 a 300 segundos o más de acuerdo a las necesidades de precisión y exactitud que sean requeridas, la intensidad de la fuente de excitación, y la probabilidad de excitación de los diversos elementos involucrados con la fuente de excitación ^[16].

Durante un análisis de tipo cualitativo se realiza la identificación de los elementos presentes asociando a estos las líneas características observadas, mientras que en el análisis cuantitativo se determina la cantidad de cada uno según la intensidad de las líneas características de rayos X medidas ^[1]. En principio, excepto para el hidrógeno y el helio, que no emiten rayos X por fluorescencia, todos los elementos son accesibles a análisis de tipo cuantitativo y cualitativo ^[7].

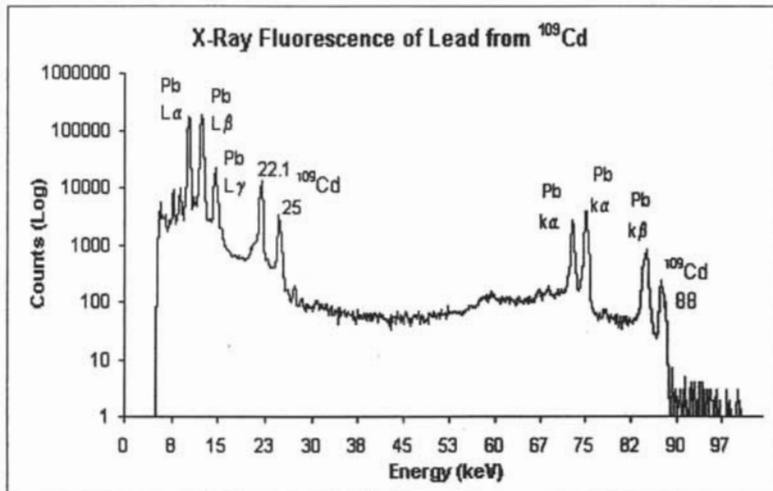


Figura 9. Espectro de fluorescencia de rayos X de plomo empleando una fuente radioactiva de ^{109}Cd como fuente de excitación [1].

La espectroscopia XRF es ampliamente usada para medir la composición elemental de los materiales ya que es un método rápido y no destructivo y no invasivo (no requiere muestreo) para la muestra. Pero, en muchos casos, la superficie de los objetos irradiados difiere en composición del resto del mismo y requiere la limpieza o remoción de una pequeña zona de la superficie, tal es caso de objetos que han pasado por un proceso corrosivo, que presentan una capa de patina, o constan de un recubrimiento. Entonces el análisis se vuelve semi-no-destructivo [17].

Así, XRF ofrece una primera aproximación y puede ser usada como técnica complementaria, ya que obtenemos un análisis multielemental con información en tiempo real [11].

4.1 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva.

La llamada reflexión de Bragg, es ampliamente usada en *fluorescencia de rayos X de dispersión de onda* (WDXRF) para analizar los rayos X característicos originados de una muestra, con base en la selección correspondiente del ángulo θ (Figura 10).

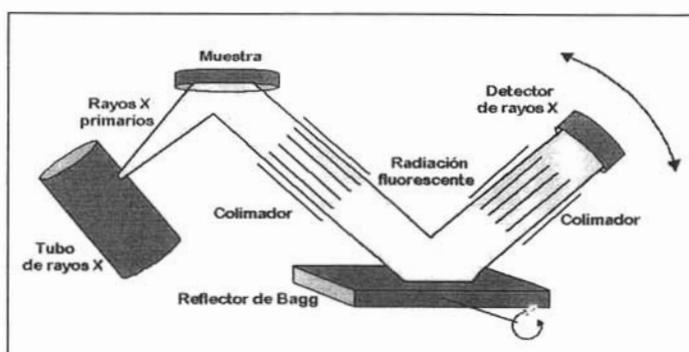


Figura 10. Representación esquemática de un espectrómetro WDXRF^[7].

En WDXRF las muestras son irradiadas por rayos X primarios de una fuente de rayos X. La radiación secundaria de rayos X (fluorescencia) inducida consiste de diferentes longitudes de onda originarias de los elementos presentes en la muestra y reflejan su composición elemental. La fluorescencia originada es guiada a través de un colimador que permite pasar solamente rayos con propagación paralela. Los rayos X alcanzan un reflector de Bragg. Recorriendo el ángulo θ por rotación del cristal y desplazando simultáneamente el detector con una alta exactitud mecánica (mayor a 0.001°) es posible detectar, de forma secuencial, rayos X de diferente longitud de onda. La radiación seleccionada por el

reflector de Bragg pasa a un segundo colimador antes de llegar al detector. Con ayuda de una computadora, las señales son registradas y componen un espectro. Cuando solamente algunos elementos son de interés, la intensidad de los rayos X de la longitud de onda correspondiente es reportada.

Ya que es imposible seleccionar todas las longitudes de onda usando un solo reflector Bragg, cada vez más espectrómetros de rayos X son equipados con múltiples cristales usados de acuerdo a las necesidades del análisis. La selección depende de los elementos que son analizados, la resolución espectral requerida, o la estabilidad del cristal. La Tabla 1 muestra los cristales usados con mayor frecuencia en WDXRF^[7].

Tabla 1. Reflectores de Bragg usados regularmente en WDXRF^[7].

Cristal	2d (Å)	Elementos más ligeros detectables $\theta_{\max} = 70^\circ$	
		Usando líneas K	Usando líneas L
Fluoruro de litio, LiF (220)	2848	V ²³	Pi ⁵⁷
Fluoruro de litio, LiF (200)	4208	K ¹⁹	In ⁴⁹
Germanio, Ge(111)	6532	S ¹⁶	Zr ⁴⁰
Pentaeritrol, PET (002)	8742	Si ¹⁴	Rb ³⁷
Phtalato ácido de talio, TIAP (1010)	2575	O ⁸	V ²³
Decanato estearato de plomo, PbSD	100	B ⁵	Ca ²⁰
Multicapa, W/C	200	B ⁵	--

En WDXRF se usan normalmente dos detectores con diferentes características, arreglados en una geometría tandem e intercambiados dependiendo de la longitud de onda de la radiación registrada. El primer detector

de este arreglo es un contador de flujo de gas proporcional para el registro de la radiación de onda larga (baja energía). El segundo es un contador centellador para la detección de rayos X duros que tienen energías muy altas. La energía de resolución de este tipo de detectores es pobre y además es necesaria una preselección en la etapa de difracción (deflector de Bragg)^[7].

Las muestras metálicas deben tener una superficie plana (en ocasiones pulida) para permitir un análisis cuantitativo. El área de medición ideal es 1 plg^2 , lo que conduce a tiempos de análisis más cortos. Sin embargo, las muestra con menores dimensiones también pueden ser analizados, pero su peso debe ser al menos de 2g ^[16].

4.2 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva.

El desarrollo de materiales semiconductores ha permitido acceder a detectores con energía de resolución suficientemente alta para permitir la espectrometría de rayos X sin previa dispersión con un reflector de Bragg, como Si(Li), HgI o la combinación de cadmio-zinc-telurio (CZT). Los fotones de rayos X penetran el cristal del detector interactuando principalmente por absorción fotoeléctrica, produciendo pares electrón-vacancia. El número de pares producido es proporcional a la energía del fotón, lo que hace posible la espectroscopia de rayos X. La carga producida es llevada hasta el diodo semiconductor (tubo con dos electrodos) debido al voltaje aplicado y produce un pulso eléctrico. Las señales producidas por los fotones de rayos X son muy débiles, por lo que son amplificadas por un transistor amplificador de baja interferencia (transistor de efecto de campo, FET). La operación electrónica óptima del sistema requiere el

enfriamiento del detector. Para el procesamiento de las señales con un *analizador multicanal* (MCA), el espectrómetro de *XRF de energía dispersiva* (EDXRF) debe producir un espectro de rayos X con resolución suficiente para contar con aplicaciones. Aunque su resolución espectral es pobre en comparación con WDXRF, el análisis con EDXRF tiene la ventaja de ser simple y barato, además permite la observación simultánea de la mayoría de los rayos X.

Al igual que en WDXRF, en EDXRF se emplean diferentes tubos de rayos X como fuente primaria. Adicionalmente, los rayos X de las fuentes radioisotópicas como cadmio 109 (^{109}Cd), americio 241 (^{241}Am), y otros fueron usados en lugar de tubos de rayos X, en particular en espectrómetros portátiles, sin embargo deben tenerse precauciones de seguridad radiológica durante su traslado y operación ^[14].

La técnica de XRF ofrece importantes ventajas. Los espectros son relativamente sencillos y las interferencias de líneas espectrales poco probables. Es un método no destructivo, por lo que puede utilizarse para el análisis de pinturas, muestras arqueológicas, joyas, monedas y otros objetos de valor sin que estos sean dañados. Su naturaleza permite llevarlo a cabo en muestras que van desde partículas apenas visibles hasta objetos de gran tamaño. La intensidad de rayos X de un elemento dado es una función lineal de masa por unidad de área del elemento, los efectos interelementales son secundarios, y la relación de fluorescencia respecto a la radiación de dispersión (y fondo) se incrementa ^[14].

EDXRF es una técnica de análisis bien establecida para la identificación de elementos clave en aplicaciones donde la integridad de la muestra es un requerimiento básico de la medición. Esto ha llevado a un aumento en la importancia de esta técnica en el estudio de objetos históricos y el patrimonio

cultural ^[18]. Así mismo las aplicaciones han alcanzado el espacio y se han utilizado sistemas portátiles en las sondas espaciales al análisis de la superficie marciana.

Entre las desventajas que presenta esta técnica se incluyen: La existencia de picos de segundo y tercer orden, líneas espectrales de dos diferentes elementos traslapadas, y la presencia de bandas anchas como resultado de la dispersión inelástica de fotones por electrones ^[7]. Otras limitaciones intrínsecas de la técnica son: La identificación sin precisión en un compuesto de los mismos elementos con diferentes estructuras moleculares, la imposibilidad de detectar compuestos orgánicos o de elementos ligeros y la presencia de efectos de la matriz ^[18]. Para mejorar la precisión el análisis es conveniente hacer medidas con varias fuentes de rayos X y los voltajes de operación, o bien adicionar un filtro en el detector.

4.3 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total.

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) es un método desarrollado recientemente que difiere del análisis EDXRF convencional por la geometría de excitación. En TXRF en un plano horizontal, un haz de rayos X primario es filtrado y colimado cuando pasa por un primer reflector (Figura 11). Entonces este es dirigido en un ángulo $<0.1^\circ$ hacia la superficie plana y pulida de una muestra conductora. El haz incidente es totalmente reflejado por la muestra de superficie conductora. La radiación de fluorescencia emitida por la muestra es registrada por un detector posicionado directamente encima de ella. Usualmente los instrumentos de TXRF operan a presión normal en la cámara de la

muestra. La absorción de rayos X por el gas en la cámara es minimizada ya que la distancia entre el detector y la muestra y es muy pequeña.

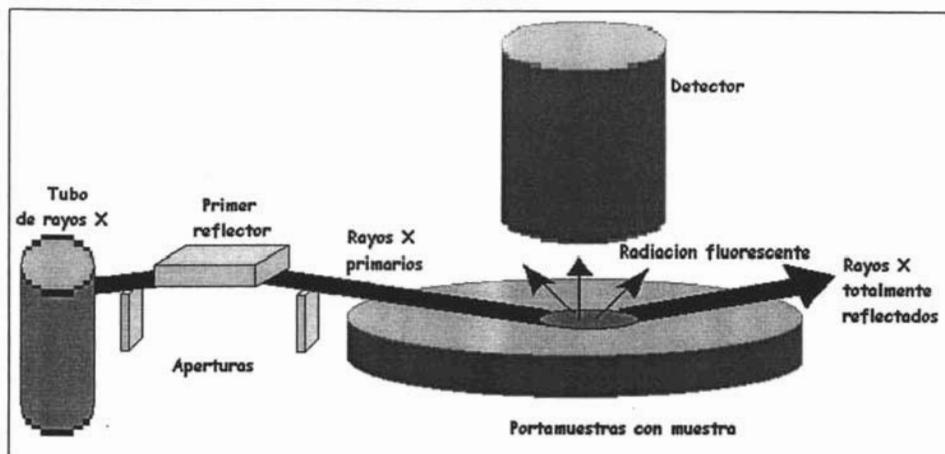


Figura 11. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X de reflexión total [7].

El arreglo espacial de excitación lleva a un decremento substancial del fondo espectral originado de la muestra. Si aplicamos solamente pequeñas cantidades de muestra (microgramos o microlitros), una excitación efectiva a la fluorescencia de la muestra y una colección efectiva de radiación secundaria es observada. La cantidad detectable de un gran número de elementos está en el orden de picogramos (10^{-12} g/g). Sin embargo, si la masa crítica de una muestra (límite superior dependiendo de la matriz de la muestra) no está excedida, no ocurren efectos de la matriz y el análisis multielemental cuantitativo puede realizarse.

En un espectro de TXRF las intensidades I de los rayos X son registradas. Si las condiciones ya mencionadas concernientes a la muestra son satisfechas, no se observan efectos interelementales y las intensidades registradas son

proporcionales a las fracciones de masa de los elementos correspondientes. La intensidad se divide por sensibilidad relativa correspondiente S . Las sensibilidades son constantes de proporcionalidad que han sido determinadas por el análisis del residuo seco de la solución acuosa estándar. Por la ausencia de efectos de la matriz estos factores de sensibilidad pueden ser aplicados a todo tipo de muestras.

Los instrumentos de TXRF constan de una unidad de excitación (generador de alto voltaje y un tubo de rayos X), un módulo de reflexión total, y una unidad de detección compuesta por un detector de Si(Li) y un analizador multicanal. Los costos de operación y mantenimiento son bajos.

El TXRF es una herramienta versátil para análisis químicos, especialmente en el caso de microanálisis de trazas extremas, y para análisis directos de muestras sólidas [7].

Capítulo II

Espectrómetros

Hay dos clases básicas de instrumentos para la espectroscopia de fluorescencia de rayos X: Los espectrómetros para análisis cuantitativo y los espectrómetros portátiles. Los primeros están creados para maximizar la exactitud, precisión y sensibilidad, usualmente se encuentran estructurados en el laboratorio de donde no pueden moverse (debido a sus dimensiones y a la precisión requerida). El análisis es destructivo en general y, aún cuando no se destruye la muestra, frecuentemente es necesario realizar un muestreo pues esta es irradiada en una cámara al vacío para permitir la detección de elementos ligeros (a partir de $Z=9$). Dependiendo si es medida la longitud de onda o la energía dispersiva, se tendrán espectrómetros WDXRF o EDXRF respectivamente [12].

Por otro lado, el diseño de los espectrómetros portátiles surge con la necesidad de analizar objetos fuera del laboratorio, desde producciones industriales y misiones espaciales, hasta monumentos y objetos de arte en general. Esto es, realizar un análisis *in situ* con buena precisión y rapidez para obtener mediciones de composición. La simplificación del sistema apunta a la reducción de peso y dimensiones, lo que resulta en límites de detección (LD) y precisión relativamente pobres para un número reducido de elementos. No obstante, ofrecen la ventaja de dar una aproximación totalmente no destructiva. Si el número de mediciones es suficientemente grande, es posible distinguir diferentes aleaciones por el agrupamiento de los datos; ya que las diferencias en elementos mayores no son grandes y el método es básicamente cualitativo, la capacidad de detectar elementos a nivel traza es esencial para esta determinación [12]. Los primeros sistemas portátiles surgen en los años sesentas [16], al cambiar el

tubo de rayos X por fuentes de rayos X, y estas a su vez por fuentes miniaturizadas.

Los LD dependen de diversos factores como el tipo de detector usado, el tipo de fuente de excitación, la intensidad de la fuente de excitación, el tiempo de irradiación, los efectos físicos y químicos de la matriz y las interferencias espectrales interelementales. Respecto al tiempo de irradiación, es inversamente proporcional a los LD que pueden alcanzarse. Esto es, mientras más grande sea el tiempo de irradiación (o tiempo de conteo) se consiguen LD más bajos: así, cuando el tiempo se cuadruplica el LD bajará a la mitad. En algunos aparatos comerciales, con un tiempo de irradiación de 50 segundos se obtiene un LD de 1000 ppm ($\mu\text{g/g}$) para un elemento dado ^[14]; incrementando el tiempo de conteo a 200 segundos se alcanzan LD de aproximadamente 50 ppm.

En general, los espectrómetros de fluorescencia de rayos X constan de una fuente de excitación, un detector de rayos X para medir la energía e intensidad de los rayos X característicos emitidos, además de un sistema de adquisición que guarda este espectro. Se usan computadoras para realizar análisis de los datos; incluyendo la identificación y cuantificación de los elementos presentes en la muestra. Dichos elementos se describen a continuación.

1 Colimadores.

Un colimador es un sistema que a partir de un haz (de luz, de electrones, etc.) divergente permite obtener un "haz paralelo". Sirve para homogeneizar las trayectorias o rayos que, emitidos por una fuente, salen en todas direcciones y obtiene un conjunto de rayos X con las mismas propiedades.

Los colimadores ópticos suelen estar formados fundamentalmente por un espejo parabólico, lentes y algunos diafragmas. En el caso de los colimadores para haces de partículas elementales cargadas se emplean, además de diafragmas, campos eléctricos y magnéticos. Para el caso de partículas elementales neutras se emplean diafragmas para impedir el paso de partículas que se separan de la dirección elegida y algunos filtros absorbentes para eliminar ciertos intervalos de energía.

El haz de rayos X se colima en dos puntos: a la salida del tubo y en los detectores, controlando así la radiación difusa. Para obtener una imagen de calidad la alineación debe ser perfecta. Con los colimadores se controla el grosor de corte (colimación) o longitud de voxel. La gran mayoría de los equipos actuales pueden hacer cortes entre 1 y 15-20 mm.

2 Fuentes de excitación.

Se han empleado diferentes tipos de fuentes de rayos X para la excitación de radiación X característica, incluyendo aquellos basados en electrones, rayos X, rayos gamma, protones y radiación sincrotrón. Algunas veces se usan fuentes de rayos X bremsstrahlung para generar radiación X específica de una muestra de un elemento intermedio puro, llamado fuente secundaria. La fuente de excitación comúnmente usada en ambas espectroscopias es el tubo de rayos X. Una fuente gamma es típicamente un radioisótopo que es usado directamente o de manera equivalente que una fuente secundaria en EDXRF. Los espectrómetros WDXRF convencionales usan fuentes de alto poder de rayos X bremsstrahlung (2-4 kW), mientras que los de EDXRF las fuentes primarias son de alto o bajo poder (0.5-

1.0 kW), dependiendo si el espectrómetro es usado en modo primario o secundario.

Los radioisótopos para aplicaciones del XRF portátiles incluyen ^{109}Cd , ^{57}Co , ^{55}Fe y ^{153}Gd , ya que las fuentes individuales analizan sólo un número limitado de elementos, se han desarrollado instrumentos que usan más de una fuente, permitiendo analizar un mayor número e intervalo de elementos. El radioisótopo o la combinación de éstos, usados para cualquier aplicación se seleccionan con base a su capacidad para inducir fluorescencia del elemento que es analizado.

Recientemente, han sido usados sincrotrones como fuentes de rayos X extremadamente intensas que hacen análisis de XRF con una sensibilidad superior (SRXRF). La intensidad inicial disponible en la fuente además permite usar microrayos, ofreciendo excelente resolución espacial (μ -SRXRF) y buena sensibilidad.

2.1 Tubo de rayos X ^[9].

Un tubo de rayos X (Figura 11) electrónicamente excitado opera por irradiación de un ánodo con electrones acelerados por un alto voltaje. Los electrones ganan una energía en eV igual al voltaje de aceleración y puede excitar transiciones atómicas en el ánodo, las cuales producen rayos X característicos.

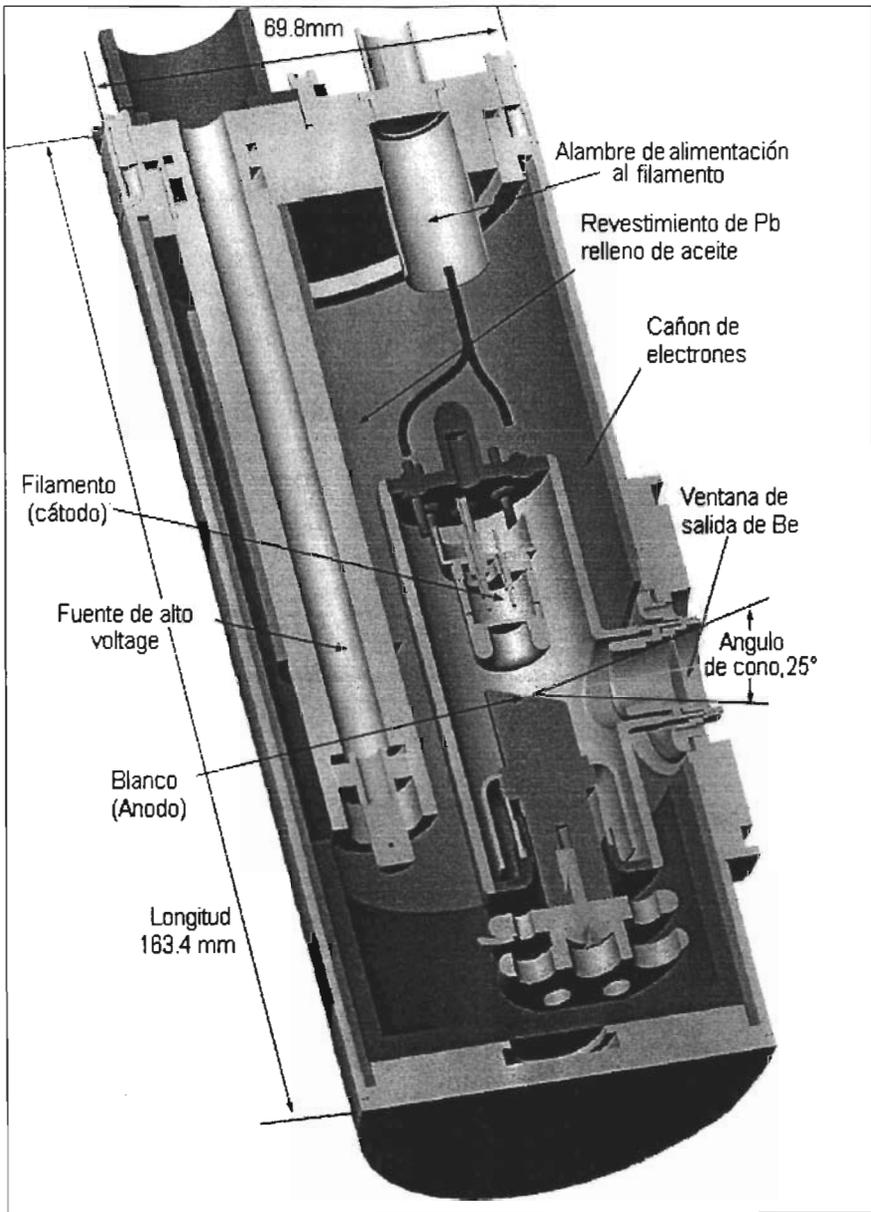


Figura 11. Tubo de rayos X ^[2].

Estos son emitidos a través de una ventana, pues el tubo que contiene el ánodo y el cátodo se encuentra al vacío, lo cual es indispensable para la aceleración del electrón. Una diferencia importante entre el tubo de rayos X y las fuentes radiactivas es que los electrones que irradian el ánodo también producen un continuo de rayos X a través de un extenso intervalo de energías, pero con la producción de fondo espectral cerca de los rayos X del elemento analizado cuando es dispersado por la muestra. Por esta razón se usa con frecuencia un filtro entre el tubo de rayos X y la muestra para suprimir la radiación continua proveniente del ánodo. Este filtro se incorpora algunas veces en la ventana del tubo.

La elección del voltaje de aceleración depende del tipo de material del ánodo, puesto que los electrones deben tener suficiente energía para excitar el ánodo, los cuales requieren un voltaje más grande que el límite de absorción del material del ánodo. El ánodo es excitado con mayor eficiencia cuando el voltaje es 2 o 2.5 veces la energía límite, aunque voltajes tan bajos como 1.5 veces la energía límite de absorción son aceptados. Los rayos x característicos emitidos por el ánodo son capaces de excitar un intervalo de elementos en la muestra al igual que con una fuente radiactiva^[10].

El tubo de rayos x se encuentra contenido en una carcasa protectora y tiene dos componentes principales: el cátodo (polo negativo) y el ánodo (polo positivo), ambos se conocen como electrodos. Cualquier tubo con dos electrodos se llama diodo, y el tubo de rayos X es un tipo especial de diodo.

a) Carcasa protectora: Está diseñada de plomo, controla la exposición excesiva a la radiación y la descarga eléctrica. Proporciona también un soporte

mecánico al tubo de rayos X y lo protege de algún posible daño producido por descuido en su manipulación. En la producción de rayos X, estos son emitidos en todas direcciones, pero se emplean únicamente los emitidos a través de la ventana, que son conocidos como *haz útil*, aquellos que escapan a través de la carcasa protectora son llamados *radiación de fuga*. Para la ventana se emplean materiales como el Be que resiste los esfuerzos mecánicos por la diferencia de presiones (vacío del tubo y presión atmosférica), y al ser muy ligero y delgado no absorbe significativamente la radiación producida por el tubo.

En algunos casos se emplea aceite como aislante técnico y refrigerante, o bien nitrógeno líquido para el enfriamiento del tubo.

b) Envoltura de cristal: Debido a que el tubo de rayos X es un tipo especial de tubo de vacío, sus componentes se encuentran dentro de una envoltura de cristal que soporta el calor generado, mantiene el vacío, lo cual hace posible una producción más eficaz de rayos X, y prolonga la vida del tubo. Es importante mantener el vacío dentro del tubo puesto que si estuviera lleno de gas el flujo de electrones hacia el cátodo se ve disminuido, se producen menos rayos X y aumenta el calor producido dentro del mismo. La ventana es de un cristal delgado que deja filtrar los rayos X, permitiendo una máxima emisión de rayos X con absorción mínima por la envoltura del cristal.

c) Cátodo: Es la parte negativa del tubo de rayos X, tiene dos partes principales: filamento y copa de enfoque.

El filamento es una espiral de alambre que emite electrones al ser calentado. Cuando la corriente que atraviesa el filamento es lo suficientemente

intensa (aproximadamente cuatro o cinco amperes o superior) los electrones de la capa externa del filamento adquieren una gran energía y pueden ser expulsados, este fenómeno se conoce como *emisión termoiónica*. Los filamentos suelen estar formados por tungsteno tórico, que proporciona una emisión termoiónica mayor que otros metales. Su punto de fusión es de 3410°C, de forma que no es probable que se funda con las temperaturas alcanzadas, además no se evapora, pues de lo contrario el tubo se llenaría rápidamente de gas. La adición de 1 o 2% de torio al filamento de tungsteno incrementa la eficacia de la emisión de electrones y prolonga la vida del tubo.

La copa de enfoque es un refuerzo metálico del filamento, condensa el haz de electrones en un área pequeña del cátodo. Su efectividad depende de la corriente y tamaño en el filamento. La corriente del filamento regula la cantidad de rayos X de salida. El tamaño del filamento impone el tamaño del foco efectivo que se produce en el ánodo.

Los tubos de rayos X suelen llevar dos filamentos de diferente tamaño, que proporcionan dos puntos focales; el punto focal de tamaño pequeño se asocia con el filamento menor y se emplea cuando se necesitan imágenes de alta resolución. El punto focal de tamaño grande se asocia con el filamento mayor y se emplea cuando se necesitan técnicas que requieren una mayor cantidad de rayos X.

d) Ánodo: Es el lado positivo del tubo de rayos X, existen dos tipos: Estacionarios y rotatorios. Los estacionarios se utilizan en aparatos de odontología, en algunas máquinas portátiles y unidades destinadas a fines especiales que no requieren intensidades y voltajes altos en el tubo. Con los ánodos rotatorios, en

cambio, es posible obtener mayores corrientes en el tubo y en tiempos de exposición más cortos, ya que el blanco es mucho mayor y el calentamiento del ánodo no se limita a un punto pequeño. La capacidad de calentamiento aumenta si se eleva la velocidad de rotación del ánodo (3400 rpm en general).

Los tubos de rayos X con fines generales utilizan ánodo rotatorio ya que deben ser capaces de producir un haz de rayos X de alta intensidad en un tiempo breve.

El ánodo funciona en el tubo de rayos X como conductor eléctrico, soporte mecánico al banco, y disipador de calor. El cobre es el material más utilizado en el ánodo.

e) **Punto focal:** Es el área del blanco desde la que se emiten los rayos X. Constituye la fuente de radiación.

f) **El blanco:** Es el área del ánodo con la que chocan los electrones procedentes del cátodo. En los tubos de ánodo estacionario, el blanco consiste en una pequeña placa de tungsteno (o del material requerido para producir rayos X de energías determinadas) que se encuentra encastrado en un bloque de cobre. En los tubos de ánodo rotatorio, el disco que gira es el blanco, normalmente esta formado por una aleación de tungsteno mezclado con torio, que proporciona una resistencia adicional para soportar el esfuerzo de la rotación rápida.

El tungsteno se elige como material para el blanco pues su elevado número atómico proporciona mayor eficacia en la producción de rayos X y energía más alta en estos, es un metal eficaz para disipar el calor producido, con punto de fusión elevado (3410°C): puede soportar las altas temperaturas sin que se

produzcan picaduras o fisuras en el tubo ni burbujas de gas. No obstante, los materiales que constituyen el blanco incluyen también metales como cromo, cobre, molibdeno, rodio, escandio, plata, hierro y cobalto.

2.2 Filtros de rayos X.

En muchas aplicaciones, es deseable utilizar un haz de rayos X con un intervalo de longitudes de onda restringido utilizando tanto filtros como monocromadores. Así se puede disponer de la línea K_{α} pura para fines analíticos. Se han desarrollado algunas combinaciones blanco-filtro para aislar una de las líneas intensas del elemento utilizado como blanco. La radiación monocromática producida de esta manera es utilizada en los estudios de rayos X (Fig.12). La elección de las longitudes de onda que se pueden obtener con esta técnica está limitada por el número, relativamente pequeño, de combinaciones blanco-filtro que pueden usarse.

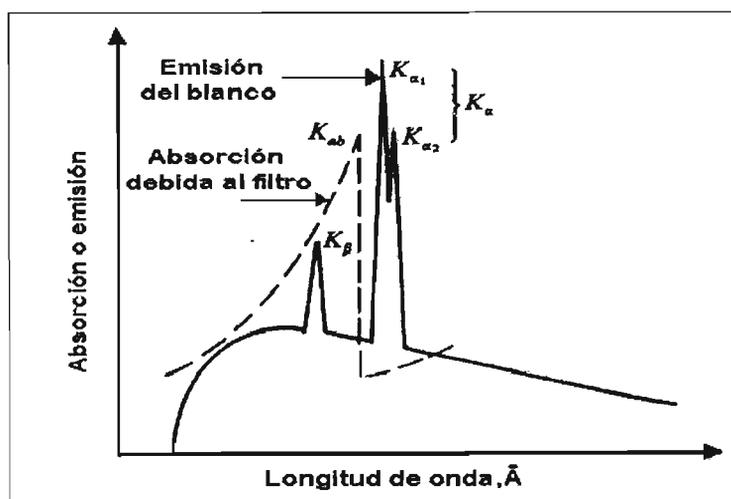


Figura 12. Producción de radiación monocromática con ayuda de un filtro.

También es factible filtrar la radiación continua de un tubo de rayos X con finas láminas de metal, así como con filtros de vidrio con una atenuación significativa de las longitudes de onda deseada que es de carácter exponencial, proporcional al espesor que atraviesa. La atenuación procede de varios factores: La producción de *radiación fluorescente* de longitud de onda distinta y acompañada de fotoelectrones, ambos característicos del material, y por rayos X dispersados con longitudes de onda iguales (*coherente* y *Bragg*) o ligeramente superiores (*Compton*), más los correspondientes electrones dispersados. De todos los efectos, el fundamental es la fluorescencia, en la que la absorción aumenta con la longitud de onda incidente, pero presenta discontinuidades (*fuentes de absorción*) para aquellas energías que corresponden a transiciones electrónicas entre los niveles del material. El uso de molibdeno como filtro reduce los picos de reflexión en espectros de muestras metálicas ^[19].

3 Detectores.

La función de los detectores es medir la cantidad de radiación emergente. Trabajan mediante procesos de fotoionización en los cuales la interacción entre los rayos X y el material del detector producen electrones. Un detector de rayos X es un transductor para convertir la energía generada por fotones de rayos X en pulsos eléctricos por medio de un capacitor y un resistor. Además de poseer la sensibilidad apropiada para un cierto intervalo de energía, los detectores deben presentar proporcionalidad y linealidad.

Cada fotón de rayos X que entra al detector produce un pulso de tamaño proporcional a la energía del fotón, necesaria cuando se usa la técnica de

selección de altura la cual es proporcional a la energía del fotón. En ella se descartan electrónicamente aquellos pulsos de niveles mayores a los correspondientes a las líneas características que están siendo medidas. Cuando los fotones de rayos X entran al detector de tal manera que son captados a una cierta velocidad y la salida de pulsos es producida a la misma velocidad se dice que se tiene linealidad. Esto es importante cuando las diferentes velocidades de las cuentas producidas por el detector son usadas como medidas de la intensidad del fotón para cada línea medida ^[4].

Los espectrómetros WDXRF utilizan un contador de flujo de gas generalmente para medir la longitud de ondas más largas y el contador centelleante es usado para las más cortas. Ninguno de estos detectores tiene suficiente resolución para separar longitudes de onda múltiples y deben ser empleados con un cristal analizador. Sin embargo, en el caso de EDXRF no se emplea un cristal dispersante y puede ser usado directamente un detector de alta resolución ^[4].

Existen dos tipos de detectores: cristal de centelleo (estado sólido) y cámara de ionización de gas xenón. Los detectores de xenón sólo se usan en los equipos de rotación-rotación (3^a generación), aunque estos también pueden presentar centelladores. Mientras que los de 4^a generación (rotación-fijo) usan centelladores ^[6].

Los detectores de estado sólido incluyen comúnmente diodos de Si(Li), HgI₂ y silicio p-i-n. El detector Si(Li) ofrece la más alta resolución pero es totalmente sensible a la temperatura y puede registrar señales de "ruido" de no ser enfriado adecuadamente. Tiene una resolución de entre 150 a 170 eV, enfriado a -90°C

con nitrógeno líquido o bien termoelectricamente usando el efecto Peltier (detectores no criogénicos) ^[3]. Esta resolución es adecuada para resolver líneas de emisión de rayos X característicos de elementos contiguos, sin embargo no siempre resulta satisfactoria ^[5]. Tal es el caso de la línea K_{β} de dos elementos adyacentes que se superponen frecuentemente con la línea K_{α} . Esta última condición sólo es importante cuando K_{β} pertenece a un elemento principal en la matriz.

El detector HgI_2 puede operar a temperatura inferior a la ambiente. Es enfriado usando el efecto Peltier y tiene una resolución de 270- 300 eV. Por otro lado, el detector con diodo Si p-i-n opera a temperatura ambiente y es enfriado ligeramente usando el efecto Peltier, con una resolución de entre 250 a 280 eV ^[14].

La resolución del detector juega un papel importante, pues puede causar problemas al analizar algunos elementos. Si la diferencia de energía entre los rayos X característicos de dos elementos es menor que la resolución del detector, este no será capaz de diferenciar entre uno y otro en particular cuando existe la superposición de picos de rayos x. Un ejemplo común es la superposición del pico K del arsénico con el pico L del plomo. Con el uso de correcciones matemáticas que consideran la interferencia del plomo, se pueden medir ambos picos. Sin embargo, las concentraciones del arsénico no pueden ser calculadas eficientemente en muestras que tienen una relación de Pb-As de 10:1 o mayor, ya que el pico del plomo puede ser confundido con el de arsénico.

Los procedimientos de calibración y corrección dependen de factores como el elemento a analizar, el tipo de detector usado, el tipo de fuente, la intensidad de

la fuente de excitación, el tiempo de conteo usado para irradiar la muestra, los efectos físicos y químicos de la matriz y las interferencias espectrales interelementales ^[14].

3.1 Sistemas de enfriamiento de estado sólido (SEES) y efecto Peltier.

Estos sistemas se usan para evitar el incremento de temperatura en equipo electrónico, de telecomunicaciones y de cómputo. A diferencia de los sistemas de enfriamiento tradicionales, estos nuevos sistemas se basan en la última tecnología de semiconductores. El corazón de un SEES es un semiconductor de Teluro de Bismuto que ocasiona un fenómeno llamado *Efecto Peltier*. Al aplicar una corriente directa, un lado del semiconductor se calienta y el otro lado se enfría. La diferencia de temperatura entre el lado frío y el lado caliente puede ser tan alta como 60°C. La dirección de transferencia de calor esta controlada por la polaridad de la corriente, invirtiendo la polaridad cambiaremos la dirección de transferencia ^{[20], [21]}.

4 Consola de control ^[9].

Ésta nos permite comprobar la intensidad de la corriente y la tensión del tubo de rayos X de forma que el haz de rayos X útil tenga la intensidad y capacidad de penetración apropiadas. En la consola de control se encuentran:

- a. **Control de encendido:** que pone en funcionamiento los circuitos del aparato.
- b. **Un dispositivo selector de corriente:** que es el número de electrones que circula por el filamento del tubo en la unidad de tiempo, esto influye en la

cantidad de fotones de rayos X obtenidos por segundo. Se mide en miliamperes.

- c. **Un dispositivo selector del voltaje:** que es la tensión entre el cátodo y el ánodo, es un parámetro que influye en la velocidad de los electrones y energía de los rayos X producidos. Altos voltajes dan lugar a altas velocidades de electrones, fotones muy enérgicos, es decir rayos X duros (con elevado poder de penetración).
- d. La diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo de un volt, consigue acelerar los electrones que van a chocar desde el cátodo al blanco del ánodo en fotones de rayos X con una energía de KeVs.

5 Generador de alta tensión ^[9].

El generador de alta tensión de un aparato de rayos X convierte el voltaje de 110 V, que llega de la red eléctrica, en una señal de corriente apropiada. Se compone de tres partes principales:

- a. **Transformador elevador de alta tensión:** El voltaje secundario (inducido) es mayor que el primario (suministro de la compañía eléctrica) ya que el número de espiras del secundario es mayor que el primario. El aumento de tensión es proporcional a la relación de espiras de acuerdo con la ley del transformador (Ec. 2):

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{N_2}{N_1} \quad (2)$$

Dado que los transformadores solo funcionan con corriente alterna, las formas de onda de tensión en ambos lados del transformador son

sinusoidales. La única diferencia entre las formas de onda primaria y secundaria es su amplitud. La primaria se mide en voltios y la secundaria en kilovoltios.

b. Transformador de filamento (cátodo): Es un transformador de baja tensión, se encuentra situado a la entrada del filamento, transforma la tensión de la corriente que circula por el filamento, cuya intensidad es de 4 a 5 A.

c. Transformador de corriente alterna o continua: Si bien, los transformadores operan con corriente continua, los rayos X son producidos mediante la aceleración de electrones desde el cátodo hasta el ánodo y no pueden ser originados por electrones que fluyan en dirección inversa, es decir, desde el ánodo hacia el cátodo, ya que se dañaría el tubo de rayos X. Dado que el flujo de electrones solo debe hacerse en dirección cátodo-ánodo, es necesario rectificar la tensión secundaria del transformador de alta tensión. La rectificación es el proceso de convertir la corriente alterna en corriente continua y se consigue mediante unos dispositivos denominados *diodos*.

Inicialmente todos los rectificadores consistían en tubos de vidrio denominados bulbos o válvulas electrónicas. Actualmente, han sido sustituidos por rectificadores de estado sólido fabricados con silicio.

La corriente que atraviesa el tubo de rayos X sólo existe durante la primera mitad del ciclo (ánodo-cátodo), durante la fase negativa la corriente solo podría fluir desde el ánodo hasta el cátodo, lo cual no sucede ya que el ánodo no emite electrones. La tensión que atraviesa durante la mitad

negativa del ciclo se conoce como *tensión inversa* y es perjudicial para el tubo de rayos X.

6 Unidad de procesamiento de datos ^[14].

El componente clave en la unidad de procesamiento de datos de un espectrómetro de XRF es el MCA. El analizador multicanal recibe los pulsos del amplificador y los resuelve para las amplitudes correspondientes (niveles de energía). El MCA cuenta pulsos por segundo para determinar la altura del pico en el espectro, el cual es indicativo de la concentración del elemento en el material. Los MCA en espectrómetros XRF portátiles comerciales tienen de 256 a 2048 canales.

La información del número de pulsos de una cierta intensidad con respecto a sus intensidades (pulsos de energía), se almacenan en la memoria de una computadora para dar lugar al gráfico correspondiente, denominado espectro.

Capítulo III

Caracterización del Dispositivo de análisis XRF portátil

1 El sistema y sus componentes

El espectrómetro XRF que aquí se muestra es un *sistema compacto* de excitación-detección compuesto de elementos comerciales que permite la reposición de uno o más de sus componentes, o bien el cambio de su posición original.

La fuente de excitación es un tubo de rayos X miniaturizado (163.4 mm de longitud y 69.8 mm de diámetro) *Oxford Instruments Serie 5000, Modelo XTF5011*, con ánodo de W o Mo, que trabaja con una intensidad de corriente máxima de 1 Ampere y voltaje máximo de 75 KV (75 W) y cuenta con una ventana de Be a la salida de 125 μm de grosor^[2]. El tubo está relleno con un aceite de enfriamiento no conductivo, diseñado por la propia compañía, que maximiza la disipación de calor, además de contar con un ventilador externo para un enfriamiento completo.

El espectro de emisión fue medido con dos detectores *XR-100T* de *AMP-TEK INC*: CZT (cadmio-zinc-telurio) y Si-PIN. El detector Si-PIN tiene una energía de resolución de 250 eV a 5.9 keV, ventana de Be de 25 μm de grosor, área efectiva de 2.4x2.8mm (7mm²) y 300 μm de grosor. Mientras que, por su parte, el detector CZT ofrece una energía de resolución del orden de 1.5 eV a 122 keV, su tamaño es de 3x3mm (9mm²), y 2mm de grosor. La ventana de Be tiene un grosor de 250 μm . El detector se encuentra directamente conectado a un analizador multicanal, AMPTEK MCA 8000 A^[1], que a su vez se comunica con un computador.

El tubo y el detector fueron ensamblados con una geometría de detección-excitación de 45° sobre una base situada cerca de la muestra (1-2 cm). El arreglo del sistema se muestra en las Figuras 13 y 14.

Con el propósito de ubicar de manera adecuada la zona que será irradiada durante la detección se cuenta con un par de *laseres* que se interceptan en dicha zona. Se cuenta también con una *cámara web* y un *monitor* para visualizar la superficie irradiada. Es posible retirar el monitor adicional a la cámara y emplear el monitor del empleado por el sistema de detección de rayos X, esto permite que exista el registro de una imagen para cada espectro de una zona analizada.

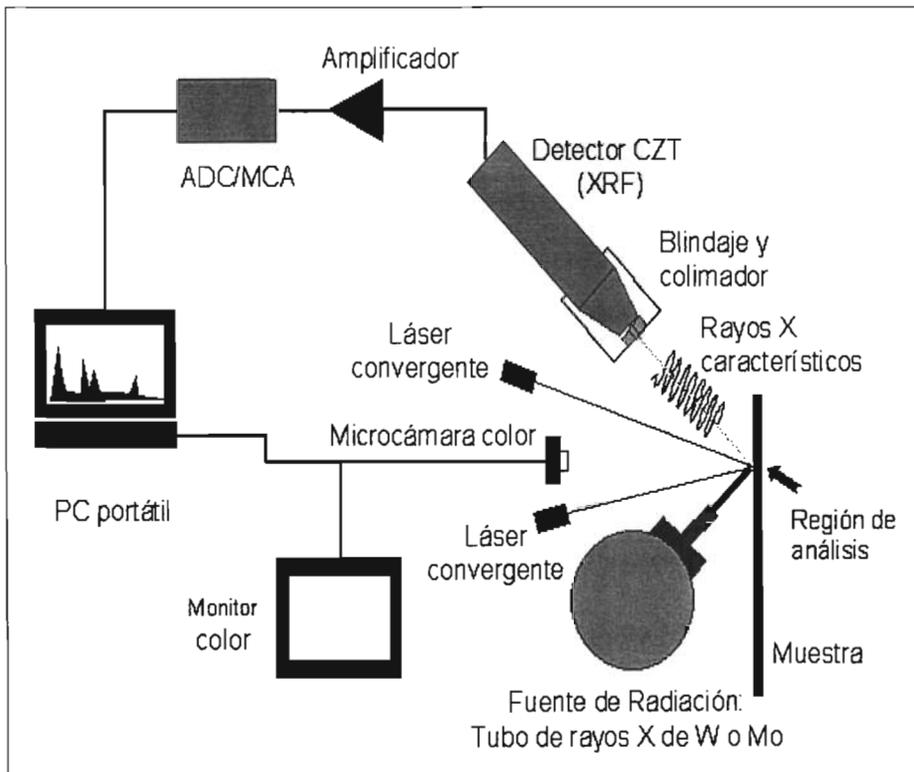


Figura 13 Dispositivo de análisis de fluorescencia de rayos X.

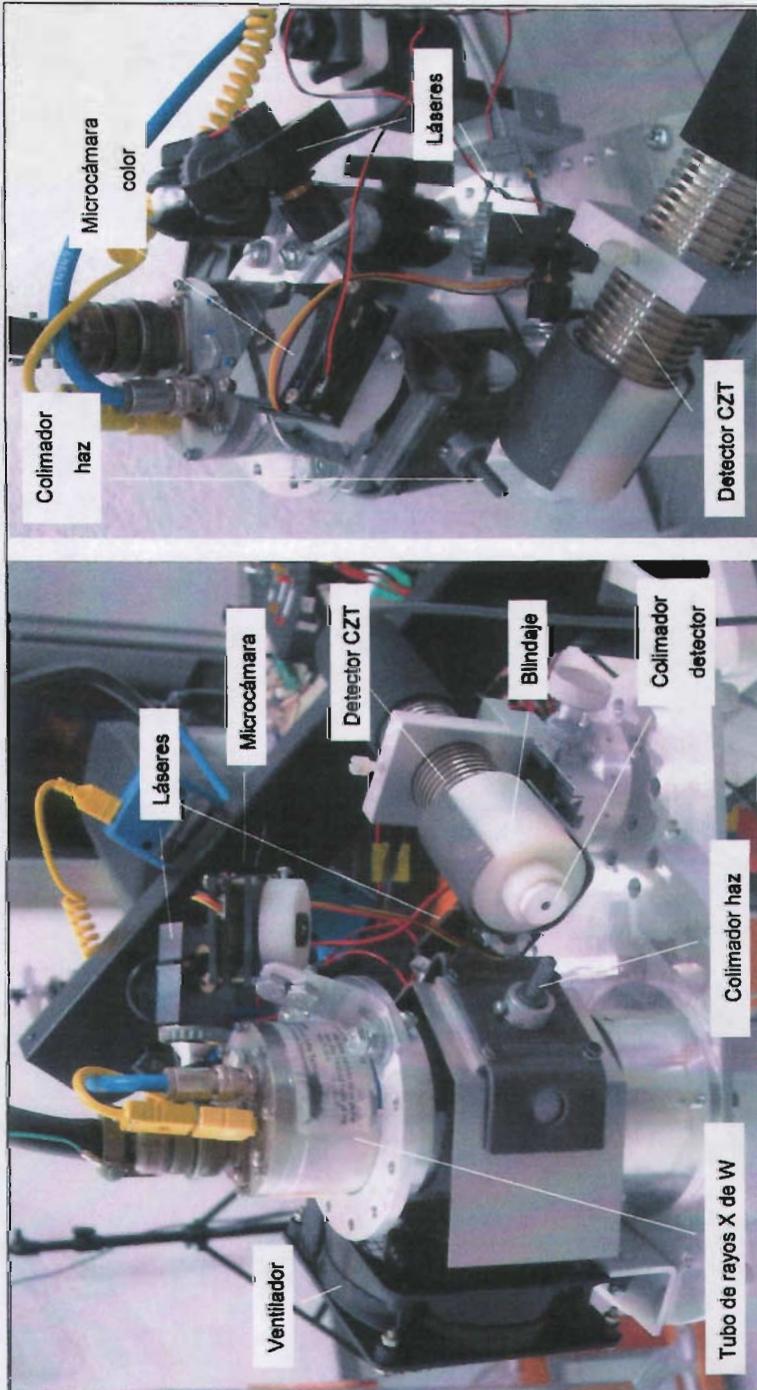


Figura 14. Dispositivo de análisis de fluorescencia de rayos X

2 Parámetros de las condiciones de análisis.

Existen distintos factores que deben ser considerados en el análisis XRF. El espectro de emisión juega un papel importante pues es el resultado del grupo de parámetros fundamentales, mismos que hacen posible el análisis cuantitativo elemental. Se tomó el perfil del haz para determinar el área irradiada y con el fin de establecer los mejores parámetros de operación, se realizaron pruebas haciendo variando la corriente a voltaje constante e incrementando el voltaje cuando la corriente permanecía constante. Para esto, se recurrió a diversas muestras de acero previamente analizadas por *Espectroscopia de Emisión Atómica* (análisis de chispa), así como algunos materiales de referencia certificados de acero y de Au-Ag-Cu como estándares. La composición de todos ellos es reportada en el Apéndice I y la Tabla 2, para los aceros y los estándares respectivamente.

Tabla 2. Composición de los estándares de acuerdo a la calcificación NIST.

Aceros	Elemento												
	C	S	Ni	Mo	Mn	Si	Cr	W	P	Cu	V	Co	Fe
1155	0.046	0.018	12.18	2.38	1.63	0.502	18.45	--	0.020	0.169	0.135	0.38	63.91
1157	0.836	0.004	0.228	4.86	0.34	0.18	4.36	6.28	0.011	0.088	1.82	0.028	79.87
Latones	Elemento												
	Cu		Zn	Pb	Fe	Sn	Ni	Mn					
1107	61.21		37.34	0.18	0.037	1.04	0.098	--					
1108	64.95		34.42	0.063	0.050	0.39	0.033	0.025					
Oro	Elemento												
	Au		Ag		Cu								
750/40	75		4		21								
750/130	75		13		12								
900/50	90		5		5								

2.1 Medidas del diámetro del haz y perfil de rayos X.

Para medir el ancho del haz electrónico incidente se desplazó un alambre delgado de Mo (0.250mm de diámetro) delante del colimador de salida del haz a una distancia fija de 2 cm, de manera tanto transversal como longitudinal, adquiriendo un espectro cada 300s con desplazamientos de 0.25 mm, a 45 keV y 0.375 mA. En los Gráficos 1 y 2 se muestran los perfiles obtenidos; longitudinalmente el perfil muestra un comportamiento casi gaussiano, mientras que transversalmente tiende a difundirse.

Lo anterior permitió conocer que el haz presenta una forma elíptica resultado del colimador a la salida del tubo (que mide 1.5 mm X 1.75 mm) y del enfoque propio del tubo de rayos X. El Gráfico 3 representa un corte del haz donde se observa la zona de mayor densidad.

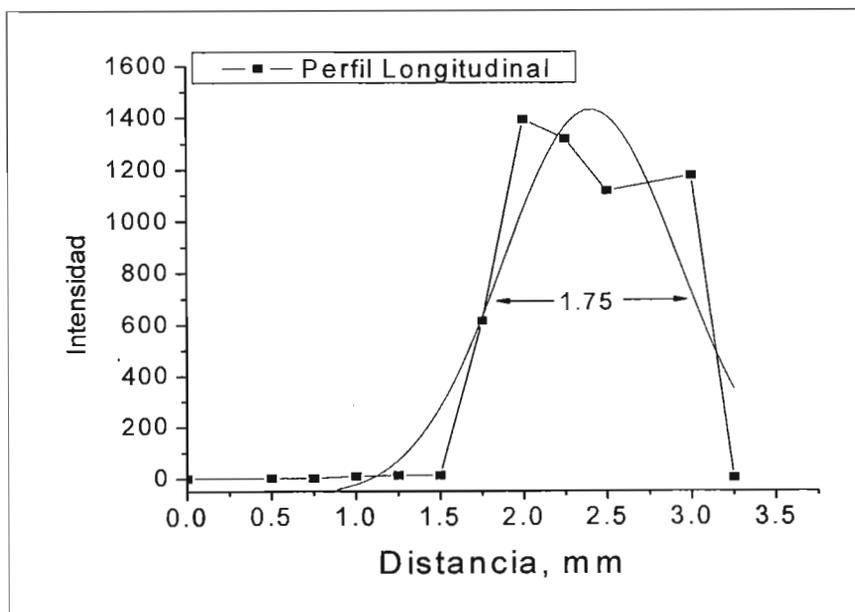


Gráfico 1. Perfil longitudinal del haz de rayos X.

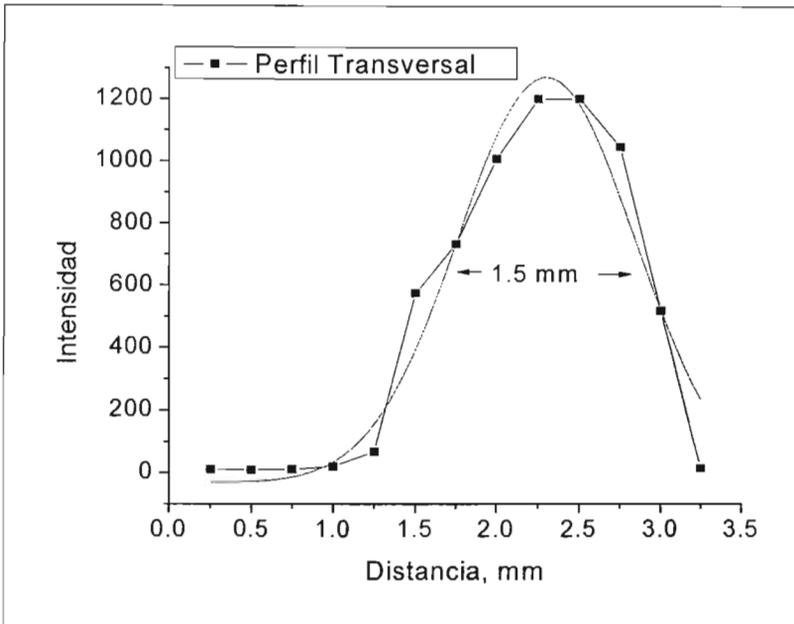


Gráfico 2. Perfil transversal del haz de rayos X.

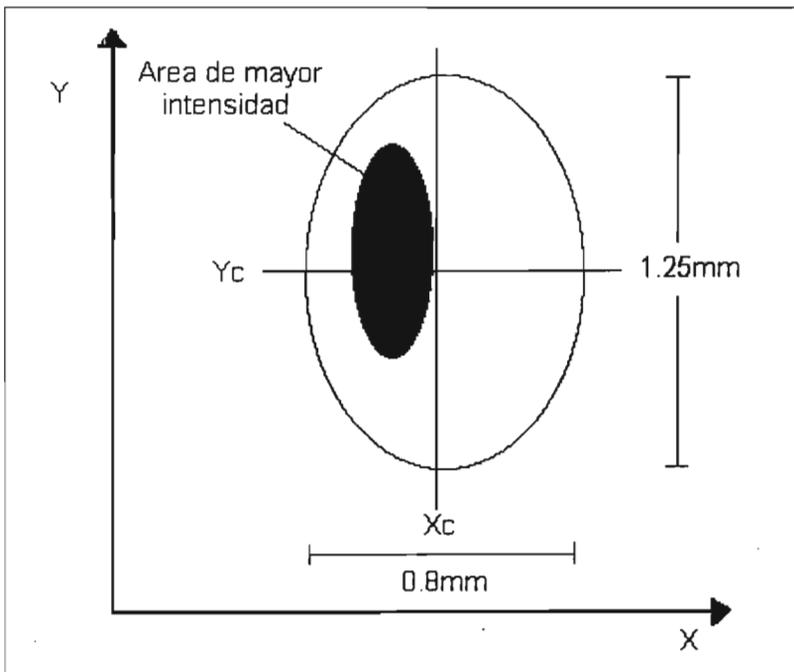


Gráfico 3. Zona de mayor intensidad del haz de rayos X durante la irradiación.

2.2 Efectos de parámetros de operación.

Para observar los cambios debido al voltaje y la corriente fue irradiada una moneda de Ag y un material de referencia de acero.

2.2.1 Variación de corriente.

La moneda de Ag se irradiaó realizando incrementos de corriente a razón de 0.15 mA, de 0.15 a 0.60 mA. El voltaje permaneció constante en 45 keV. El Gráfico 4 muestra los espectros obtenidos. Es posible ver que el aumento de corriente incrementa la intensidad de los rayos X característicos, sin embargo, la señal de fondo lo hace de igual forma, lo que puede dificultar el análisis en la región de alta energía debido al fenómeno de apilamiento en el detector. Vemos también que 0.45 mA es suficiente para distinguir los picos que se encuentran después de los 25 keV sin que el fondo se incremente demasiado.

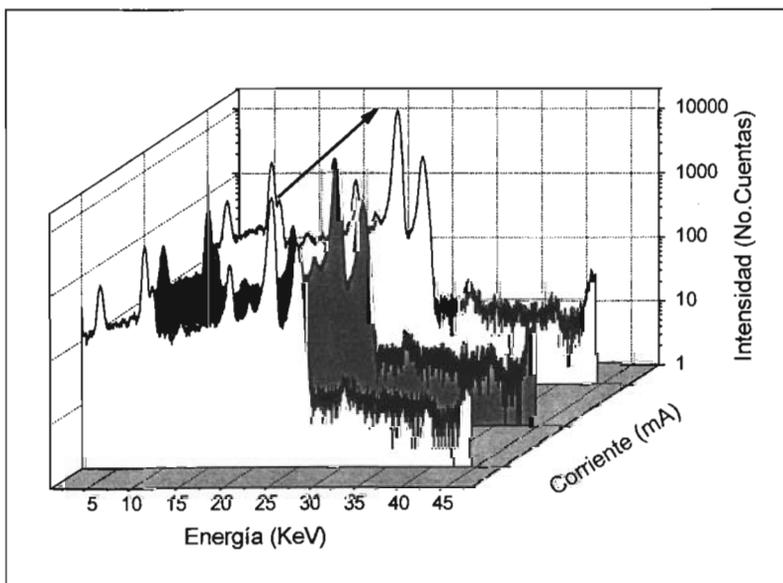


Gráfico 4. Efectos del incremento de corriente, muestra: Ag

2.2.2 Variación de voltaje.

En este caso se irradió una muestra de acero (Acero 4) con el objeto de mostrar el efecto sobre los rayos X característicos. Se utilizó una corriente constante de 0.45 mA, el incremento de voltaje fue de 5 keV cada vez, a partir de 10 keV y hasta 45 keV. En el Gráfico 5 se muestran los espectros obtenidos. Con cada aumento vemos la presencia de nuevos picos en el espectro, indicando que rayos X característicos de cada vez mayor energía son excitados, de manera que éstos se definen mejor. Es notorio, además, que al incrementar el voltaje, los rayos X de menor energía disminuyen su intensidad. Por lo tanto será conveniente cambiar el voltaje de operación en función de la energía de los rayos X de los elementos que requieren ser analizados.

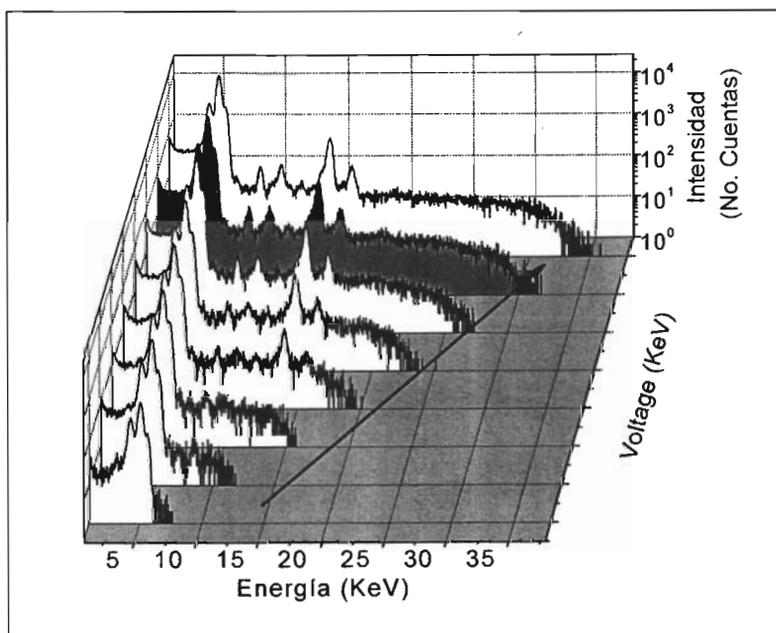


Gráfico 5. Efectos del incremento de voltaje, muestra: Acero 4.

Por lo anterior, se determino que 45 keV es la mejor opción de voltaje para un análisis general.

Así, se establece que para un primer análisis general las condiciones óptimas de operación son 0.45 mA y 45 keV, es decir a 20.25 W de potencia.

2.3 Comparación del desempeño de los detectores.

Los detectores Si-PIN y CZT se compararon empleando el tubo con ánodo de Mo para la producción de rayos X. El Gráfico 6 muestra la comparación de los espectros obtenidos por ambos detectores al irradiar el Acero 4 con 45 keV y 0.45 mA. Así, en el caso de las muestras problema (aceros de baja aleación) el detector CZT produjo espectros más satisfactorios puesto que la razón de intensidad de rayos X con respecto a la señal de fondo presente fue mayor para las regiones de baja y alta energía del espectro que cuando se usó el detector Si-PIN (Tabla 3). Esto se puede apreciar en el Gráfico 6: aún cuando el ruido de fondo a partir de aproximadamente 22 keV es mayor para el espectro tomado con el detector CZT, los picos en el resto del espectro se definen mejor que en el caso del detector de Si-PIN y la intensidad de los mismos es mayor.

Tabla 3. Razones $K\alpha$ /fondo para la aleación NIST SRM 1157

Detector	$\frac{FeK_{\alpha}}{fondo}$	$\frac{MoK_{\alpha}}{fondo}$
CZT	77	7.3
Si-PIN	30	9.5

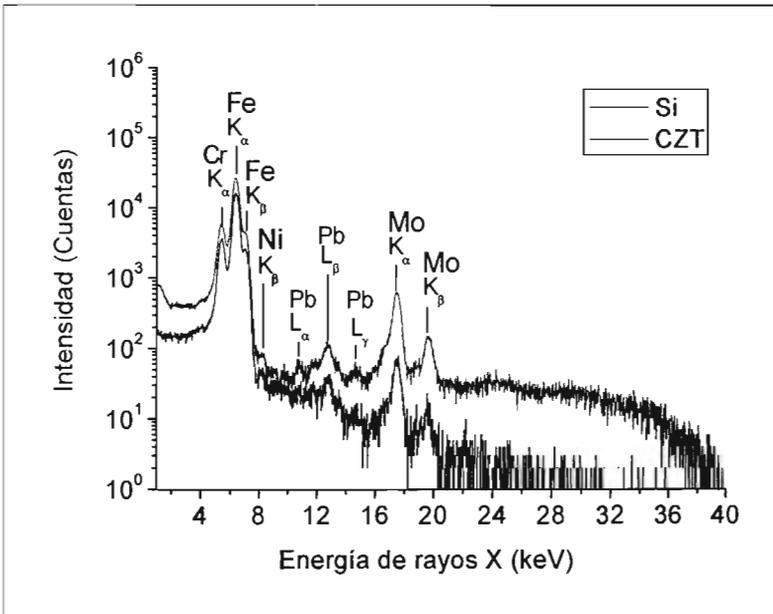


Gráfico 6. Comparación de los detectores para el Acero 4.

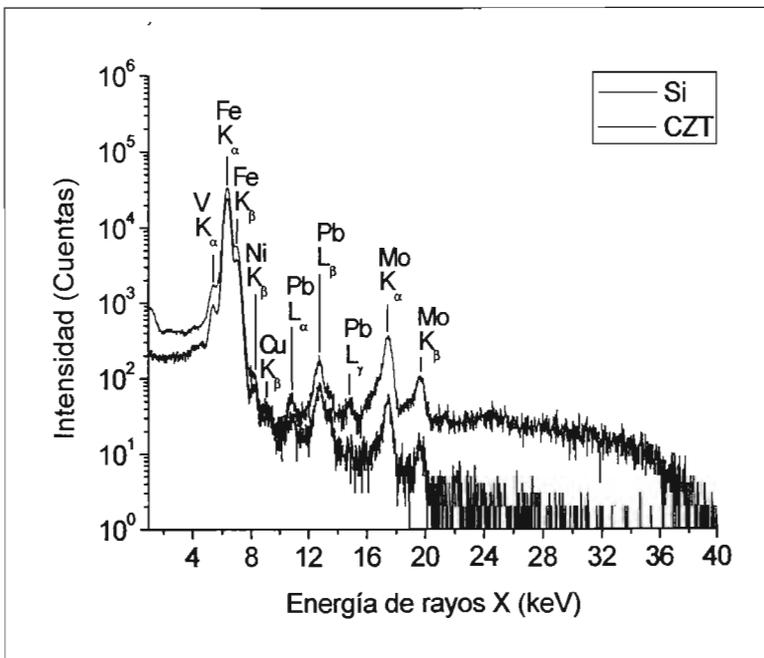


Gráfico 7. Señal producida por el tubo de Mo, muestra: Acero 11.

Por lo anterior para el análisis de matrices metálicas y en general de cualquier material es más apropiado el tubo de Mo. Otra posibilidad sería Rh. Para el análisis de elementos más ligeros Cu o Co.

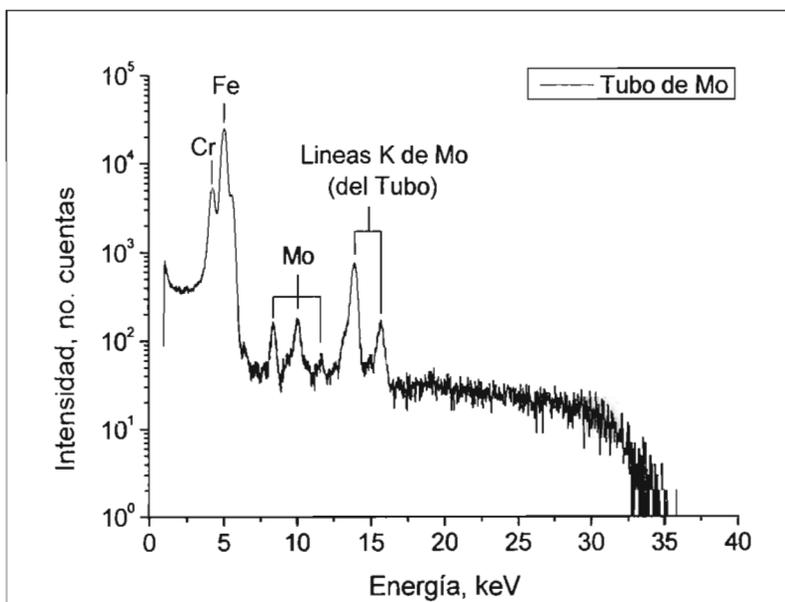
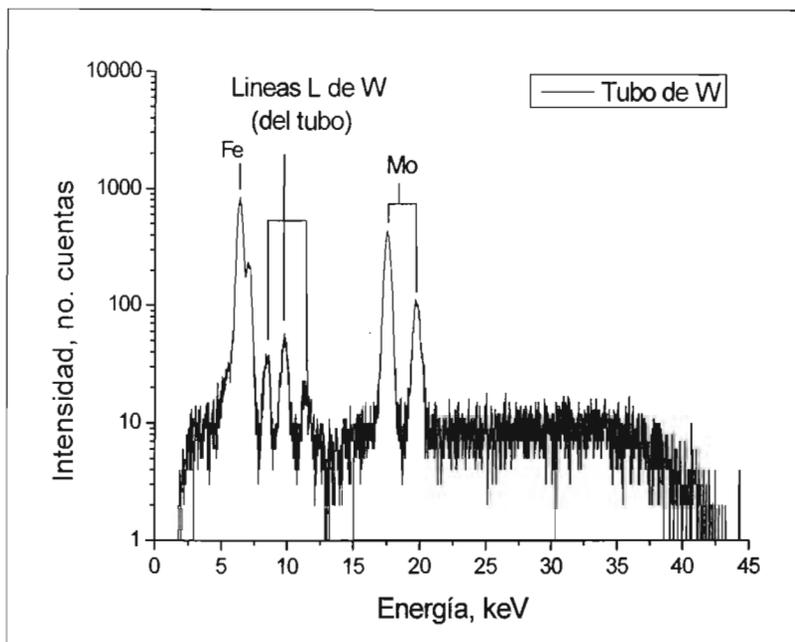
Se muestra a continuación el gráfico resultante de las medidas tomadas por ambos detectores con el tubo con ánodo de Mo como fuente de excitación (Grafico 7) para el Acero 11.

2.4 Elección del Tubo de rayos X para la excitación

Existe un parámetro de suma importancia para el análisis respecto al tubo de rayos X y es el material del ánodo, mismo que determinará la calidad del espectro resultante debido al fenómeno propio de la fluorescencia. Es decir, según sea el ánodo podrán excitarse o no las líneas espectrales de los elementos en análisis.

Además pueden observarse rayos X procedentes del tubo que son reflejados y dispersados por el material y que son siempre detectados en los espectros, dando lugar a posibles interferencias con los rayos X característicos del material.

Es posible ver que el tubo de W, pese a que es capaz de excitar elementos con número atómico mayor con una mayor probabilidad (Gráfico 8), puede dar lugar a mayores interferencias con elementos metálicos que el tubo de Mo (Gráfico 9). Para el tubo de W sus líneas de rayos X aparecen en una región del espectro donde puede detectarse Cu, Zn y W por ejemplo, que el tubo de Mo puede interferir con el Mo mismo y Nb.



Gráficos 8 y 9. Rayos X característicos de aceros obtenidos con Tubos de W y Mo, respectivamente.

3 Análisis semicuantitativo mediante XRF ^[26].

En el análisis XRF, la relación entre las intensidades medidas y las concentraciones puede representarse como:

$$I_i = k_i C_i M \quad (4)$$

Donde I_i es la intensidad del pico del elemento i , k_i el factor de sensibilidad para el elemento i , C_i representa la concentración del elemento i y M es el factor de matriz, el cual involucra principalmente la absorción de los rayos X de excitación y característicos en el material.

Muchos de los procedimientos cuantitativos aplicados en el análisis XRF requieren de una calibración llevada a cabo con una serie de muestras estándar de composición conocida y cálculos complejos. En este sentido la Ecuación 4 es una simplificación del análisis cuantitativo cuando se cuenta con materiales de referencia con componentes son similares a los de la muestra a analizar.

La sensibilidad del sistema de XRF se obtiene midiendo algunas muestras estándar de elementos puros depositados sobre una película delgada de Mylar o con pastillas de óxidos puros prensados ^[26] con números atómicos en el intervalo de interés ^[27]. En este caso las medidas fueron realizadas usando estándares de Mn, Al, Si, Cu, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Co, Zn, Se y Ga para las líneas K y Pb, Bi, Cd, Sn y Au para las líneas L empleando el detector CZT, con parámetros de operación de 45 keV y 0.45 mA, para un mismo tiempo t (125 s). La sensibilidad de otros elementos puede ser calculada por interpolación, o bien por extrapolación cuando sea el caso. Dado que se tienen películas delgadas puede

considerarse un blanco delgado y entonces en este caso el factor de matriz M es prácticamente igual a uno, $M=1$.

Los espectros de rayos X se analizaron mediante el programa AXIL (*Analysis by Iterative Last-Squares*)^[26], que es una de las rutinas de ajuste de espectros de rayos X más ampliamente usadas, que permite calcular la integral de los picos de rayos X (I_i). Las sensibilidades se obtienen entonces a partir de la Ecuación 5:

$$K_i = \frac{I_i}{C_i t} \quad (5)$$

En el Gráfico 10 se muestra las sensibilidades medidas. Se observa un incremento en el intervalo energético comprendido entre 3 keV y 14 keV, para los rayos X K, esto es, hasta antes de la energía de las líneas de Mo. Justo antes y después de éstas, decrece en un factor de hasta 10 con respecto al máximo alcanzado para 8 keV. Se observa que la sensibilidad para elementos más ligeros que el Mo se incrementa con el número atómico alcanzando un máximo para Ni, Cu y Zn.

Para los rayos X L de Au y Pb la sensibilidad es entre dos y tres veces menor que los rayos X K de energías similares. Esto se debe principalmente a que las secciones eficaces de producción de rayos X son menores para los rayos X L de elementos pesados que para los K de elementos más ligeros.

Lo anterior implica que el sistema de XRF, con la configuración utilizada, es más apropiado para el análisis de elementos comprendidos entre el Ti y el Se, y entre el Pt y Pb, los cuales son en su mayoría metales. Si bien la sensibilidad de rayos X de Sn es más baja, al ser éstos de mayor energía, su absorción es menor

una matriz metálica, por lo que es factible también la detección de elementos metálicos en el intervalo de Ag y Sb.

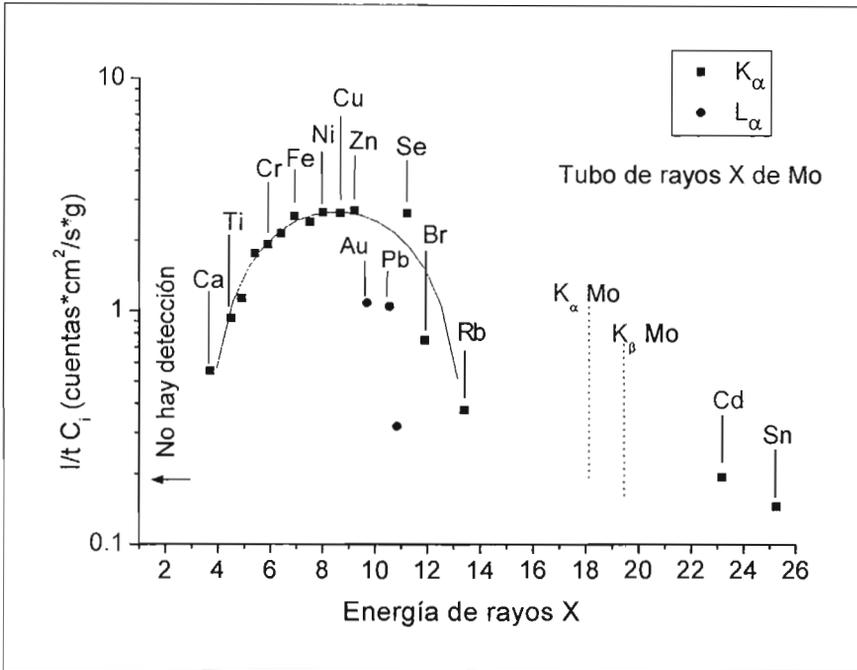


Gráfico 10. Sensibilidad k_i de algunos elementos con el tubo de Mo y el detector CZT.

Por otra parte, se midieron las razones de rayos X K_{β}/K_{α} para los diversos elementos con los mismos materiales de referencia (Gráfico 11). Se observa que esta relación aumenta con el número atómico sobre todo cuando existe superposición de picos.

Con base en el Gráfico 11 es factible realizar ajustes más exactos en la deconvolución de los espectros de rayos X, con una consecuente mejora en los resultados cuantitativos.

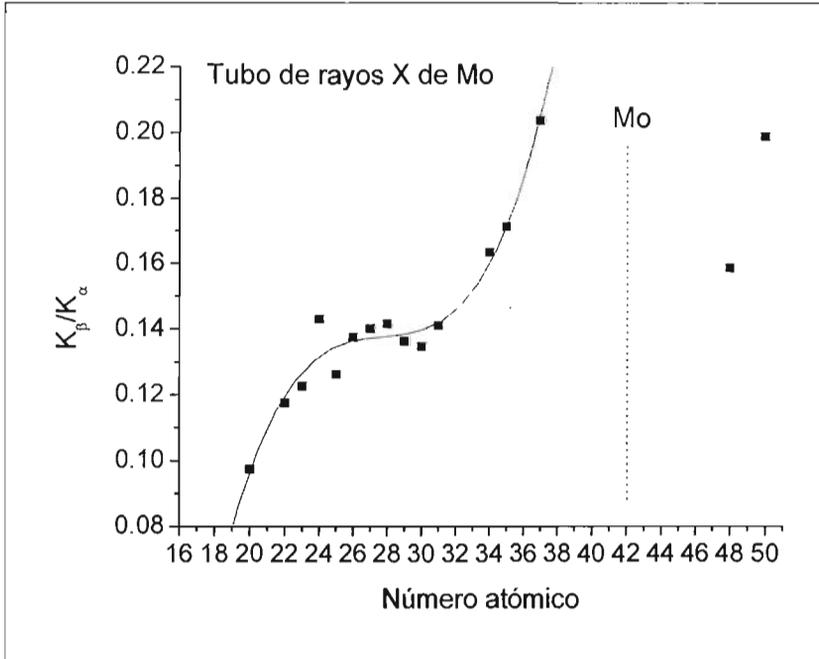


Gráfico 11. Razón líneas K_{β}/K_{α}

Capítulo IV

Análisis de matrices metálicas

1 Aplicaciones.

El análisis por fluorescencia de rayos X ofrece gran versatilidad y variedad de aplicaciones que datan desde los años cincuentas ^[12], cuando los espectrómetros WDXRF fueron usados para la investigación de pequeños objetos metálicos y materiales como rocas, cerámicas, piel, papel, vidrio, jade y pigmentos.

En el ámbito histórico, además de contribuir a la comprensión de la tecnología involucrada en la producción de materiales y objetos, mediante XRF puede determinarse la composición de materiales de diferentes periodos y las localizaciones geográficas, la evolución de las técnicas metalúrgicas y su propagación comercial y/o cultural, debido al recaudo de información para reconstrucción de las técnicas artísticas empleadas ^[22].

Los sectores industrial y ambiental también se benefician de esta técnica de análisis. En la industria minera, el análisis de minerales *in situ* permite conocer el contenido de metales de interés representativo en minas. Por otro lado, la inspección de construcciones de concreto se ha visto favorecida durante la detección de uranio en estas ^[23].

El uso de esta técnica puede extenderse al análisis de materiales con componentes volátiles, o que tiendan a descomponerse al alcanzar la temperatura de fusión. También ha sido empleada en el análisis de refractarios ^[24].

1.1 Metales.

El análisis de metales es uno de las más prominentes aplicaciones del XRF, que por su forma y/o condiciones de superficie requieren que sea analizada un

área bien definida. Es posible obtener información sobre el avance metalúrgico a través de la historia, de hecho podemos encontrar muchas referencias que evidencian el desarrollo gradual de la habilidad del hombre en la manufactura de armas, herramientas, vasijas, ornamentos y monedas ^[9] que ayudan a determinar las menas o minerales de procedencia ^{[17],[28]}, así como las rutas concernientes a la tecnología. En particular para el análisis de monedas antiguas es muy útil esta técnica. Aquí, el estudio sirve para determinar la calidad de la aleación, la época y el lugar de fabricación, el mapeo de partes no originales de algún objeto ^{[9], [25]}. Pueden ser analizadas sin necesidad de un muestreo previo y casi todos los elementos de interés presentes en mayor o menor proporción, así como algunos elementos traza pueden ser detectados sin importar la forma o el tamaño de estas. Otras ventajas son sus propiedades físicas que permiten el análisis multielemental en un tiempo razonablemente corto. Sin embargo, los resultados no necesariamente representan la composición del volumen total del objeto ^{[4], [12]}.

Este método se emplea en el análisis de óxidos de hierro, manganeso, aluminio y silicio. Durante el proceso de oxidación de ferro-aleaciones, determina elementos principales y menores, lo que no es posible con técnicas convencionales por su complejidad, además de que únicamente es posible analizar un elemento a la vez ^[24]. Se ha aplicado para el control de chatarras y para la estimación de elementos valiosos en el material ^[23].

En el caso de los aceros, frecuentemente se usa la composición química como base para realizar una clasificación estándar ^[27]. Tales clasificaciones están incorporadas a especificaciones de sus productos, por lo que se debe estar familiarizado con los métodos de análisis y muestreo de ellos.

Los análisis químicos de aceros usualmente son realizados por métodos *espectroquímicos* o de *vía húmeda*. El análisis espectroquímico se emplea para la determinación de rutina de la composición química de grandes cantidades de muestras, mientras que el de *vía húmeda* es usado para establecer la composición de una pequeña cantidad de muestras o bien trozos de objetos^[13].

Los elementos analizados en aceros son: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, W, Nb y Mo^[23].

1.2 Aplicación al análisis de matrices metálicas.

El sistema de XRF se aplicó al análisis de aleaciones de acero y metales preciosos (latón y Au-Ag-Cu). En los Gráficos 12, 13 y 14 se muestran los espectros típicos obtenidos.

Los aceros de baja aleación muestran la dificultad de análisis de los elementos de menor concentración, de manera particular para el V, Cr, Mn, Ni y Cu, puesto que las energías de rayos X son muy cercanas entre sí y la intensidad del Fe muy alta. Las líneas características K_{α} y K_{β} de cada uno se traslapan debido a la pobre resolución propia de los detectores de rayos X disponibles. En consecuencia, se complica el análisis cuantitativo para aleaciones compuestas de elementos cuyas energías características son muy cercanas entre sí, ya que se presenta una mayor dificultad en la deconvolución de los espectros resultantes con el programa AXIL. Siendo en la en la mayoría de los casos imposible el ajuste por la intensidad del Fe.

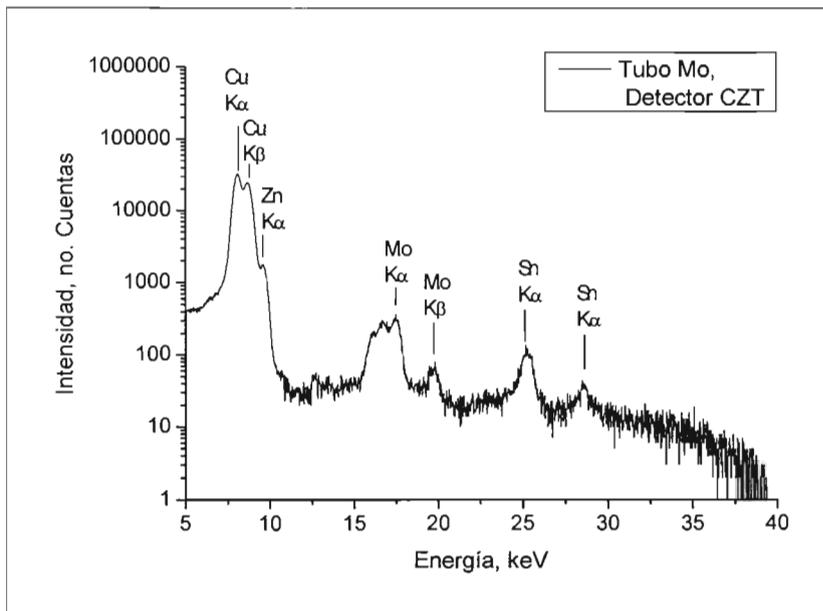


Gráfico 12. Latón: NIST 1107

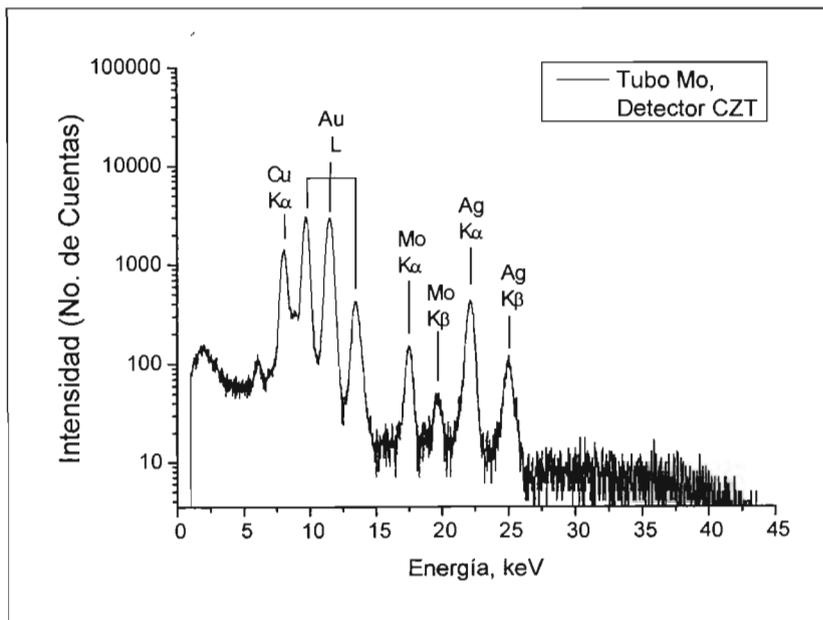


Gráfico 13. Aleación Au-Ag-Cu 850/40.

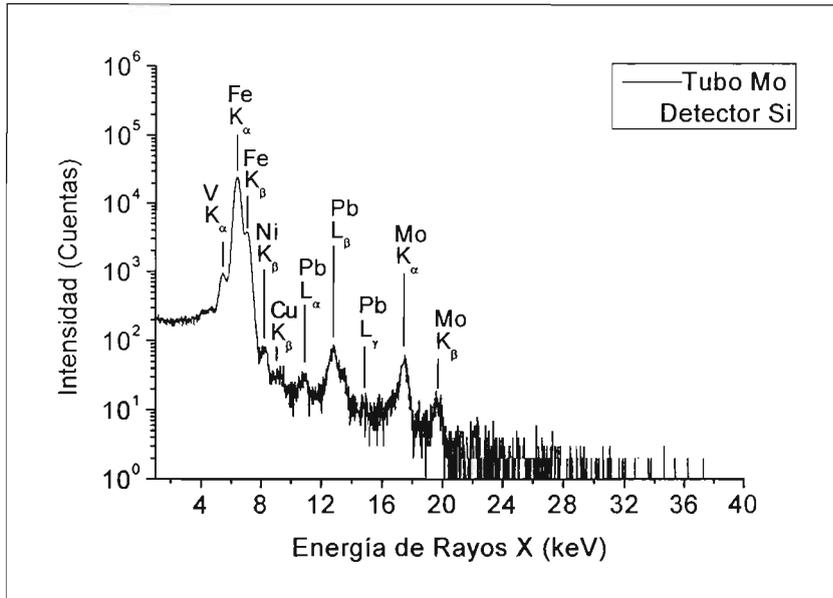


Gráfico 14. Acero 11.

Por lo tanto, para el caso de los aceros analizados no se determinó la composición elemental mediante XRF (Ecuación 4) y definitivamente no es posible hacer una comparación contra los adquiridos por medio del análisis de chispa, reportados en el Apéndice II. Para solventar este problema se propone el uso de un absorbedor selectivo de Cr o V aunque en este caso se presentarían en los espectros rayos X de estos elementos y no sería posible su cuantificación.

No obstante, para el caso de aleaciones como es el caso de Au-Ag-Cu donde no existe la superposición de señales, es posible realizar un análisis cuantitativo a partir de la Ecuación 4. Dado que el factor de matriz es el mismo y la sensibilidad para un mismo elemento es independiente de la matriz, se calcula concentración a partir de:

$$C_i = C'_i \frac{I}{I_i} \quad (6)$$

$$I_i = K_i C_i M \quad (7)$$

$$I'_i = K_i C'_i M \quad (8)$$

$$\frac{I}{I_i} = \frac{C_i}{C'_i} \quad (9)$$

Donde C'_i es la concentración del elemento en la referencia, I'_i es la integral del pico del elemento en la referencia y I_i es la muestra analizada.

Este método fue aplicado a de tres aleaciones referencia de Au-Ag-Cu cuya composición se reporta en la Tabla 2 (Capítulo III). La Tabla 4 muestra los resultados cuantitativos obtenidos del análisis de las aleaciones 750/40, 750/130 y 900/50 tomando como referencia la aleación 585/340.

Para llegar al resultado cuantitativo, se obtuvo la intensidad de los picos de las líneas Au- L_{α} , Ag- K_{α} y Cu- K_{α} mediante la deconvolución del espectro de XRF con ayuda del programa AXIL. Partiendo de la intensidad de cada pico de la aleación y su composición 585/340 es posible encontrar la composición del resto de las aleaciones, si se conocen las intensidades de las líneas características, por medio de la ecuación 9. Los datos resultantes de las composiciones son entonces *renormalizados* y, de esta forma, el por ciento de error en las mediciones puede ser calculado en cada caso al comparar con la composición del material de referencia.

Tabla 4. Resultados cuantitativos: Aleaciones Au-Ag-Cu.

Muestra	Intensidad, Número de cuentas		
	Cu-K_α	Au-L_α	Ag-K_α
585/340	15112	47672	27390
750/40	29708	48344	3234
750/130	28823	68147	11499
900/50	11412	82656	4338
Muestra	Composición calculada		
	Cu-K_α	Au-L_α	Ag-K_α
750/40	18.88	75.97	5.14
750/130	12.74	74.52	12.72
900/50	5.03	90.17	4.79
Muestra	Composición real		
	Cu-K_α	Au-L_α	Ag-K_α
750/40	21	75	4
750/130	12	75	13
900/50	5	90	5
Muestra	%Error		
	Cu-K_α	Au-L_α	Ag-K_α
750/40	-10.08	1.30	28.53
750/130	6.23	-0.62	-2.14
900/50	0.7	0.19	-4.25

A partir de los resultados obtenidos se evidencia que las diferencias (errores porcentuales) entre la composición real y la calculada por este método son pequeñas. Con base a lo anterior, es posible decir que dicho método de cálculo es apropiado para el análisis de aleaciones metálicas cuando se cuenta con un material de referencia que tenga una matriz similar y siempre que las energías características de su composición no se superpongan, de manera que sea difícil determinar la intensidad de los picos de rayos X.

Por otro lado, los resultados nos permiten comprobar que el equipo proporciona información confiable respecto a la composición real del material bajo análisis.

Actualmente, se busca optimizar el dispositivo de análisis de XRF para permitir que su aplicación cobre mayor importancia en diversas áreas de investigación, en la enseñanza, e incluso, en el ámbito industrial. Las modificaciones que lleven al diseño de nuevos prototipos para usos específicos están siendo realizadas.

Capítulo V

Conclusiones

Conclusiones.

Como resultado de este trabajo, se tiene que:

- Se logró la caracterización del sistema de análisis XRF portátil, y fue posible determinar las condiciones óptimas para un análisis cualitativo y semicuantitativo preliminar o diagnóstico de matrices metálicas. Estas condiciones pueden ser modificadas de acuerdo al material específico que se analiza. Otros materiales de todo tipo pueden ser analizados con el sistema en función de la cuestión y el fin del análisis.
- Su fácil operación y tamaño compacto contribuyen para su aplicación para análisis *in situ* fuera del laboratorio. Sus características permiten plantear su uso tanto en la industria como en laboratorios de investigación de todo tipo y diversas áreas. Así, a partir de este prototipo es factible el diseño de sistemas específicos para cada propósito.
- El sistema representa una excelente opción que permite llevar a cabo un *análisis preliminar* de naturaleza no-destructiva y no invasiva (no es necesario realizar un muestreo) debido a la resolución y características propias del tubo de rayos X y a que las muestras a analizar no requieren de una preparación previa. El análisis de la muestra u objeto será cualitativo y multielemental y se podrá obtener información valiosa sobre su composición. Para tal fin puede emplearse además más de un tubo de rayos X, como W, Mo, Rh, Cu, etc., como fuente de excitación.

- La información es compatible y complementaria con la obtenida de otras técnicas, además el análisis XRF ofrece tiempos de muestreo bajos debido a la alta velocidad de conteo con el detector CZT.
- Los detectores CZT y Si-PIN presentan como principal ventaja el enfriamiento Peltier eliminando el nitrógeno líquido, aunque su resolución limita el desempeño del sistema de XRF. Nuevos detectores de rayos X con mejores características pueden ser empleados (CdTe Peltier o tipo Si *drift*).
- Por lo anterior el análisis XRF con este sistema de portátil no fue posible su aplicación para aleaciones ferrosas, en particular a aceros de baja aleación, para los que el análisis fue únicamente cualitativo, puesto que las energías características de los elementos presentes son muy cercanas entre sí, induciendo una importante superposición de los picos de rayos X en los espectros que hacia imposible su deconvolución aún con programas *expofeso*.
- No obstante, en este momento y con el prototipo actual, el análisis cuantitativo de otras aleaciones es factible siempre mientras que no existan en su composición elementos de aleación con energías características cercanas, como en el caso de los metales preciosos o de los aceros de baja aleación.
- El sistema de XRF representa un desarrollo importante de instrumentación, y se espera que pueda pronto formar parte de centros de enseñanza e investigación de las más diversas áreas, incluyendo la metalurgia, así como a líneas de producción industrial de metales o vidrio. Nuevos desarrollos y modificaciones se vislumbran para construir nuevos prototipos y llevar a cabo la optimización del sistema de XRF para una gran variedad de aplicaciones.

Referencias

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Referencias

1. www.amptek.com
2. www.oxfordinstruments.com
3. R. Cesareo and G.E. Gigante, *Non-destructive analysis of ancient metal alloys in situ EDXRF transportable equipment*. Radiation Physics Chemistry, Vol. 51(1998), No. 4-6, pp.689-700.
4. R. Jenkins, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester, 2000.
5. R. Cesareo, G.E. Gigante, et al; *Applications of non- cryogenic portable EDXRF systems in archeometry*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 380 (1996) 440-445.
6. Skoog, Holler, Nieman. *Principios de análisis instrumental*. Editorial McGraw Hill, México, 2000.
7. L. Moens, A. von Bohlen, P. Vandenabeele, *X-Ray fluorescence*. Modern analytical methods an art and archeometry, Chemical Analysis Series, Vol. 155, New York, 2000
8. <http://www.xtal.iqfr.csic.es/>
9. <http://atenea.udistrital.edu.co>
10. *Field portable x-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment*, Epa OSW, EUA, 1998.
11. R.Cesareo, *Biomedical applications of energy dispersive X-ray fluorescent*, Trends in analytical chemistry, Vol. 4, no. 3, 1985, 65-69.
12. M. Ferreti, *X-Ray Fluorescence: Applications for the study and conservation of cultural heritage*, Radiation in art and archeometry, Amsterdam, 2000.

13. <http://www.omni.com/>
14. <http://www.epareachit.org/>
15. <http://www.imagenmedica.com/>
16. <http://nslanalytical.com/>
17. M. F. Guerra. *Analysis of archeological Metals. The place of XRF and PIXE in the Determination of Technology and Provenance.* X-Ray spectrometry, Vol. 27, (1998), 73-80.
18. J.L. Ferrero, C. Roldán, D. Juanes. *Analysis of pigments from Spanish works of art using a portable EDXRF spectrometer,* X-Ray Spectrometry, Vol. 31: 2002, 441-447.
19. S. Bichlmeier, K.Jansses, *Component selection for a compact micro-XRF spectrometer,* X-Ray Spectrometry, Vol. 30, (2001), 8-14.
20. <http://www.arstechnica.com/wankerdesk/bios/ator.html>
21. <http://www.thermoelectric.com/2002/pr/index.html>
22. P. Leutenegger, A. Longoni, Et al; *Works of art investigation with silicon drift detectors,* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 439 (2000) 458- 470.
23. A.K.Khusainov, *Portable γ and X-ray analyzers based on CdTe p-i-n detectors.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 428 (1999) 223- 231.
24. R.T. Rutherford, *Ferro-alloy analysis by X-ray fluorescence spectrometry,* X-Ray spectrometry, Vol. 24, (1995), 109-114.

25. R. Cesareo, F.V. Pratzoli, Et al; *Rapid non- destructive analysis of ancient bronzes*, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, vol. 23, (1972), pp198-201
29. R. M. Rosseau, J. P. Willis, A.R. Duncan, *Practical XRF Calibration Procedures for Major and Trace Element*. X-Ray Spectrometry, Vol. 25, (1996), 179-189.
30. Slickers Karl, *Automatic emission spectroscopy*, Applied Research Laboratories, Lausanne, 1978.
31. M. Dekker, *Handbook of X-ray spectrometry: methods and techniques* New York, 1993.

Apéndice I

Espectroscopia de Emisión Atómica

Como parte de la propuesta de validación del dispositivo, los aceros problema fueron analizados mediante *Espectroscopia de Emisión*, específicamente, usando descargas de chispas. Este apartado habla con mayor detalle de dicha técnica.

I Espectroscopía de Emisión Atómica (AES) ^[30].

Cuando los átomos de un espécimen son excitados, emiten una radiación (emisión o luminiscencia) producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas originadas en los orbitales internos del átomo. Entre los mecanismos de excitación encontramos:

- Calentamiento a altas temperaturas
- Colocando en la llama los vapores del espécimen
- Produciendo una descarga eléctrica al interior de la muestra
- Provocando la circulación de corriente eléctrica a baja presión

Cuando los átomos son excitados por una fuente de energía de alta temperatura, esta emisión de luz es comúnmente llamada *emisión atómica u óptica* (espectroscopía de emisión atómica) y para átomos excitados con luz es llamada *fluorescencia atómica* (espectroscopia de fluorescencia atómica).

La *Espectroscopía de Emisión Atómica* (AES) utiliza la medición cuantitativa de la emisión óptica de átomos excitados para determinar la concentración química elemental. La muestra debe ser convertida a átomos libres, comúnmente en una fuente de excitación de altas temperaturas. La fuente de excitación debe disolver, atomizar y excitar los átomos de la sustancia a analizar. Dicha fuente

proporciona energía suficiente para promover los átomos a niveles de energía altos. Una vez que los átomos vuelven a niveles energéticos más bajos emiten luz de longitud de onda característica.

A medida que los átomos vuelven al estado estable, la radiación emitida pasa a través del monocromador que aísla la longitud de onda especificada para el análisis requerido. Un fotodetector mide la fuerza de la radiación seleccionada la cual es luego amplificada y enviada a un dispositivo de lectura.

La radiación emitida está en la región ultravioleta visible y es útil para análisis cualitativos y cuantitativos de los elementos, es utilizado principalmente para análisis de metales.

Las muestras generalmente se encuentran en estado sólido pero a veces pueden estar en estado líquido, generalmente no requiere ninguna preparación o, en su caso, ésta es mínima. Permite el análisis de elementos trazas con concentraciones del orden de ppm.

La espectroscopia de emisión atómica es un método de análisis rápido, sin embargo, presenta la desventaja de la destrucción de la muestra durante el análisis. Además es superficial y, ya que este método se limita al análisis elemental, no es posible determinar los compuestos químicos presentes.

1.1 Fuentes de energía.

Dependiendo del método por el cual se suministra energía, las fuentes de excitación se clasifican como no-eléctricas o eléctricas. El primero incluye flamas químicas y lasers como fuentes estrictamente térmicas. Las fuentes eléctricas incluyen:

DCP Plasma de corriente directa (Direct current plasma)

CMP Plasma capacitivo de microondas

ICP Plasma acoplado inductivamente

DC y AC Descargas de arco, de chispas y de baja-presión

Flama eléctrica ICP. Es usado para análisis de muestras líquidas o bien las muestras sólidas pueden ser transformadas a solución acuosa, baño electroplatinado o aceites.

Descargas DC y AC. Es usado principalmente para análisis de trazas en metales usando la técnica de *arco globular* y para analizar minerales usando la técnica de *electrodo empaquetado*.

Descargas de chispas. Empleado básicamente en el análisis de metales. Además es posible analizar minerales y otros minerales no conductivos, que son mezclados con polvos conductivos (generalmente grafito) y comprimidos para hacer posible el análisis.

El análisis de líquidos, como el caso de metales contenidos en aceites lubricantes, se realiza con *Electrodo rotatorio*,

Descargas de baja presión: HCL Lámpara de cátodo hueco. Éstas son usadas para analizar trazas de elementos volátiles en metales que son difíciles de vaporizar. La muestra a analizar en forma de chip es puesta dentro del cátodo hueco.

Descargas de baja presión (chispas) según Grimm: GDL Lámpara de descarga de chispas. Éstas son utilizadas para el análisis de metales en forma compacta. Algunas ocasiones también se analizan minerales y materiales no conductivos que

una vez que son mezclados con polvos metálicos (generalmente cobre) y se comprimen para su análisis. La muestra en análisis es el cátodo.

II Espectroscopia de Emisión con Descarga de chispas.

Se conforma de arcos cortos de corriente directa o alterna. La energía empleada por la descarga es mayor que la del arco continuo así como las temperaturas del plasma son temporalmente mas altas. El espectro tiene más líneas que ene el caso de corriente, incluyendo aquellas de los átomos ionizados. Las descargas tienen una pobre capacidad de detección. Para el análisis espectral, solamente las descargas de chispas condensadas pueden ser tomadas en cuenta.

Este método intenta mejorar el análisis de materiales no conductivos respecto a los métodos convencionales para las interferencias de la matriz o interelementales, así como simplificar y acortar la preparación de la muestra.

La ignición producida por una descarga de chispas no vaporiza al material. Sin embargo, la descomposición de la muestra es de importancia. La vaporización espontánea, principalmente del cátodo, contribuye para la emisión. El vapor no interviene en el transporte de corriente.

Una descarga de chispas oscilante se considera como una fuente de radiación espectrométrica por la extracción de energía convertida en la chispa y su duración.

La energía producida por una descarga de chispas esta en función del electrodo vaporizado y de la intensidad del espectro total. La duración de la descarga establece el tamaño del espectro. El método de descargas de chispas

permite realizar el análisis con atmósferas de argón, nitrógeno y aire. Cuando las descargas se realizan en el aire o con una atmósfera que contenga oxígeno se presentan variaciones en las curvas de calibración por la oxidación de la muestra.

Las atmósferas de argón o nitrógeno son usadas para eliminar la oxidación ocasionada por el oxígeno. Usando argón es posible determinar la composición del C, P, Sn, Se, As y B, lo que representa una ventaja en el análisis.

Apéndice II

Composición de los Aceros

% en peso	Número de muestra											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C	0.2242	0.3992	0.3728	1.322	0.1752	0.924	0.903	0.4387	0.812	0.906	0.1558	0.4877
Si	0.3133	0.2727	0.1656	0.2816	0.2016	0.3518	0.3566	0.1592	0.2890	0.2510	0.1946	0.2631
Mn	0.871	0.783	0.881	0.3466	0.757	0.3207	0.1326	0.771	1.256	0.3262	0.515	0.570
P	0.0212	0.0116	0.0348	0.0328	0.0166	0.211	0.0199	0.0332	0.0251	0.0170	0.212	0.0295
S	0.0237	0.0189	0.0186	0.0199	0.0216	0.0188	0.0179	0.0205	0.0176	0.0198	0.0184	0.0111
Cr	0.530	0.956	0.833	<6.0	0.4733	0.0988	0.0960	0.1290	0.594	0.0458	1.761	1.111
Mo	0.1486	0.1716	0.1512	0.751	0.1785	0.0094	0.0086	0.0128	0.0604	0.0045	0.2417	0.760
Ni	0.4221	1.311	0.1970	0.4620	0.515	0.0743	0.0727	0.0787	0.0804	0.0456	2.110	2.093
Al	0.0315	0.0336	0.0282	0.0235	0.0443	0.0289	0.0315	0.0234	0.0206	0.0561	0.0510	0.0588
Co	0.0164	0.0259	0.0109	0.0299	0.0123	0.0111	0.0107	0.0103	0.0086	0.0123	0.0138	0.0154
Cu	0.1202	0.2070	0.0815	0.1084	0.2642	0.1276	0.1257	0.2613	0.0496	0.0666	0.1525	0.0759
Nb	<0.0	0.0001	<0.0000	0.0096	0.0006	<0.0000	<0.0000	0.0004	0.0011	0.0002	0.0010	0.0018
Ti	0.003	0.0033	0.0026	0.0068	0.0036	0.0052	0.0053	0.0094	0.0054	0.0035	0.0020	0.0027
V	<0.0000	<0.0000	0.0015	0.3642	<0.0000	0.2283	0.2228	<0.0000	0.1896	0.2209	<0.0000	0.1078
Pb	0.0053	0.0052	0.0052	0.0060	0.0057	0.0056	0.0055	0.0069	0.0057	0.0056	0.0057	0.0055
Fe	>97.3	>95.8	>97.2	87.2	>97.3	>97.8	>97.8	>98.0	>96.6	>98.0	>94.7	>94.4

Composición química de los aceros analizados.