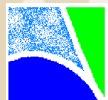


Evaluación del Impacto de Metales Pesados y otros Contaminantes en Suelos contaminados por actividades Antropogénicas y de Origen Natural

Fundamentos de la Fluorescencia de Rayos X



M.Sc Yoelvis Bolaños Alvarez

Investigador Agregado

Departamento de Estudios de la Contaminación Ambiental
Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cuba <https://www.ceac.cu>
E-mail: yoelvis@ceac.cu Email alternativo: yoelvisely@gmail.com
https://www.researchgate.net/profile/Yoelvis_Bolanos
Teléf.:+53 54354427



SENER
SECRETARÍA DE ENERGÍA



ININ
INSTITUTO NACIONAL
DE INVESTIGACIONES
NUCLEARES

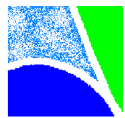


2023
AÑO DE
Francisco
VILLA
EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO



Regional Training Course on Analysis of Heavy Metals using
X-Ray Fluorescence

Fundamentos de la Fluorescencia de Rayos X



M.Sc Yoelvis Bolaños Alvarez

Investigador Agregado

Departamento de Estudios de la Contaminación Ambiental

Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cuba

<https://www.ceac.cu>

E-mail: yoelvis@ceac.cu Email alternative: yoelvisely@gmail.com

https://www.researchgate.net/profile/Yoelvis_Bolanos

Teléf.:+53 54354427

Partiendo de los términos:

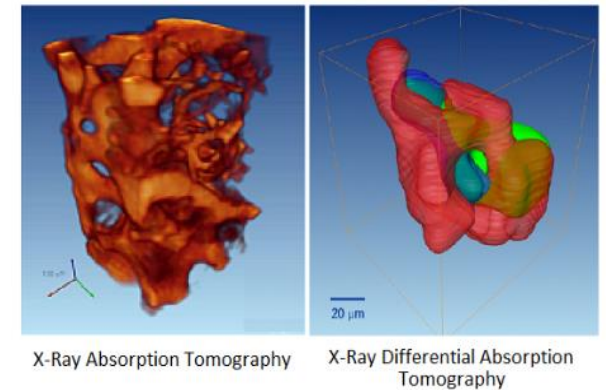
Cuando la radiación característica es **producida por fotones**, el fenómeno se llama **fluorescencia de rayos X**, de lo contrario se llama emisión de rayos X.

Temas a tratar:

- Introducción
- Naturaleza, propiedades y producción de los rayos X
- Interacción de los rayos X con la materia
- Ventajas y desventajas de la técnica

Introducción

- Composición elemental (emisión característica de rayos X)
- Composición mineral (difracción de rayos X)
- Especiación química (espectroscopia de absorción de rayos X cerca del borde)
- Densidad (atenuación de rayos X y tomografía de contraste de fase)
- Distribución espacial de elementos (microfluorescencia de rayos X y con focal, tomografía de absorción selectiva de rayos X)
- Caracterización de estructuras en capas (reflectometría de rayos X, emisión de rayos X de incidencia rasante)



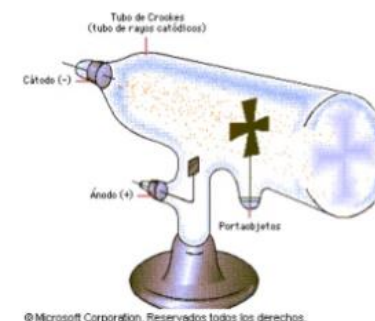
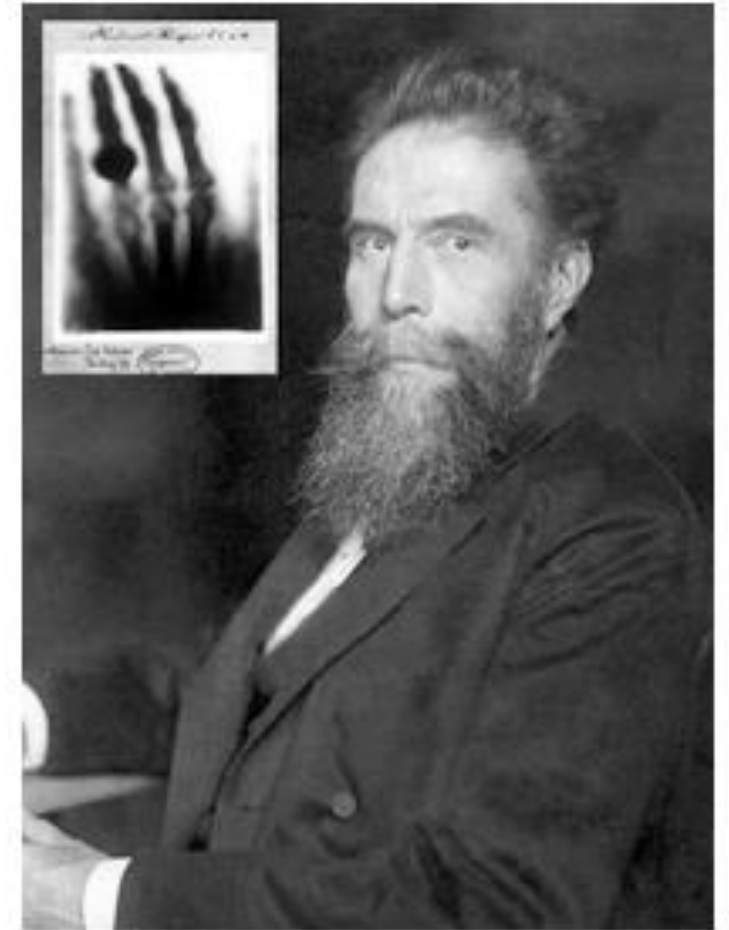
Introducción

Historia...

1895: físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen descubrió una radiación (de origen desconocido, “rayos X”) que tenía la propiedad de atravesar los cuerpos opacos.

Recibe el Premio Nobel de Física en 1901

...aún se llama Rayos Röntgen en países de Europa central y del este.



© Microsoft Corporation. Reservados todos los derechos.

- Tubo de rayos catódicos o tubo de Crookes.
- Creado por William Crookes en 1875

Introducción

...posteriores descubrimientos asociados con los rayos X:

- **1896:** Se introduce el primer blanco metálico en el tubo (anti-cátodo Campbell-Swinton)
- **1897:** Los rayos catódicos se identifican como electrones (Thompson)
- **1906:** los rayos X pueden ser polarizados => son ondas! (Barkla)
- **1906:** estudios sobre ionización => corpuscular! (Bragg)
- **1912:** estudios sobre difracción por un cristal => ONDAS! (Laue, Friedrich y Knipping)
- **1913:** los rayos X difractados tienen longitudes de onda claramente definidas (Bragg)
- **1913:** los rayos X difractados tienen longitudes de onda claramente definidas (Bragg) + líneas claramente definidas sobre un espectro continuo (blanco).

Introducción

- **1913:** Las longitudes de onda son características de cada elemento! (Moseley)

$$\frac{1}{\lambda} = k (Z - 1)^2$$

- **1920:** Efecto del estado químico del absorbedor sobre los espectros de absorción (Bergergren)
- **1924:** Efecto del estado químico del emisor en los espectros de emisión (Lind, Lundquist)
- **1929:** Dispersión anómala (Larsson)
- **1932:** Estructura fina extendida en absorción (Kronig)
- **1932:** posibilidades de análisis cualitativo y cuantitativo (Hevesy, Coster, otros)

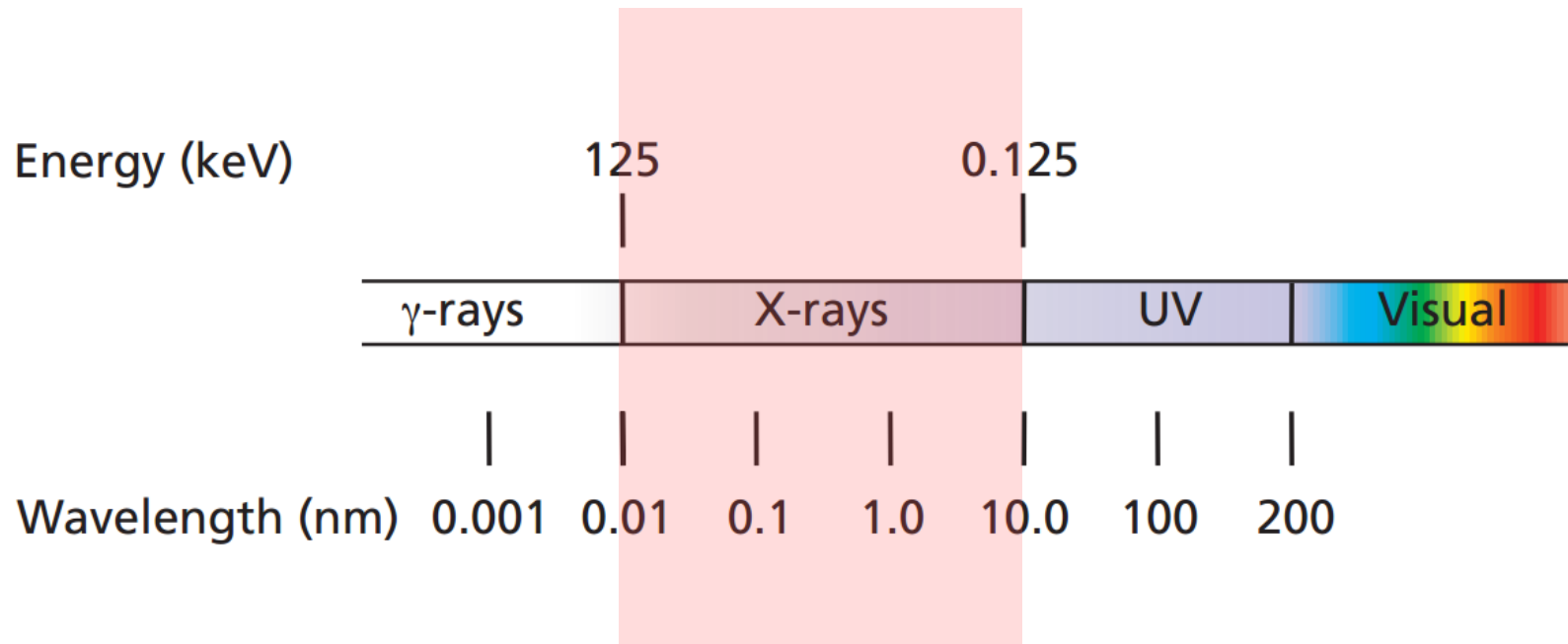
Temas a tratar:

- Introducción
- **Naturaleza, propiedades y producción de los rayos X**
- Interacción de los rayos X con la materia
- Ventajas y desventajas de la técnica

¿Qué son los rayos X?

La radiación es el transporte de energía que proviene de una fuente y viaja a través del vacío o a través de medios que contienen materia

Radiación electromagnética con longitud de onda (0.01 a 10 nm) o en energías (0.125 a 125 keV).



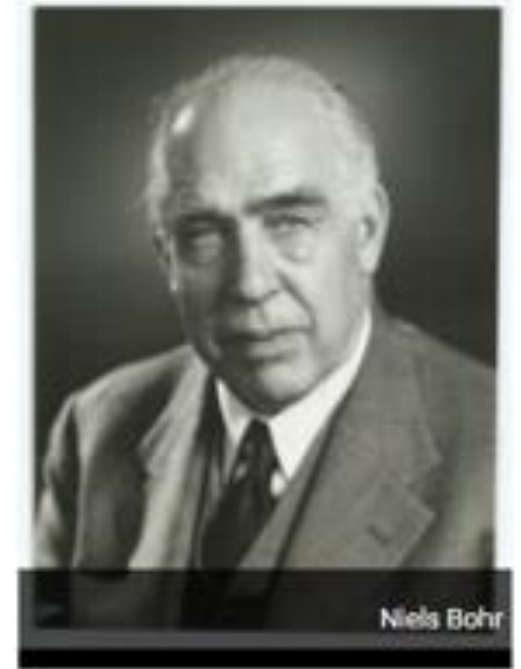
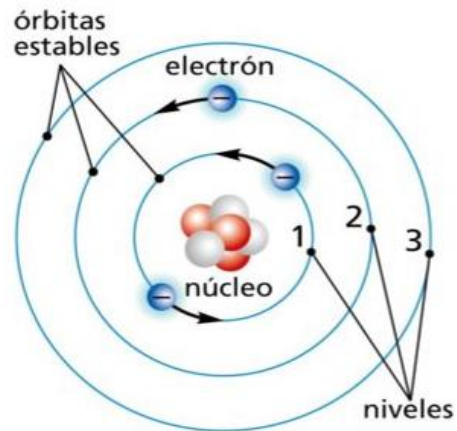
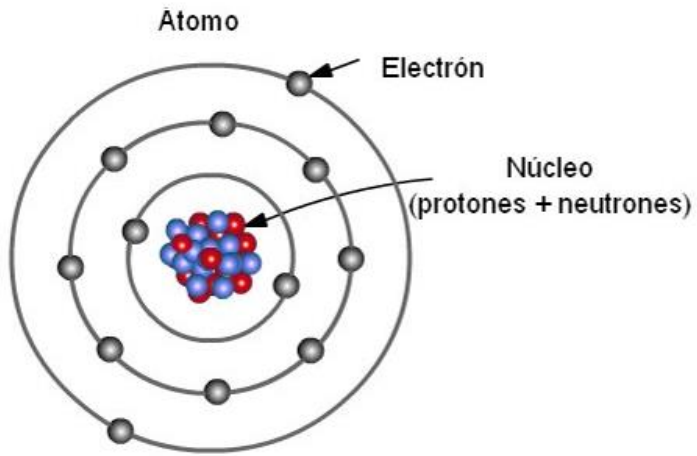
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$
$$E[\text{keV}] = \frac{12,39}{\lambda[\text{\AA}]}$$

Propiedades

- Invisible a la vista humana.
- Se propaga en línea recta con la velocidad de la luz.
- Insensible a campos eléctricos y magnéticos.
- Puede ser reflejado, refractado, difractado y polarizado por interacciones con materiales especiales.
- Capaz de ionizar la materia.
- Absorbidos diferencialmente por la materia, dependiendo de su energía y de la composición, densidad y espesor de la materia.

Mecanismos de producción

Modelo atómico planteado por Bohr:



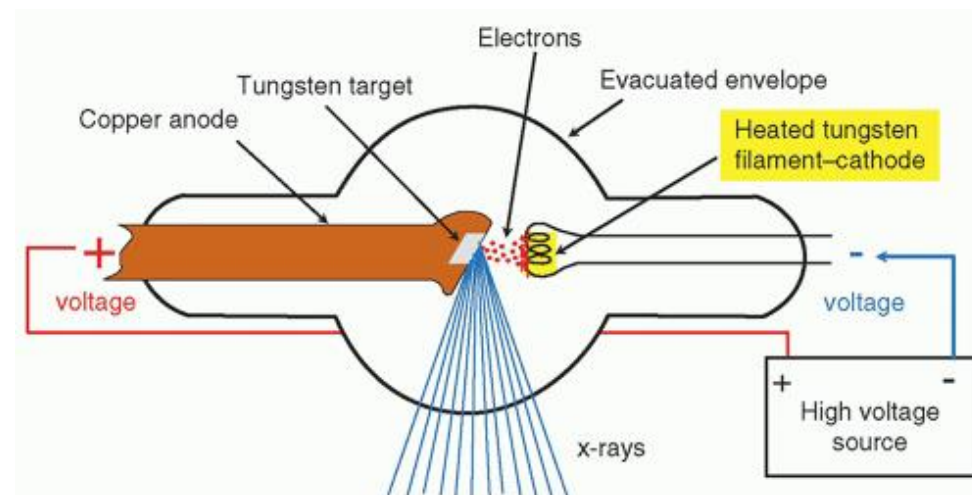
- Un núcleo con cargas positivas (protones) y neutras (neutrones)
- Electrones alrededor del núcleo agrupados en orbitales 1 (K), 2 (L), 3 (M).... (N)
- La energía de cada electrón depende del orbital a que pertenezca.

Mecanismos de producción

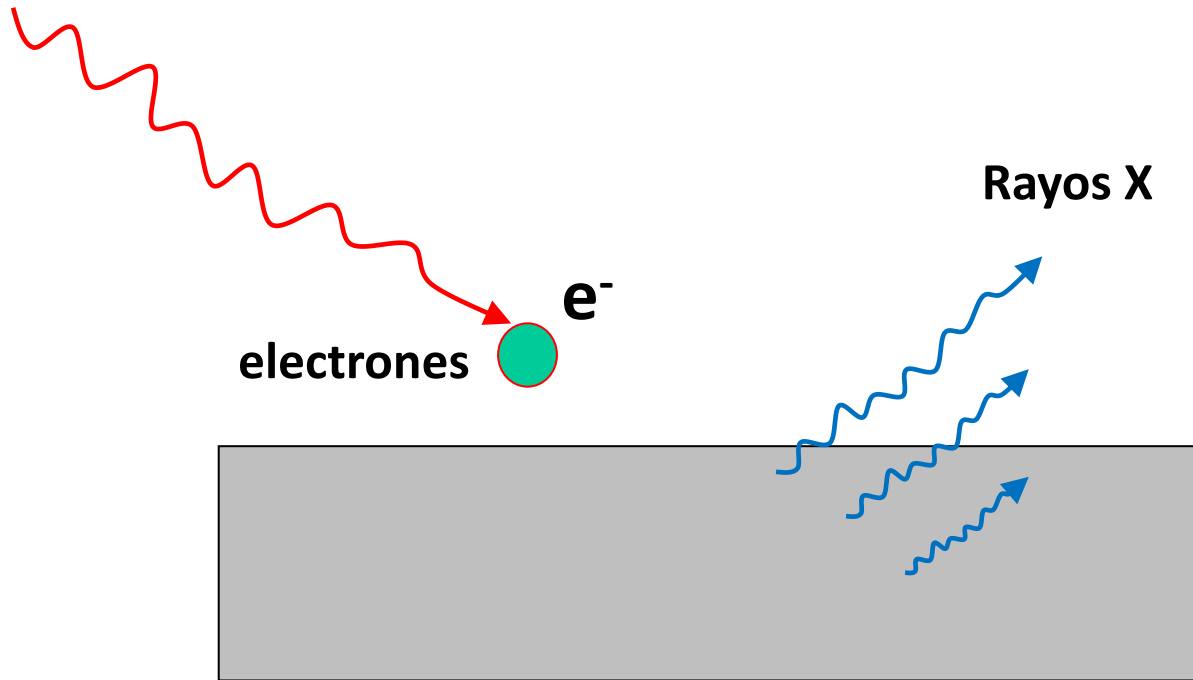
Los rayos X pueden originarse a partir de diferentes interacciones de radiación o partículas cargadas con el átomo

Cada vez que partículas cargadas (electrones o iones) de suficiente energía golpean un material, se producen rayos X

Los rayos X también se pueden generar cuando el átomo es ionizado por fotones (ya sea gamma o rayos X)



Producción de radiación continua

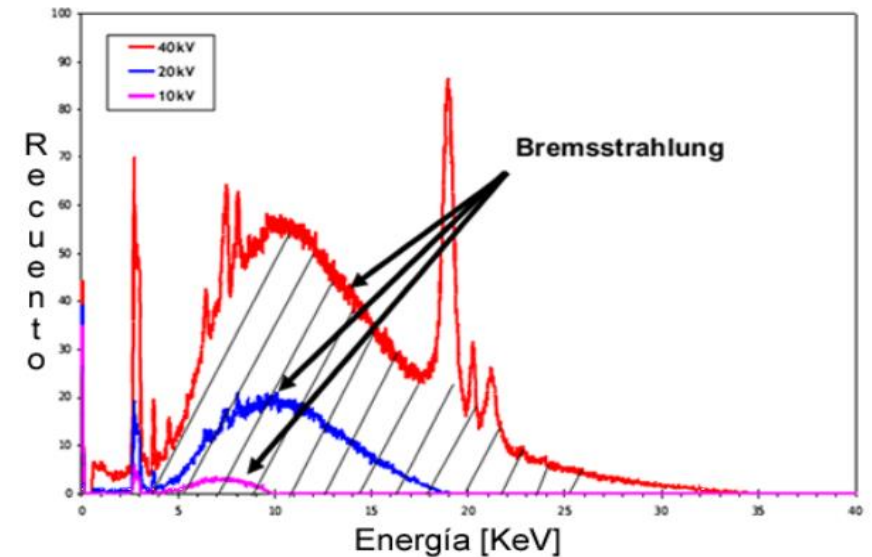


Pérdida de energía: **desaceleración** de los electrones al interactuar con la materia,

Fotones: emisión de rayos X de energía variable (E_0 a $E_{\text{máx}}$)

“Bremsstrahlung”: radiación de frenado

$$\frac{q^2 Z^2 T}{M_0^2}$$



Producción de emisión característica

Bombardeo con electrones o fotones con energía suficiente



Se crea un hueco (vacancia)



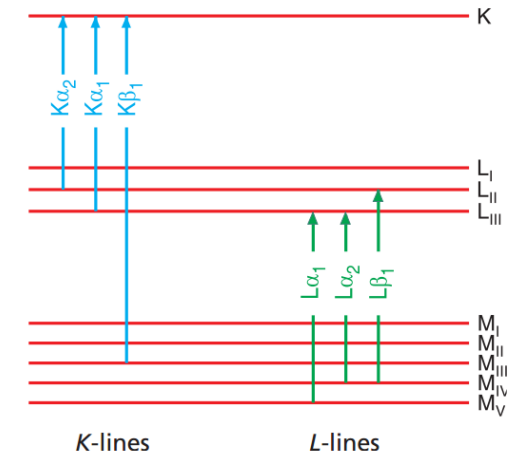
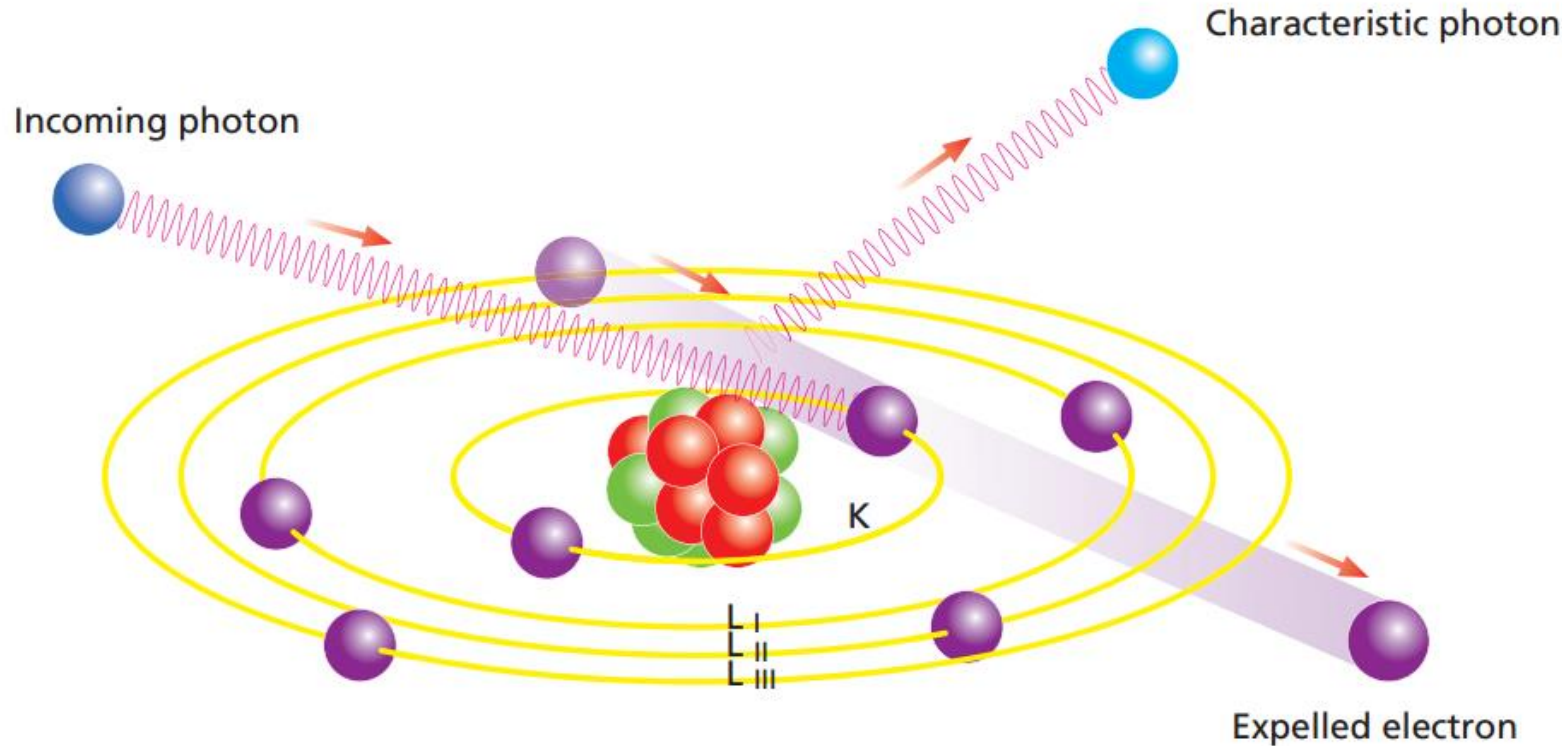
El átomo intenta regresar a un nivel de energía estable



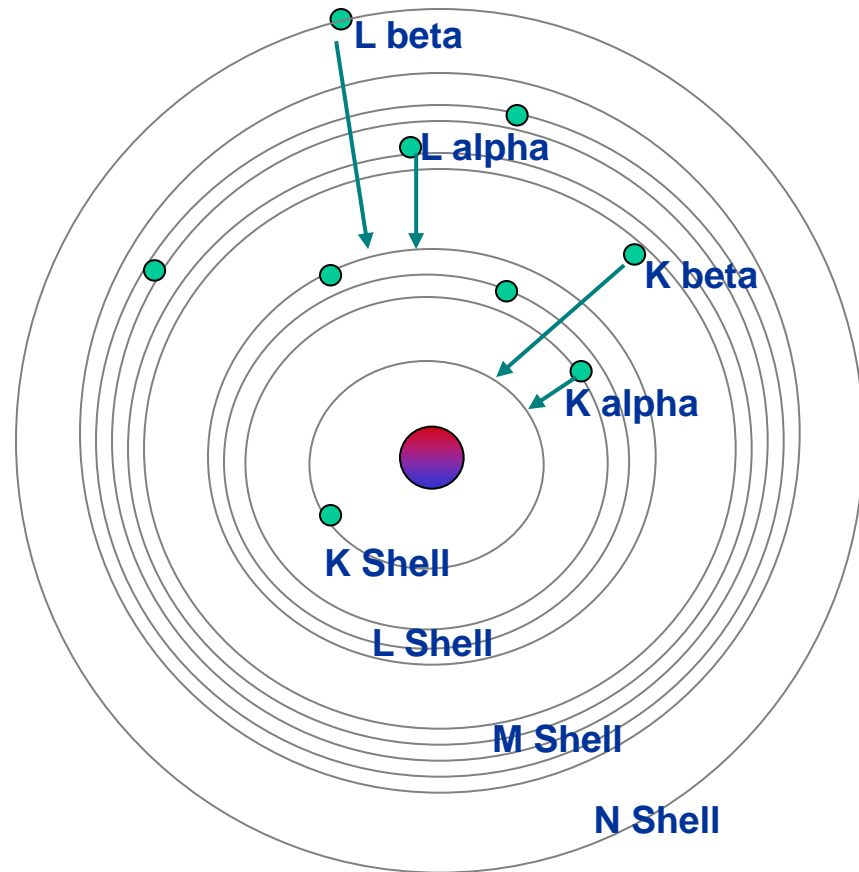
Un electrón de otro orbital ocupa el hueco



La diferencia de energía se emite como un fotón



Producción de radiación continua



Líneas características

K_{α} : un electrón de la capa L llena un hueco de la capa K

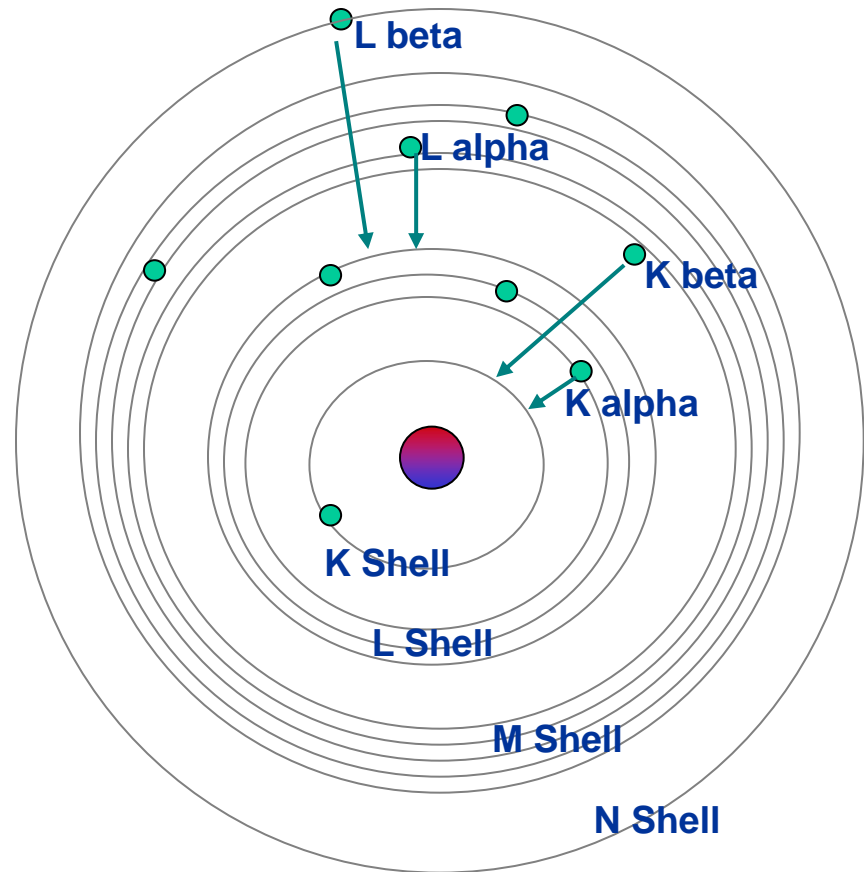
K_{β} : un electrón de la capa M llena un hueco de la capa K

L_{α} : un electrón de la capa M llena un hueco de la capa L

L_{β} : un electrón de la capa N llena un hueco de la capa L

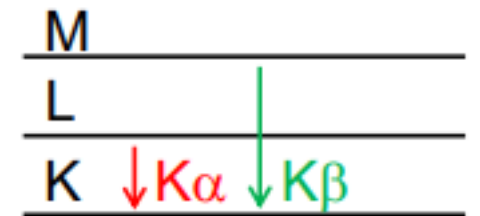
K_{α} : son las transiciones más probables e intensas

Producción de radiación continua

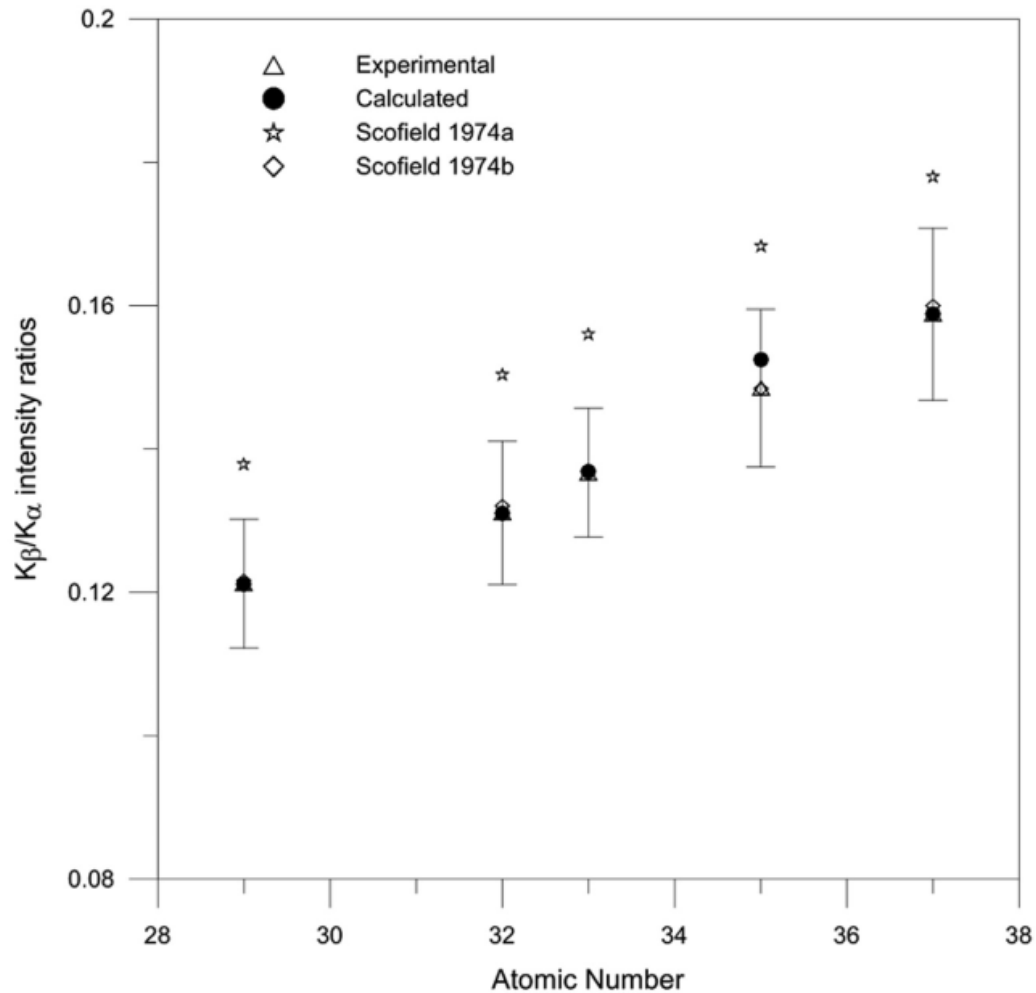


Intensidad de las líneas:

- En el caso que haya que llenar un hueco, la transición más probable será la de la capa L, ya que están más próximas
- La radiación de K_{α} siempre será más intensa que la K_{β}
- La energía de K_{β} siempre será $> K_{\alpha}$



Producción de radiación continua



Yılmaz, R., K_β/K_α X-ray intensity ratios for some elements in the atomic number range 28<Z<39 at 16.896 keV, Journal of Radiation Research and Applied Sciences (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jrras.2017.04.003>

Intensidad de las líneas:

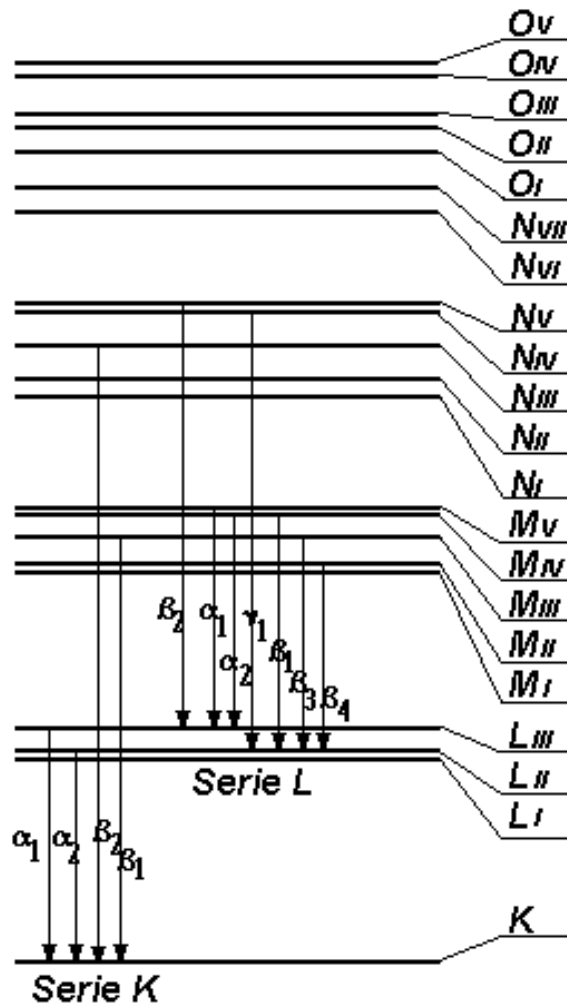
- K_{β}/K_{α} aumenta con Z

Table 2

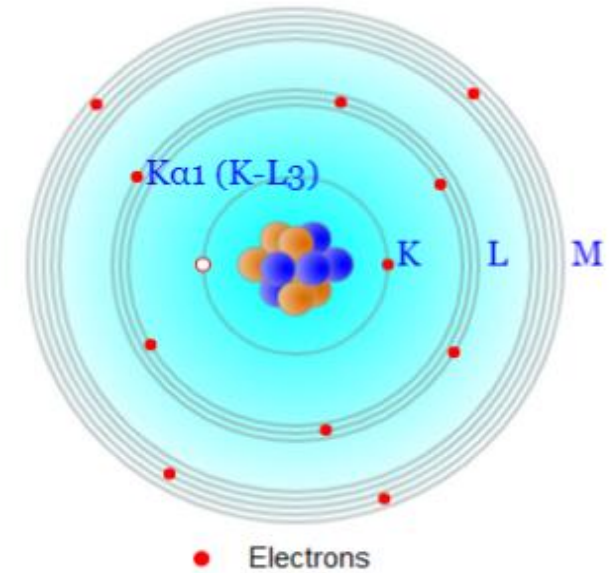
K_{β}/K_{α} intensity ratios of present experimental results and theoretical results.

Element-Z	K_{β}/K_{α}			
	Calculated	Experimental	Scofield, 1974a	Scofield, 1974b
²⁹ Cu	0.1211	0.1212 ± 0.009	0.1379	0.1216
³² Ge	0.1310	0.1311 ± 0.010	0.1504	0.1321
³³ As	0.1369	0.1367 ± 0.009	0.1560	0.1371
³⁵ Br	0.1525	0.1485 ± 0.011	0.1683	0.1484
³⁷ Rb	0.1588	0.1588 ± 0.012	0.1780	0.1600

Denominación de la radiación característica



- Siegbahn: α, β, γ
- IUPAC: $L_i M_j, M_i L_j$, etc.

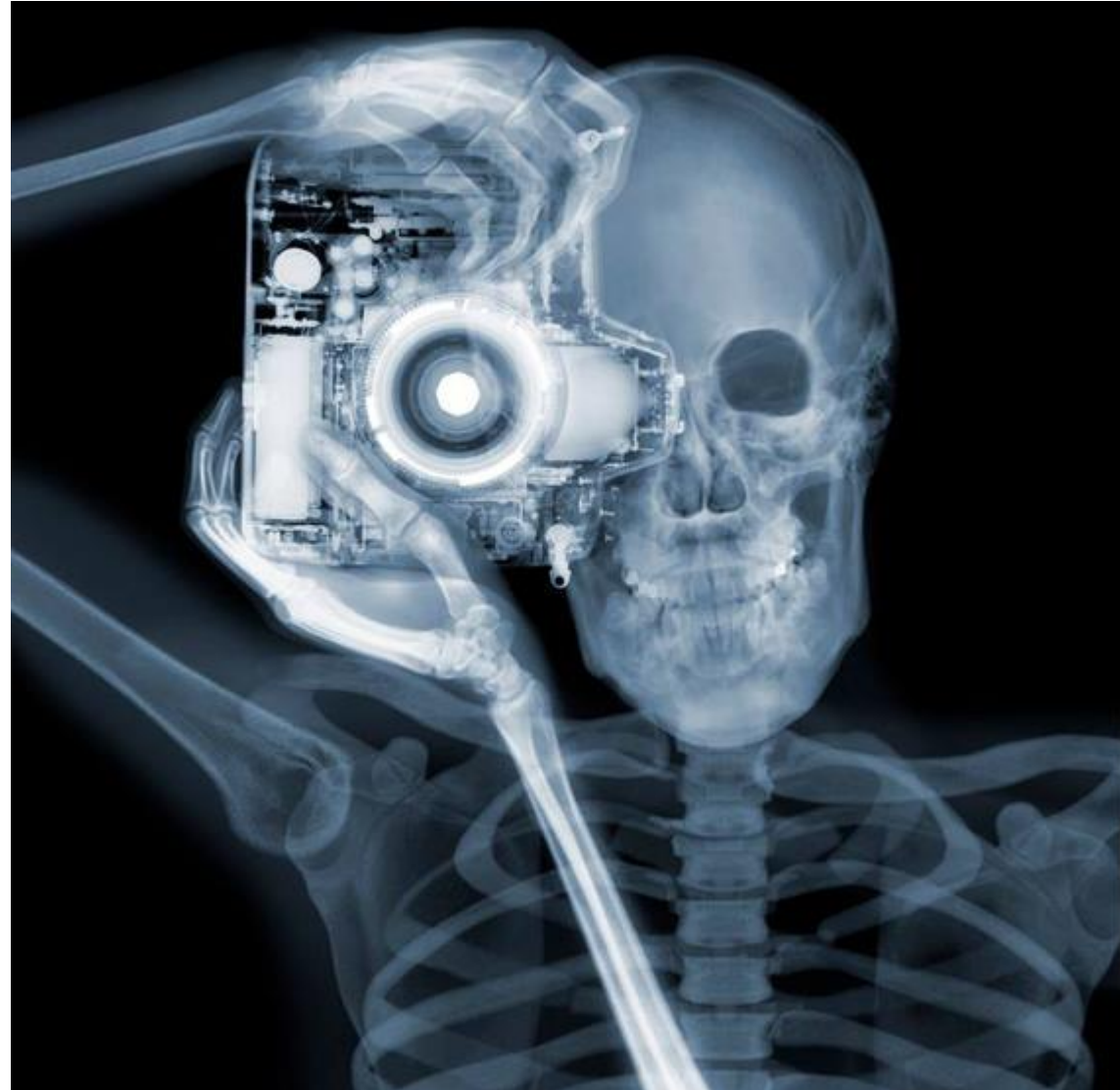


- ➔ Las energías de enlace de cada capa varían de un elemento a otro
- ➔ Cada elemento tiene diferentes grupos de energías de emisión probables

Temas a tratar:

- Introducción
- Naturaleza, propiedades y producción de los rayos X
- **Interacción de los rayos X con la materia**
- Ventajas y desventajas de la técnica

Interacción de los rayos X con la materia



Interacción de los rayos X con la materia

Dispersión sin absorción de energía

Rayleigh scattering
(without the energy loss)

Compton scattering
(with the energy loss)

Dispersión con absorción de energía

Primary X-rays

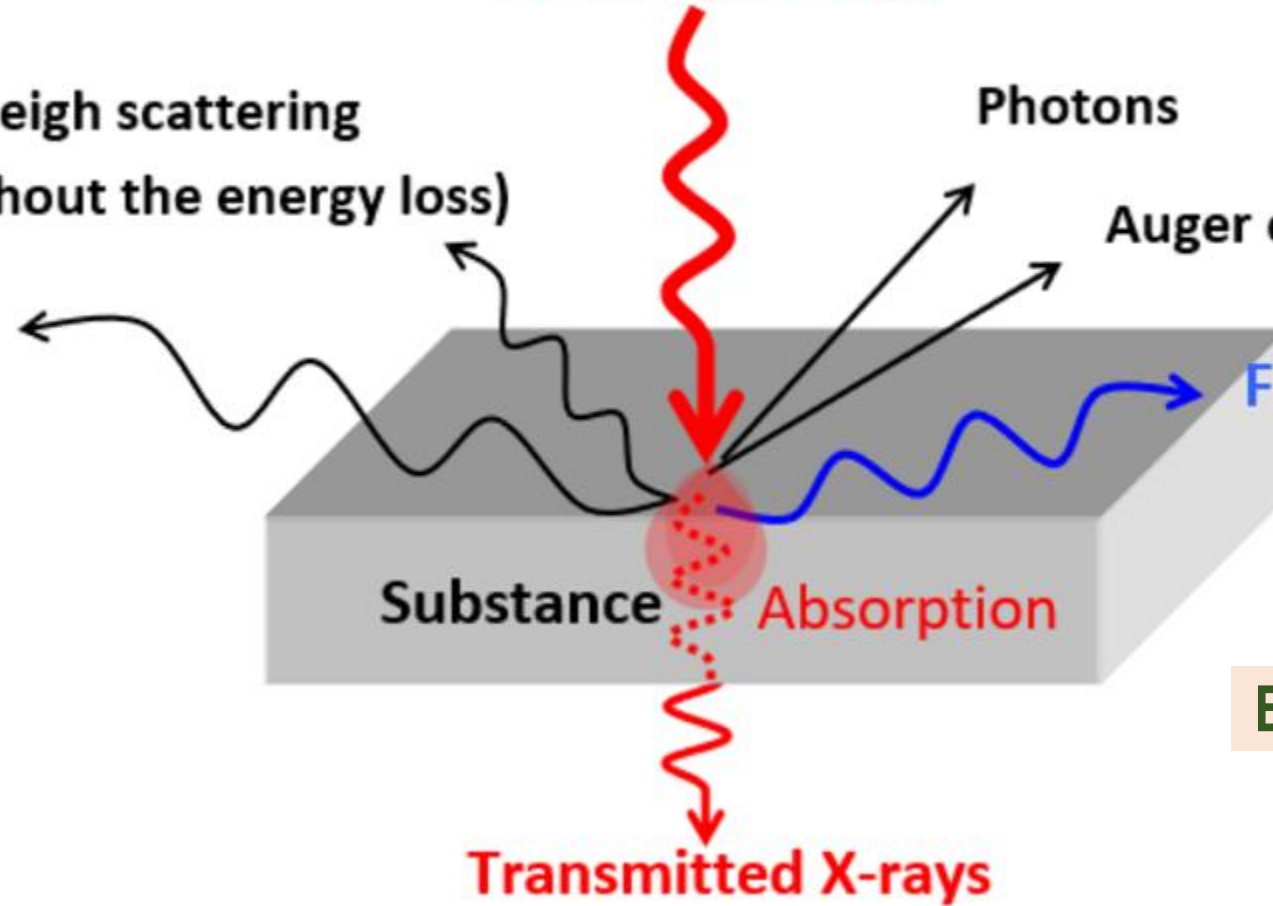
Photons

Auger electrons

Fluorescent X-rays

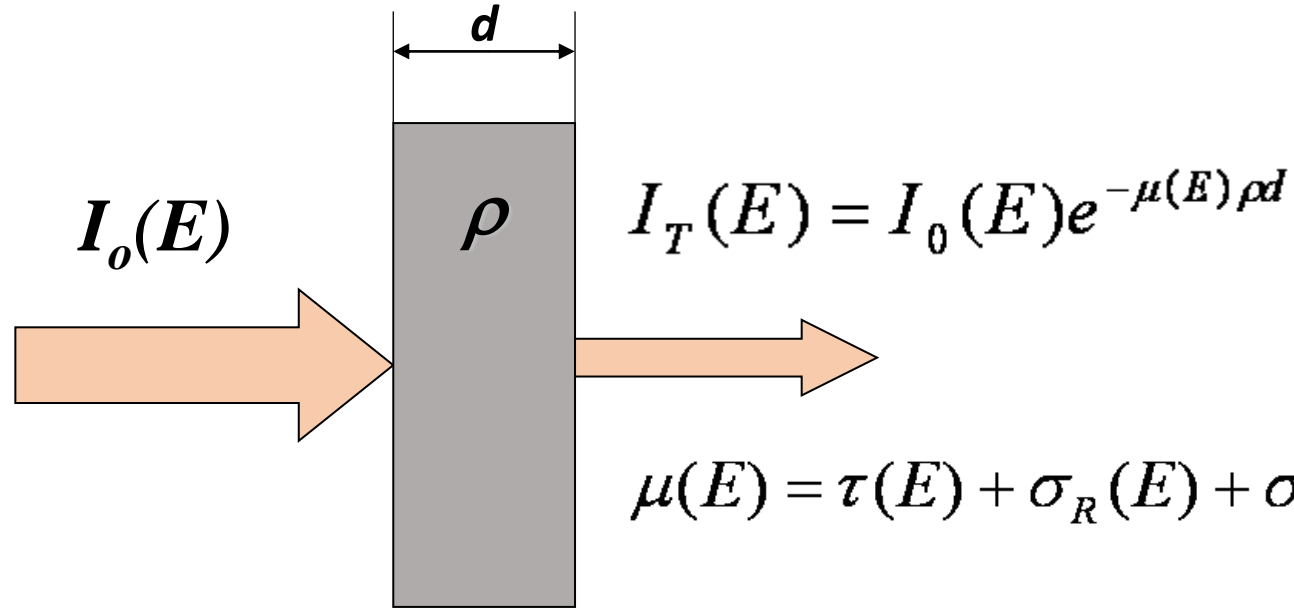
Efecto fotoeléctrico

Transmitted X-rays



Otros efectos no deseados: electrones Auger

Absorción de la radiación



$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma_R(E) + \sigma_C(E) \quad \mu = \text{coeficiente másico de absorción}$$

- ⇒ $\tau(\mathbf{E})$ - efecto fotoeléctrico (cross-section)
- ⇒ $\sigma_R(\mathbf{E})$ - Dispersión elástica (cross-section)
- ⇒ $\sigma_C(\mathbf{E})$ - Dispersión inelástica (cross-section)

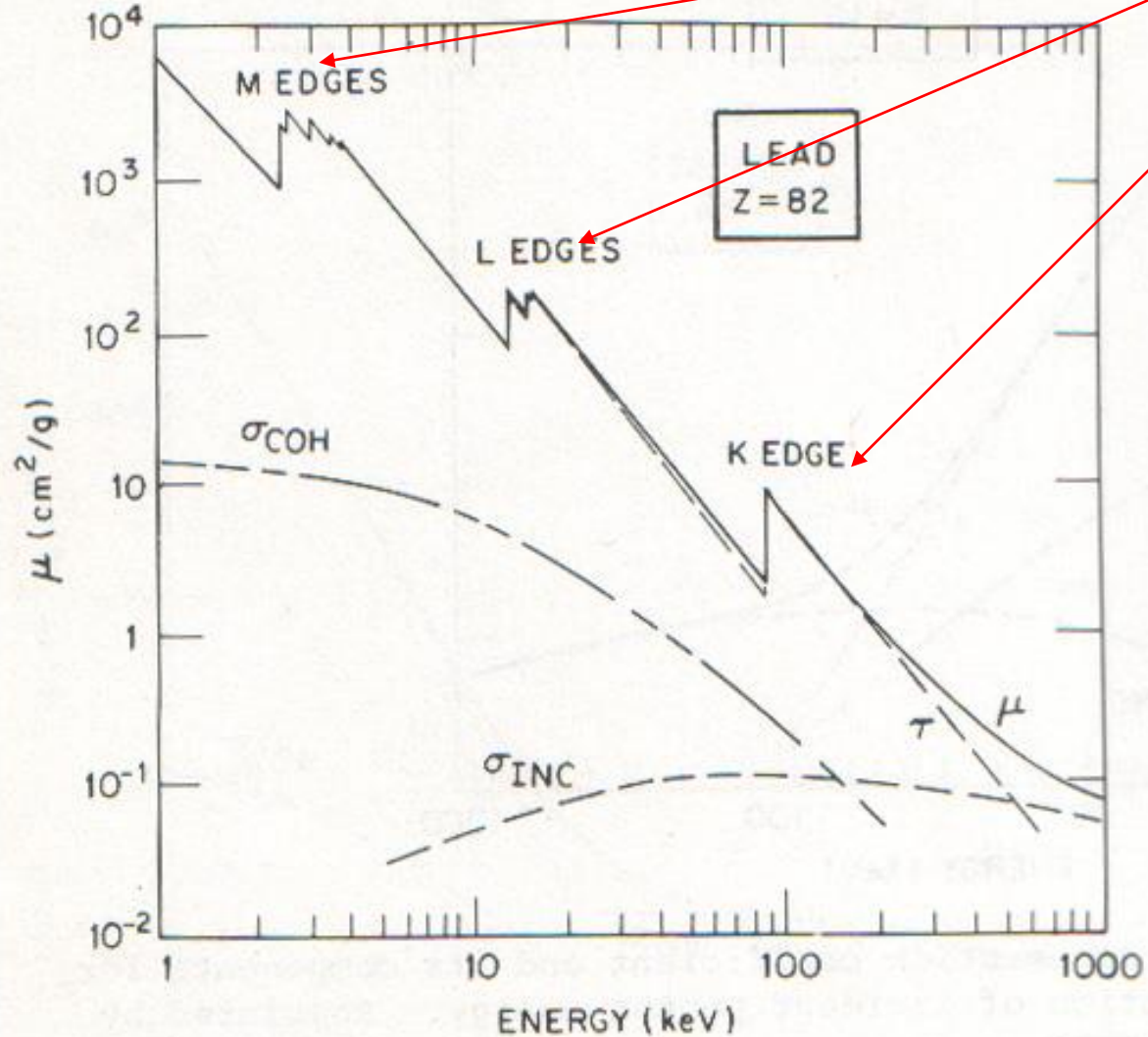
$$\mu^* \left[\frac{1}{\text{cm}} \right] = \sigma_{tot} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{atom}} \right] \rho \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \frac{N_o}{A} \left[\frac{\text{atoms}}{\text{g}} \right],$$

$$\mu \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right] = \sigma_{tot} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{atom}} \right] \frac{N_o}{A} \left[\frac{\text{atoms}}{\text{g}} \right]$$

Efecto fotoeléctrico

Bordes de absorción K, L y M

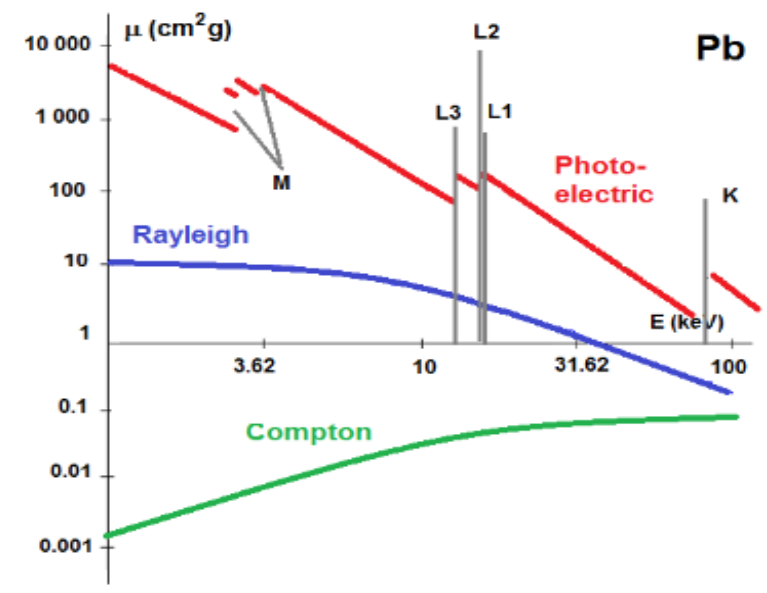
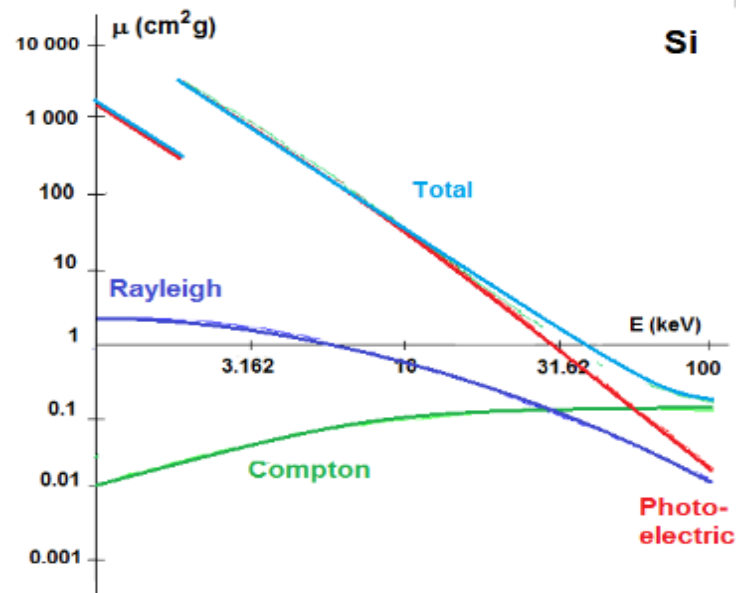
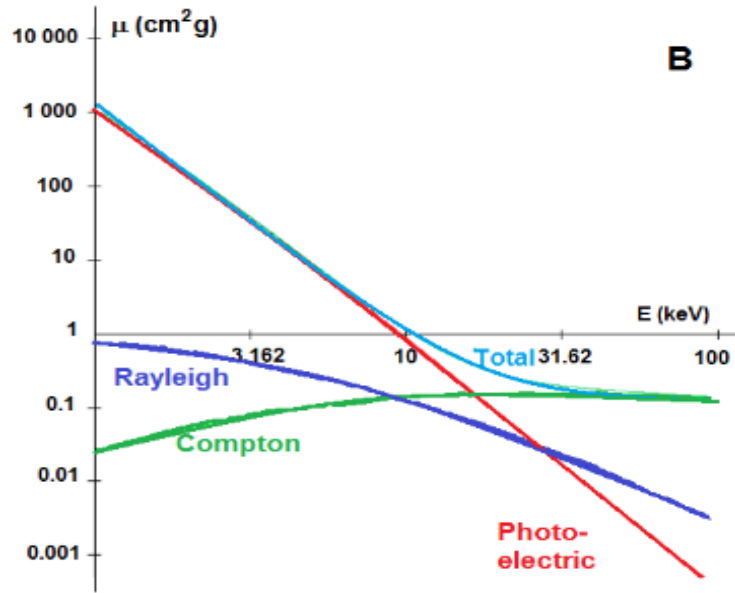
Variación de μ vs energía



Efecto Fotoeléctrico (EF):

- Evento más deseable, es donde se generan los rayos X
- El EF es más probable con la disminución de la energía de radiación fluorescente
- Mayor probabilidad al estar más cercano al borde de absorción (mayor eficiencia analítica)
- El EF se incrementa con el número atómico

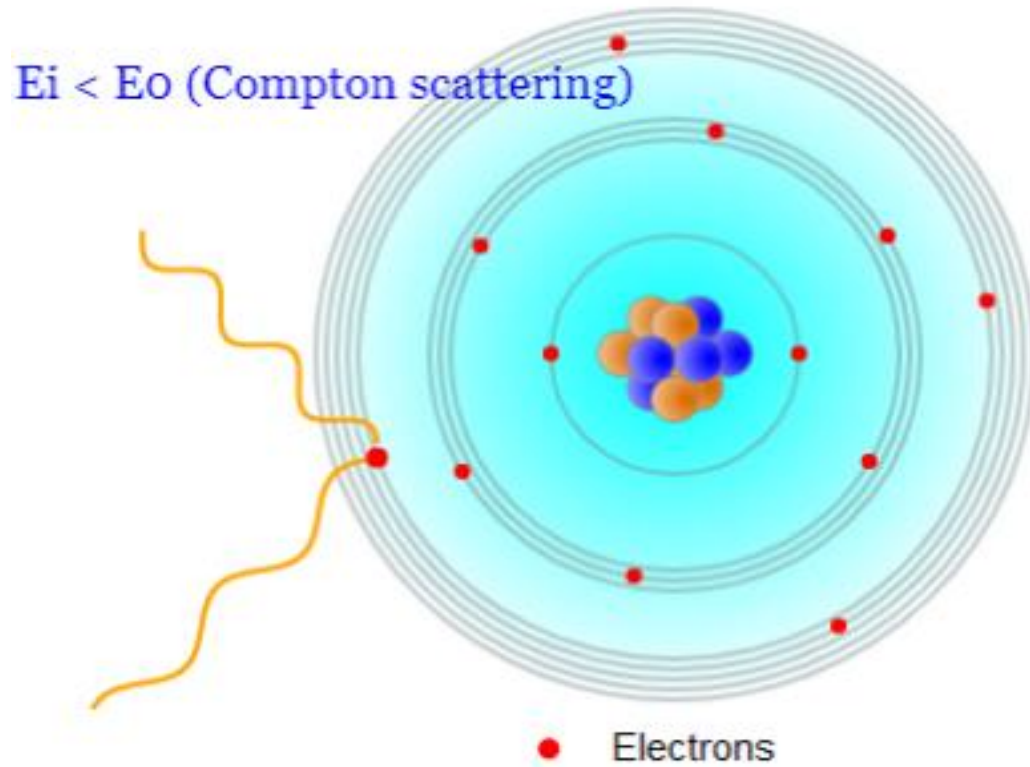
Coeficiente de atenuación efectivo



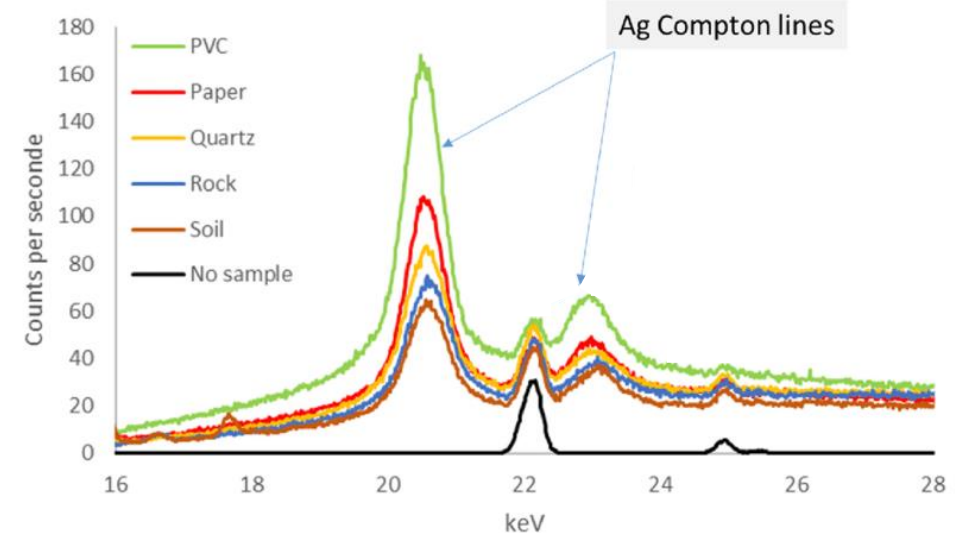
Coeficiente de atenuación efectivo de la muestra $\mu_m(E_0) = \sum_j w_j \mu_j(E_0)$

Dispersión (Compton)

- Condicionada por las interacciones de los fotones de rayos X con los electrones
- Predominante para elementos de bajo número atómico
- Transferencia de energía del fotón al electrón ($E_i < E_o$, **ocurre mayormente en e^- externos**)

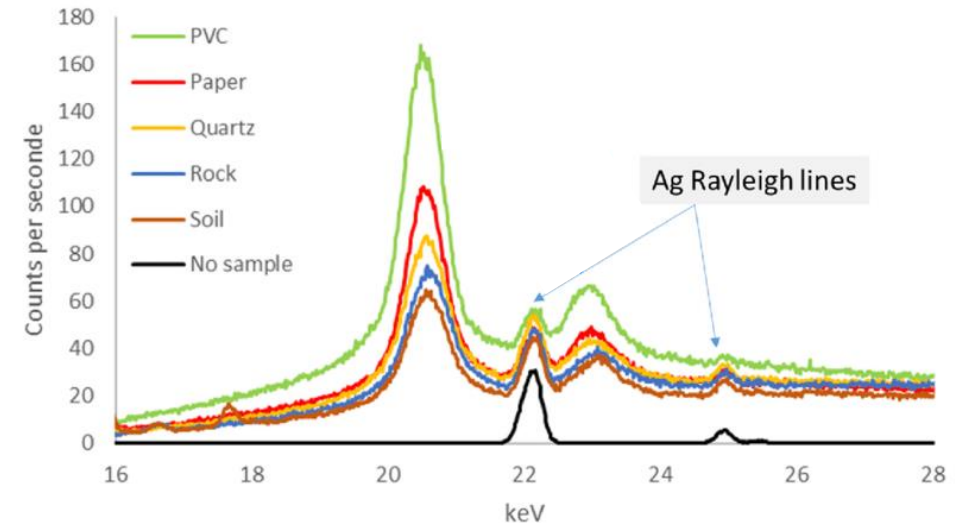
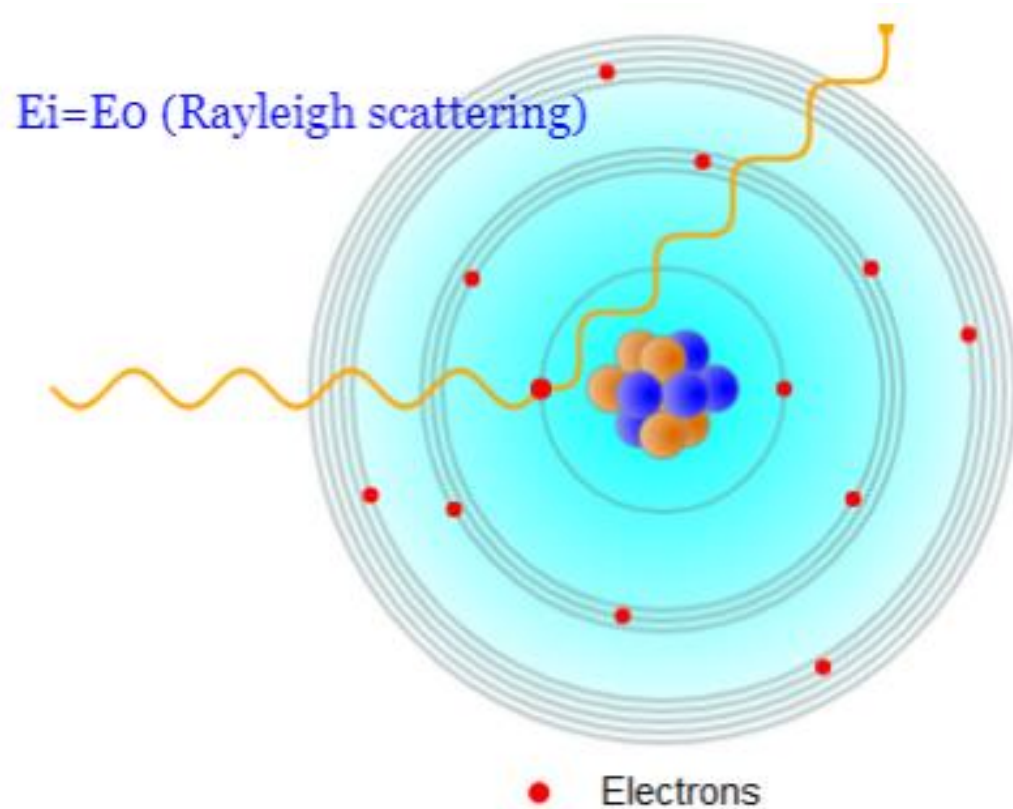


Indicador del “peso promedio” de la matriz



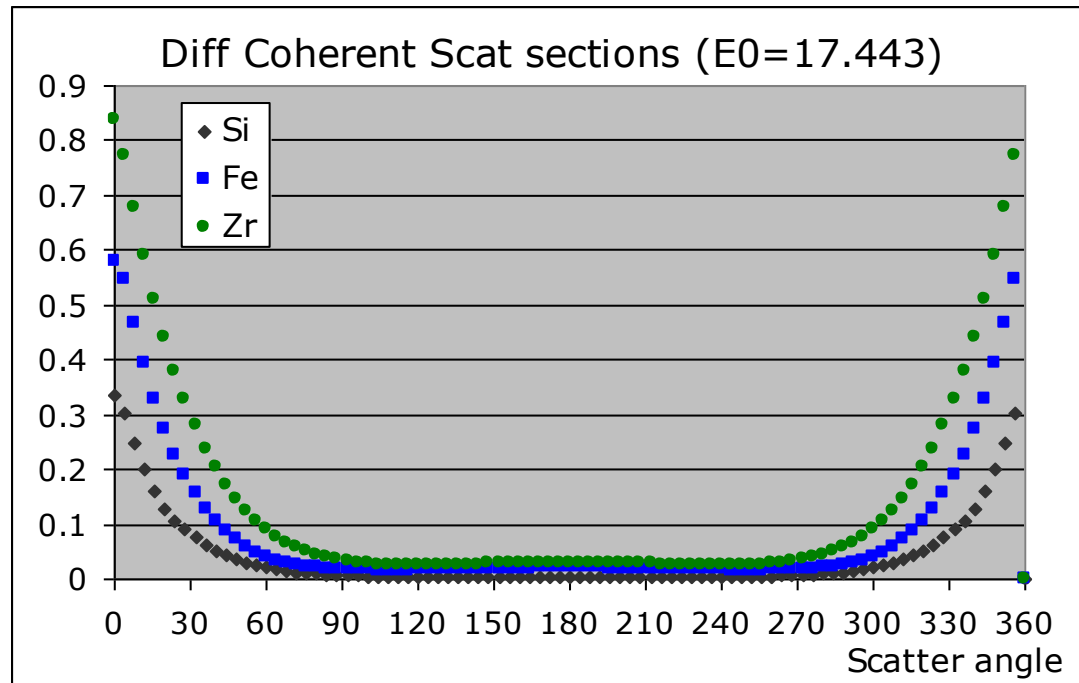
Dispersión (Rayleigh)

- Interacciones con electrones atómicos enlazados (en los que el átomo no está ionizado ni excitado)
- Predominante a bajas energías y para elementos de alto número atómico
- No hay transferencia de energía del fotón al electrón ($E_i = E_o$, **ocurre mayormente en e^- internos**)



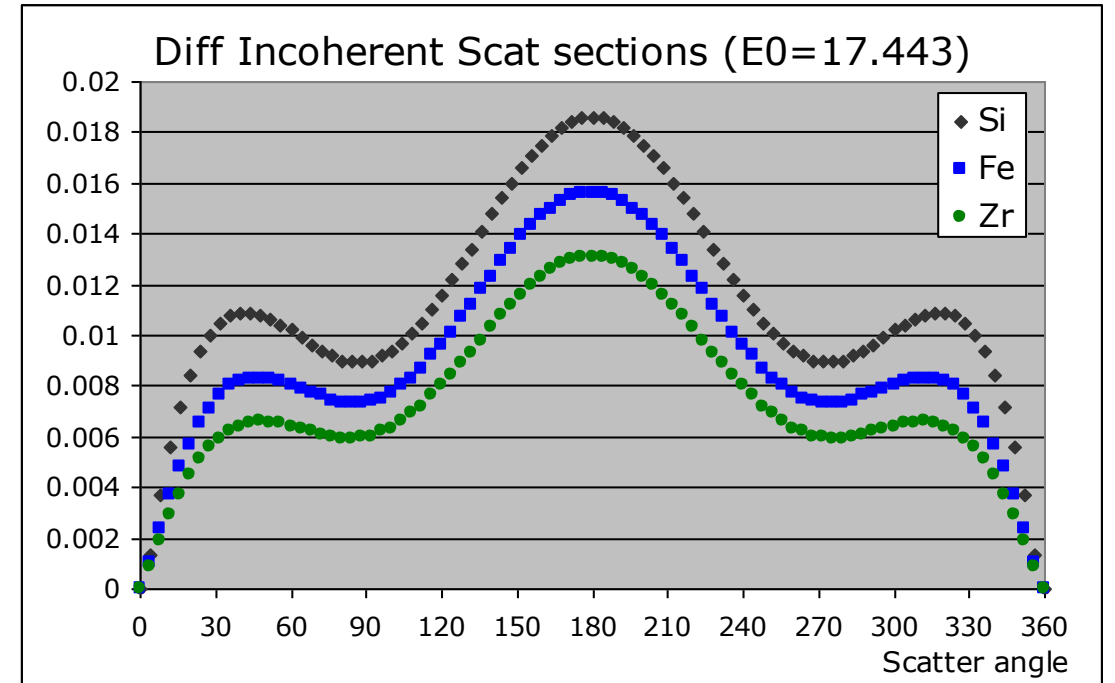
Características específicas de la dispersión

- $\sigma_R(E)$ y $\sigma_C(E)$ dependen de la energía del fotón y ángulo de incidencia **ANISOTROPÍA**



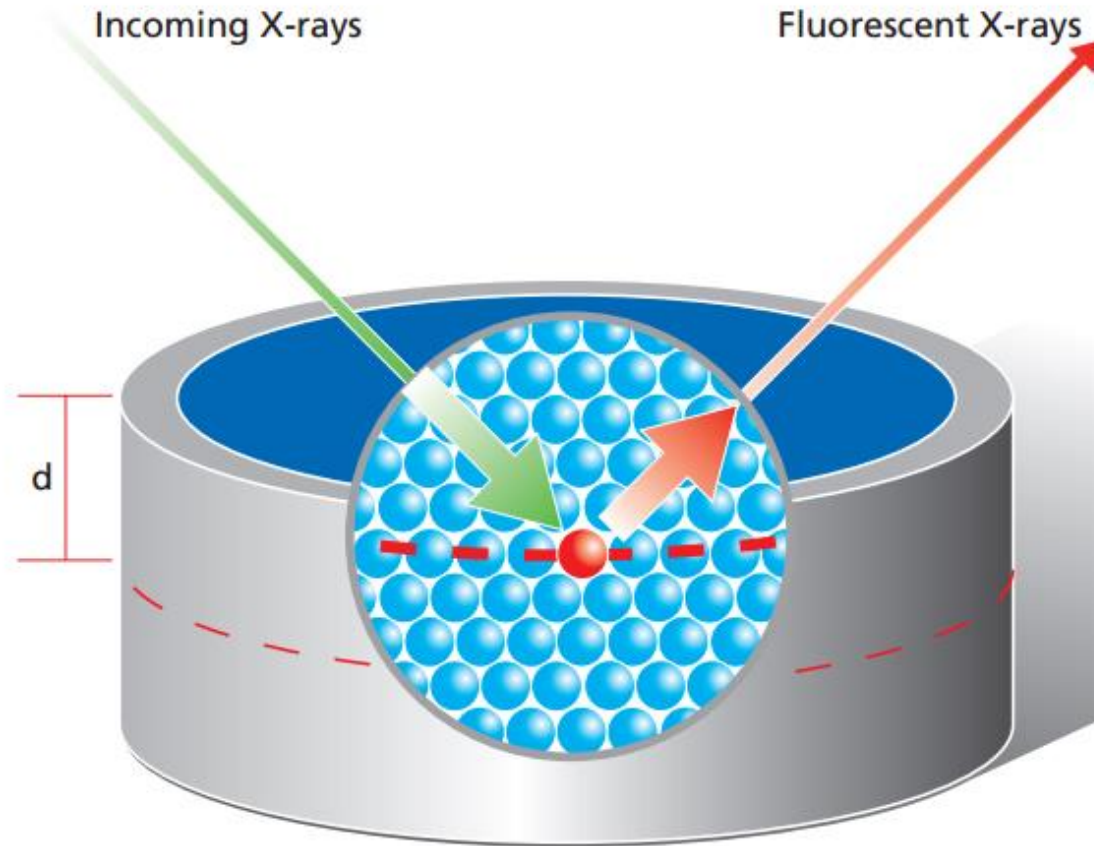
$$\frac{d\sigma_{COH}}{d\theta}(Z_1) > \frac{d\sigma_{COH}}{d\theta}(Z_2)$$

$$Z_1 > Z_2$$



$$\frac{d\sigma_{INC}}{d\theta}(Z_1) < \frac{d\sigma_{INC}}{d\theta}(Z_2)$$

Efectos de Matriz: Absorción



- La absorción depende de:
- Radiación incidente (E)
 - Espesor (d)
 - Densidad de la muestra ($f(Z)$)

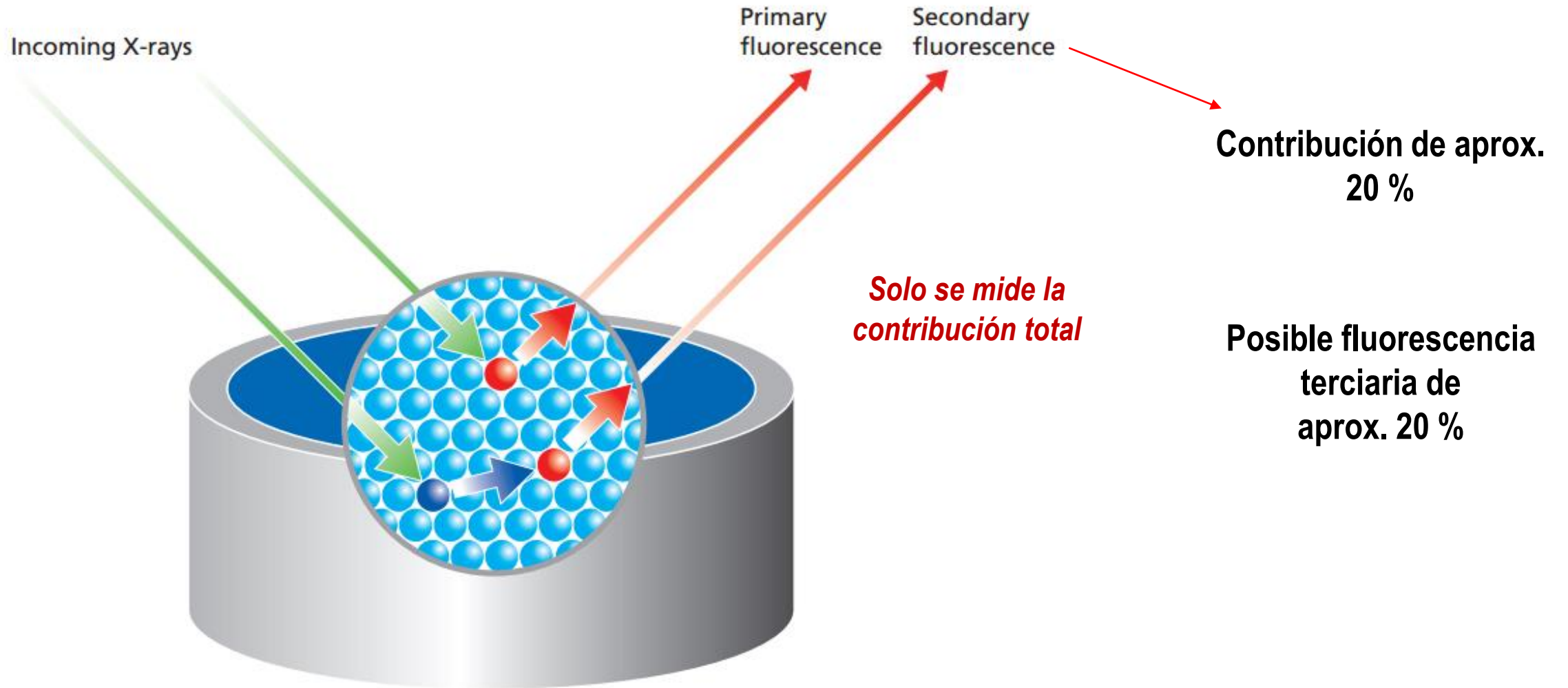
Absorción y espesor de información

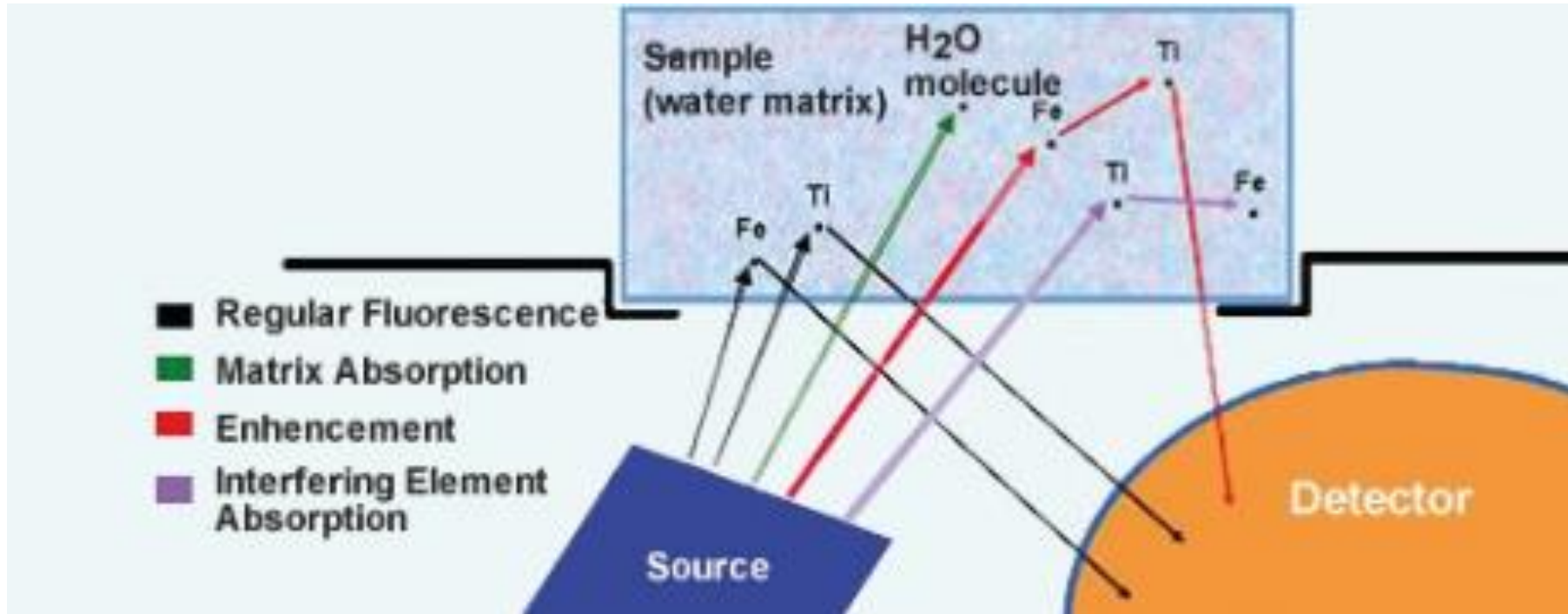
Absorción también depende de la densidad de la muestra

Material	Mg K α	Cr K α	Sn K α
Lead	0.7	4.5	55
Iron	1	35	290
SiO ₂	8	110	0.9 cm
Li ₂ B ₄ O ₇	13	900	4.6 cm
H ₂ O	16	1000	5.3 cm

Nota: Las unidades están expresadas en micrómetros, excepto aquellas donde se especifican otras.

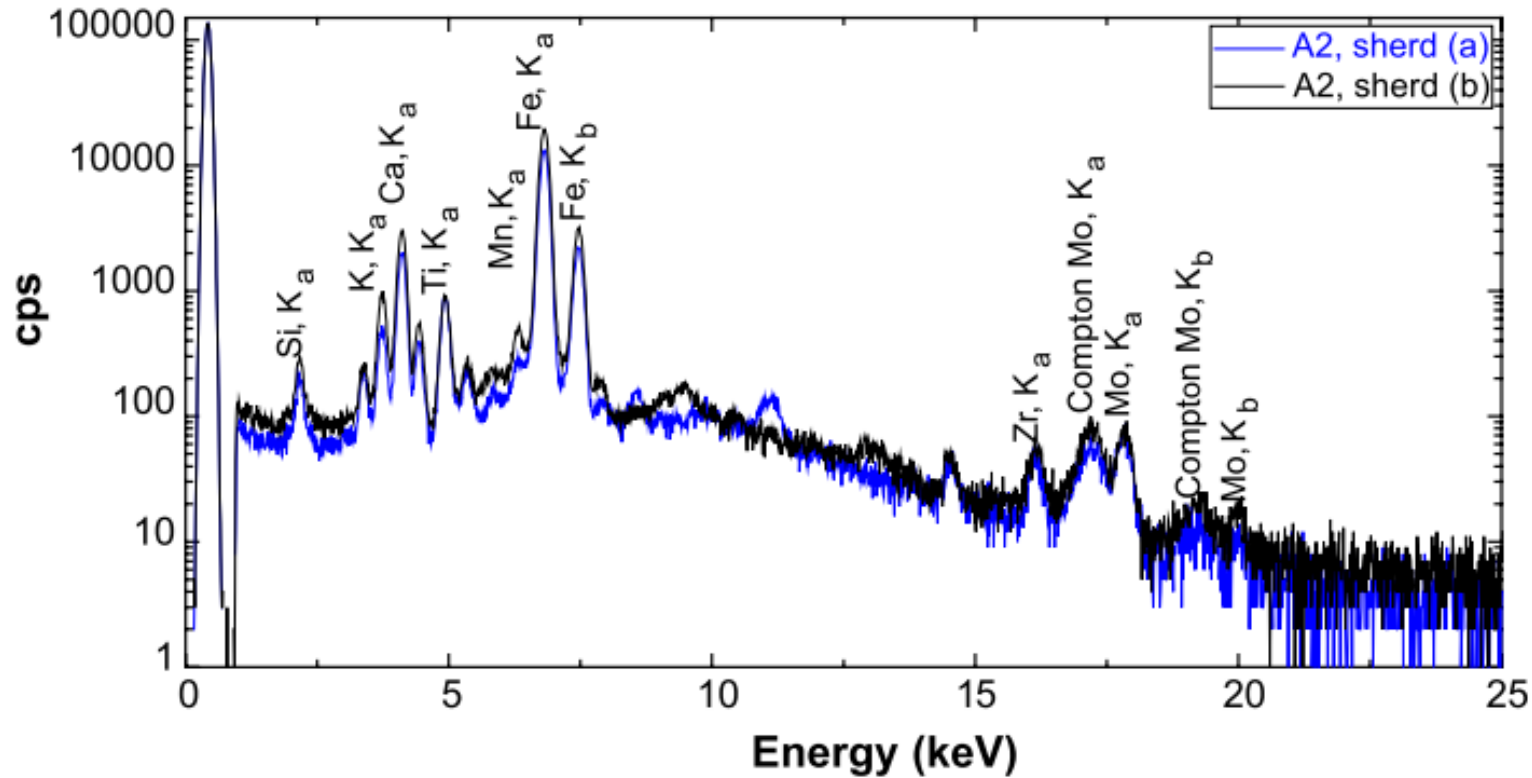
Efectos de Matriz: Reforzamiento





Espectro

Fuente: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.09.001>



- Líneas características
- Background
- Picos de dispersión
- Otros picos (escape y suma)

- **Análisis Cualitativos**
- **Análisis Cuantitativos**

Temas a tratar:

- Introducción
- Naturaleza, propiedades y producción de los rayos X
- Interacción de los rayos X con la materia
- **Ventajas y desventajas de la técnica**

XSERIES 2 ICP-MS



ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

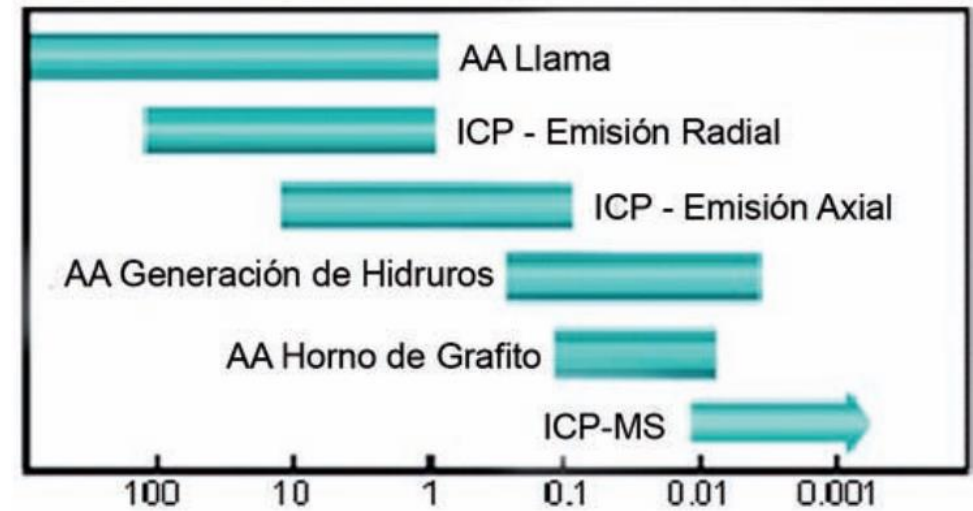


Amplio rango de LD

Preparación de muestras

Cantidades de reactivos

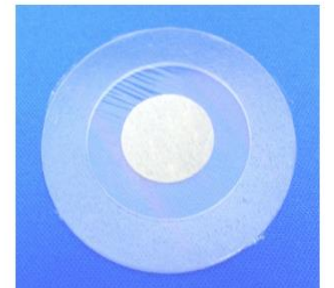
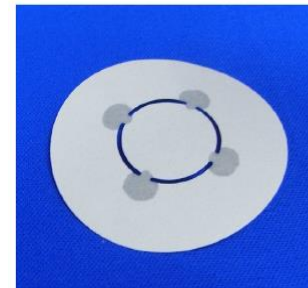
Generación de residuos tóxicos



Ventajas!!!



- Método analítico para análisis de todo tipo de materiales (sólidos, líquidos, polvos, filtros u otras formas)



- Método no destructivo, rápido, preciso y exacto que requiere de una mínima preparación de las muestras.



- Amplio campo de aplicaciones: metales, cementos, aceites, petróleo, polímeros, alimentos, muestras geológicas, medicamentos.



¿Que es el Cemento?



Clinker



- Capacidad de análisis de un amplio rango de elementos (Na-U)

H																		He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	A																	
		L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Z Possible to analyze with Epsilon 4
 Z Not possible to analyze with Epsilon 4
 Z Possible with Epsilon 4 and optional detector

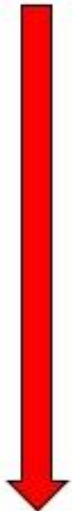
Recientes avances en la tecnología de detectores



- Amplio rango dinámico desde ppm hasta %.

Limites de Detección (LOD) comunes

Elementos livianos



- Mg-Al-Si ~ 0.5%
- P ~ 500ppm
- S ~ 100ppm
- K-Ca ~ 20-30ppm
- Ti-V-Cr ~ 5-10ppm
- *Mn-Fe-Cu-Pb-Zn ~ 3-5ppm
- *As-Mo-Sr-Rb-Zr-U-Th ~ 1-2ppm
- *Ag-Cd-Sn-Sb ~ 5-10ppm
- *Au ~ 5ppm

Elementos pesados

- Mejor para elementos de Z medio y altos (Fe en adelante),
- Peor para los elementos ligeros (Na, Mg, Si, Al, P, S, Cl)

* Elementos analizados en una matriz pura de SiO₂

- Equipamiento sencillo y compacto (equipos de mesa y portátiles)



Epsilon 4 – Análisis elemental rápido y potente



Mineral Analysis - ASD
TerraSpec Halo Mineral
Identifier from PANalytical



EDXRF benchtop

S2 RANGER (Bruker AXS, www.bruker-axs.com)

Source: <http://www.myxrf.com>



P-EDXRF benchtop

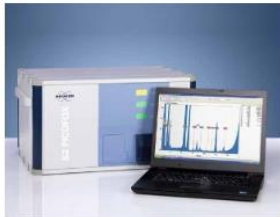
Spectro Xepos (Spectro Analytical Instruments,
www.spectro.com)

Desventajas



- Límites de detección no tan bajos para diferentes aplicaciones (ICP, AAS), **excepto** para la reflexión total (TXRF)

Bruker's S2 PICOFOX TXRF Spectrometer for Trace Element Analysis



The S2 PICOFOX is the world's first portable bench top spectrometer for rapid semi-quantitative and quantitative multi-element micro-analysis of suspensions, liquids, contaminations and solids using the principle of total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. The S2 PICOFOX is ideally suited for trace element analysis attaining detection limits in the ppm and ppb range.

Key Features

The key features of the S2 PICOFOX include:

- Detection limits down to 0.1ppb because of improved fluorescence yield and reduced background

....aunque se puede emplear preconcentración: Ej, determinar elementos trazas en agua de lluvia, extracción APDC-deposición en filtros, se pueden alcanzar límites de ppb)

- Convertir la intensidad de la señal de la muestra en concentración



Sherman's equation

$$I_i(\lambda_i) = g_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{edge\ i}} \frac{I_0(\lambda) \mu_i(\lambda)}{\mu'_s(\lambda) + \mu'_s(\lambda_i)} \left[1 + \sum_j C_j \delta_{ij}(\lambda) \right] d\lambda$$

Ninguna técnica analítica es ideal bajo todas las circunstancias. El desempeño y utilidad óptima de la técnica depende del analista, en el sentido de “...que puedo hacer” y “...que no puedo hacer”.



No analytical technique is ideal under all circumstances. The optimal performance and usefulness of the technique depends on the analyst, in the sense of "...what I can do" and "...what I can't do".



2023
AÑO DE
Francisco
VILLA
EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO

GRACIAS



SENER
SECRETARÍA DE ENERGÍA



ININ
INSTITUTO NACIONAL
DE INVESTIGACIONES
NUCLEARES