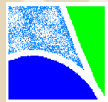


Evaluación del Impacto de Metales Pesados y otros Contaminantes en Suelos contaminados por actividades Antropogénicas y de Origen Natural

Instrumentación y hardware



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



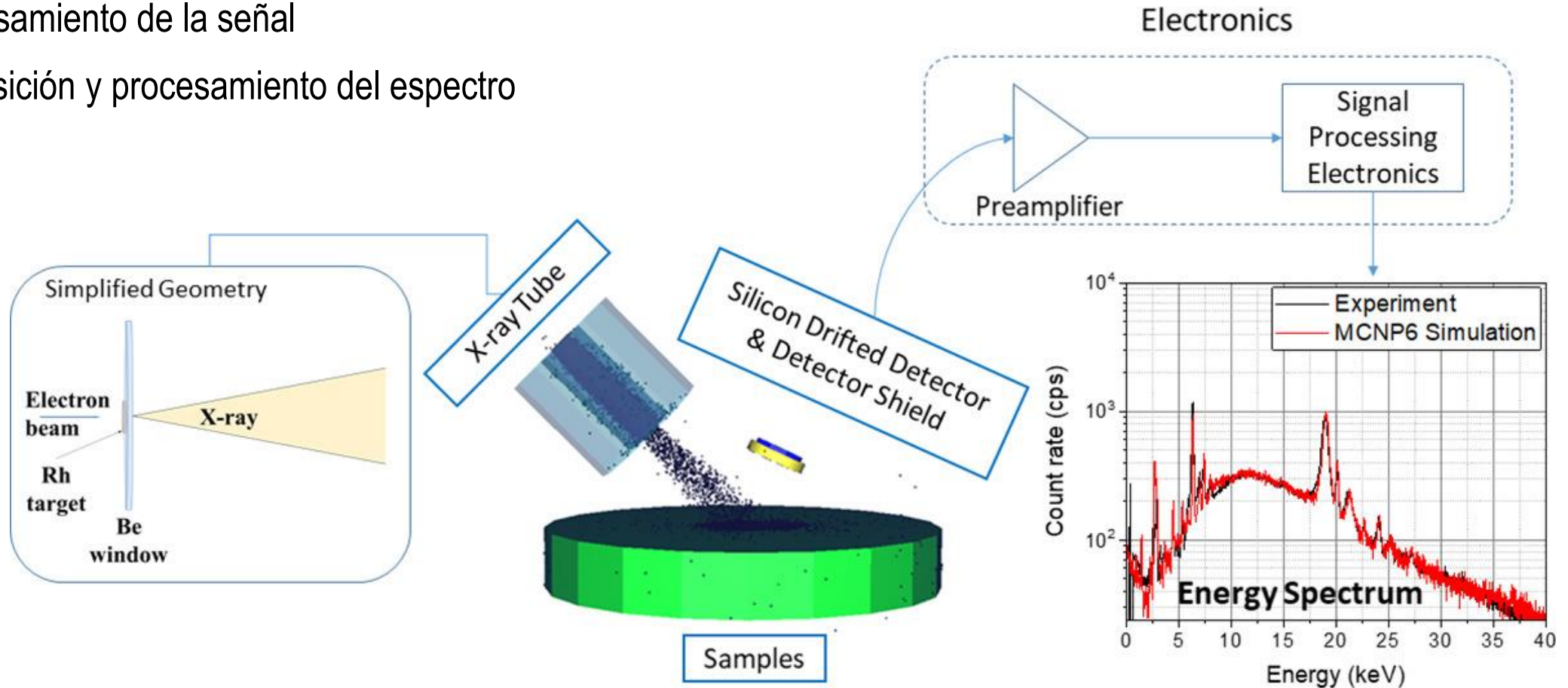
2023
AÑO DE
Francisco
VILLA
EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO

Temas a tratar:

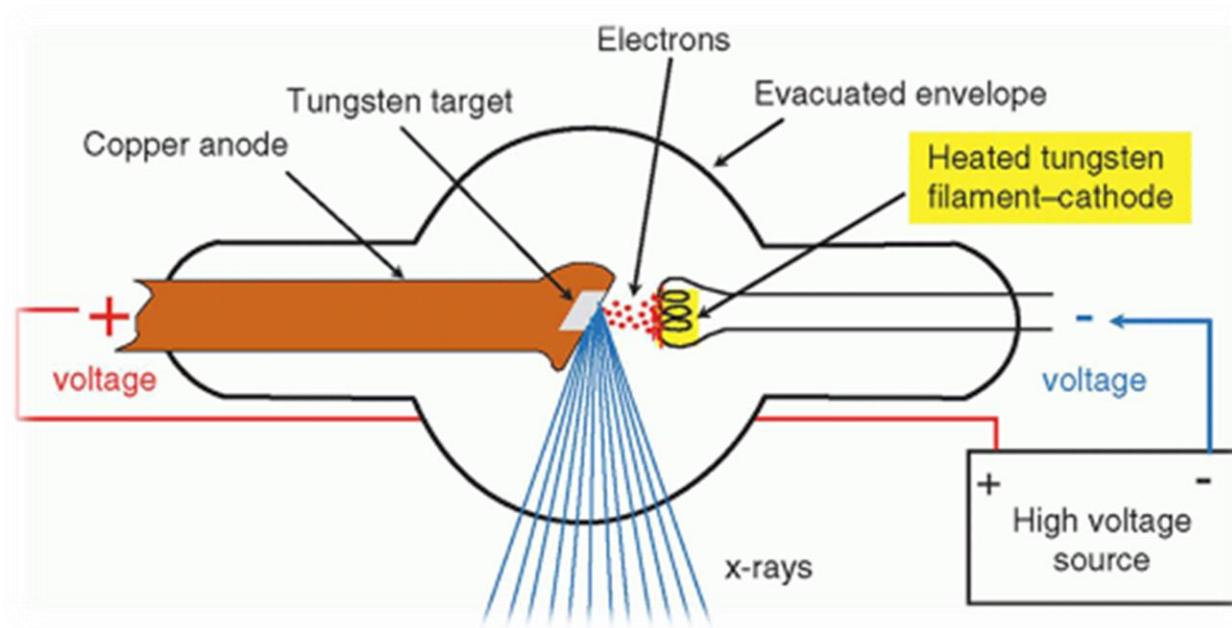
- Principales componentes de un sistema espectrométricos de XRS
 - Fuentes de excitación
 - Modificadores
 - Detectores
- Espectros de emisión
- Diferentes técnicas de emisión

Principales componentes de un sistema espectrométrico (General)

- Fuente de excitación + Muestra + Detector
- Procesamiento de la señal
- Adquisición y procesamiento del espectro



Fuentes de excitación: Tubos de Rayos X



- La tensión determina qué elementos pueden excitarse.
- Más potencia = mayor sensibilidad.
- La selección del ánodo determina la fuente de excitación óptima (aplicación específica).

Fuentes de excitación: Tubos de Rayos X

Cátodo frío
(aprox. 1900)



Ánodo estacionario
(1913)

Shielded tubes



Entre 100 y 160 kV,
necesita refrigerante

Cubierta de cerámica

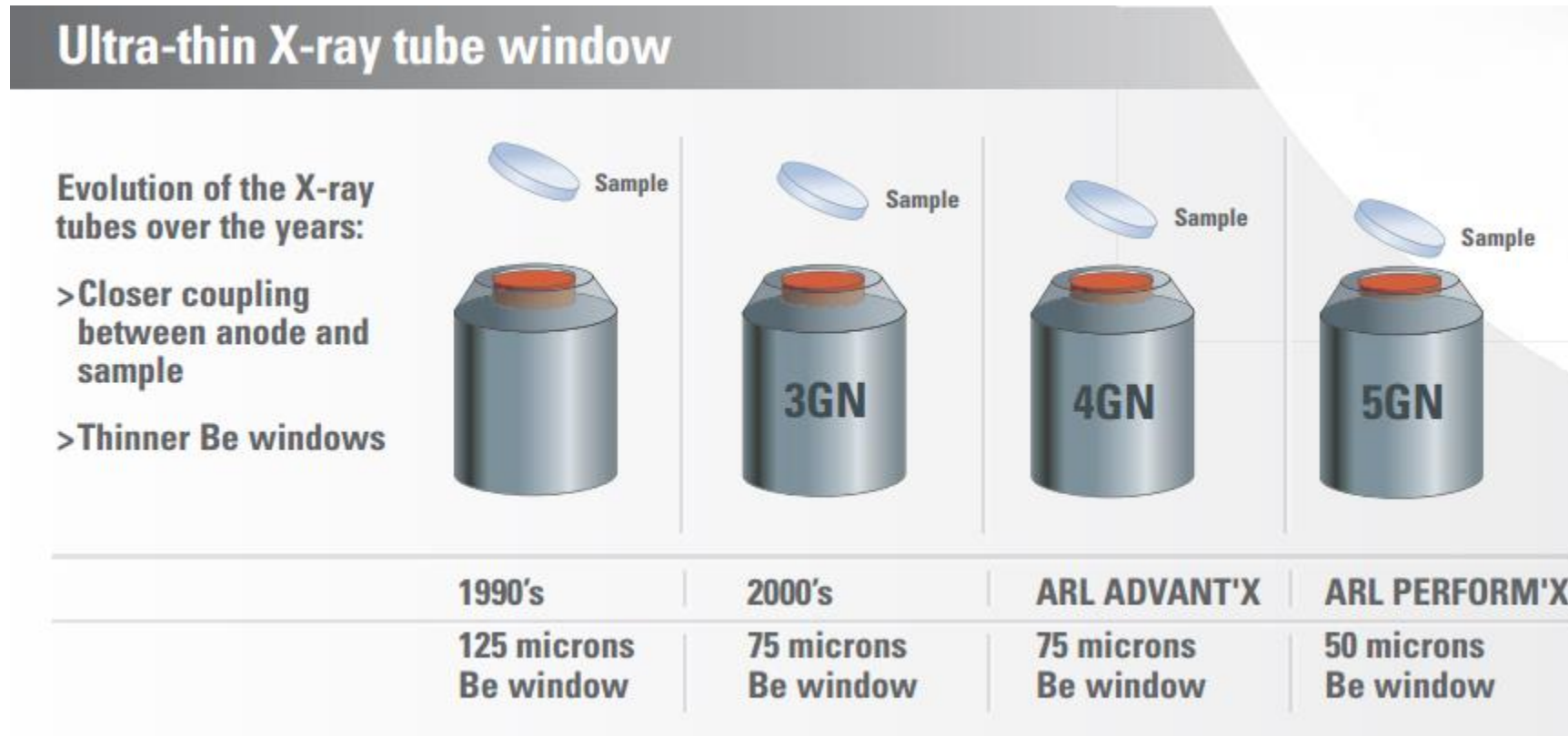


Máx. 50 kV, Be 50 um,
enfriamiento peltier

Principios del siglo 20

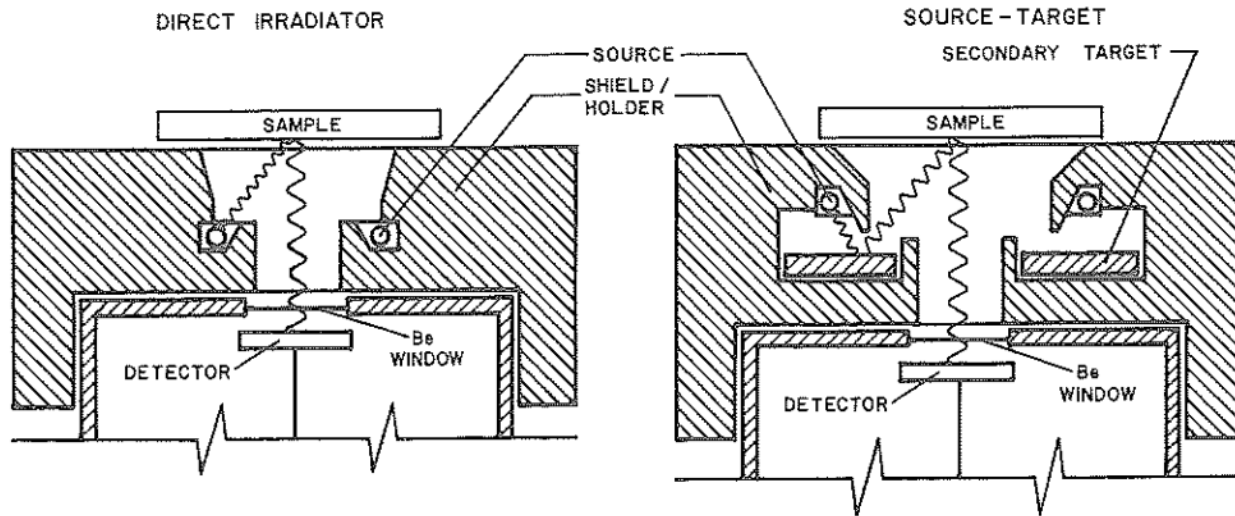
Recientes

Fuentes de excitación: Tubos de Rayos X

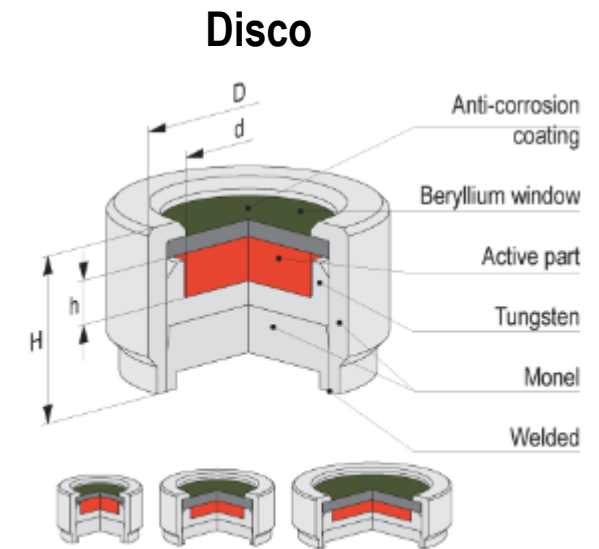


Ventanas más finas (Be): mejor aprovechamiento del flujo de rayos X (bajas energías)

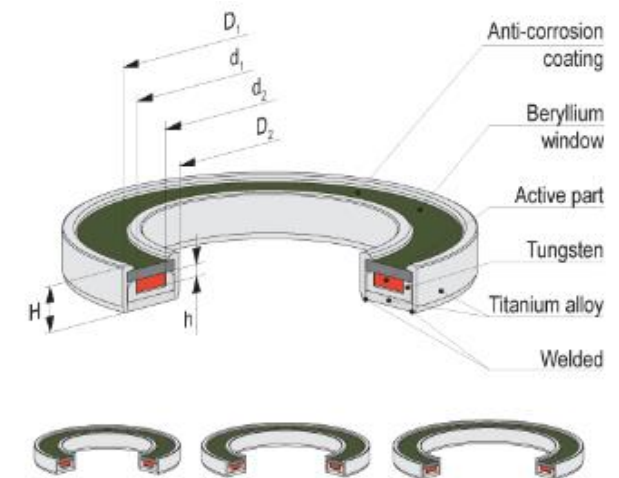
Fuentes de excitación: Fuentes radioisotópicas



Emisión de fotones de **origen nuclear (rayos gamma)** o rayos X producto a procesos secundarios de **desintegración de los isótopos del elementos radioactivo**



Anillo



Fuentes de excitación: Fuentes radioisotópicas

Ventajas

- Simplicidad de implementación
- Costos relativamente bajos
- Excitación cuasi-monocromática (métodos de cuantificación)
- Útil en aplicaciones que requieren de bajo peso y bajo consumo de energía



Desventajas

- Riesgo de exposición constante de la radiación
- Decaimiento natural de la actividad

^{109}Cd : 462,6 días

^{55}Fe : 2,73 años

^{57}Co : 271,8 días

!Inutilizables después de 2 o 3 períodos de vida media!

Fuentes de excitación: Fuentes radioisotópicas

La posibilidad de elegir diferentes radioisótopos para mejorar la excitación de varios grupos de elementos mejoró la versatilidad de su uso.

Radioisotope	Decay type	Half life (T _{1/2})	Main emission energies (keV)	Better excited elements	
				K-lines	L-Lines
⁵⁵ Fe	Electron capture	2.737 y	5.89 (Mn-K _α) 6.49 (Mn-K _β)	P - V	Br - I
²³⁸ Pu	Alpha	87.7 y	13.61 (U-L _α) 17.22 (U-L _{β1}) 20.16 (U-L _{β3})	Si - Br	Rb - Pb
²³⁸ Pu (light shielding)			5.59 x 10 ³ (α)	Na - Ca	-
²⁴⁴ Cm	Alpha	18.1 y	14.28 (Pu-L _α) 18.29 (Pu-L _{β1}) 17.56 (Pu-L _{β3})	Si - Br	Rb - Bi
²⁴⁴ Cm (light shielding)			5.59 x 10 ³ (α)	Na - Ca	-
¹⁰⁹ Cd	Electron capture	461.9 d	22.16 (Ag-K _α) 24.94 (Ag-K _β)	Fe - Mo	Hf - Bi
²⁴¹ Am	Alpha	462 y	59.5 (γ)	Pd - Ho	-
⁵⁷ Co	Electron capture	271.8 d	122 (γ) 136 (γ)	Hf - U	-

Fuentes de excitación: Otras fuentes

Varias fuentes de radiación son capaces de excitar el material para producir fluorescencia de rayos X adecuada para el análisis de materiales.

- **Microscopios electrónicos de barrido (SEM):** los haces de electrones excitan la muestra y producen rayos X. Muchos SEM están equipados con un detector EDX para realizar análisis elementales.
- **Sincrotrones** - Estas fuentes de luz brillante son adecuadas para la investigación y el análisis XRF muy sofisticado. **No siempre económicamente asequible!!**
- **Positrones y otros haces de partículas** - Todos los haces de partículas de alta energía ionizan los materiales de forma que emiten rayos X. La **PIXE** es la técnica de haces de partículas más común después del SEM.

Modificadores

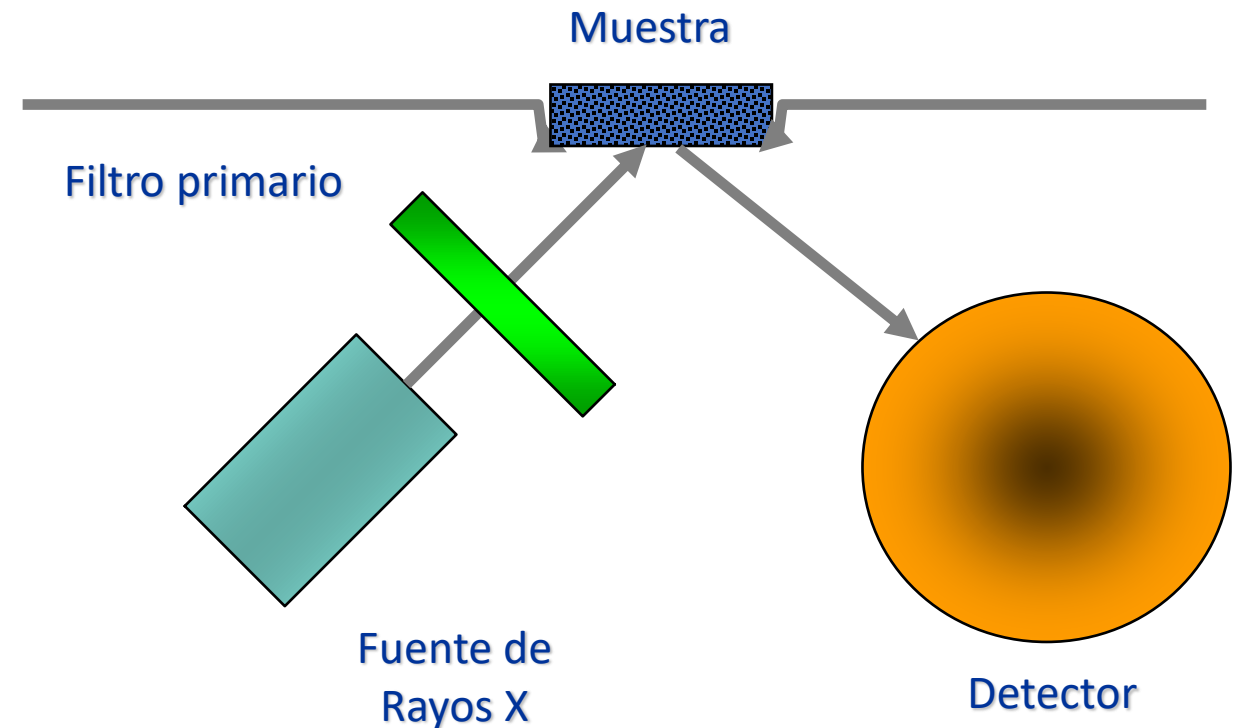
Se utilizan varios dispositivos para modificar la forma o la intensidad del espectro de la fuente o la forma del haz

- **Filtros primarios**
- **Blancos secundarios**
- **Objetivos polarizadores**
- **Colimadores**
- **Óptica de enfoque**

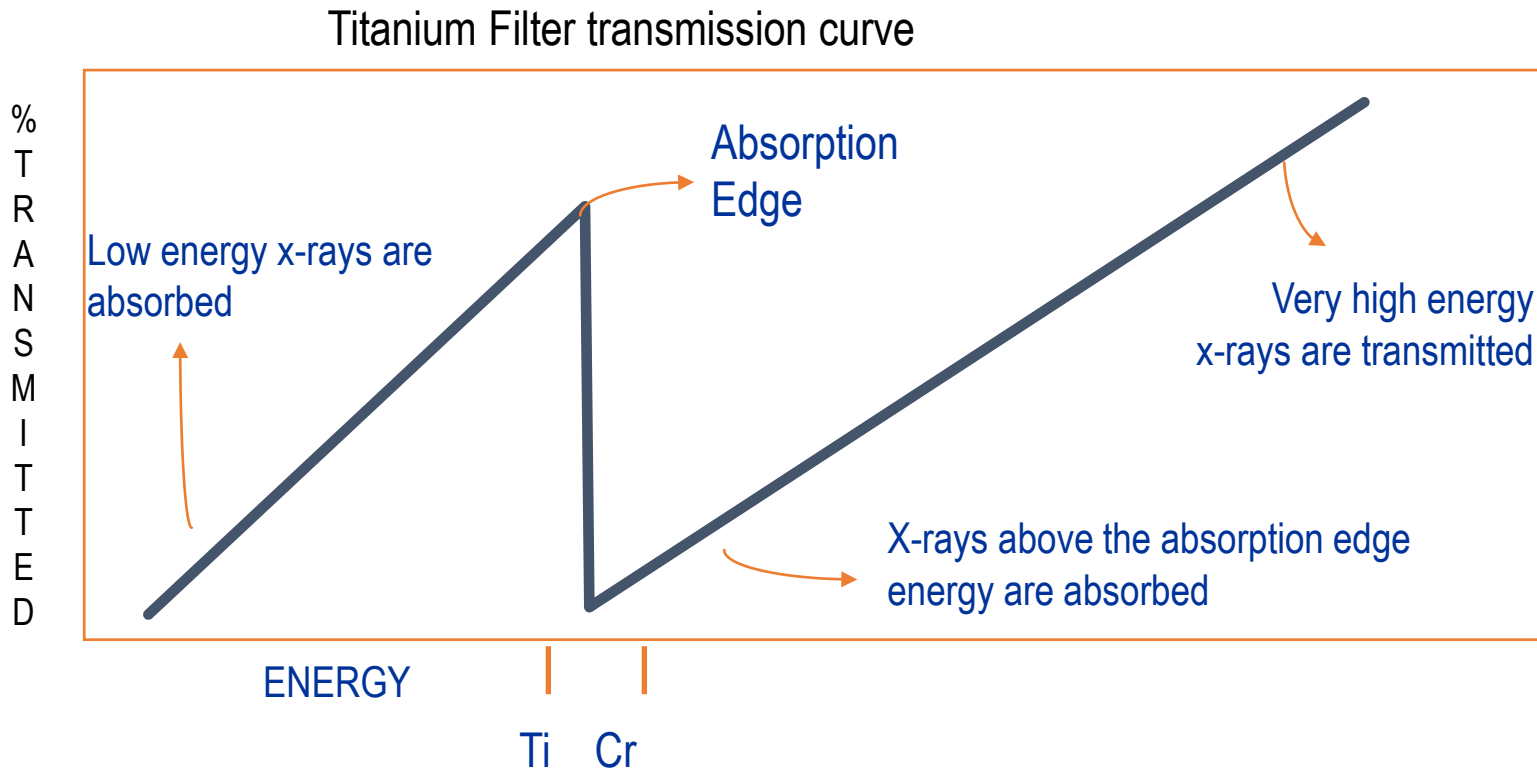
Modificadores: **Filtros primarios**

Los filtros cumplen una de estas dos funciones:

- Reducción del fondo
- Mejorar la respuesta fluorescente



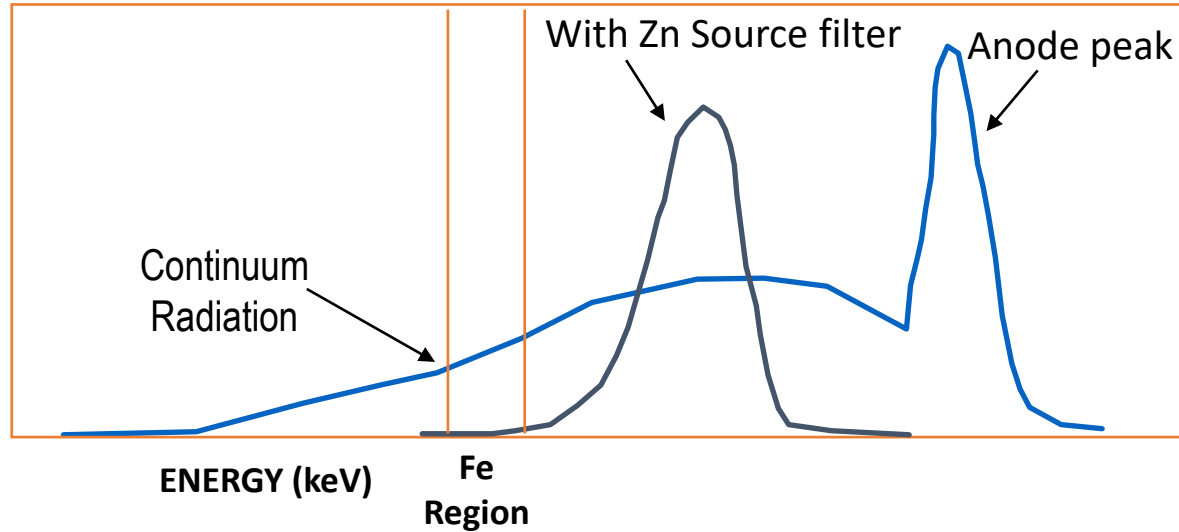
Modificadores: Filtros primarios



La curva de transmisión muestra las partes del espectro de la fuente que se transmiten y las que se absorben

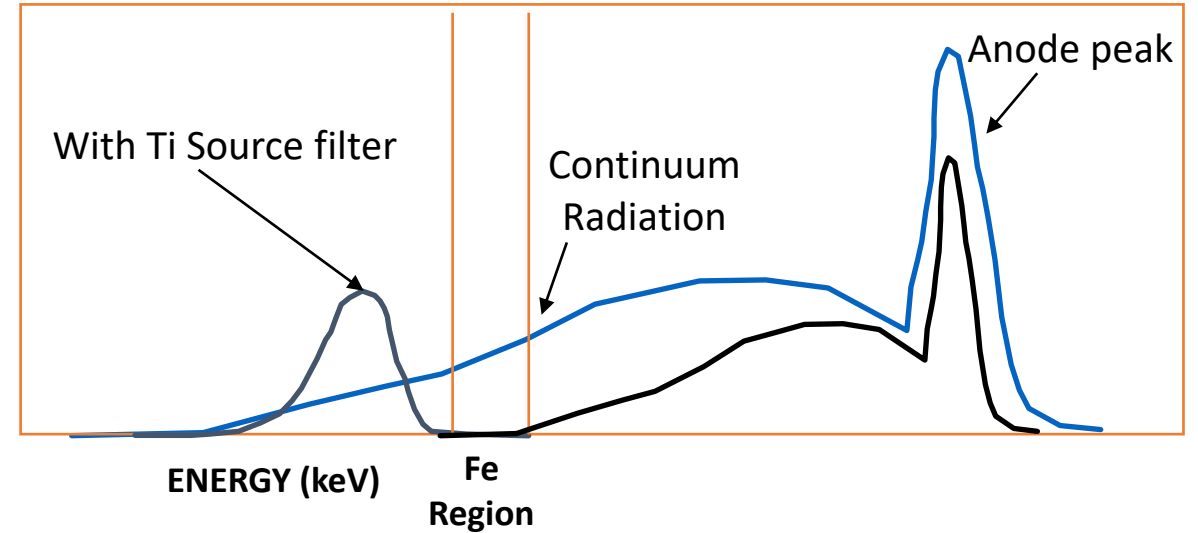
Modificadores: Filtros primarios

Filtro Fluorescente



El método de fluorescencia con filtro disminuye el fondo y mejora el rendimiento de fluorescencia sin necesidad de grandes cantidades de energía adicional.

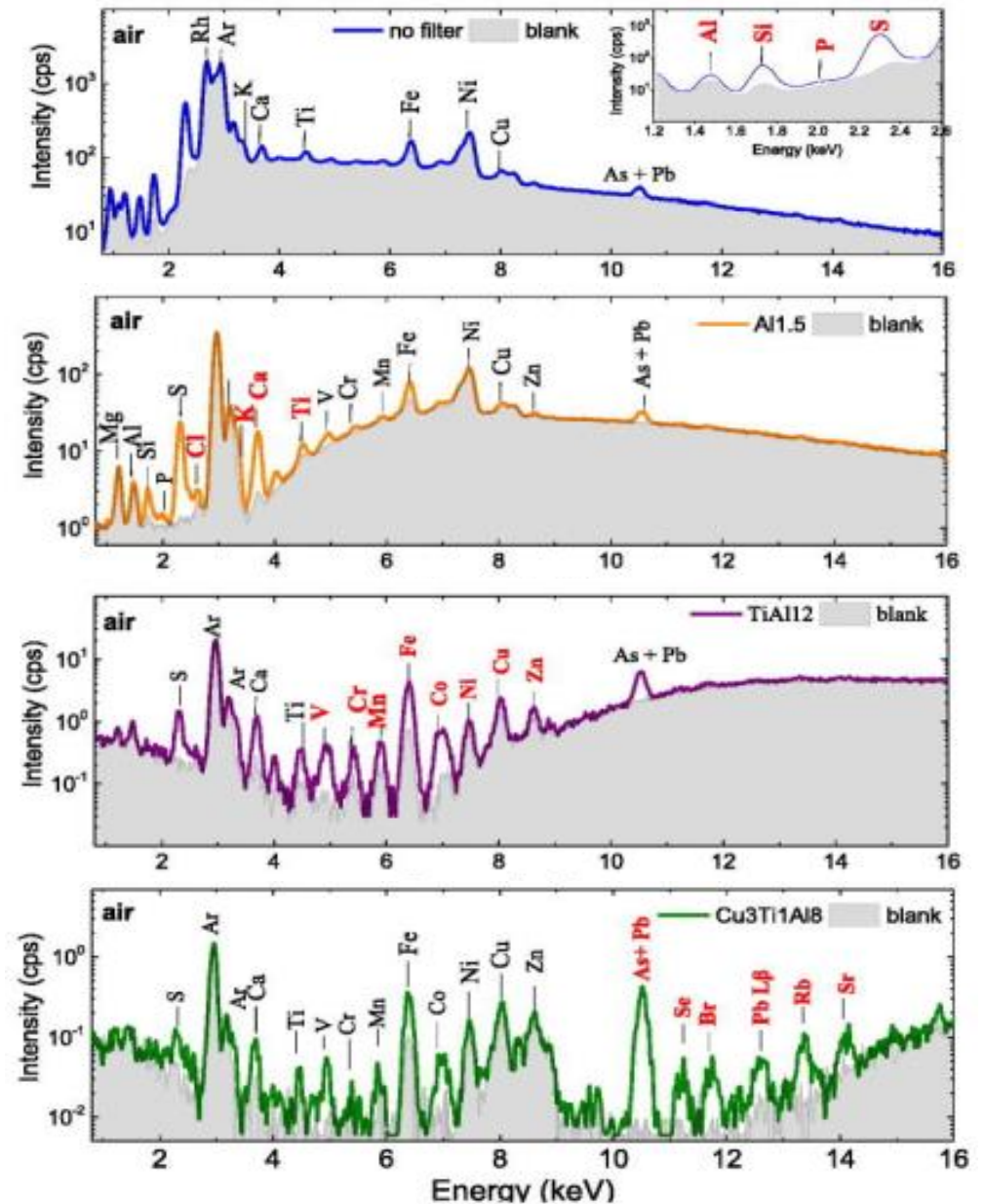
Filtro de absorción



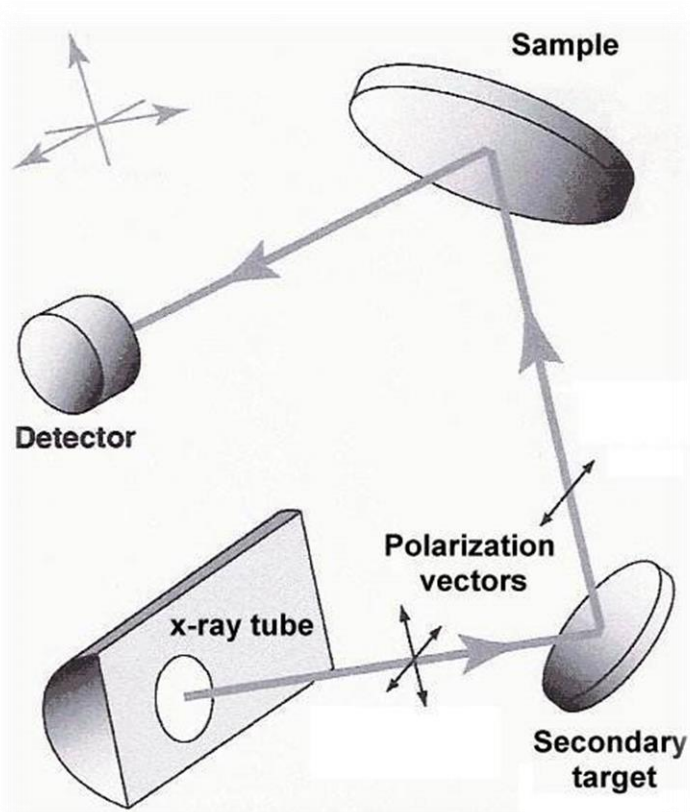
El método filtro de absorción disminuye el fondo manteniendo una eficacia de excitación similar.

Modificadores: Filtros primarios

- Filtros independientes o combinados (según interés)
- Reducción del fondo cerca del elemento de interés
- Elimina la mayoría de las energías que no contribuyen a la excitación
- Mejora la respuesta fluorescente (mejor Señal/Ruido)
- Precio: se pierde la intensidad del haz de excitación

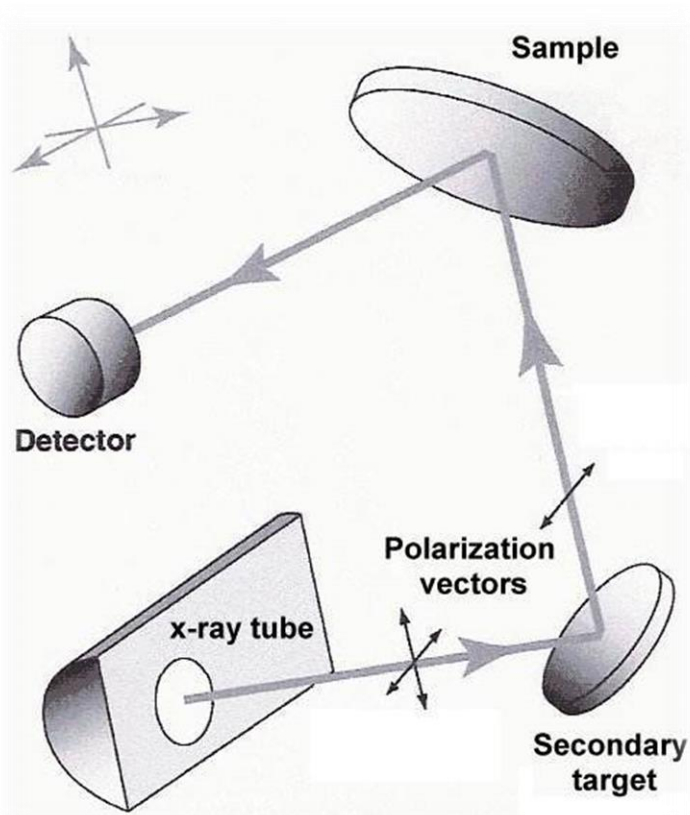


Modificadores: Teoría blanco polarizado



- a) Los rayos X se polarizan parcialmente cuando se dispersan en una superficie.
- b) Si la muestra y el polarizador están orientados perpendicularmente entre sí y el tubo de rayos X no está perpendicular al blanco, los rayos X procedentes del tubo no alcanzarán el detector.
- c) Existen tres tipos de blancos de polarización:
 - Blancos de Dispersión de Barkla - Dispersan todas las energías de la fuente para reducir el fondo en el detector.
 - **Blancos secundarios:** emiten fluorescencia mientras dispersan los rayos X de la fuente y funcionan de forma similar a otros blancos secundarios.
 - Blancos difractivos: están diseñados para dispersar energías específicas de manera más eficiente con el fin de producir un pico más fuerte en esa energía.

Modificadores: Blancos Secundarios

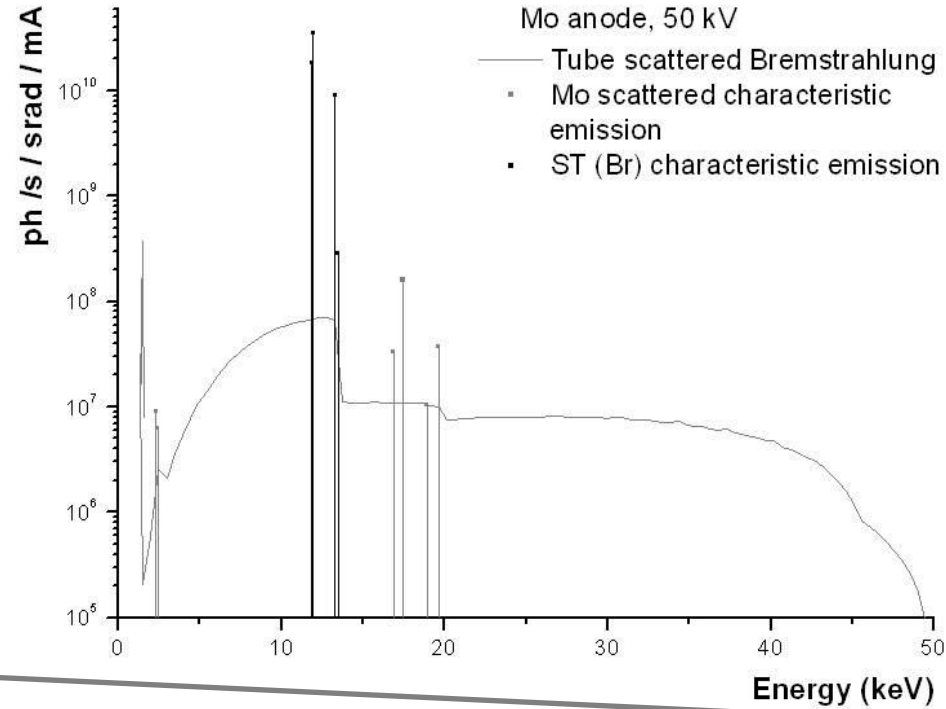
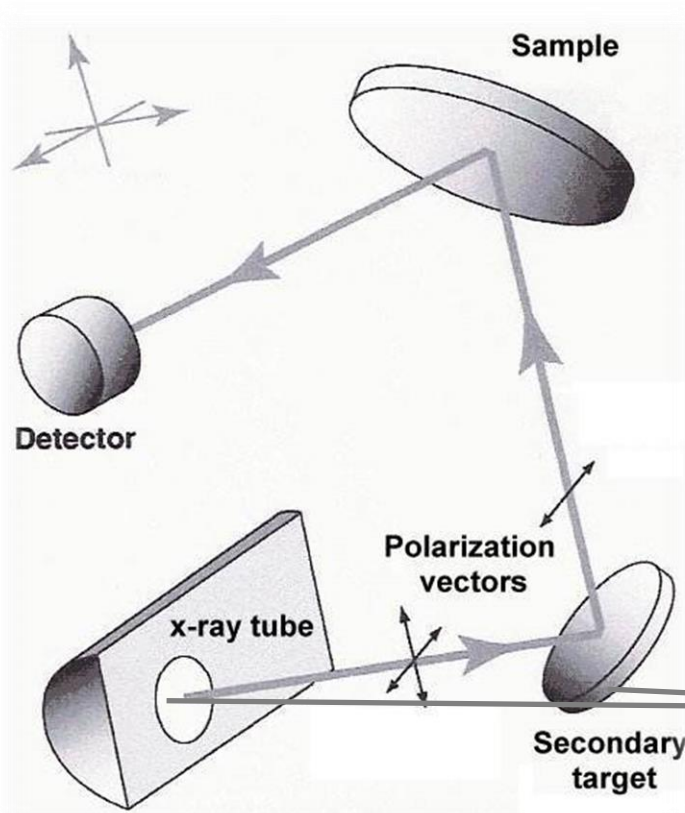


La fluorescencia característica del ánodo se utiliza para excitar la muestra, con la menor intensidad de fondo posible.

Los blancos secundarios:

- Reducción del fondo (mejor LD)
- Mejorar la respuesta fluorescente

Modificadores: Blancos Secundarios



KBr secondary target excitation

Modificadores: Blancos Secundarios

	Excitación Directa (Tubo ánodo-Mo)	Tubo ánodo-Mo + KBr ST
Energía de excitación principal (keV), <i>Flujo (ph/s/mA/srad)</i>	17.43 9×10^{11}	11.92 5×10^{10}
Continuo <i>Flujo (ph/s/mA/srad)</i>	7×10^{10}	8×10^7
Señal / Ruido	90/7	5000/8

Int. Flujo_{ST} 2 veces menor que Int. Flujo_{ED}

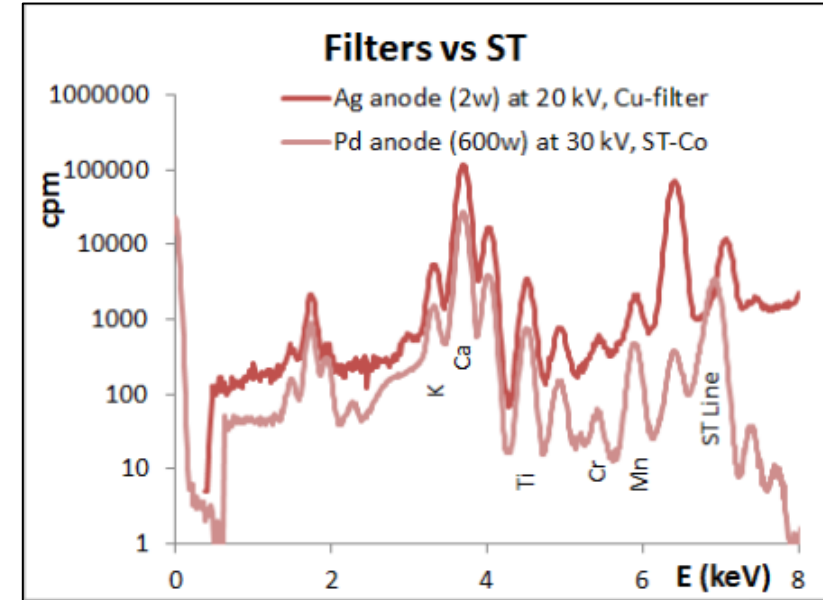
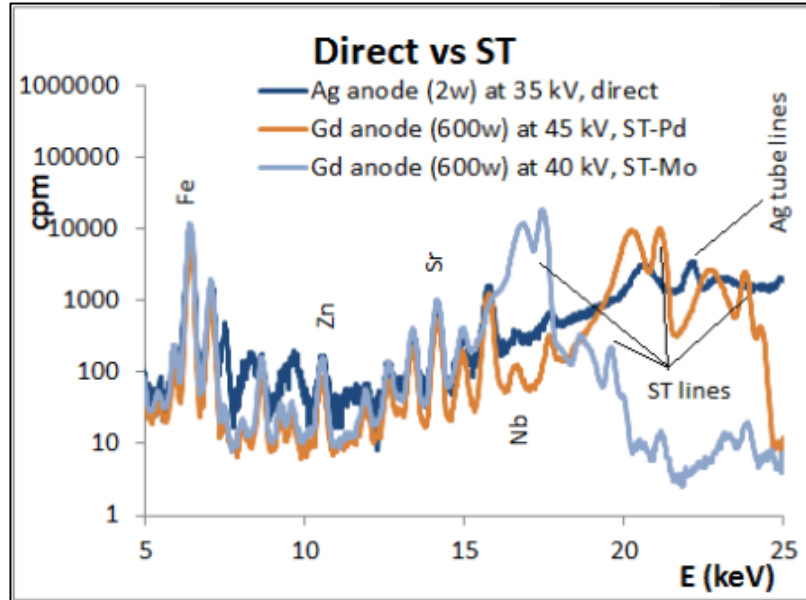
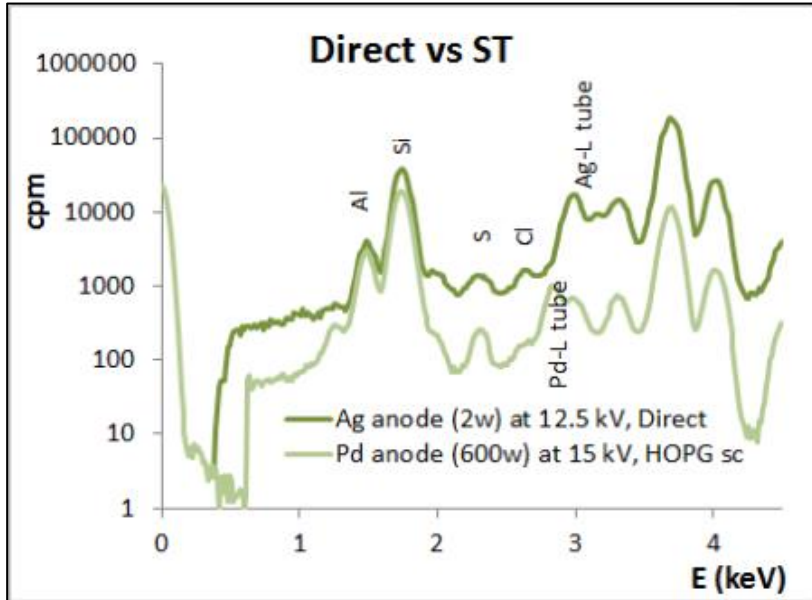
Int. Flujo. Brem_{ST} < factor 1000 Int. Flujo.
Brem_{ED}

Comparación: tubo directo, filtros primarios y blancos secundarios

- **Potencia del tubo:** a atenuación por filtrado puede reducir la intensidad del flujo de fotones con la energía seleccionada para la excitación en un pequeño porcentaje, mientras que la intensidad del flujo de emisión de ST es al menos uno o dos órdenes de magnitud menor que la directa x- radiación del tubo de rayos.
- **Costos:** La disposición de los filtros requiere un diseño menos complejo y una construcción mecánica asociada que las disposiciones ST en geometría triaxial.
- **Blancos secundarios:** el fondo espectral se reduce drásticamente en comparación con los haces directos o filtrados; mejores límites de detección.

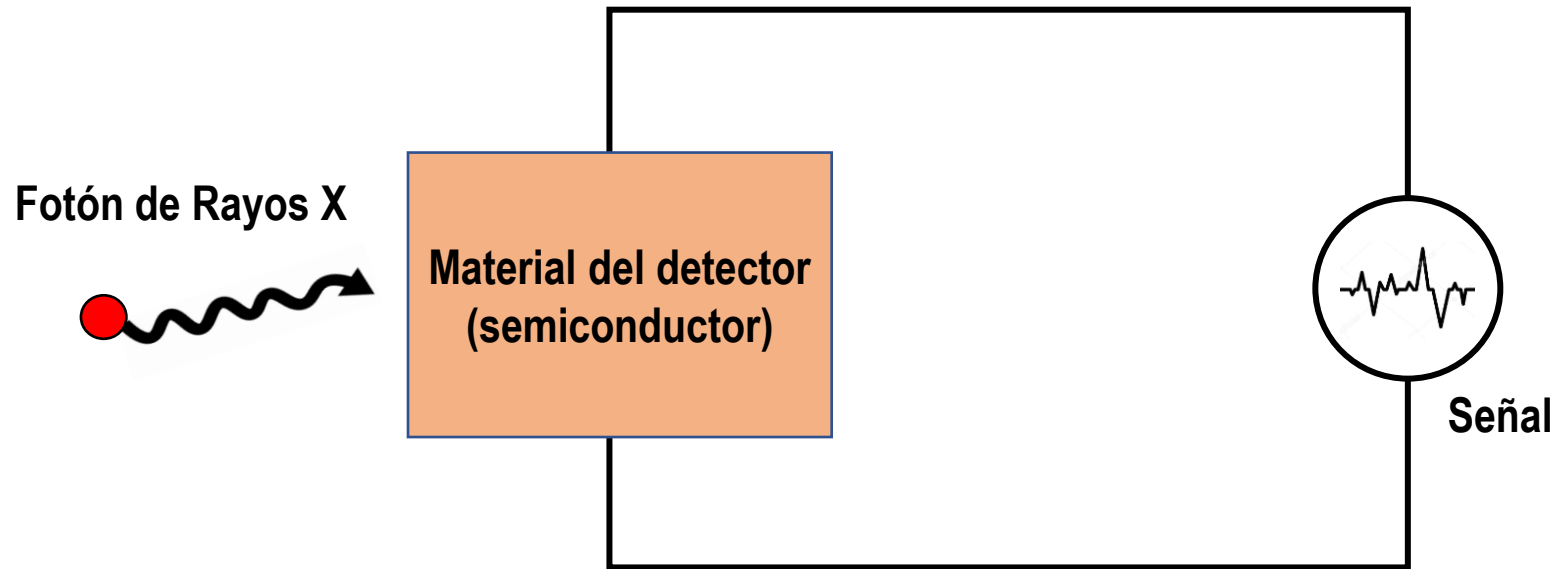
$$DL_i = \frac{3}{S_i} \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}}$$

Comparación: tubo directo, filtros primarios y blancos secundarios



Detectores

Detector de radiación: es un dispositivo que puede detectar la presencia de radiación incidente al producir un efecto medible.



Detectores:

Los detectores de rayos X funcionan mediante los siguientes procesos:

- Un **material no conductor o semiconductor** se distribuye entre **dos electrodos cargados**.
- Los rayos X **ionizan el material** del detector haciendo que se vuelva conductor momentáneamente.
- Los portadores de carga recién liberados se aceleran hacia el ánodo del detector para producir un **pulso de salida**.
- En los detectores semiconductores ionizados, los rayos X producen **pares electrón-hueco**. El número de estos pares producidos es **proporcional a la energía del fotón** de rayos X

$$n = \frac{E}{e}$$

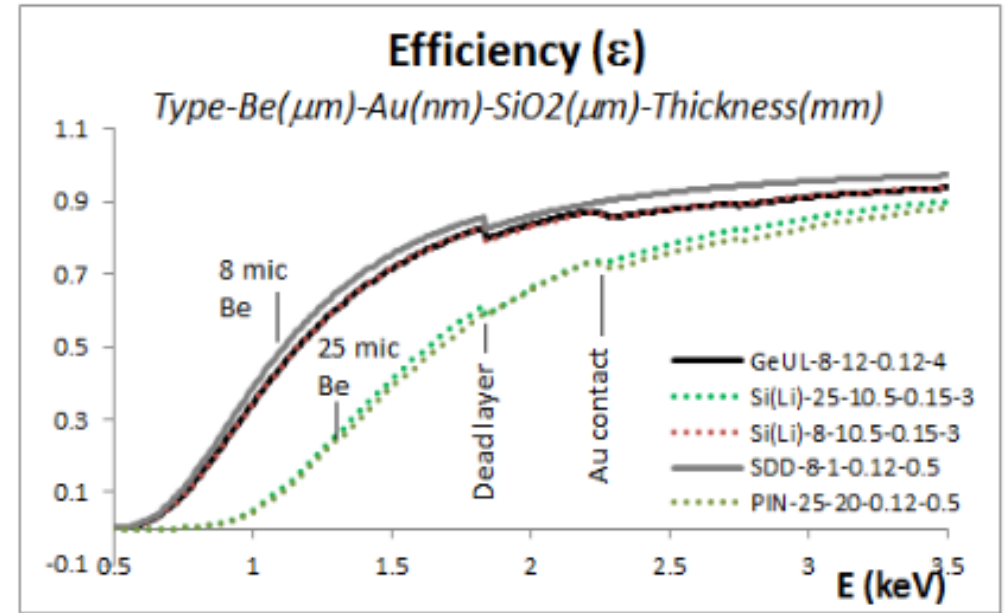
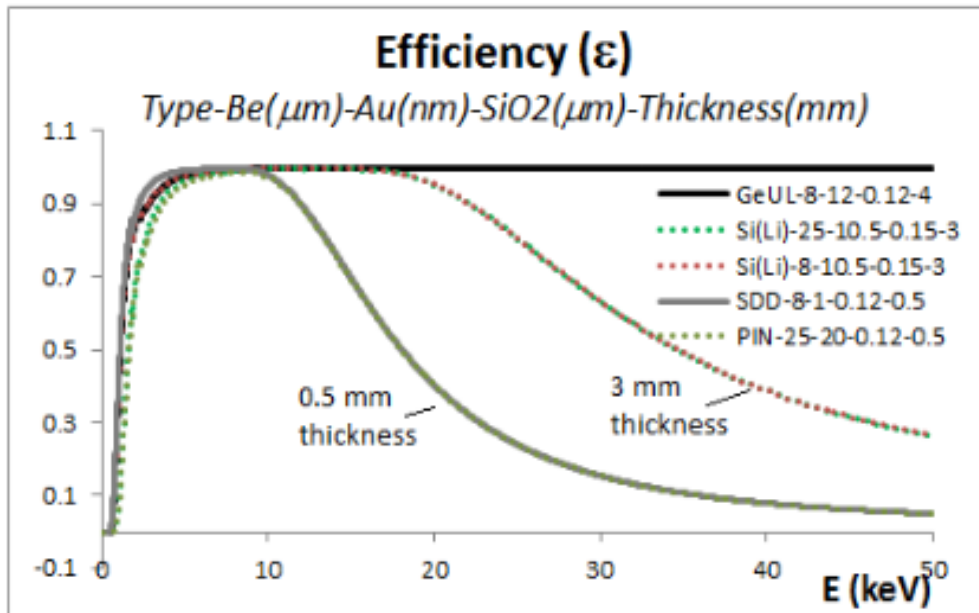
where : **n** = number of electron-hole pairs produced
E = X-ray photon energy
e = 3.8ev for Si at LN₂ temperatures

Detectores

Características:

- **Eficiencia:** sensibilidad para detectar los rayos X. Es una medida de la **probabilidad** de que un fotón incidente produzca una respuesta en el detector.

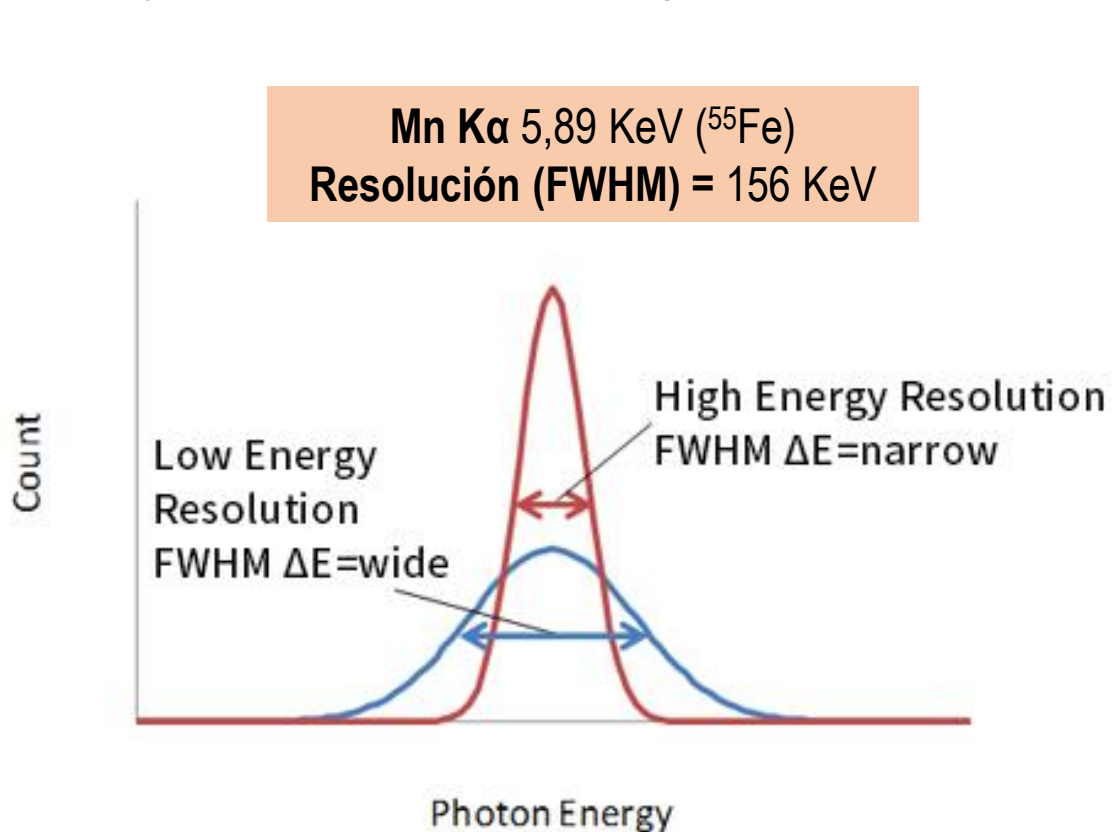
$$\varepsilon_{abs}(E) = G \times \varepsilon(E) \longrightarrow \text{Varía con la energía de la radiación incidente}$$



Detectores

Características:

- **Resolución de energía:** es una medida de su capacidad para distinguir entre dos fotones de rayos X que tienen energías cercanas.



$$FWHM^2_{Pico} = FWHM^2_{Elec} + FWHM^2_{Det}$$

Ruido electrónico ~ 100 eV

Contribución intrínseca

$$2,3548 \sqrt{\varepsilon \times F \times E}$$

ε : energía para crear un par e-h (3,85 eV)

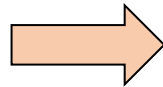
F: Fano factor ($\sim 0,114$)

E: energía de rayos X (eV)

Detectores

Principales tipos de detectores:

- Detectores de gases (cámaras de ionización, contadores proporcionales, etc)
- Contadores de centelleo (NaI, El plástico)
- Detectores de dispositivos de carga acoplada (Indirecto, acoplamiento directo)
- **Detectores de estado sólido**
 - Semiconductor intrínseco (Si-Li, Ge)
 - Uniones PIN
 - **Sílicon Drift Detectors (SDD)**



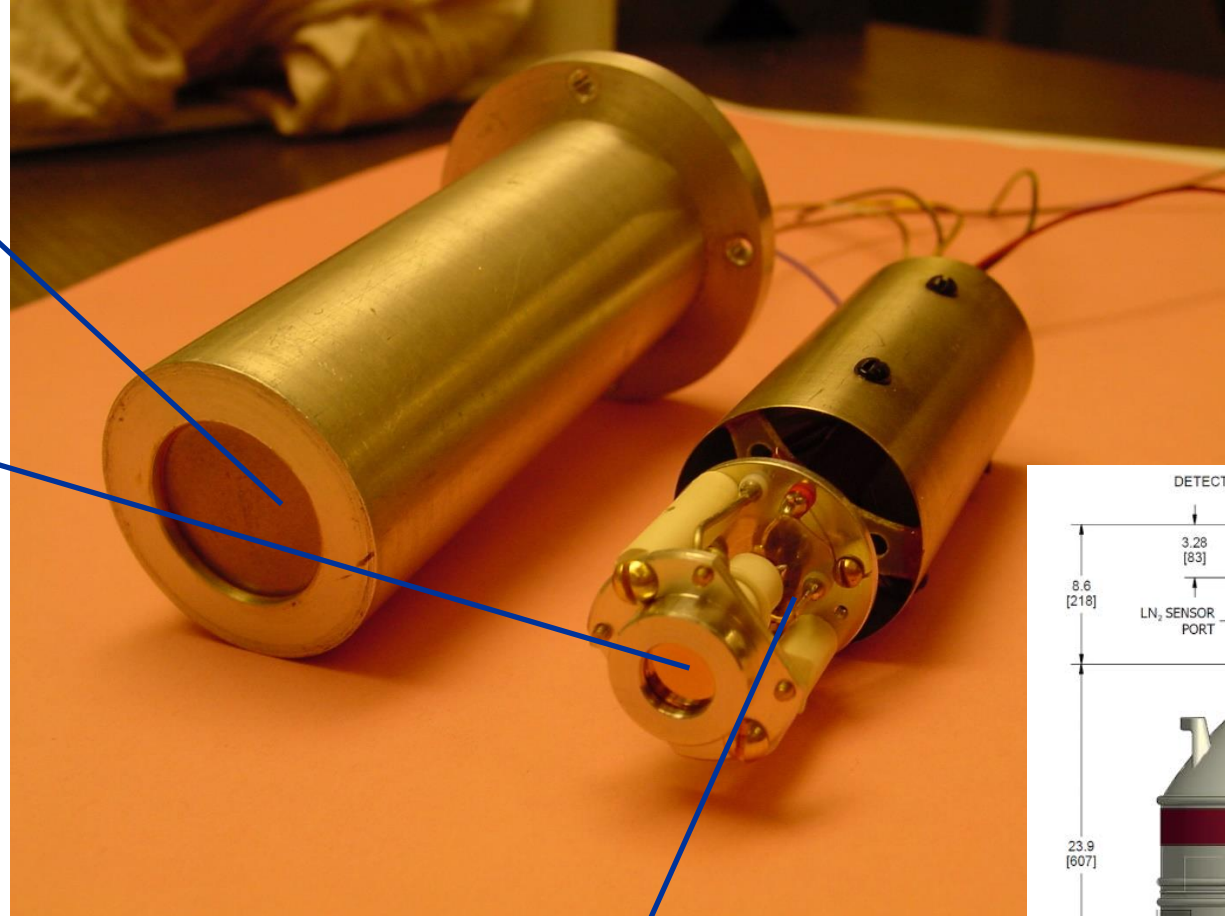
- Altas tasas de conteo y procesamiento
- Mejor resolución que los detectores tradicionales de Si(Li) a altas tasas de conteo
- Menor tiempo de recolección de carga (tiempo empleado en procesar el evento de rayos X)

Detectores

Detector Si(Li)

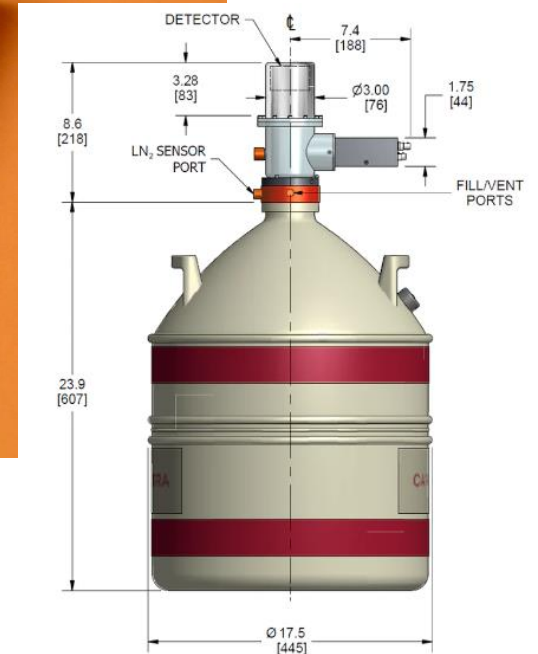
Beryllium window

Si(Li) crystal



Electronics

Cooling: LN_2 or Peltier
Window: Beryllium or Polymer
Counts Rates: 3,000 – 50,000 cps
Resolution: 120-170 eV at Mn K-alpha



Detectores

Detector Si-PIN



Si-PIN X-Ray Detectors – Amptek – X-Ray Detectors and Electronics

Cooling: Thermoelectrically cooled (Peltier)

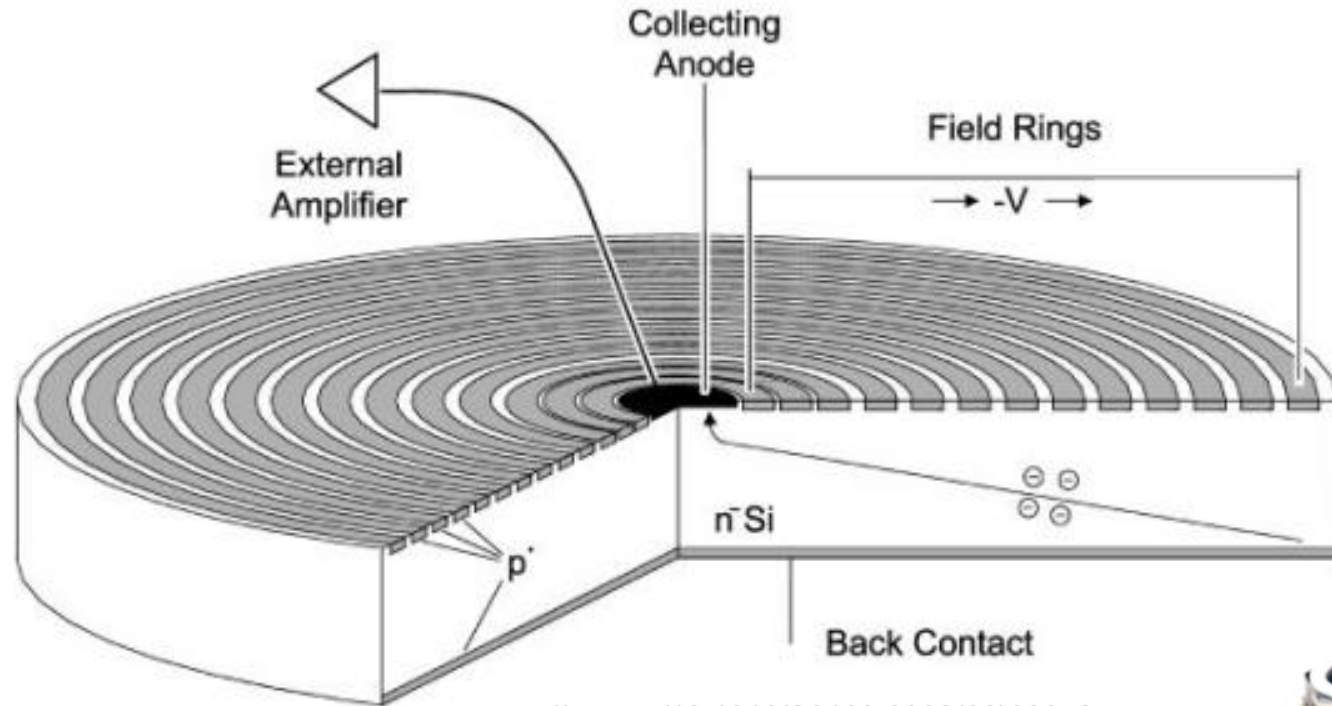
Window: Beryllium

Count Rates: 3,000 – 20,000 cps

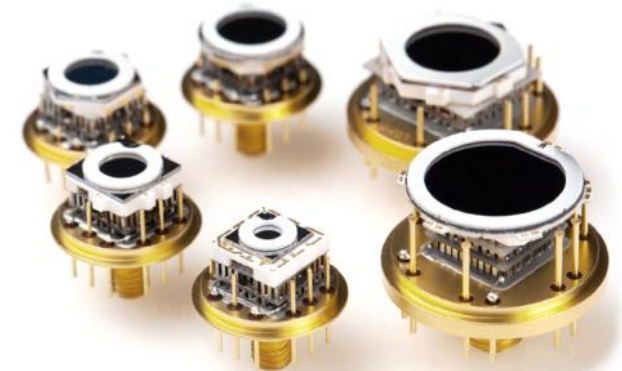
Resolution: 170-210 eV at Mn k-alpha

Detectores

Detector SDD



[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)00872-X](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00872-X)



Packaging: Similar to PIN Detector

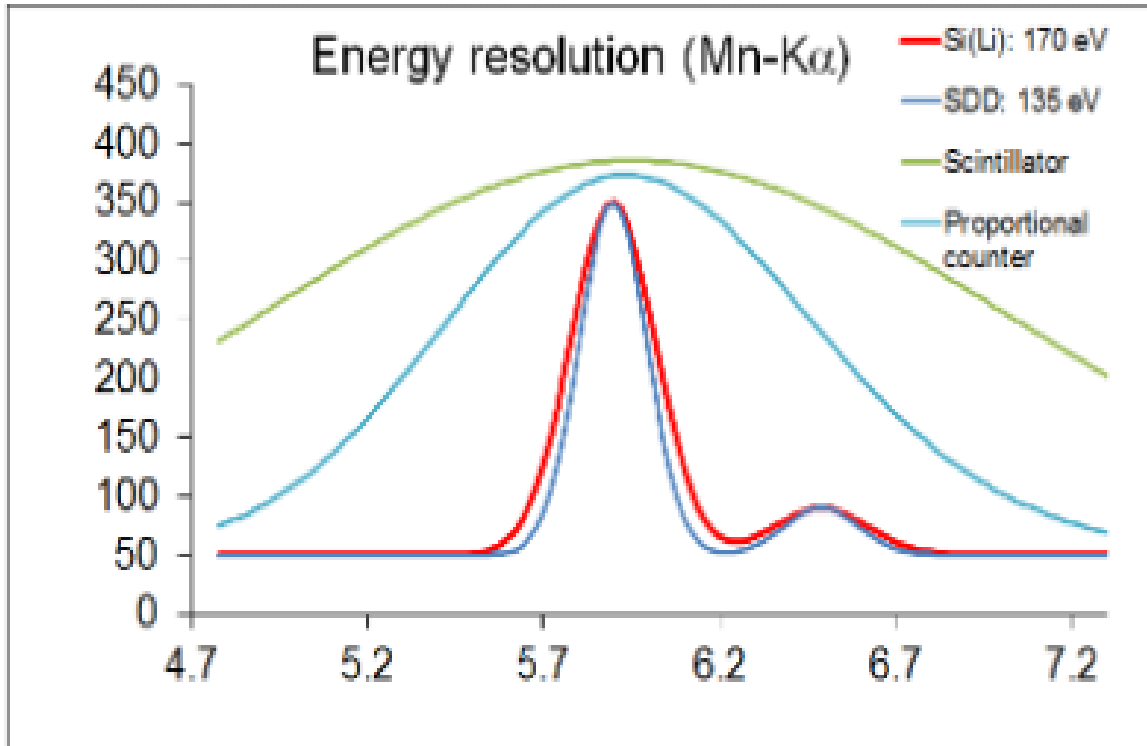
Cooling: Peltier

Count Rates; 10,000 – 300,000 cps

Resolution: 140-180 eV at Mn K-alpha

<https://www.ketek.net/wp-content/uploads/KETEK-2021-Brochure.pdf>

Detectores



WDXRF: detectores deben tener suficiente amplitud de pulso para permitir el filtrado del ruido de fondo y los fotones espurios del haz primario o del análisis de la fluorescencia del cristal

- Detectores proporcionales de flujo de gas
- centelladores.

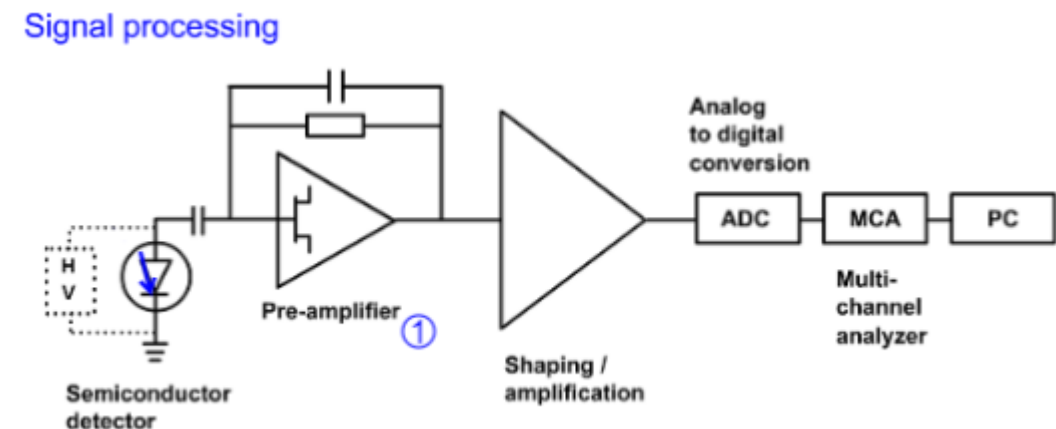
EDXRF: detector de resolución de energía más alto posible (semiconductores)

- Si-Li
- Ge, PIN, SDD

Aspectos del procesamiento de la señal

Principales acciones en el procesamiento:

- Diferenciación del pulso para separarlo del voltaje de polarización del detector.
- Establecimiento del nivel de ruido electrónico para la discriminación de los pulsos válidos.
- Amplificación y formación de una señal cuya amplitud se puede determinar con la mayor precisión posible.
- Análisis de altura de pulso (clasificación por amplitud).
- Grabación en memoria para acumular un espectro.



Aspectos del procesamiento de la señal

$$t_{real} = t_{live}(1 + t_{dead})$$

El **tiempo muerto** generalmente se refiere al tiempo requerido para que el espectrómetro procese los eventos

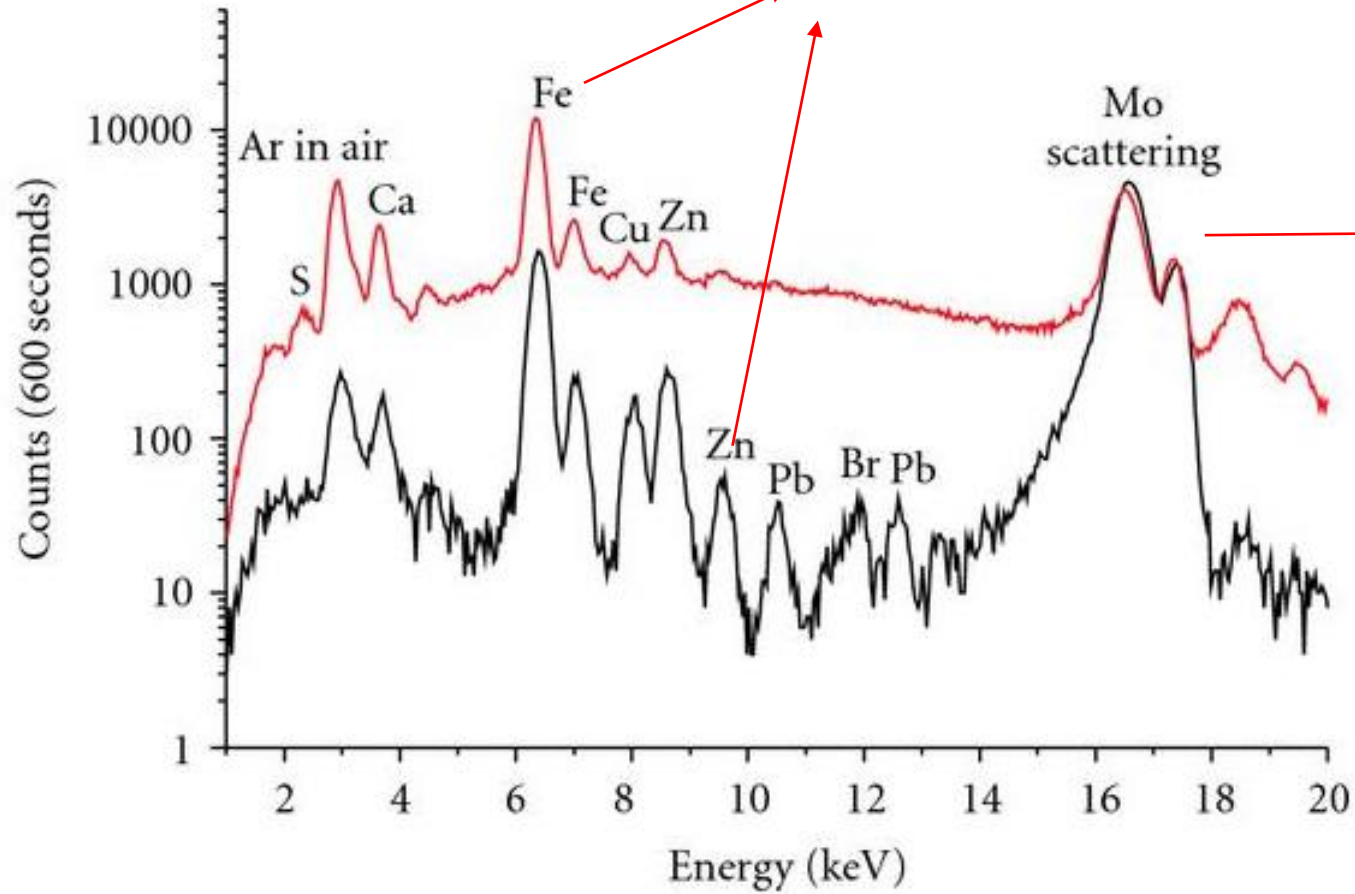


Temas a tratar:

- Principales componentes de un sistema espectrométricos de XRS
 - Fuentes de excitación
 - Modificadores
 - Detectores
- **Espectros de emisión**
- Diferentes técnicas de emisión

Espectros de emisión

Rayos X ordenados por energías



Interacción de los rayos X con la materia

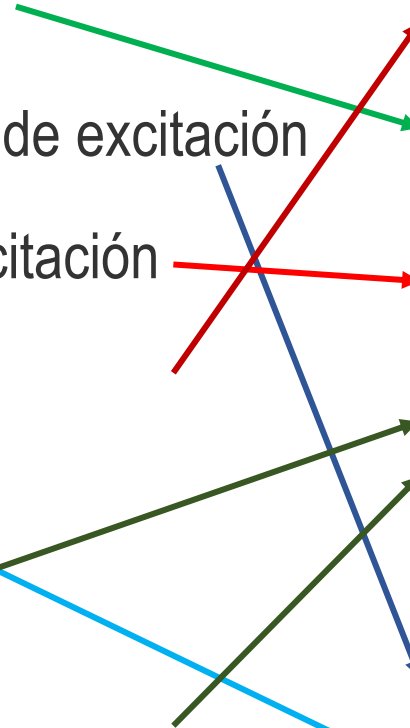
Espectros de emisión

Características

- El tipo de fuente de excitación
- La energía máxima de la fuente de excitación
- El tipo y energía principal de excitación
- El tipo de detector
- Los elementos constitutivos
- La matriz de muestra
- La geometría de la disposición de excitación-detección

Propiedades

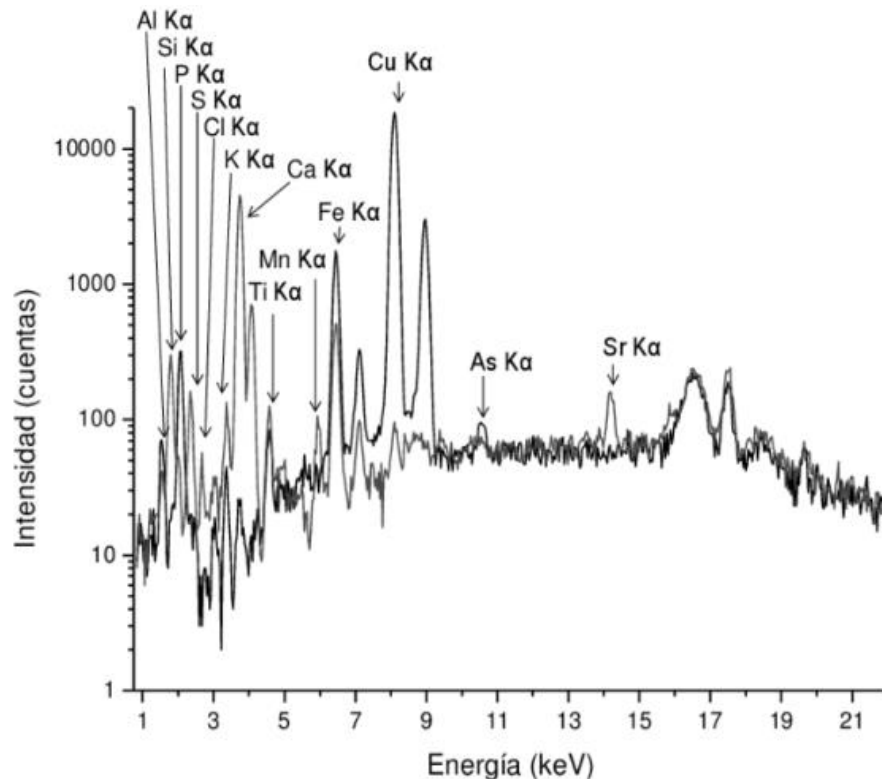
- Resolución de energía y ancho de los picos
- Forma del continuo de fondo del espectro
- La intensidad de los picos característicos
- Intensidad de la dispersión y proporción de picos de dispersión coherentes e incoherentes en EDXRF
- Intervalo de energía en el espectro medido
- Presencia e intensidad de picos de emisión característicos



Evaluación de los espectros

Picos de emisión característicos:

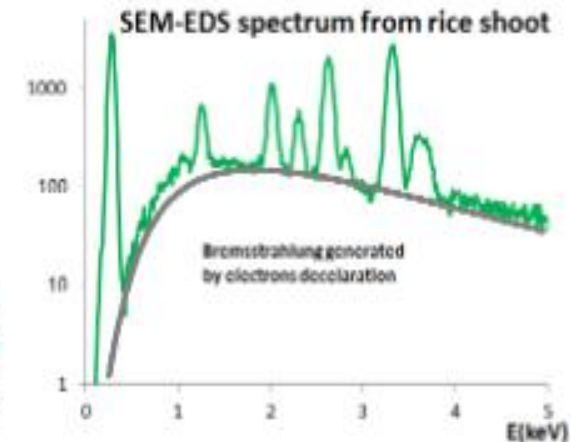
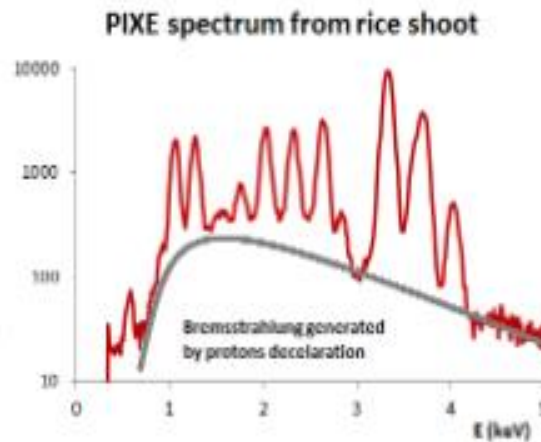
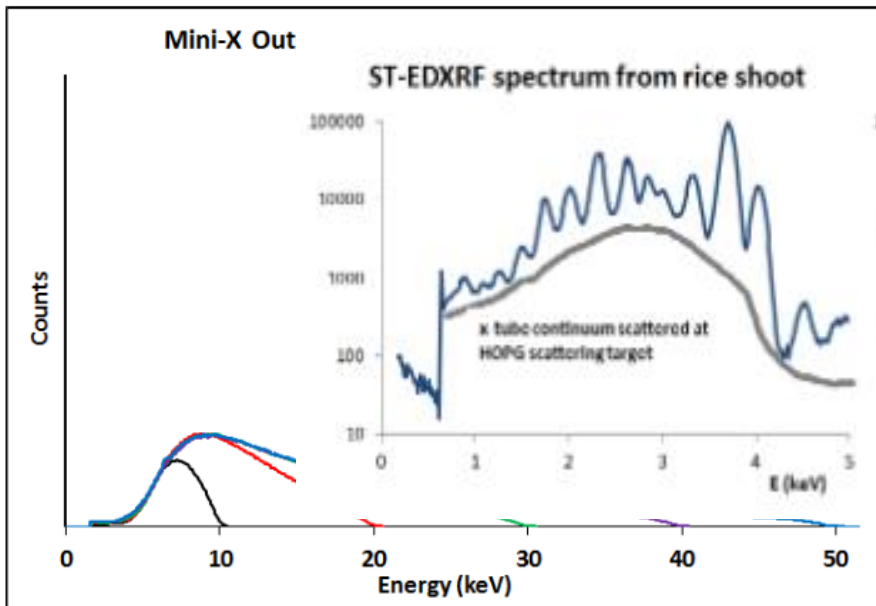
- Siempre que la energía de la radiación de excitación sea lo suficientemente grande como para producir la ionización, se producirá la emisión de radiación característica por parte de los elementos presentes en la muestra.
- Se detectará solo si la eficiencia del detector es alta
- Puede haber otros picos en los espectros medidos que no correspondan a los elementos presentes en la muestra misma



Evaluación de los espectros

Espectro continuo

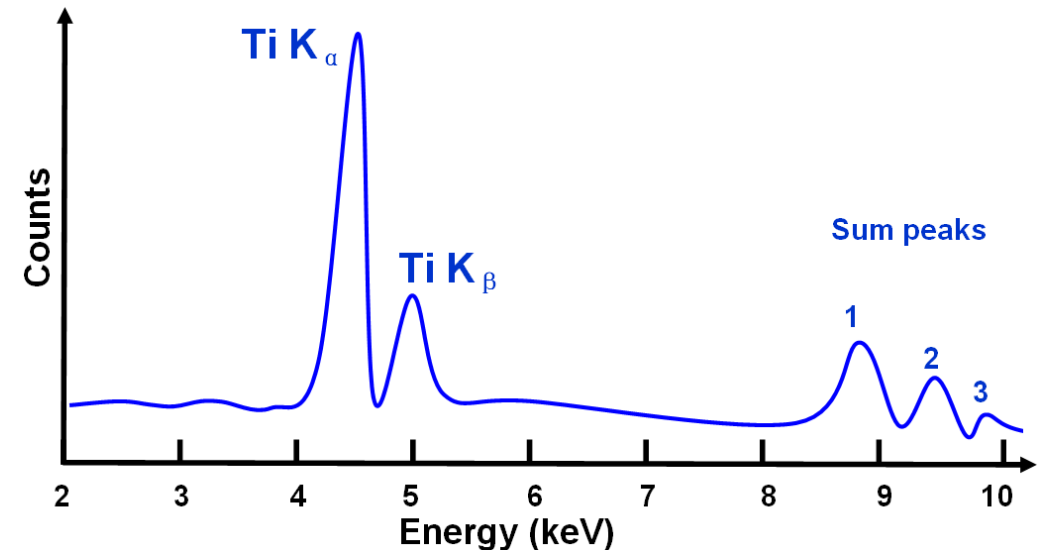
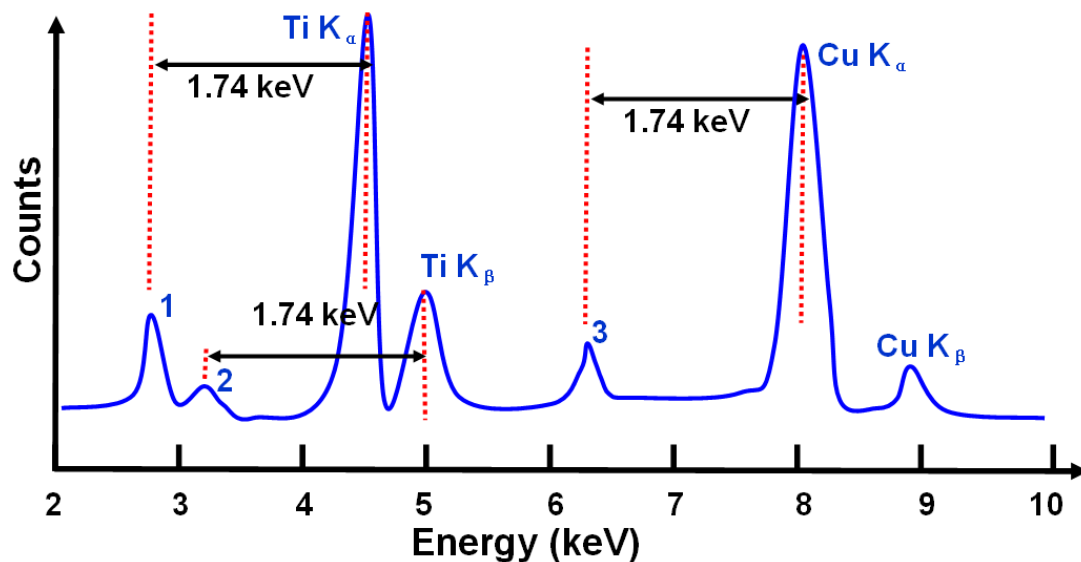
- El espectro medido también contendrá los fotones resultantes de otras interacciones de la radiación de excitación con la matriz de la muestra.
- Las partículas cargadas desacelerarán en la muestra y originarán radiación de ruptura (Bremsstrahlung)
- La forma del continuo en EDXRF depende de las condiciones de excitación y de la composición de la muestra



Evaluación de los espectros

Picos de escape y picos suma:

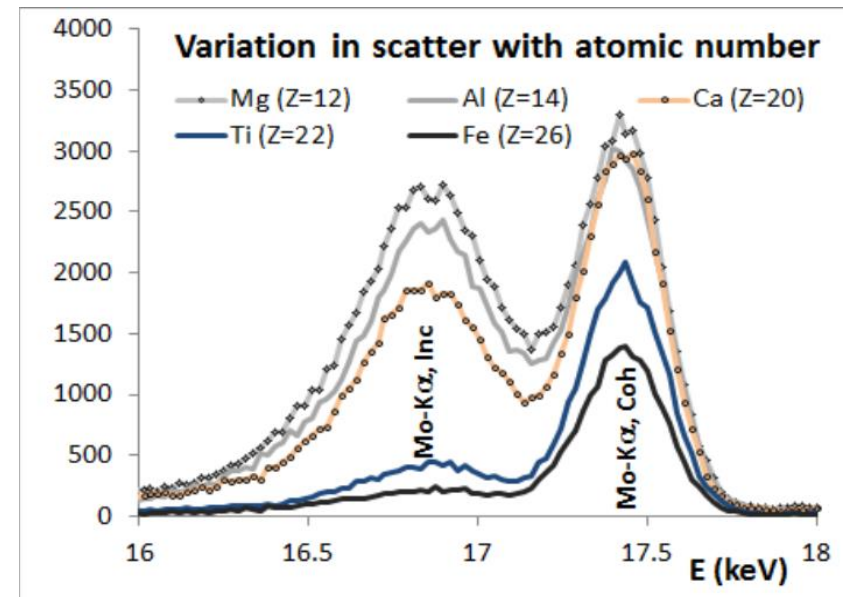
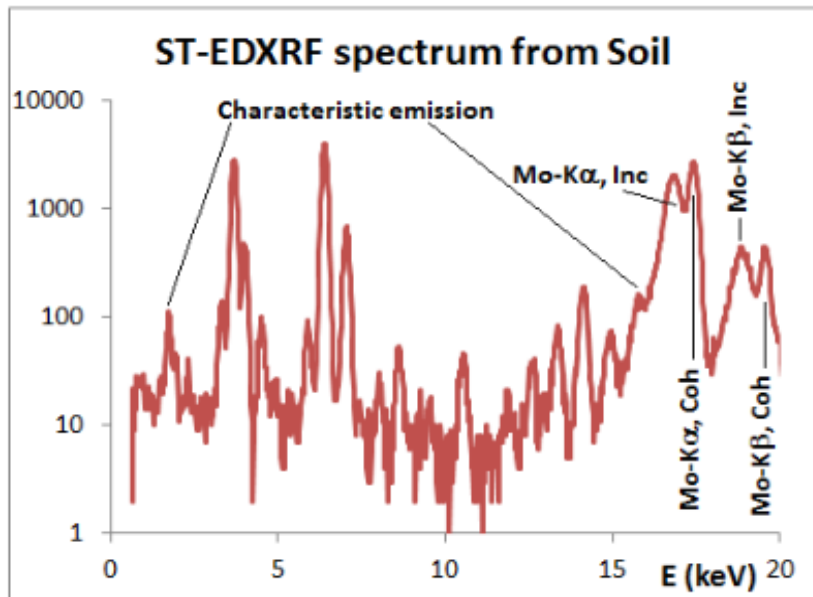
- El espectro medido puede contener otros picos que no corresponden a la emisión de un elemento en particular y deben ser considerados como interferencias espectrales
- Cuando la intensidad de una línea de emisión particular es alta, otros dos tipos de picos pueden estar presentes en el espectro: picos de escape y picos de suma.
- **Escape:** parte de la carga que se genera en el detector es absorbida por la ionización de un átomo del material del detector (Si o Ge). Picos de alta intensidad
- **Suma:** Si los rayos X de una determinada energía son muy intensos, existe la posibilidad de que dos fotones lleguen al detector casi al mismo tiempo



Evaluación de los espectros

Picos de dispersión:

- En el caso de utilizar fotones de rayos X o gamma para la excitación de la muestra, estos fotones también sufrirán dispersión Rayleigh (elástica) y Compton (inelástica) en la muestra
- La dispersión tiene lugar en todos los elementos presentes en la muestra, los picos de dispersión son útiles para la interpretación de los datos (matriz)
- Las secciones transversales de dispersión varían no solo con la energía de la radiación entrante, sino también con el número atómico del átomo de dispersión.



Temas a tratar:

- Principales componentes de un sistema espectrométricos de XRS
 - Fuentes de excitación
 - Modificadores
 - Detectores
- Espectros de emisión
- **Diferentes técnicas de emisión**

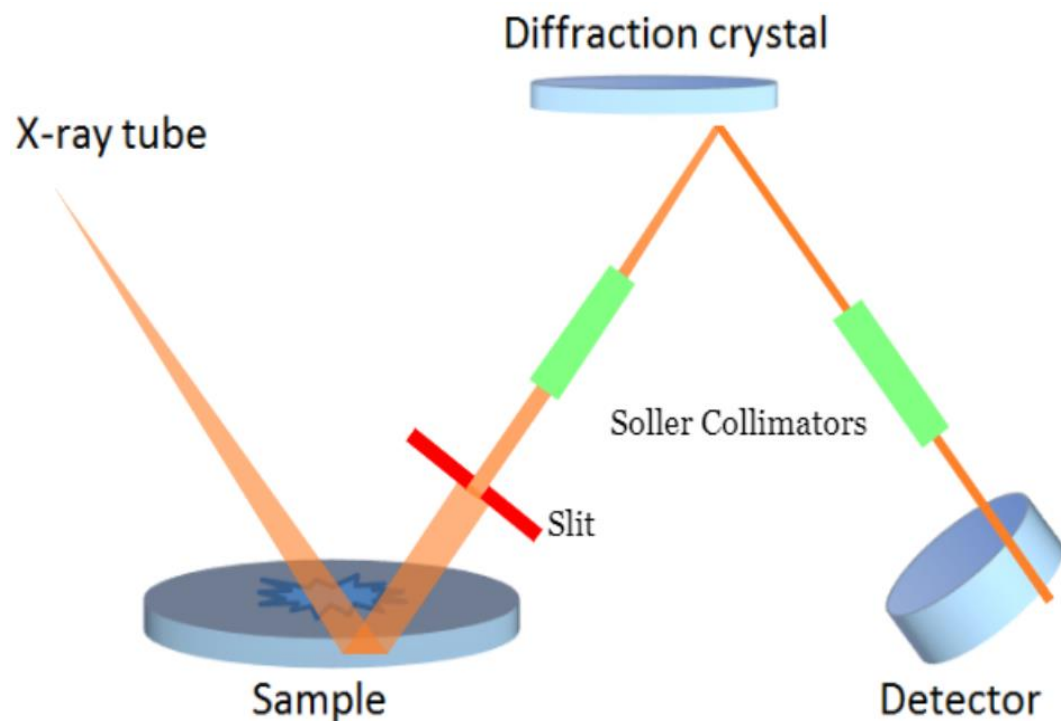
Técnicas de emisión

- Las técnicas de emisión de rayos X son una excelente herramienta para el **análisis cualitativo**, ya que permiten identificar la presencia de una serie de elementos químicos de forma rápida e inequívoca.
- Si se realizan las correcciones adecuadas para compensar las diferencias en la atenuación de los rayos X en la muestra, las técnicas también son útiles para el **análisis cuantitativo**.

Técnicas de emisión

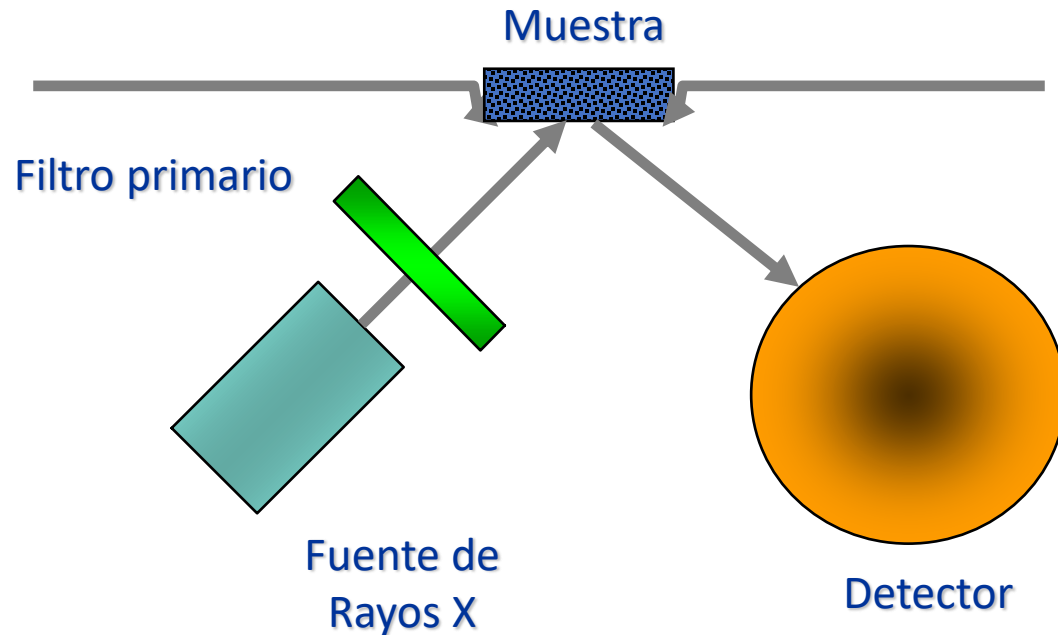
- **Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X**
 - **Dispersión de Longitud de Onda (WDXRF)**
 - **Dispersión de Energías (EDXRF)**
- Análisis XRF de sincrotrón
- Análisis de microsonda electrónica (SEM-EDS)
- Emisión de Rayos X inducidas por partículas (PIXE)
- Aplicaciones para mapeo de elementos (μ -XRF, XRF-confocal, otras)

Técnicas de emisión: WDXRF



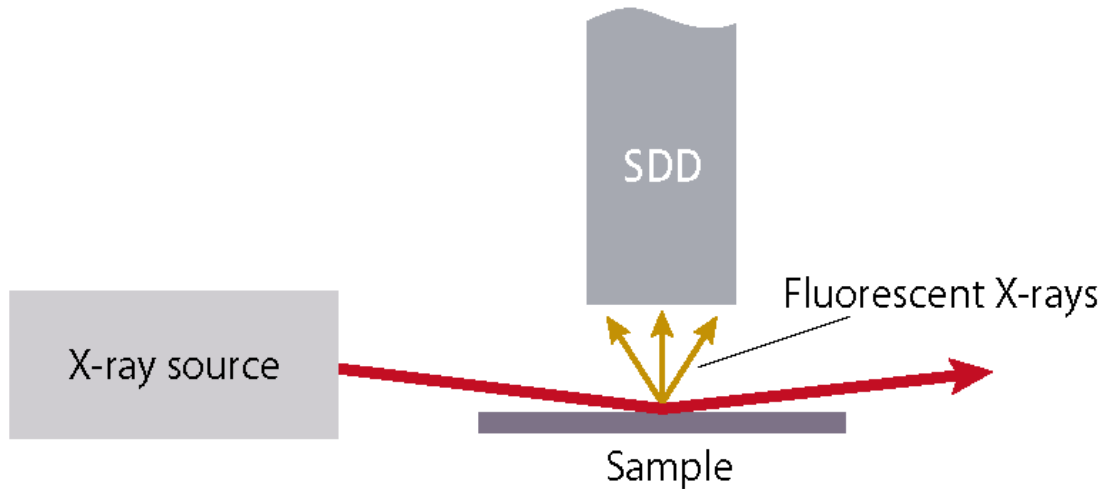
- Excitación simultánea y detección selectiva
- Bajos límites de detección, especialmente para elementos más ligeros
- Alta resolución (entre 5 a 20 eV), buena para análisis de elementos ligeros
- Alta sensibilidad, permitiendo análisis a elementos trazas
- Alto rendimiento y análisis consistentes
- WDXRF suelen tener una menor eficiencia (recuentos por unidad de concentración) que los espectrómetros EDXRF
- Altos costos, operación compleja
- Requiere tubos de alta potencia

Técnicas de emisión: EDXRF



- Excitación selectiva y detección simultánea
- Tiempo de medición relativamente menor que en WDXRF
- Resolución menor que WDXRF (~ 150 eV)
- Mayor sensibilidad, pudiendo utilizar tubos de menor potencia
- Con el desarrollo de la tecnología, buen rendimiento y análisis consistentes
- Mayor eficiencia (recuentos por unidad de concentración) que los espectrómetros WDXRF
- Menores costos, operación sencilla y versátil

Técnicas de emisión: EDXRF. Reflexión Total



[TXRF | PT Lab Sistematika Indonesia \(labsystematic.com\)](http://labsystematic.com)

- Es una técnica EDXRF, geometría particular
- Análisis de elementos trazas y ultra-trazas en pequeñas cantidades de muestras (microgramos)
- Lamina fina, **no efectos de matriz**
- Generalmente, análisis de elementos $Z > 13$
- Requiere de mayor preparación de las muestras (digestión, secado, etc)
- Altos costos (equipamiento y preparación de muestras)



2023
AÑO DE
Francisco
VILLA
EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO

GRACIAS



SENER
SECRETARÍA DE ENERGÍA



ININ
INSTITUTO NACIONAL
DE INVESTIGACIONES
NUCLEARES