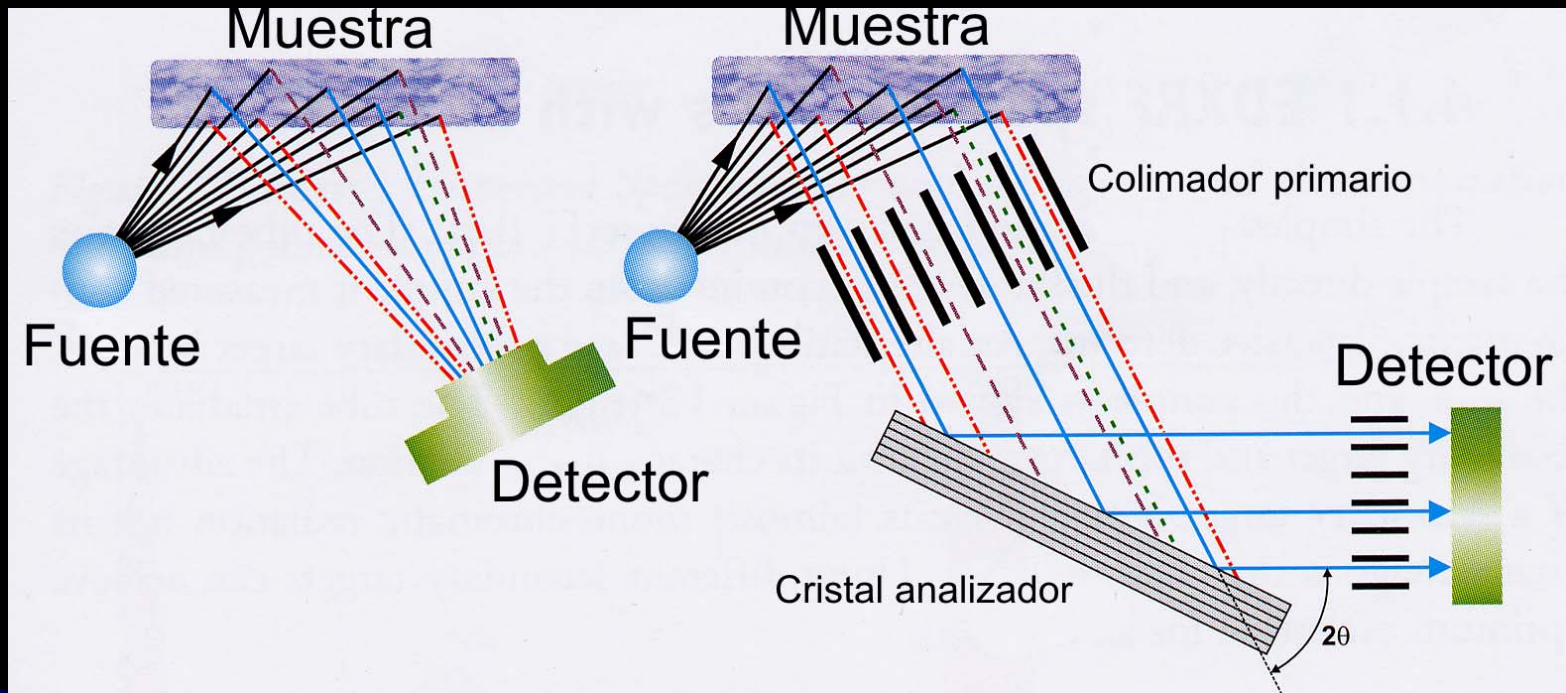


Espectrómetros de fluorescencia de rayos-X



$$\frac{1}{\lambda} \propto Z^2$$

Moseley

$$\frac{1}{\lambda} \propto E$$

Teoría cuántica

así $Z^2 \propto E$

$$\frac{1}{\lambda} \propto Z^2$$

Moseley

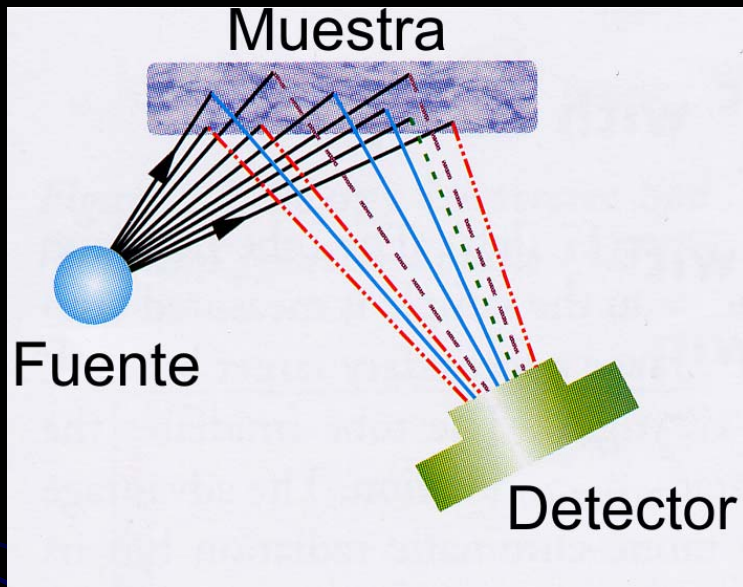
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Ley de Bragg

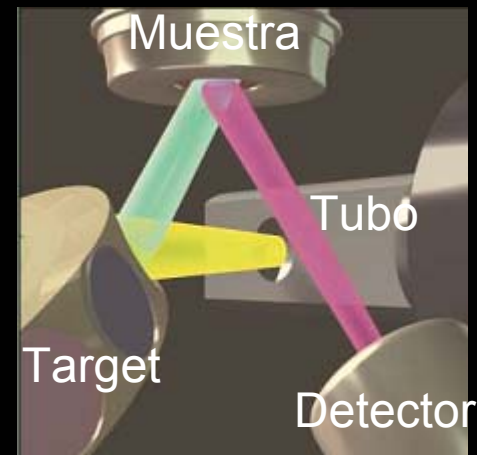
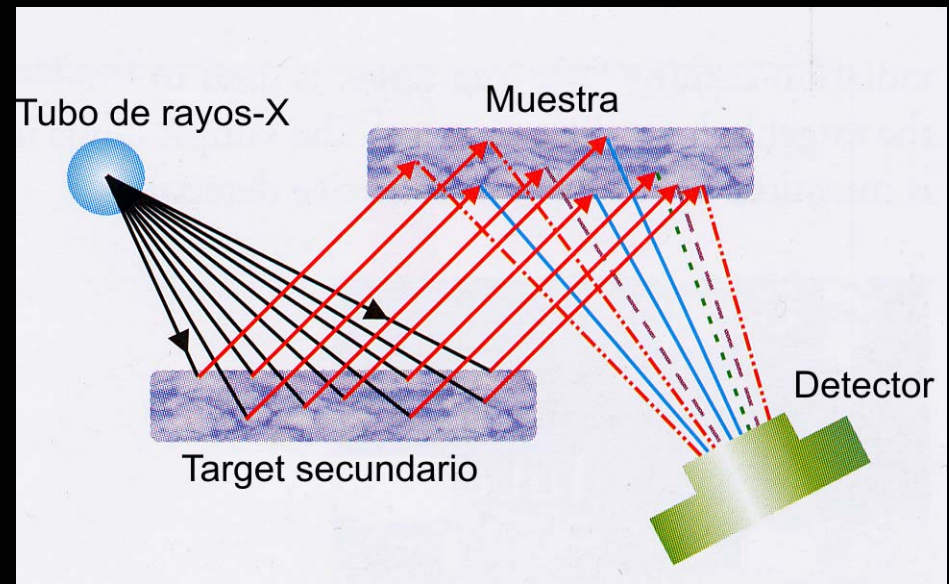
así $Z^2 \propto \frac{n}{2d} \cdot \frac{1}{\sin \theta}$

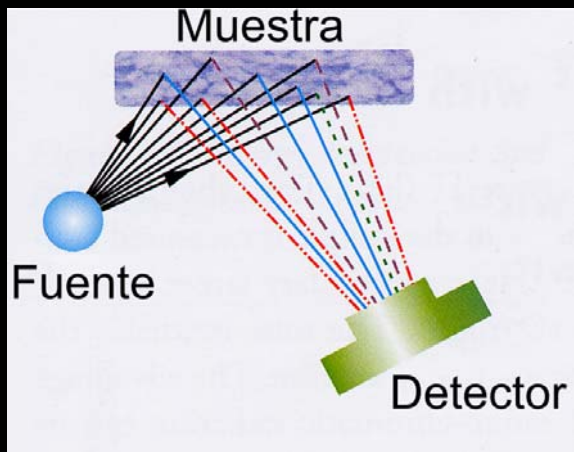
Diseño básico de una espectrómetro de dispersión de energías y de un espectrómetro de dispersión de longitudes de onda (fundamentos)

EDXRF con óptica 2D



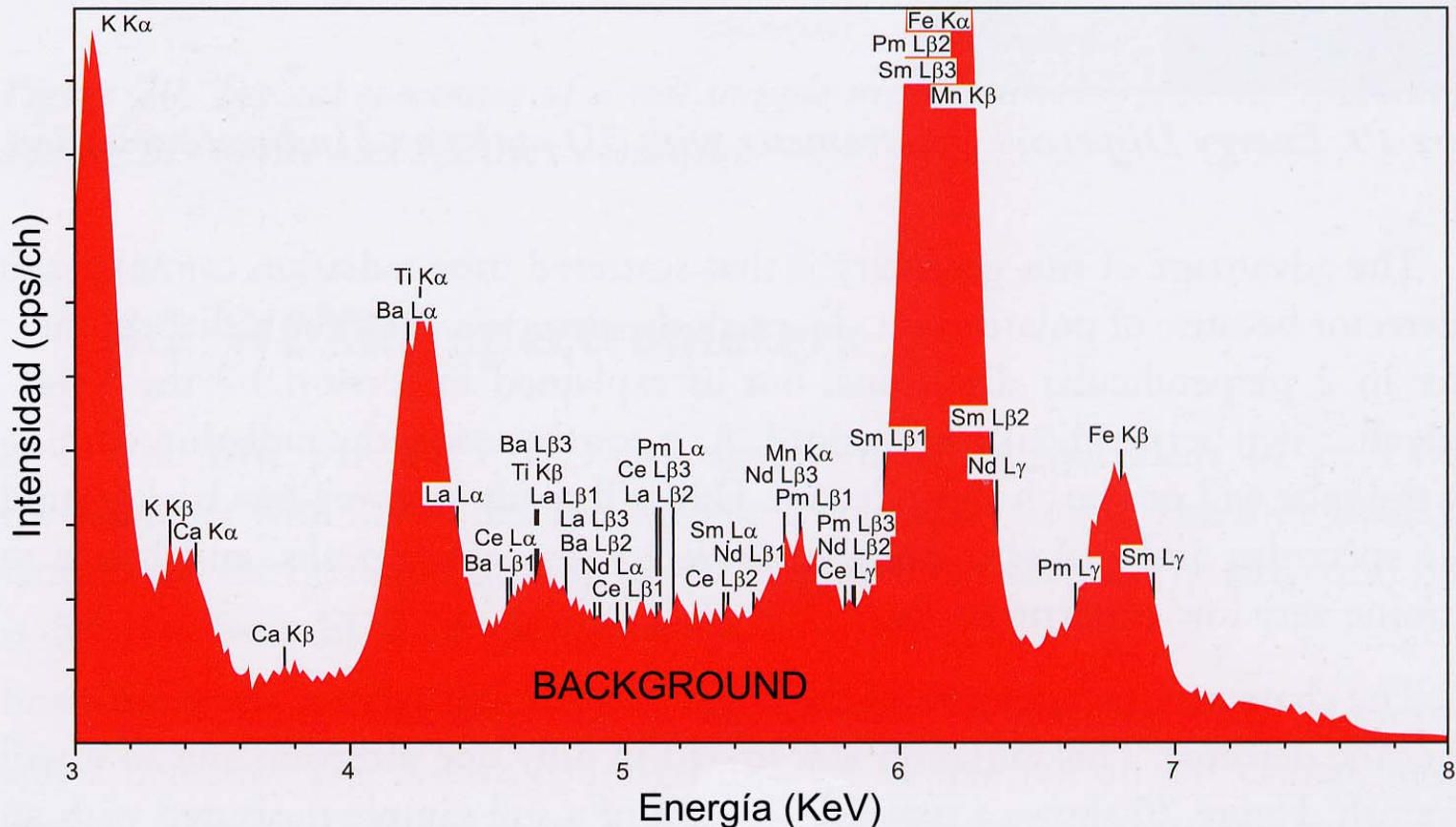
EDXRF con óptica 3D



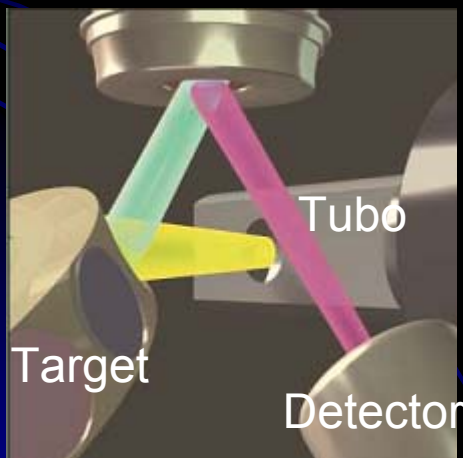
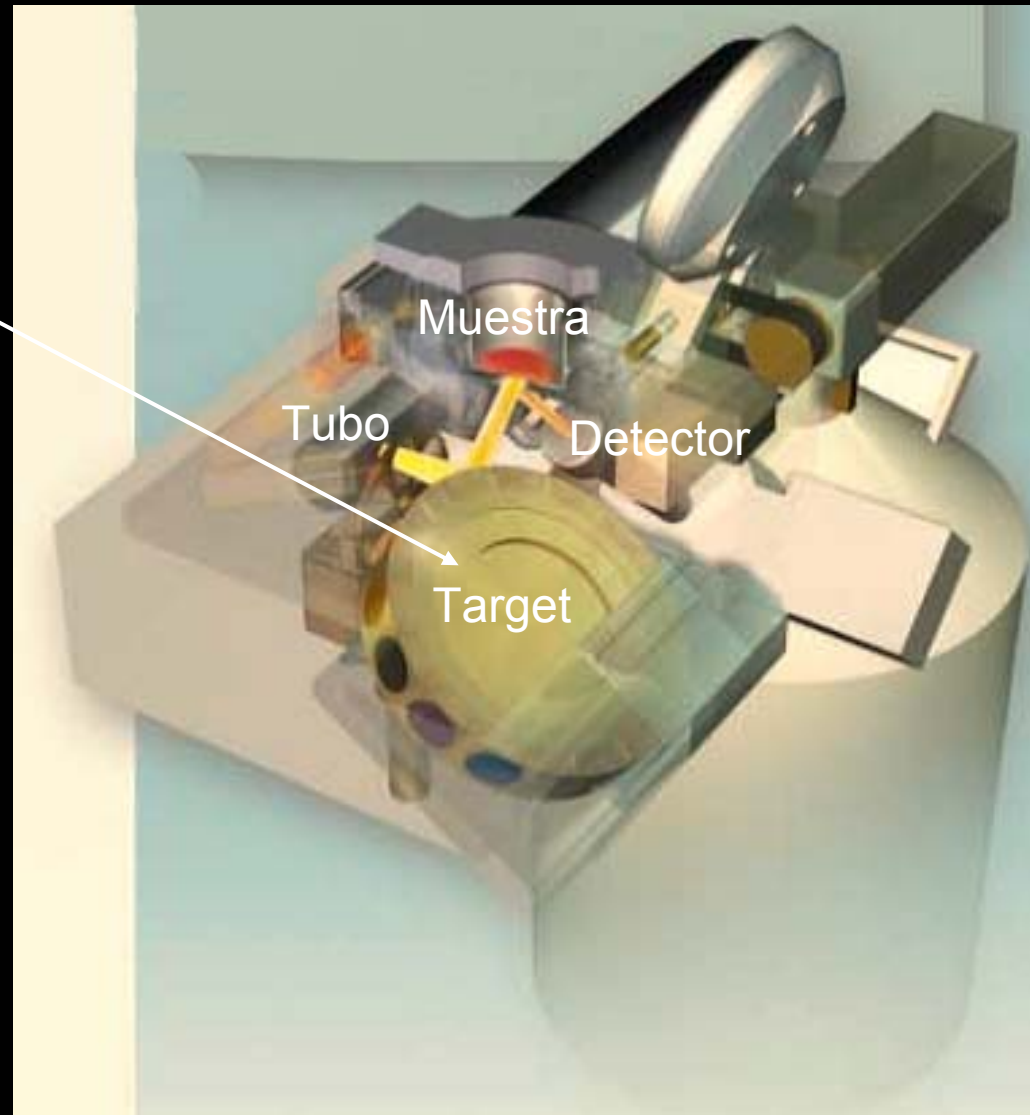
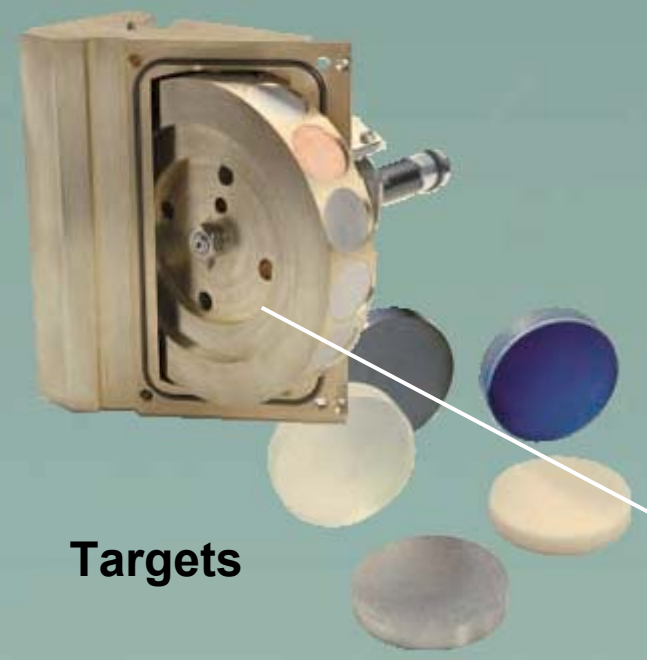


EDXRF con óptica 2D:

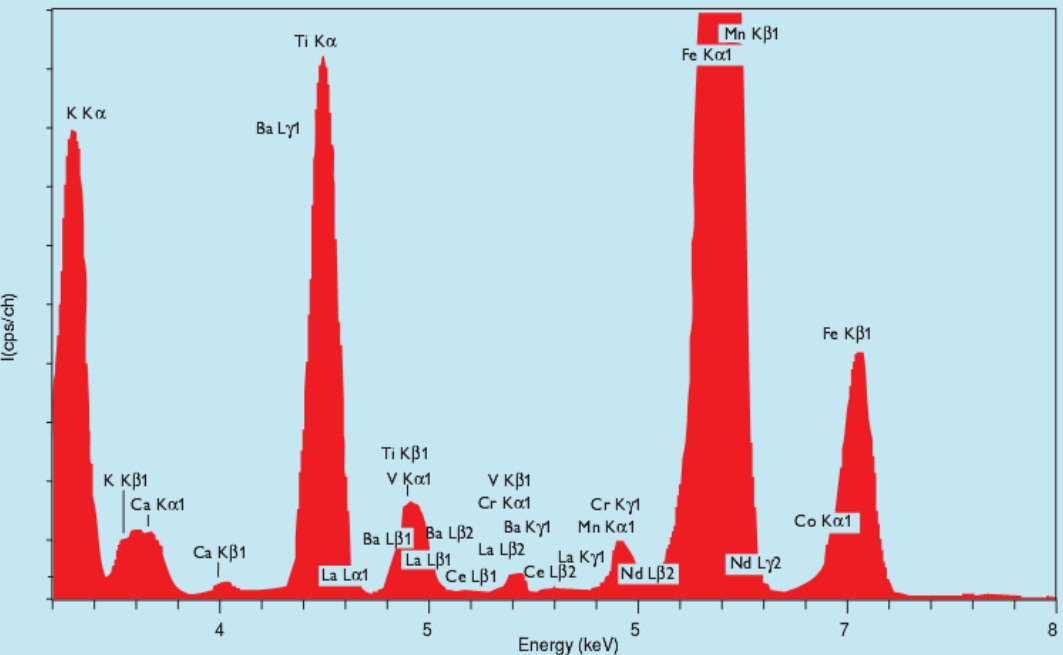
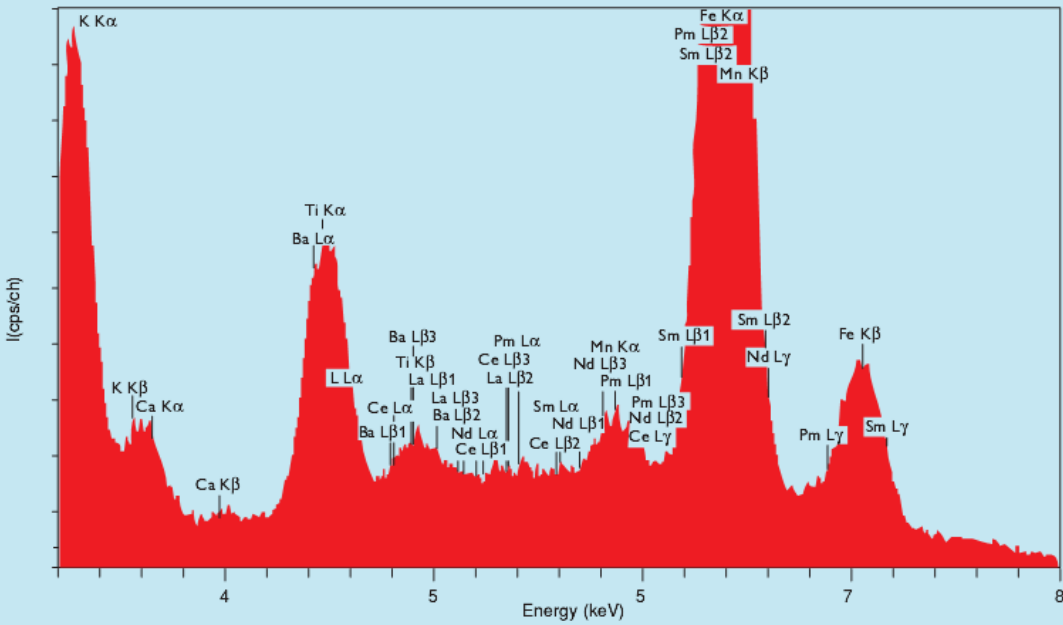
- Configuración más simple
- Se detecta radiación del tubo (alto background)
- Difícil detección de picos pequeños y por tanto no se cuantifican elementos en bajas concentraciones



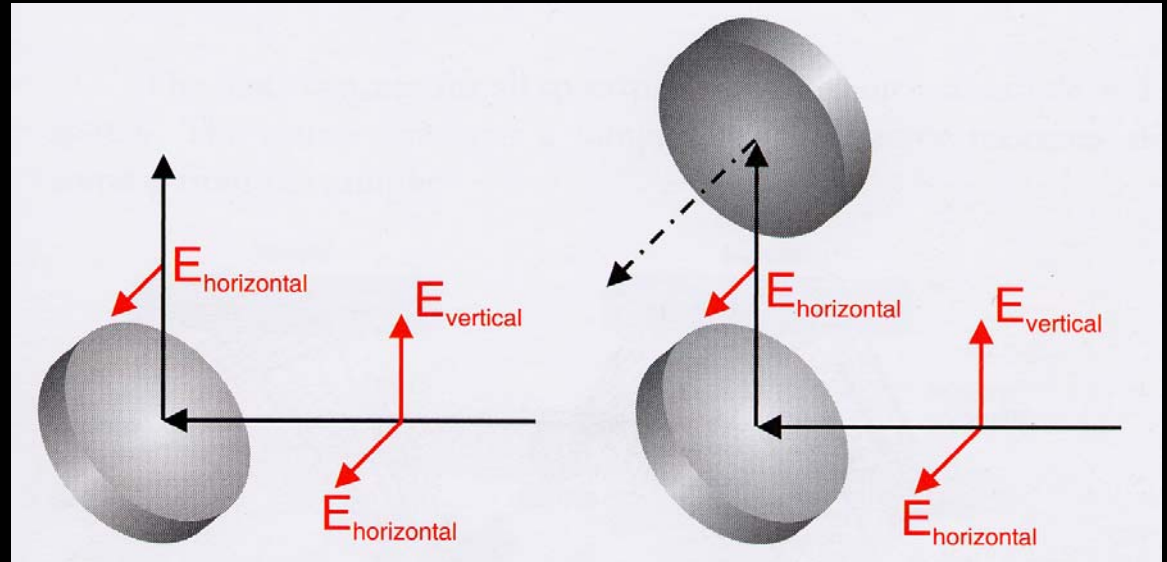
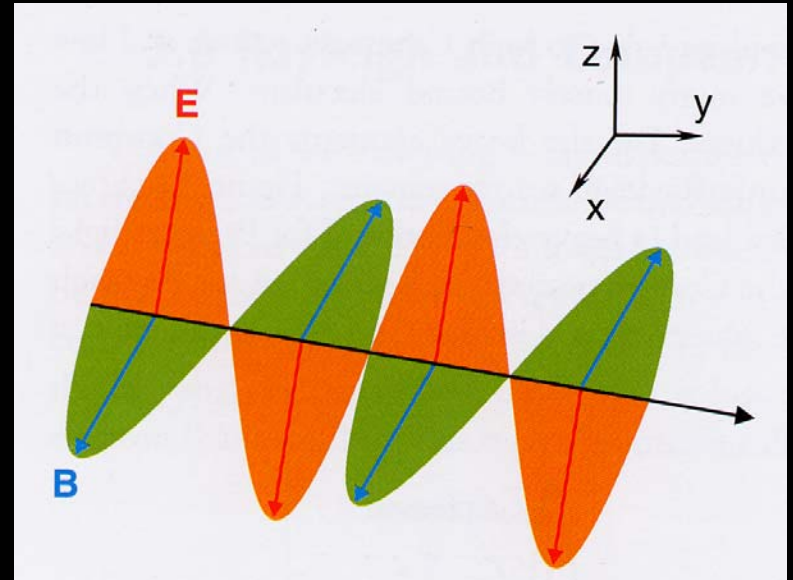
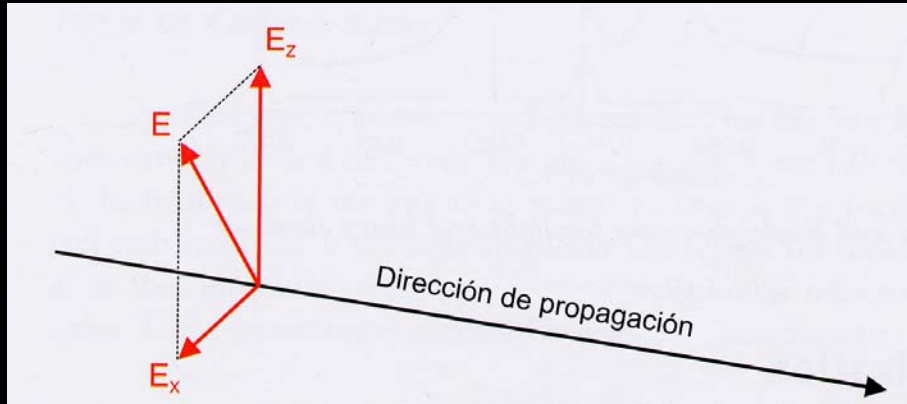
EDXRF con óptica 3D con target



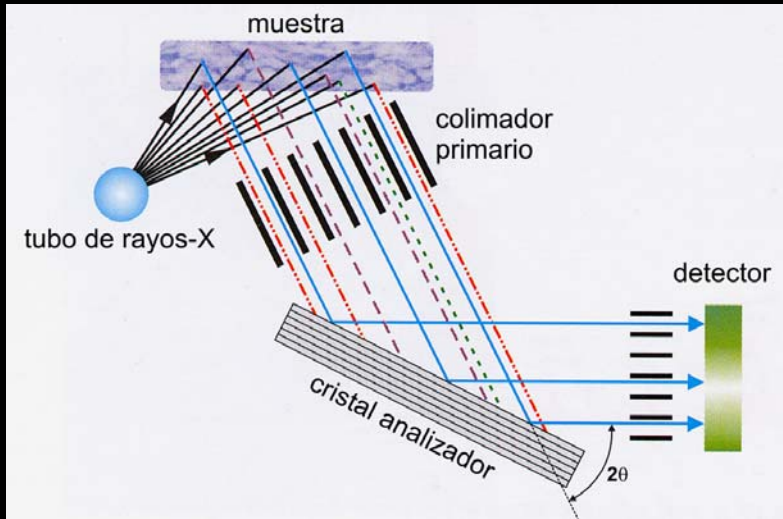
Comparación de dos diagramas de EDXRF con óptica 2D y 3D



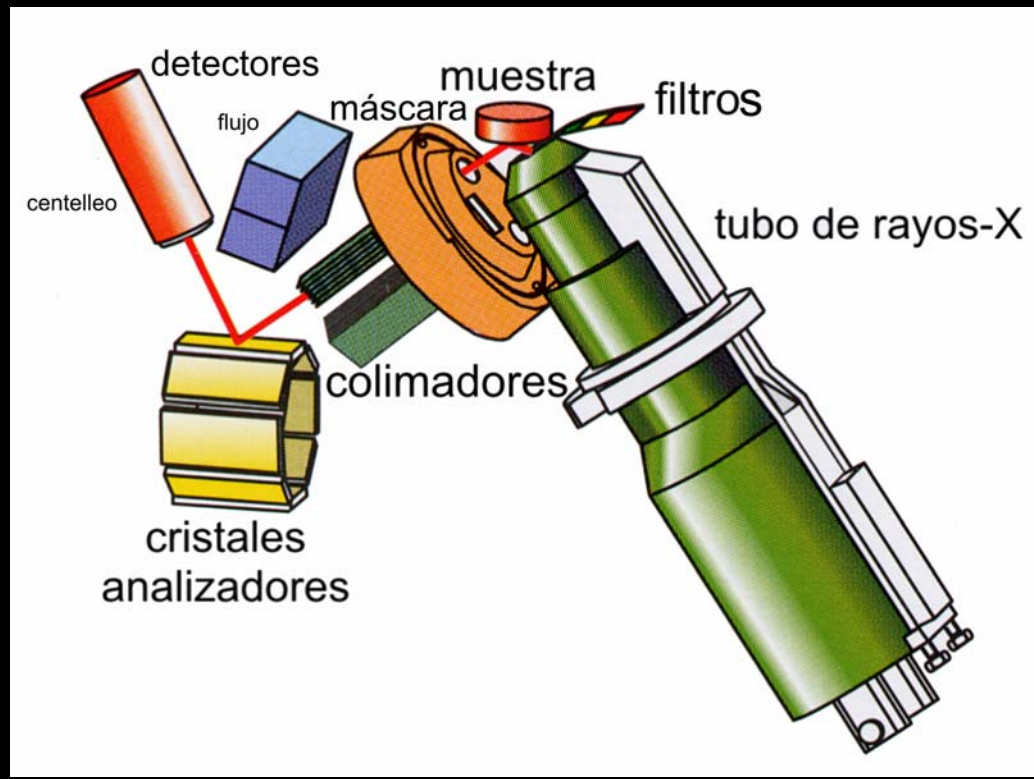
POLARIZACIÓN



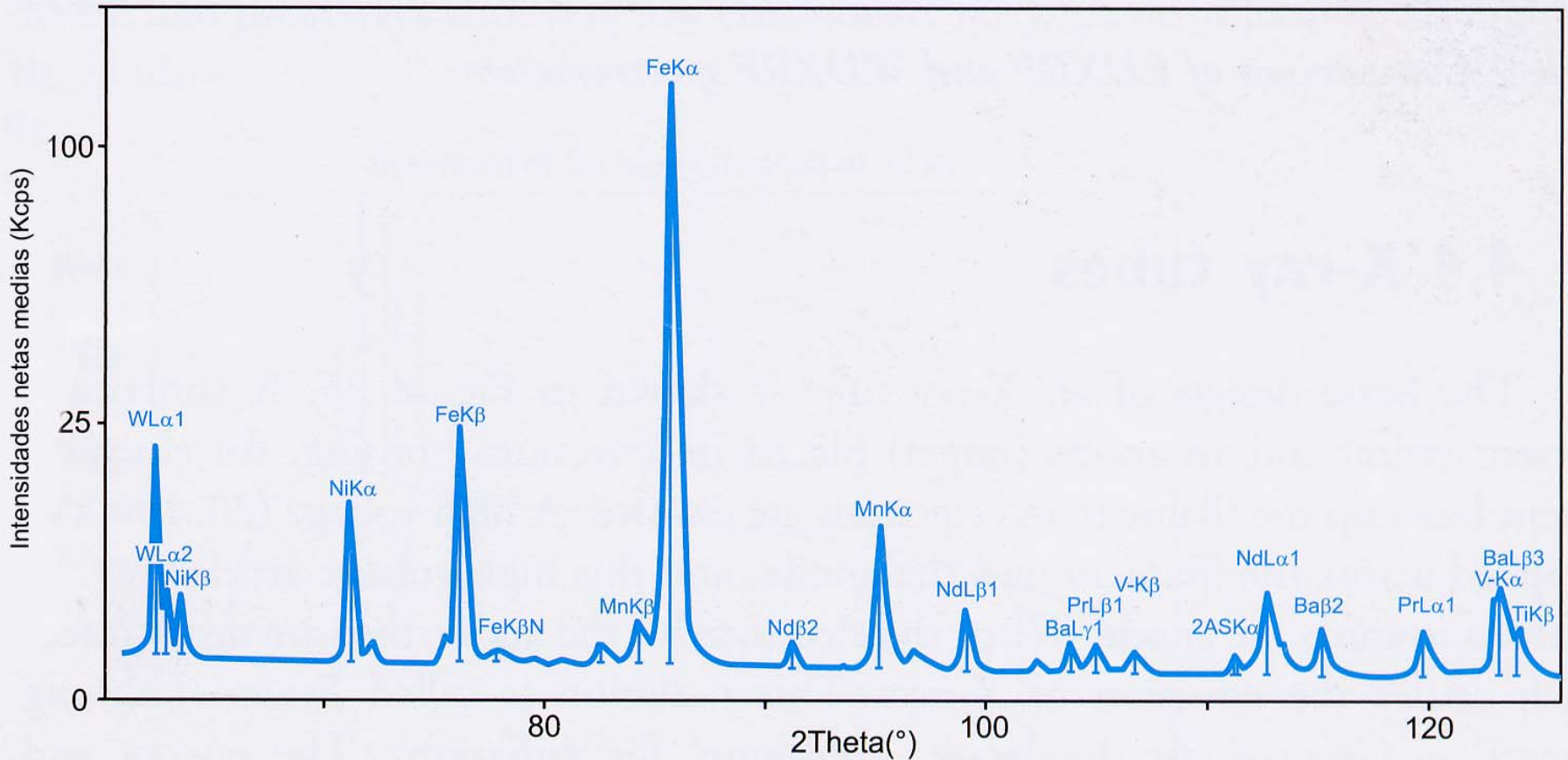
Espectrómetros de WDXRF



Su diferencia fundamental con los EDXRF es el sistema de detección (colimadores y un sistema acoplado a un goniómetro formado por un cristal analizador y detector).

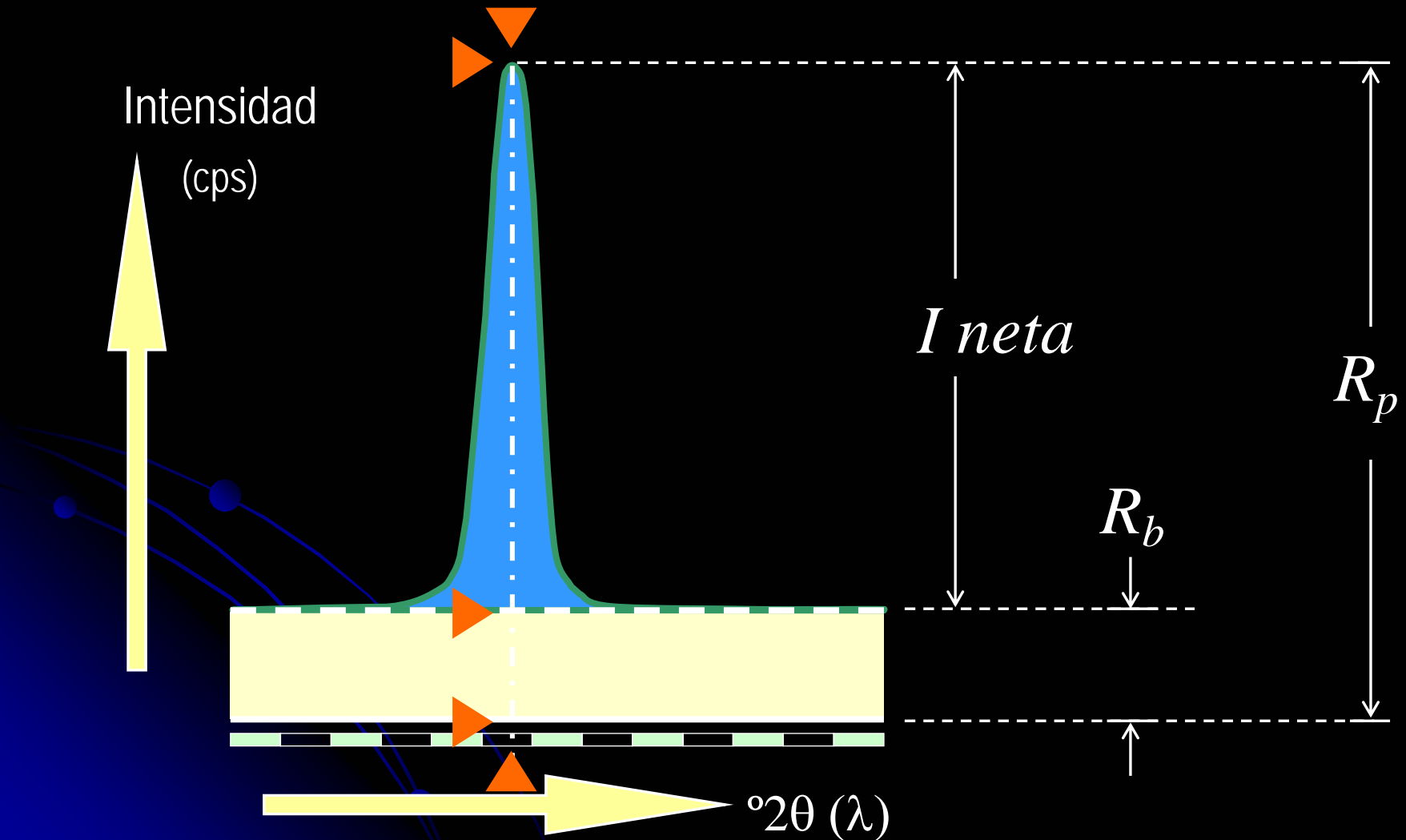


Esquema de un espectrómetro secuencial



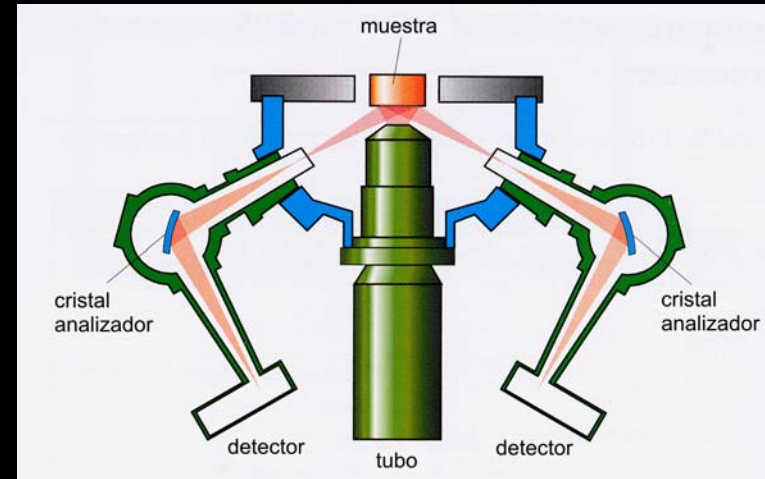
Típico espectro medido con un goniómetro WDXRF de óptica 2D y excitación directa.

Términos utilizados en la expresión de la intensidad en WDXRF



WDXRF con multicanales simultáneos

Un espectrómetro simultáneo es ideal para análisis de rutina donde los elementos de interés son conocidos por adelantado.



Se usan las mismas condiciones de excitación para todos los elementos, con ópticas de enfoque particulares para cada uno.

En pocos segundos se completan análisis multielementales.

Los instrumentos simultáneos pueden también ser equipados con uno o más goniómetros.

EDXRF Vs WDXRF

La elección de uno u otro sistema debe evaluar:

- **Costes del aparato y del mantenimiento**
- **Espacio disponible**
- **Tiempo de preparación de las muestras**
- **Resolución**
- **Solapamientos espectrales**
- **Radiación de fondo "Background"**
- **Eficiencia en la fuente "Potencia de consumo"**
- **Eficiencia en la excitación**

EDXRF y WDXRF “algo más que un espectro al revés”

La energía de una radiación es inversamente proporcional a su longitud de onda

Espectro EDXRF con detector de Si(Li)

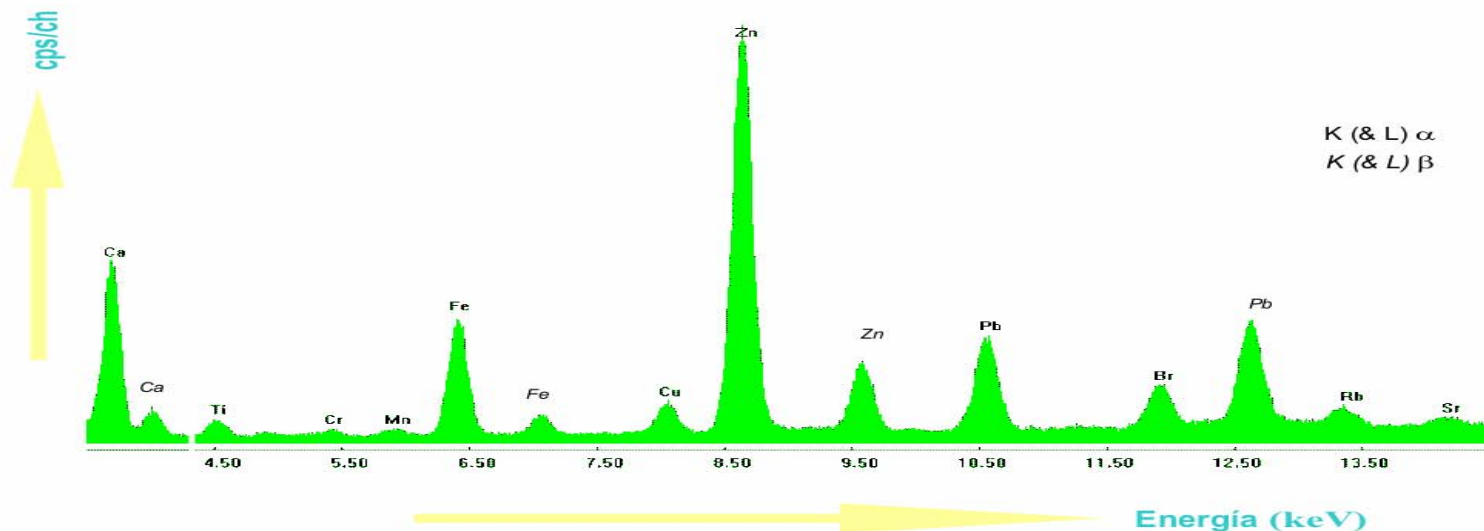
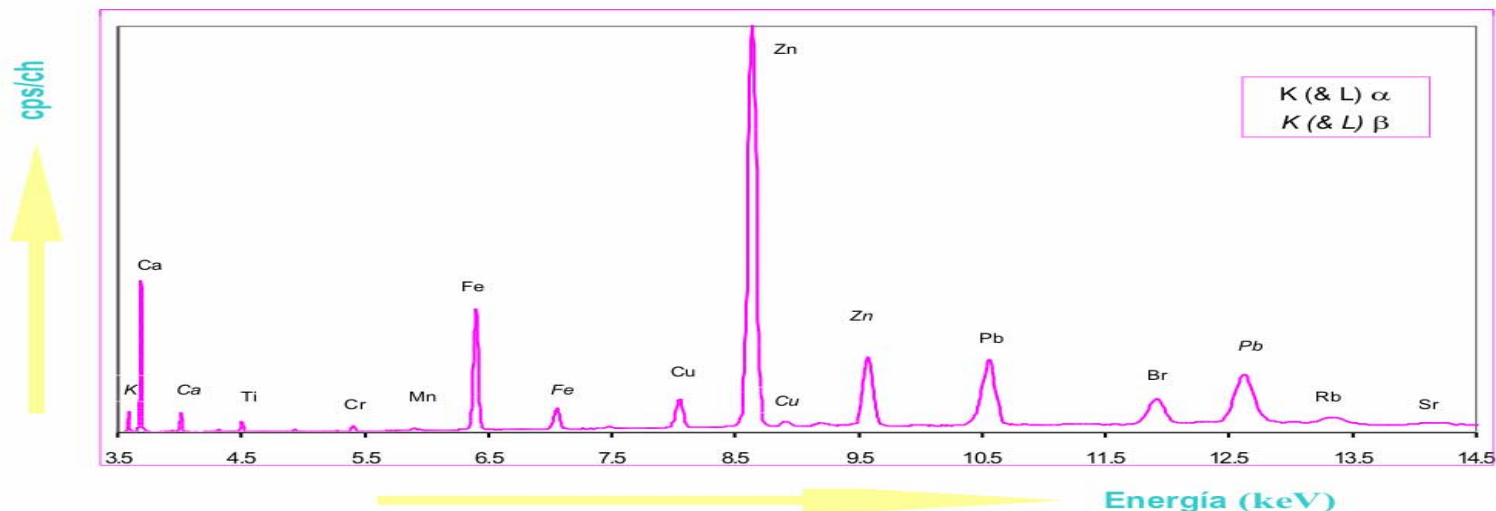


Diagrama WDXRF en una escala de energía



RESOLUCIÓN

Describe la anchura a mitad de altura de los picos en el espectro (a menos nº de resolución, mejor se distinguen las líneas próximas)

- La resolución de los sistemas WDX depende del cristal analizador y del diseño óptico (colimación, espaciado y reproducibilidad posicional) y es independiente del detector. Valores comunes pueden estar entre 20 eV en aparatos baratos y 5 eV en laboratorios instrumentales.
- La resolución de los sistemas EDX dependen de la resolución del detector. Pueden variar entre 150 eV o menos para un detector de Si(Li) enfriado con N₂ líquido, 150-220 eV para otros detectores de estado sólido, o >600 eV para contadores proporcionales de gas.

VENTAJA WDXRF: Alta resolución significa pocos solapamientos espectrales y más bajas intensidades de fondo.

VENTAJA EDXRF: Ausencia de cristales analizadores y óptica compleja que son caros y se pueden estropear (goniómetro móvil).

SOLAPAMIENTOS ESPECTRALES

Se necesitan las deconvoluciones espectrales para determinar las intensidades netas cuando dos líneas se solapan y la resolución no permite medirlas independientemente.

- Con WDX de alta resolución (pequeño valor de eV) no se necesita hacer correcciones por solapamiento en la mayor parte de los elementos y aplicaciones. Las intensidades de cada elemento se determinan en una única adquisición.
- El analizador EDX está diseñado para detectar un grupo de elementos a la vez. Se debe usar un mismo tipo de método de deconvolución para corregir los solapamientos. Este error es bastante importante en aparatos de baja resolución (>150 eV)

VENTAJA WDXRF: Las rutinas de deconvolución introducen errores debidos al conteo estadístico de los otros elementos para los que se está realizando una corrección de solapamiento. Esto supone doblar o triplicar el error.

RADIACIÓN DE FONDO “BACKGROUND”

Es un factor limitante para la determinación de los límites de detección, repetitividad y reproducibilidad.

- Como WDX utiliza un flujo de radiación directo el background en la región de medida está directamente relacionado a la cantidad de radiación continua en dicho intervalo, lo cual es determinado por la resolución.
- El analizador EDX puede usar filtros y/o blancos “target” para reducir la cantidad de radiación continua en el área de medida que también es dependiente de la resolución, mientras se está produciendo un pico de rayos-X de alta intensidad para excitar el elemento de interés.

IGUALDAD:

WDX tiene la ventaja debida a la resolución, así si un pico tiene 1/10 de anchura también tiene una décima parte de fondo.

EDX con filtros y blancos “target” pueden reducir las intensidades del fondo por un factor de 10 o más.

EFICIENCIA DE LA FUENTE

Determina cuanta potencia es necesaria en el tubo de rayos-X para que el sistema trabaje óptimamente. Implica menor coste de mantenimiento.

- Cada vez que un haz de rayos-X es difundido por una superficie, la intensidad se reduce por un factor de 100. Cualquiera de los sistemas de XRF pierde en el proceso de excitación de la muestra, pero un WDX también pierde intensidad por un factor 100 en el cristal analizador (multicapas son más eficientes). Además el camino entre muestra y detector puede superar los 10 cm introduciendo una enorme pérdida por la geometría del sistema.
- EDX con su excitación directa evita consumo de intensidad de rayos-X. Cuando hay filtros se requiere 3 a 10 veces más energía. Si se usa un blanco "target" se usan 100 veces más (similar a WDX). Pero el camino desde la muestra al detector suele ser <1 cm.

VENTAJA EDXRF: Para alcanzar cuentas similares en el detector, WDX necesita 100-1000 veces el flujo de un sistema de excitación directa de EDX y 10-100 veces el de un sistema de blanco secundario EDX. Por esto WDX es un sistema de mayor costo.

EFICIENCIA EXCITACIÓN

Se suele expresar en ppm por cuentas por segundo (ppm/cps). Es otro de los factores importantes para establecer los límites de detección, repetitividad y reproducibilidad. La eficiencia relativa de excitación se mejora cuanto más próxima es la energía de la fuente de rayos-X a la energía de la discontinuidad de absorción del elemento de interés.

WDXRF suele usar rayos-X no alterados para la excitación. Esta radiación contiene un continuo de energía con la mayor parte de las λ no óptimas para la excitación del elemento de interés.

EDXRF puede usar filtros para reducir el espectro continuo en las líneas elementales, e incrementar el porcentaje de rayos-X por encima de la discontinuidad de absorción del elemento de interés.

Los filtros también se pueden usar para filtrar la líneas de fluorescencia justo encima de la discontinuidad de absorción, para mejorar la eficiencia de excitación.

Los blancos "target" secundarios proporcionan fuentes casi monocromáticas que pueden ser optimizadas para la medida de ciertos elementos con una eficiencia óptima de excitación.

Tabla resumen comparativa entre EDXRF y WDXRF

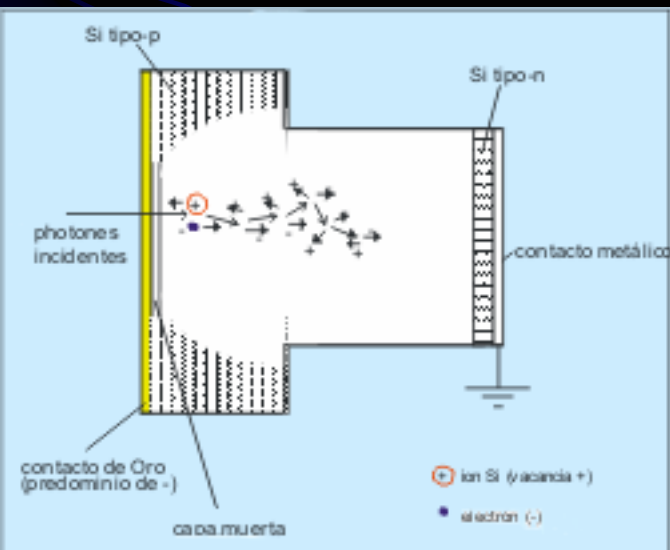
	EDXRF	WDXRF
Rango de elementos	Na ... U	Be ... U
Límite de detección	Menos óptima para elementos ligeros y buena para pesados	Buena para todos los elementos
Sensibilidad	Menos óptima para elementos ligeros y buena para pesados	Razonable para elementos ligeros y buena para pesados
Resolución	Menos óptima para elementos ligeros y buena para pesados	Buena para elementos ligeros y menos óptima para pesados
Coste	Relativamente barato	Relativamente caro
Consumo de potencia	5 ... 1000 W	200 ... 4000 W
Tipo de medida	Simultáneo	Secuencia/simultáneo
Partes movibles críticas	No	Cristal y Goniómetro

OTROS DISPOSITIVOS QUE PODEMOS ENCONTRAR EN LOS ESPECTRÓMETROS

Target secundarios: Son cristales que hacen de fuentes monocromatizadoras de radiación. Se intercalan entre el tubo de rayos-X y la muestra. Hay tres tipos de target secundarios en función de su utilidad: target fluorescente, target Barkla y target Bragg.

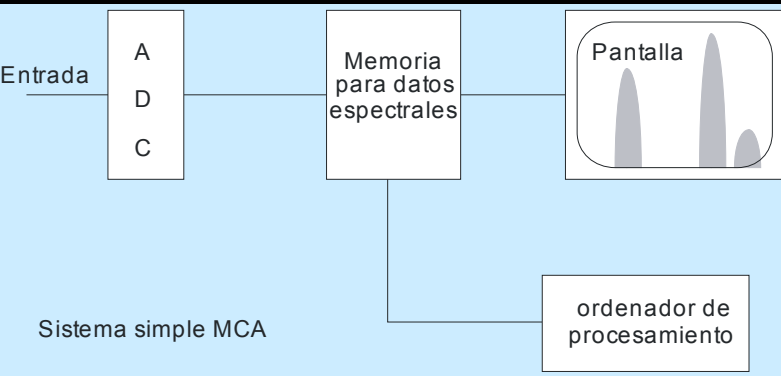


Detectores: En EDXRF se suelen usar detectores de estado sólido, mientras que en WDXRF se usan detectores de flujo de gas y detectores de centelleo.



Los de estado sólido miden un amplio rango de elementos (Na-U), los detectores de gas miden elementos del Be al Cu, y los de centelleo del Cu al U. Todos estos detectores producen pulsos eléctricos cuando un fotón de rayos-X entra en ellos, y la altura de este pulso es proporcional a la energía del fotón incidente. Los pulsos son amplificados y entonces contados en un analizador multicanal

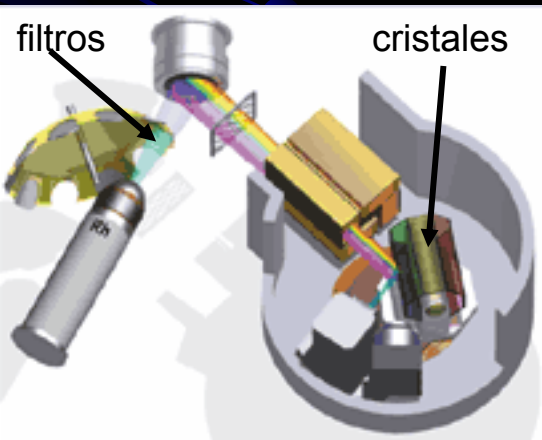
Analizador multicanal (MCA):



Cuenta cuantos pulsos son generados en cada intervalo de altura. El número de pulsos de cierta altura dada da la intensidad de la correspondiente energía. Cuantos más niveles de energía sea capaz de distinguir, mayor resolución

Filtros: Se sitúan entre la fuente y la muestra para reducir la intensidad de líneas que interfieran y para incrementar la relación pico-ruido de fondo

Cristal analizador: Un cristal analizador se puede considerar como un apilamiento de capas con igual espesor y separación constante. Se produce difracción “reflexión” de los rayos-X que inciden sobre él cuando la diferencia de camino entre el haz incidente y el “reflejado” es un número entero de λ . Es decir cuando se cumple la ley de Bragg: $n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$



Un detector situado en el ángulo θ puede medir las intensidades de las correspondientes longitudes de onda

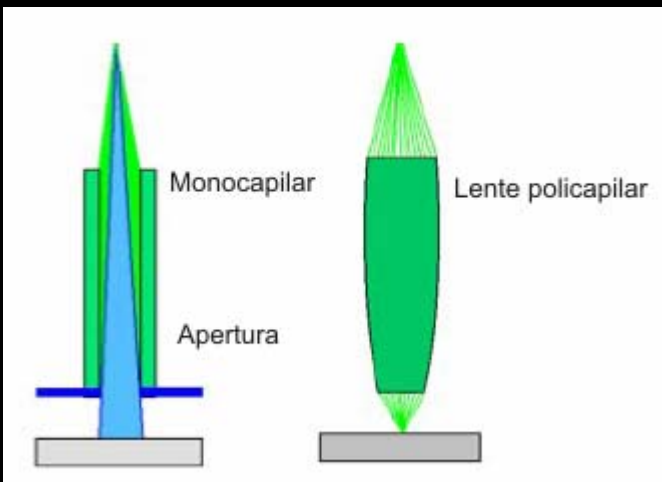
colimadores: Son placas paralelas que hacen que los rayos-X sean paralelos y caigan en el ángulo exacto en el cristal. El colimador primario se coloca entre la muestra y el cristal y un secundario puede estar situado entre el cristal y el detector

Máscaras: Es una placa absorbente con un agujero que evita que llegue al detector la radiación de fluorescencia del portamuestras

Spinner: Hace que la muestra rote durante la medición para minimizar heterogeneidades y arañazos superficiales

Sistema de vacío y de helio:

Los espectrómetros de XRF poseen una cámara de vacío para evitar la absorción de radiación del aire (los elementos ligeros serían absorbidos por el aire). Los líquidos y polvos húmedos no pueden medirse en vacío porque se evaporarían, así que se miden en atmósfera de He que absorbe las radiaciones de elementos ligeros hasta el flúor



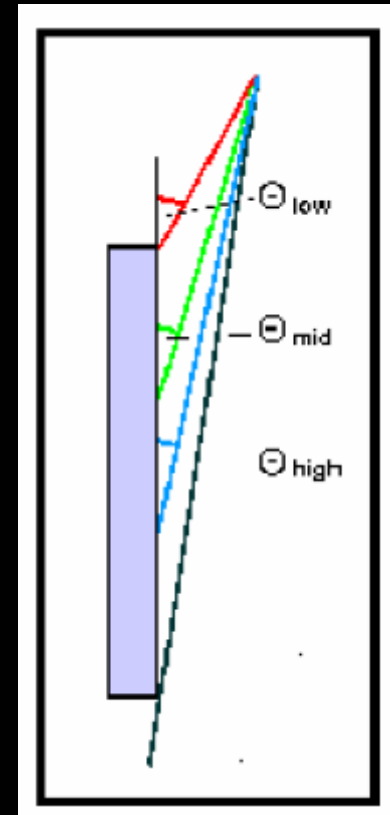
Óptica capilar:

Concentra la radiación de excitación para medir áreas pequeñas de muestras.

Se coloca muy cerca del tubo para capturar un gran ángulo de radiación y por incidencia directa y reflexión total se concentra en un pequeño spot.

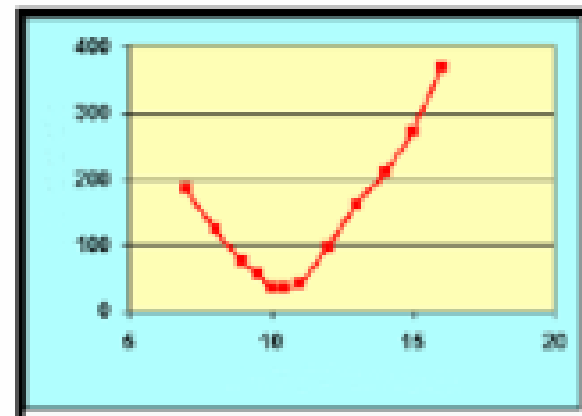
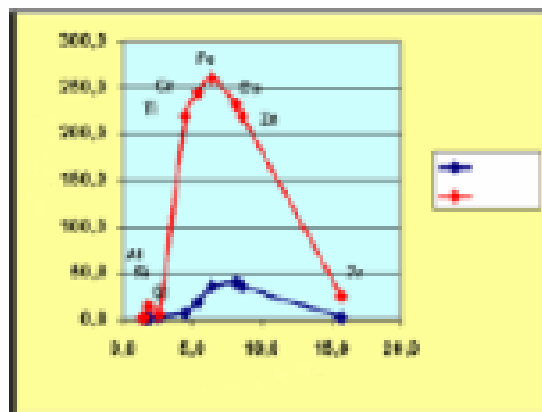
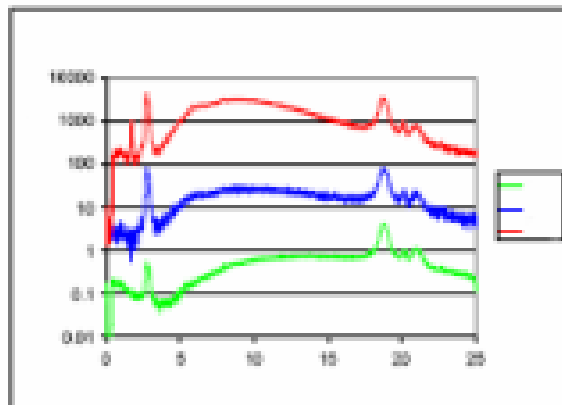
La ganancia de intensidad depende inversamente de la energía, debido al ángulo de reflexión total (altas intensidades no son reflejadas en la parte alta, se reflejan totalmente en la parte inferior):

$$\theta_c(E) \cong 2.04 \cdot 10^{-2} \frac{1}{E} \sqrt{\rho}$$



Parámetros de óptica capilar

Ópticas	Diámetro de entrada [μm]	Distancia target-óptica [mm]	Transm. [%]	Tamaño de spot [μm]	Brillo normalizado a la apertura
Colimador	1000	120	100	>1000	1
Monocapilar	300	40	~85	100-300	10
Lente policap.	3000	80	~5	30-50	250



- 1) Comparación de la ganancia de intensidad en colimador, monocapilar y lente policapilar.
- 2) Intensidad de elementos puros con monocapilar (300μm) y lente policapilar
- 3) Tamaño de spot (μm) frente a distancia de trabajo (mm)

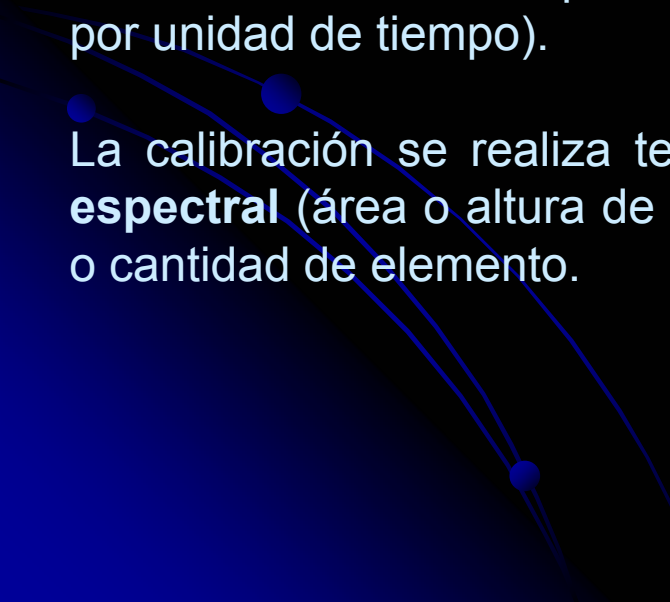
ANÁLISIS CUANTITATIVO

En EDXRF y en WDXRF **básicamente se hace igual**, con los mismos procedimientos matemáticos. La única diferencia es que en EDX se utiliza como estimador de la intensidad el área del pico, mientras en WDX es la altura del mismo.

Se utilizan **intensidades netas**, es decir una vez sustraído el fondo. Después se pasan a concentraciones mediante curvas de calibración previamente realizadas con materiales de referencia.

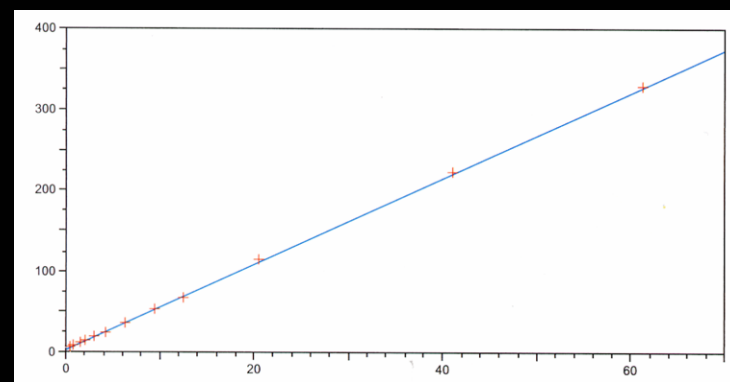
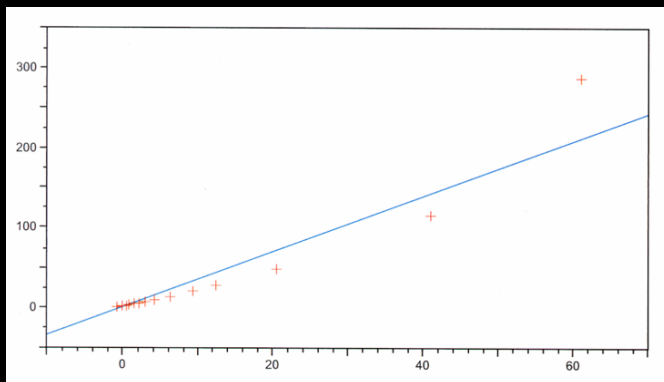
Las intensidades se expresan en **velocidad de cuentas cps** (fotones detectados por unidad de tiempo).

La calibración se realiza teniendo en cuenta que **se mide una característica espectral** (área o altura de pico) y a partir de ello **se deriva una concentración** o cantidad de elemento.



Sensibilidad: Se dice que un método de análisis es sensible si un pequeño cambio en la concentración origina un gran cambio en la medida (p.e.l_n). La sensibilidad de un elemento S_i viene definida por la pendiente de la curva de calibración analítica.

S_i puede variar con la concentración de i; Si suele ser constante para bajas concentraciones de i; S_i puede depender de la concentración de otros elementos en la muestra.



Desviación típica, desviación relativa y varianza total: Las variaciones aleatorias que pueden darse en el análisis se expresan mediante la desviación estándar de una misma medida realizada varias veces o mediante la desviación estándar relativa:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

$$s_r = \frac{s}{x} \cdot 100\%$$

$$s_T^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + \dots + s_n^2$$

donde los subíndices son los factores estadísticamente independientes que contribuyen a la s_{total}

Reproducibilidad: Variabilidad del sistema de medidas causado por diferencias en el comportamiento del operador. Se obtiene por las variaciones medias obtenidas por distintos operadores mientras realizan las mismas tareas. Esto puede influir sobre todo en la preparación de la muestra.

Precisión: Se corresponde con la **incertidumbre aleatoria** en el valor de la medida o la correspondiente en la concentración estimada. Se expresa en términos de desviación típica. En sistemas multicomponentes la precisión en la medida de un elemento puede depender no sólo de la de ese elemento sino de la de cada uno de los otros elementos presentes.

Exactitud: Relaciona el valor de concentración medido con el verdadero valor real.

Sus limitaciones son:

- errores aleatorios (precisión)
- errores sistemáticos debidos a predisposición o sesgo (bias).
- en sistemas multicomponentes, el tratamiento de efectos interelementos puede producir una aproximación bastante reproducible pero puede ser incorrecta la estimación de la concentración

Funciones y curvas analíticas: Son las relaciones entre las medidas “x” y las concentraciones “c” y sus representaciones gráficas

Por ejemplo: el efecto del elemento j en la concentración de i se puede expresar como un multiplicador constante α_{ij} para dar una ecuación lineal: $c_i = \sum_j \alpha_{ij} x_j$ (esto es sólo válido para un estrecho rango de c_i . En otros casos se usan funciones no lineales o se introducen nuevas variables)

Límite de detección: Es la concentración c_L que se obtiene por la medida x_L más pequeña posible que pueda detectarse con razonable certidumbre respecto del ruido de fondo

$$c_L = \frac{(x_L - \bar{x}_{bl})}{S}$$

donde S es la sensibilidad y \bar{x}_{bl} es la media de valores de un blanco semejante a la muestra pero sin el elemento de interés

Se acepta normalmente que el límite de detección debe ser la intensidad neta del pico mayor que 3 veces la desviación típica del ruido de fondo

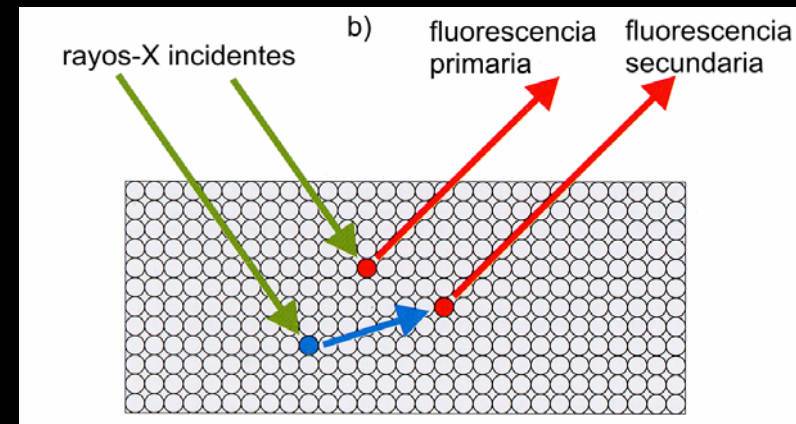
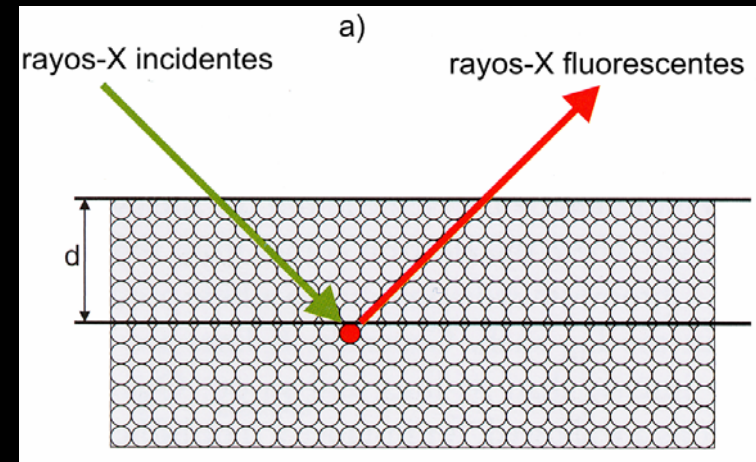
es decir $\frac{N_p}{\sqrt{N_{bl}}} \geq 3$ (N_p cuentas netas del pico y N_{bl} cuentas del fondo)

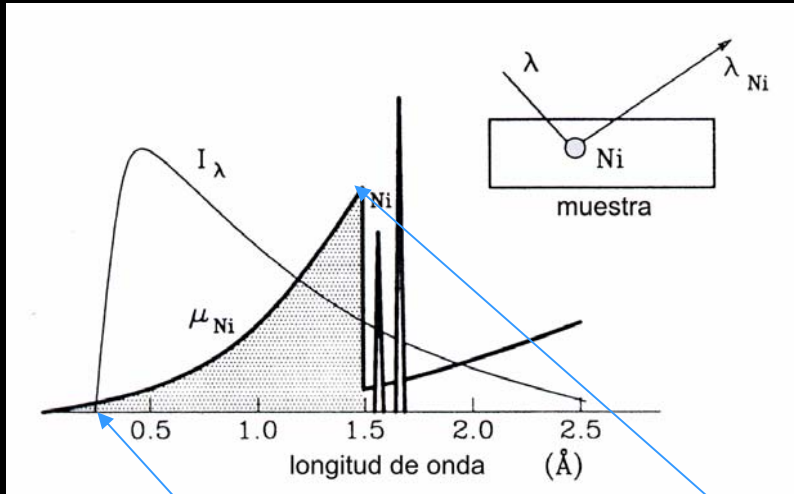
EFFECTOS MATRIZ Y MODELOS DE CORRECCIÓN DE MATRIZ

Cuando la intensidad de una línea de un elemento depende de la presencia en la muestra de otros elementos, se puede producir un refuerzo o una atenuación de la intensidad que se denomina “**efecto matriz**”

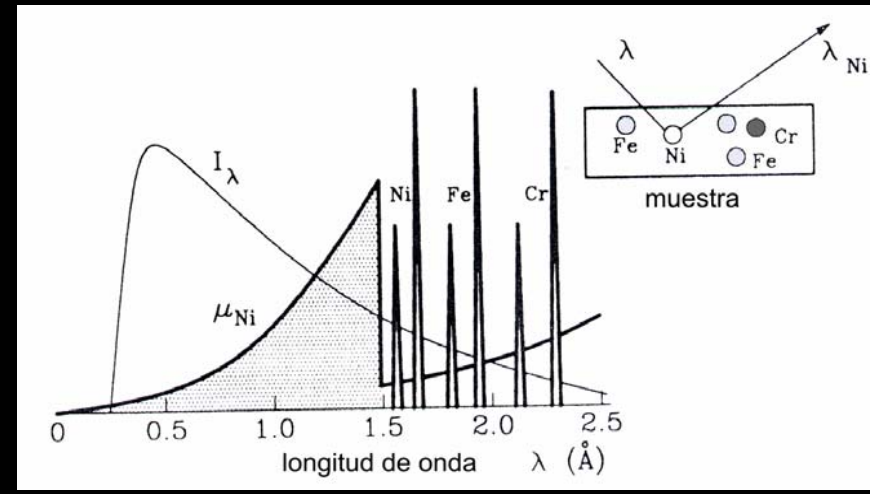
Si la muestra está constituida por un solo tipo de elemento, la absorción que se produce dependerá de la radiación empleada y del tipo de elemento en la muestra

Cuando un elemento es excitado por la radiación incidente y además por la radiación de fluorescencia de otros elementos presentes en la muestra, se produce un refuerzo en la intensidad que depende de los tipos de átomos implicados y de sus concentraciones





Emisión de fluorescencia primaria en una muestra de elemento Ni puro (línea K_{Ni} del espectro)

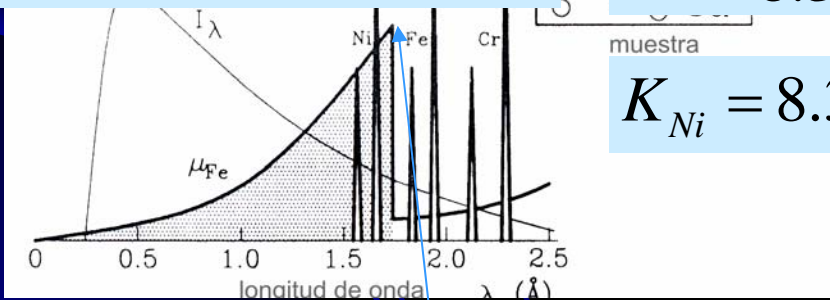


Emisión de fluorescencia primaria en una muestra multielementos (Ni en presencia de Fe y Cr).

$$\lambda_{mín} = \frac{12.3981}{45Kv} = 0.276$$

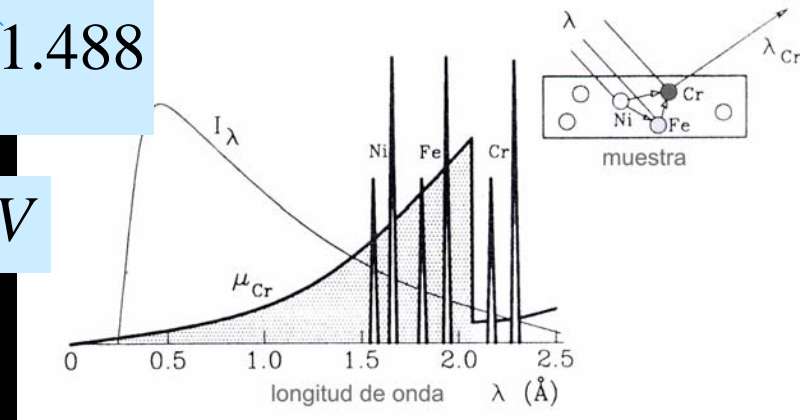
$$\lambda = \frac{12.3981}{8.333} = 1.488$$

$$K_{Ni} = 8.333KeV$$



Emisión de fluorescencia secundaria de Fe en presencia de Ni

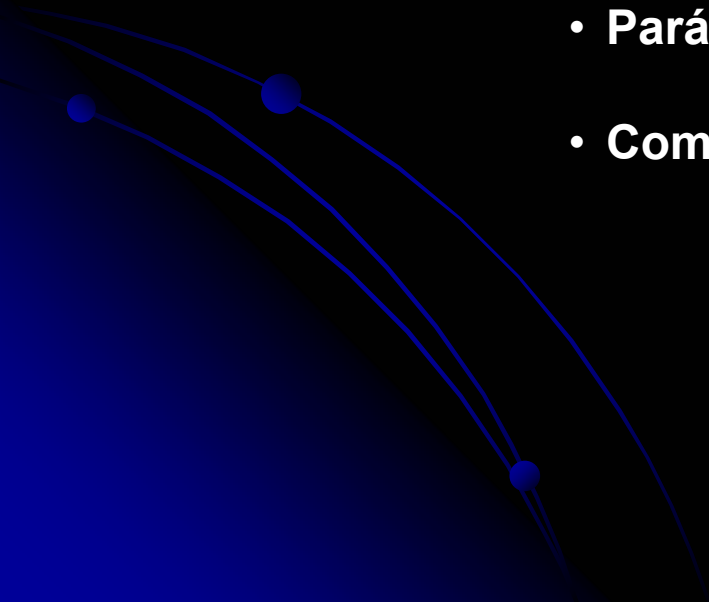
1.743Å



Emisión de fluorescencia terciaria de Cr en presencia de Fe y de Ni

Los modelos de **corrección de matriz** usan variables para corregir los efectos de absorción y refuerzo de otros elementos. Hay varias maneras, pero todas ellas siguen más o menos el modelo: $C_i = D_i + E_i \cdot R_i \cdot M_i$ o $C_i = (D_i + E_i \cdot R_i) \cdot M_i$
M es el factor de corrección de matriz y las diferencias entre los distintos modelos radica en la manera en que se define y calcula dicho factor.

modelos más usados para la corrección del efecto matriz

- **Coeficientes de influencia**
 - **Parámetros fundamentales**
 - **Compton**
- 

Modelos de corrección de matriz de coeficientes de influencia: siguen la expresión $C_i = D_i + E_i \cdot R_i [1 + \text{correcciones}]$.

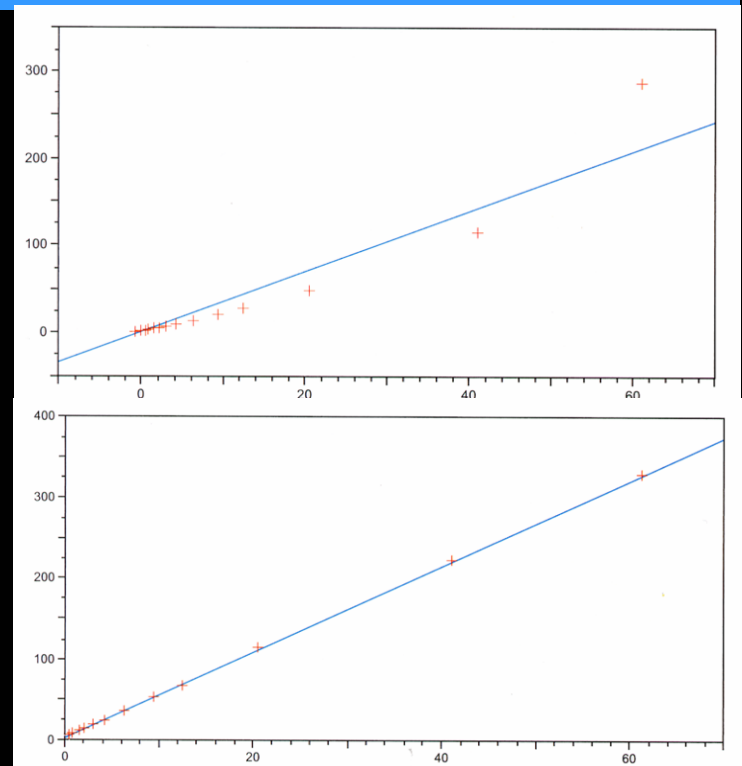
Las correcciones son valores numéricos que dependen de las concentraciones y/o intensidades de los elementos matriz

Método de Willy K. de Jongh (1973):

$$C_i = D_i + E_i \cdot R_i \cdot \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \dots n \\ j \neq e}} \alpha_j \cdot C_j \right]$$

Los valores numéricos de α indican cuanto elemento j absorbe o refuerza la intensidad del analito i . Como la suma de todas las concentraciones en una muestra es igual a 1, un elemento puede ser eliminado ($j \neq e$). Los valores de α son calculados teóricamente usando "Parámetros Fundamentales".

En lugar de calcular los valores de α teóricos, también es posible calcularlos por regresión a partir de las medidas sobre un conjunto de patrones

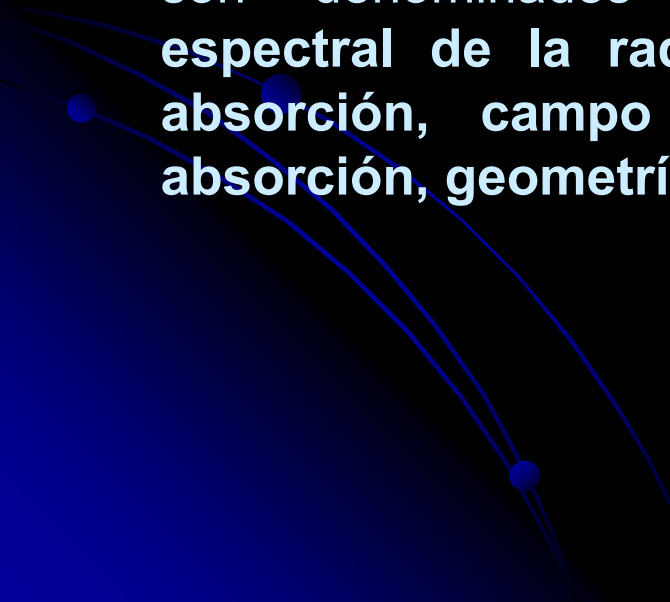


*Modelos de corrección de matriz por **Parámetros Fundamentales (PF)**:*

Están basados en los principios físicos de los rayos-X.

Sherman (1950) derivó las ecuaciones matemáticas que describen las relaciones entre la intensidad de un elemento y la composición de la muestra.

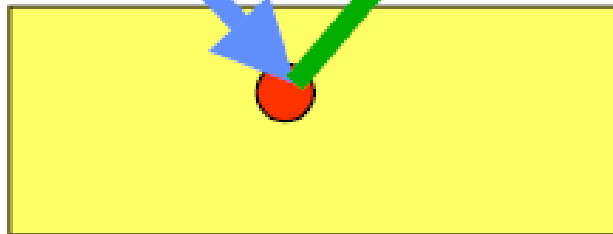
Esta ecuación contiene muchas constantes físicas y parámetros que son denominados “Parámetros Fundamentales” (**intensidad espectral de la radiación primaria, coeficientes másicos de absorción, campo de fluorescencia, razón de saltos de absorción, geometría del sistema, tipo de anticátodo, etc**).



Relación de Sherman

$$I_i = G \cdot \int_E \frac{\frac{S-1}{S} \cdot c_i \cdot p_i \cdot \omega_i \cdot \tau_i(E)}{\frac{\mu(E)}{\sin \psi_{inc}} \cdot \frac{\mu(i)}{\sin \psi_{salida}}} \cdot I_0(E) dE$$

Kramer, Ebel ..

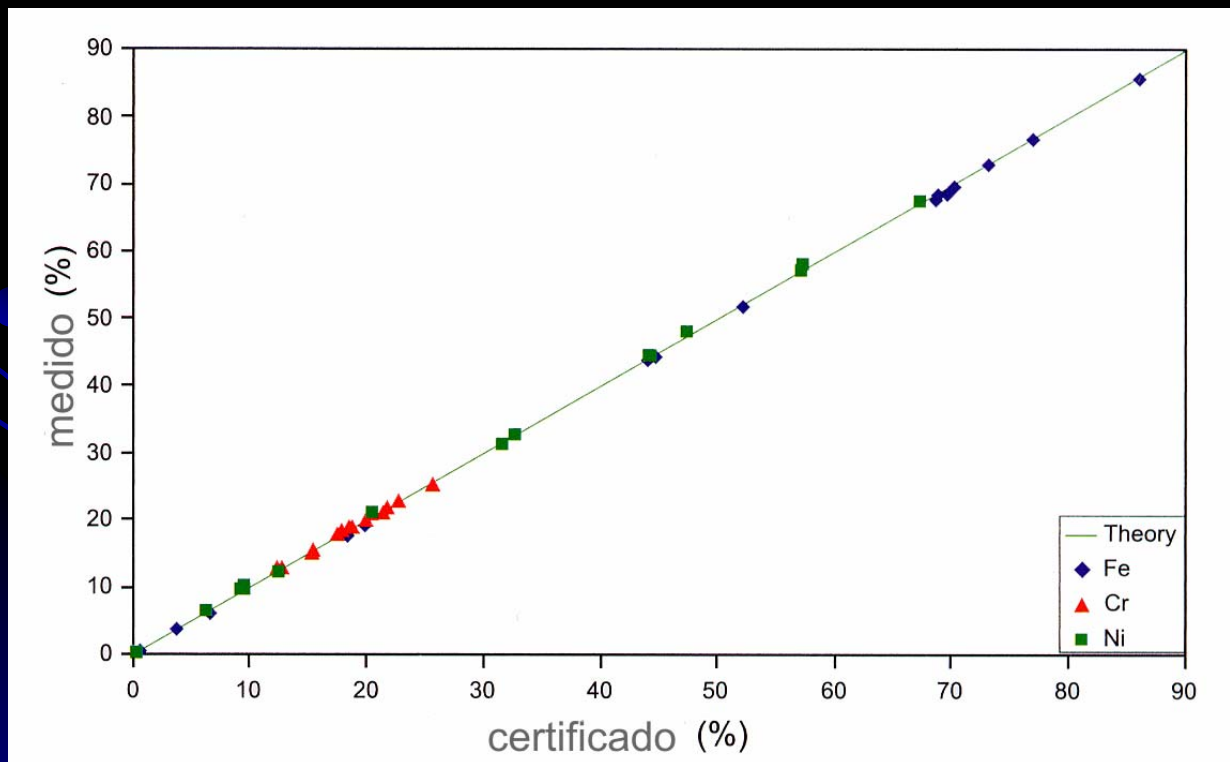


With:

- G - Geometría y factor de alineamiento
- $S - 1/S$ - Razón de salto de absorción
- ω - Campo de fluorescencia
- τ - Cfte. de fotoabsorción
- p - Probabilidad de transición
- μ - Cfte. másico de absorción
- ψ - Ángulo de incidencia y de salida
- $I_0(E)$ - Espectro de excitación

Si aplicamos la expresión simplificada: $C_i = D_i + E_i \cdot R_i \cdot M_i$, este último término es asimilable a la fórmula de Sherman. Se requieren al menos dos patrones para calcular D y E (uno si fijamos D). Se calcula el efecto matriz para cada patrón individualmente y los factores D y E se determinan para todos los elementos

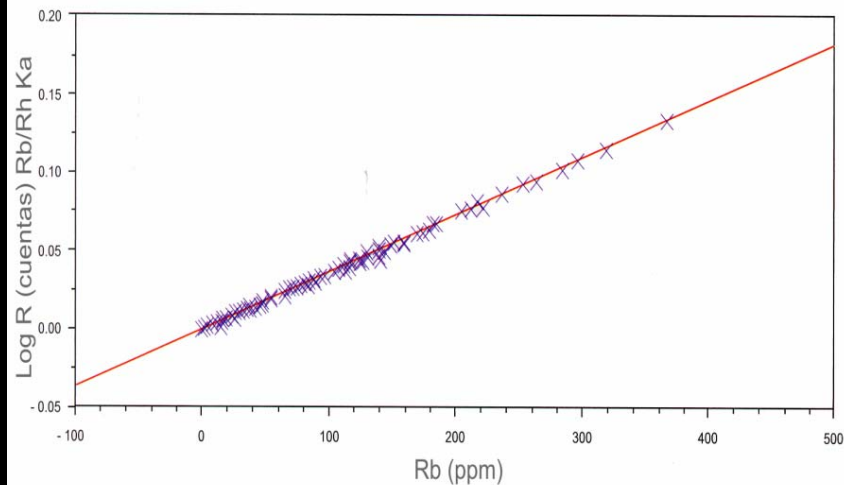
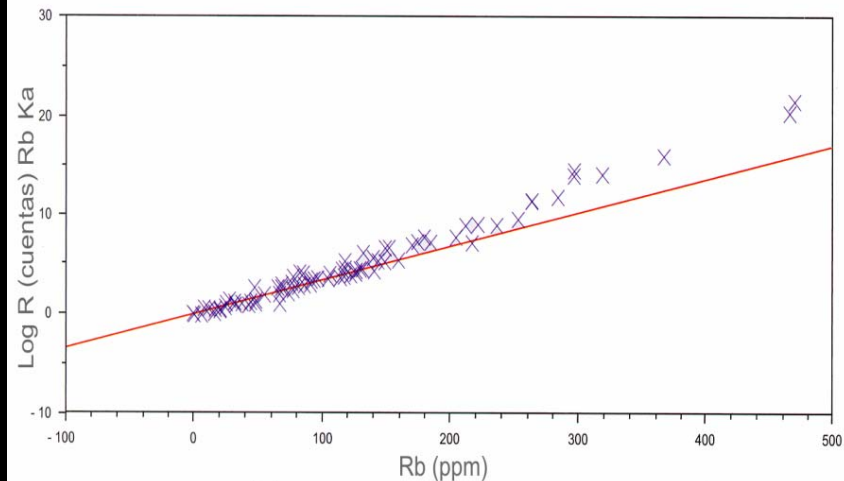
Como los Parámetros Fundamentales tienen en cuenta todos los efectos, se pueden usar sobre virtualmente todo el rango de concentraciones y para todos los tipos de muestras



Modelo de corrección de matriz **Compton**

Constituye un método empírico. La intensidad de las líneas difundidas Compton dependen de la composición de las muestras. Los elementos ligeros dan alta difusión Compton y los pesados baja, lo cual se usa para compensar la influencia del efecto matriz

$$C_i = D_i + E_i \cdot \frac{R_i}{R_c}$$



CORRECCIONES POR SOLAPAMIENTOS

- por sustracción de una parte del pico que solapa respecto del pico de interés
- determinar factores de regresión

$$C_i = D_i - \sum_{\substack{\text{líneas } j \\ \text{que solapan}}} f_{ij} \cdot R_j + E_i \cdot R_i \cdot M_i$$

CORRECCIÓN POR DERIVA

MÉTODOS DE ANÁLISIS

En la calibración se determinan D, E y los factores de corrección a partir de muestras con composiciones conocidas (patrones de calibración)

En el análisis, frecuentemente se presuponen estos parámetros y se determinan las composiciones mediante métodos iterativos

$$C1 = D1 + E1 \cdot R1 \cdot M1 (C1 \dots Cn, R1 \dots Rn)$$

$$C2 = D2 + E2 \cdot R2 \cdot M2 (C1 \dots Cn, R1 \dots Rn)$$

etc

Balance o ajuste del análisis

Normalización

Análisis sin patrones