

Análisis de monedas por fluorescencia de rayos X en energía dispersiva

Cynthia Cáceres

Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Nueve monedas diferentes de distintos países fueron analizadas mediante Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva. Se determinó cuantitativamente el contenido de los metales usando el método de sensibilidades elementales de QXAS. Las composiciones de las monedas hechas de aleaciones homogéneas fueron determinadas con buena exactitud, a diferencia de aquellas que consistían en un centro metálico con superficie cubierta de otro metal. También se determinó que las aleaciones cobre-níquel son las más usadas para la acuñación de monedas.

Palabras clave: Análisis por fluorescencia de rayos X, Análisis no-destructivos, Monedas

Energy dispersive X ray fluorescence analysis of current coins

Abstract

Nine different coins from different countries were analyzed by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence. Quantitative contents of metals were determined by using the QXAS Elemental Sensitivities method. Compositions of coins made up of homogeneous alloys were accurately determined, unlike those made up of a core with a coated surface of another metal or alloy. It was determined that Nickel-copper alloys are the most common used material for the coin manufacturing.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, Non-destructive analysis, Coins

1. Introducción

Los materiales con los cuales está fabricada una moneda pueden consistir de un simple metal o una aleación. Los metales y aleaciones pueden ser combinados de diferentes maneras en las monedas. Existen tres tipos de monedas: homogéneas, recubiertas y bimetálicas. Las monedas homogéneas tienen la misma composición metálica en todo el cuerpo de la moneda; las monedas recubiertas tienen un centro homogéneo metálico y una capa exterior que puede ser de un mismo metal o una aleación y las monedas bimetálicas consisten de un metal o aleación en el centro y un anillo exterior de otro metal o aleación [1]. Las monedas antiguas han despertado el interés de los investigadores en numismática en estudiar la composición metálica de las monedas y determinar antigüedad, composición, fabricación, autenticidad, procedencia, entre otros datos de interés [2]. Igualmente, las monedas adulteradas que circulan de manera inescrupulosa y deliberada, también han sido objeto de estudio [3,4].

La fluorescencia de rayos X es una de las técnicas analíticas no destructivas usadas para el estudio de monedas [2]. Sin embargo, debido a que esta técnica solo analiza los elementos que se encuentran en la superficie del material hasta unos micrómetros de profundidad [5] no es la ideal en el análisis de monedas recubiertas, porque se obtienen resultados erróneos. También se discuten los espesores de los recubrimientos usados y se presentan las composiciones de nueve monedas de circulación legal actual a nivel mundial, lo cual es un aporte a la numismática mundial, porque las casas de monedas no difunden por completo la composición de sus monedas, sobre todo las de los países latinoamericanos.

2. Experimental

El equipo usado fue un sistema modular de fluorescencia de rayos X en energía dispersiva que usa una fuente radioactiva del radioisótopo Cd-109 y un detector de Si-Li marca Ortec. La resolución del detector fue de 210 eV del $K\alpha$ Mn. Las pruebas se realizaron

* Correspondencia autora: ccaceres@ipen.gob.pe

a un voltaje de $-1500V$ y con tiempos de conteo de 4000 segundos. El método de cuantificación usado para determinar la composición de las muestras fue el método de sensibilidades elementales de QXAS, software desarrollado por la OIEA. Las monedas se analizaron por su lado más plano y uniforme, en lo posible, y fueron debidamente limpiadas con detergente y alcohol antes de ser analizadas [6]. Se usó el material de referencia C1115 de la National Bureau of Standards para validar los resultados obtenidos.

La Tabla 1 contiene los datos generales de las monedas analizadas en el presente estudio. Para el método de análisis utilizado se necesitó conocer la densidad de área de cada muestra, por lo que también se utilizaron una balanza analítica y un vernier.

Las monedas de aluminio fueron excluidas del estudio, debido a que este elemento es demasiado ligero y no presenta buena fluorescencia. Las monedas de aluminio pueden ser fácilmente identificadas a simple vista y tacto, debido a la baja densidad de éste metal.

Tabla 1. Propiedades físicas de las monedas.

<i>País</i>	<i>Denominación</i>	<i>Peso(g)</i>	<i>Diámetro (cm²)</i>	<i>Em (Densidad de área) (g/cm²)</i>
Ecuador	50 centavos	11.21991	3.0	1.486539
USA	1 centavo	2.48224	1.9	0.87548
U.E.	20 centavos	5.71171	2.22	1.502558
Tailandia	5 Baht	5.96064	2.4	1.317591
Sudáfrica	2 Rand	5.47344	2.3	1.31739
Uzbekistán	50 som	8.03241	2.6	1.512898
Panamá	¼ balboa	5.66054	2.4	1.25125
Paraguay	100 guaraníes	3.68230	2.1	1.06314
Perú	1 sol	7.15716	2.5	1.458046



Figura 1. Caras de monedas. Primera fila de izquierda a derecha: Un Sol (Banco Central de Reserva del Perú). 2 Rand (South African Mint Company). 5 Baht (The Royal Thai Mint) Segunda fila de izquierda a derecha: 50 S'om (Centralnij Bank Republik Uzbekistan) , 20 Centavos de Euro (Eurobank) , 1 centavo de dólar americano (US Mint). Tercera fila de izquierda a derecha: Un cuarto de balboa (Wikipedia), 100 guaraníes (portal guaraní), 50 centavos de ecuador (World's Coin Gallery).

3. Resultados y discusión

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para el material de referencia NBS C1115.

Tabla 2. Valores de cobre y zinc para material de referencia C1115. Fuente: NBS.

<i>Elemento</i>	<i>Valor certificado</i>	<i>Valor experimental</i>
Cobre (%)	87.9	86.7 ± 3.06
Zinc (%)	11.7	9.9 ± 0.58

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos mediante fluorescencia de rayos X de las diferentes monedas. Los valores obtenidos balancean en un 100 %, porque intencionalmente se ha omitido la normalización de resultados.

La moneda de 1 centavo de dólar estadounidense consiste desde 1984 en un núcleo de zinc recubierto con cobre, siendo éste último solo el 2.5 % de la masa total de la moneda [7]. Los resultados obtenidos experimentalmente muestran una composición distinta (50 % Cu, 47 % Zn), porque tal como se mencionó anteriormente, la fluorescencia de rayos X solo detecta los elementos que se encuentran en la superficie de una muestra. De hecho, la capa de cobre exterior es de tan solo 25 micras [8], por lo que el haz de rayos X alcanza a llegar al núcleo interior de zinc.

La composición de la moneda de 20 centavos de euro fue determinada con mayor exactitud (89 % Cu, 4 % Zn), debido a que está hecha de una aleación conocida como oro nórdico. A pesar de llevar este nombre, el oro nórdico no contiene oro en su composición. Otros elementos que componen el oro nórdico son el aluminio (5 %) y el estaño (1 %) [1]. Ambos elementos no son detectados debido a las bajas energías de las líneas K y L, respectivamente.

De acuerdo con la información obtenida del Banco Central de Reserva del Perú, la moneda de un sol peruano está fabricada de aleación conocida como Alpaca [9]. Los resultados obtenidos están cercanos a los rangos hallados en la referencia [10]. Según la norma ASTM B122, la composición de la moneda de 1 sol coincide con la aleación tipo C74000 [11].

Las monedas de 5 Baht, ¼ balboa y 50 som muestran composiciones similares. Este tipo de aleación corresponde a la aleación cuproníquel, una de las más utilizadas en la acuñación de monedas [1]. Según la Casa de la Moneda Real de Tailandia, la moneda de 5 Baht es un centro de cobre bañado en aleación cuproníquel [12]. El análisis XRF, de hecho, determinó que los porcentajes de níquel y cobre son similares a los que se encuentran en la composición del recubrimiento de la moneda, lo que indica que este recubrimiento tiene un espesor suficientemente grande como para impedir que los rayos X penetren hacia el interior de la moneda, haciendo un desbalance en la relación 75 Cu:25 Ni a favor de la concentración del cobre. El hierro y el manganeso también fueron encontrados como impurezas. La información brindada por el Banco Central de la República de Uzbekistán indica que la moneda de 50 som está hecha de acero recubierto con aleación cuproníquel [13]. El análisis por fluorescencia de rayos X nos indica concentraciones de cobre y níquel en un 75 % y 20 % respectivamente, pero no se detectan señales de hierro, por lo que se puede deducir que el espesor del recubrimiento de la aleación cuproníquel es bastante grande. No se encontraron especificaciones de la moneda de ¼ de balboa, pero se obtuvieron valores de un 77 % de cobre y 27 % de níquel con impurezas de hierro y manganeso. Se ha relacionado a esta moneda con el cuarto de dólar estadounidense, no solo por su valor monetario, sino también por su composición. El *quarter* es un centro de cobre con recubrimiento de aleación cuproníquel. El contenido global de níquel es de 8.3 % [7].

La moneda de 100 guaraníes está constituida por un centro de acero recubierto con níquel y cobre [14]. El contenido de hierro encontrado de apenas 8 % nos indica que el recubrimiento de aleación cuproníquel es muy grueso, pero a diferencia de la moneda de 50 som, sí se llega a detectar el hierro. Hay que notar la diferencia en peso de ambas monedas. Debido al gran espesor de la capa cuproníquelosa que recubre el centro de acero, éste se detecta en bajo porcentaje o no se detecta. El cobre y el níquel no guardan la relación 75:25 encontradas en el resto de monedas, por lo que éstos pueden encontrarse en composiciones diferentes.

Tabla 3. Resultados experimentales de monedas con XRF.

	Resultados Experimentales	Valores de referencia
1 centavo de dólar americano		
Cobre (Cu)	50.297 ± 1.54	2.5
Zinc (Zn)	46.541 ± 2.831	97.5
20 centavos de euro		
Cobre (Cu)	89.746 ± 0.268	89 %
Zinc (Zn)	4.266 ± 0.289	5 %
1 sol peruano		
Cobre (Cu)	66.608 ± 1.988	63 - 66.5%
Zinc (Zn)	22.514 ± 0.926	Resto
Níquel (Ni)	14.749 ± 0.444	16 - 19%
5 Baht		
Níquel (Ni)	29.245 ± 0.894	25 %
Cobre (Cu)	74.559 ± 2.456	75 %
Hierro (Fe)	1.009 ± 0.156	
Manganeso (Mn)	1.394 ± 0.182	
50 som Uzbekistan		
Cobre (Cu)	74.881 ± 2.357	No encontrado
Níquel (Ni)	20.692 ± 0.626	
¼ balboa		
Cobre (Cu)	76.715 ± 2.561	No encontrado
Níquel (Ni)	26.947 ± 0.955	
Manganeso (Mn)	1.063 ± 0.143	
Hierro (Fe)	0.590 ± 0.097	
100 guaraníes		
Cobre (Cu)	55.419 ± 4.835	No encontrado
Níquel (Ni)	43.419 ± 4.835	
Hierro (Fe)	7.99 ± 0.307	
50 centavos Ecuador		
Níquel (Ni)	79.610 ± 3.242	No encontrado
Hierro (Fe)	15.779 ± 0.61	
2 rand		
Níquel (Ni)	96.747 ± 2.945	No encontrado
Cobre (Cu)	4.252 ± 0.715	

La moneda de 50 centavos de Ecuador consiste de un núcleo de acero con recubrimiento de níquel según lo encontrado en el análisis por fluorescencia de rayos X. Como era esperado, la composición de níquel es bastante alta (casi un 80 %). Se obtuvieron resultados similares en la moneda de 2 rand, pero en este último caso el porcentaje de níquel encontrado alcanzó un valor alto de un 96 %. El 4 % restante de cobre encontrado indicaría que se trata de un núcleo de cobre

bañado en níquel. A pesar de que la moneda ecuatoriana tiene un tamaño mayor que la moneda sudafricana, esta última tiene un mayor contenido de níquel en la superficie. Así, la moneda de 2 rand está recubierta con una capa más gruesa de níquel [15].

4. Conclusiones

La fluorescencia de rayos X es una técnica muy útil para determinar el contenido metálico en aleaciones. Sin embargo, la mayor debilidad que presenta la técnica es la poca penetración de los rayos X en la muestra. A pesar de que los elementos encontrados en las monedas son Manganeso (Z=25), Hierro (Z=26), Níquel (Z=28), Cobre (Z=29) y Zinc (Z=30) y de que la resolución de los equipos de fluorescencia de rayos X en energía dispersiva es menor que aquellos con longitud de onda dispersiva, se obtienen resultados bastante confiables. Debido a que la resolución puede variar por factores externos (ruido eléctrico, humedad, alta resistencia en la tierra, etc.), se debe procurar estabilizar previamente el equipo para tener picos bien resueltos.

Una capa delgada de metal de recubrimiento puede dar resultados altos del elemento mismo, debido a los efectos de absorción que frenan el rayo incidente en la superficie. Estas concentraciones aparentemente altas pueden engañarnos en la determinación de los resultados, por lo que es necesario realizar pruebas adicionales, para obtener resultados más exactos. Lo contrario sucede con las aleaciones homogéneas, las cuales pueden ser determinadas con gran exactitud.

5. Referencias

- [1]. Severiges Riksbank [Homepage]. New banknote and coin series. Formats materials and colours. Report from the banknote and coin project. 10 March 2011. Ref. N° 2008-286-ADM. [Acceso 2015]. Disponible en: <http://www.riksbank.se/Pagefolders/59195/Report%20Formats%20materials%20and%20colours.pdf>
- [2]. Pitchard Marti A. Spectroscopic analytical methodologies for the study of cultural heritage materials [PhD Thesis]. Barcelona: Autonomous University of Barcelona, Faculty of Sciences; 2011. Disponible en:

- <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/285774/apm1de1.pdf;sequence=1>
- [3]. Hida M., Sato H, Sugawara H, Mitsui T. Classification of counterfeit coins using multivariate analysis with X-ray diffraction and X-ray fluorescence methods. *Forensic Science International*. 2001; 115(1-2): 129-134.
- [4]. Olivera P, Calcina E. Caracterización elemental de monedas nacionales de circulación actual mediante técnicas no destructivas de Fluorescencia de Rayos X: Informe preliminar. *Informe Científico Tecnológico*. 2013; 13: 13-18.
- [5]. Kyprios Character [Homepage]. Charalambous A. Analytical methods for the determination of the chemical composition of ancient coins. [Acceso 2015]. Disponible en: <http://kyprioscharacter.eie.gr/en/scientific-texts/details/numismatics/analytical-methods-for-determination-of-chemical-composition-of-ancient-coins>
- [6]. Italiano A, Torrisi L, Cutroneo M, Gentile C, Torrisi A. A comparative analysis of old and recent Ag coins by XRF methodology [Internet]. Lecce: Editoria Scientifica Elettronica, ESE; [Acceso 2015]. 6 p. Disponible en: <http://sibaese.unisalento.it/index.php/psba3/article/view/13257/11819>
- [7]. United States Mint [Homepage]. Coin specifications [Acceso 2015]. Disponible en: https://www.usmint.gov/about_the_mint/?action=coin_specifications
- [8]. Dickinson E. Electroplating how the U.S. mint makes a penny. April 2014. [Internet Blog]. In: COMSOL. [Acceso 2015]. Disponible en: <https://www.comsol.com/blogs/electroplating-u-s-mint-makes-penny/>
- [9]. Banco Central de Reserva del Perú [Homepage]. Cono monetario. [Acceso 2015]. Disponible en: <http://www.bcrp.gob.pe/billetes-y-monedas/cono-monetario.html>
- [10]. Grupo Industrial C&C [Homepage]. Especificaciones técnicas. [Acceso agosto 2014]. Disponible en: <http://www.grupoindustrial.com.ar/es/productos-sotyl-alpaca-especificaciones.html>
- [11]. American Society for Testing Materials (ASTM). ASTM B122/B122M. Standard specification of copper-nickel-tin alloy, copper-nickel-zinc alloy (nickel silver), and copper-nickel alloy plate, sheet, strip and rolled bar. West Conshohocken, PA; 2016.
- [12]. Royal Thai Mint [Homepage]. Circulation coins. [Acceso 2015]. Disponible en: http://www.royalthaimint.net/ewtadmin/ewt/mint_en/ewt_news.php?nid=302
- [13]. O'zbekiston Respublikasi Markaziy banki [Homepage]. Coins [Acceso 2015]. Disponible en: <http://www.cbu.uz/en/banknoty-i-monety/monety/>
- [14]. Portal Guarani [Homepage]. 100 Guaraníes, Año 2008. [Acceso 2015]. Disponible en: http://www.portalguarani.com/detalles_museos_otras_obras.php?id=17&id_obras=1498&id_otras=231
- [15]. South African Mint [Homepage]. Circulation coins. [Acceso 2015]. Disponible en: <http://www.samint.co.za/>