

Experimentos Cuánticos II

Curso 2024 - CLASE 2 (26/4/2024)

Docente: Félix G. Requejo
(felix.requejo@gmail.com)

Fluorescencia de rayos X.

Fluorescencia de rayos X



Karl Manne Siegbahn

1924 - Premio Nobel de Física: *“por sus descubrimientos y su investigación en el campo de la espectroscopia de rayos X”*.

Charles G. Barkla (1877-1944)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación – Naturaleza electromagnética de los rayos X

Barkla reproduce, con rayos X, los experimentos realizados en 1808 por Étienne-Louis Malus para mostrar la polarización de la luz, y llega a la conclusión de que los rayos X son ondas electromagnéticas transversales. También observa que al hacer incidir rayos X sobre una sustancia, ésta emite nuevos rayos X "secundarios" característicos, y da lugar al nacimiento de la espectroscopía de rayos X, descubrimiento que le valió el premio Nobel de Física de **1917**. C. G. Barkla, "Polarised Röntgen Radiation", *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 204, 467-479, 1905; C. G. Barkla, "Secondary Röntgen Radiation", *Nature*, 71, 440.



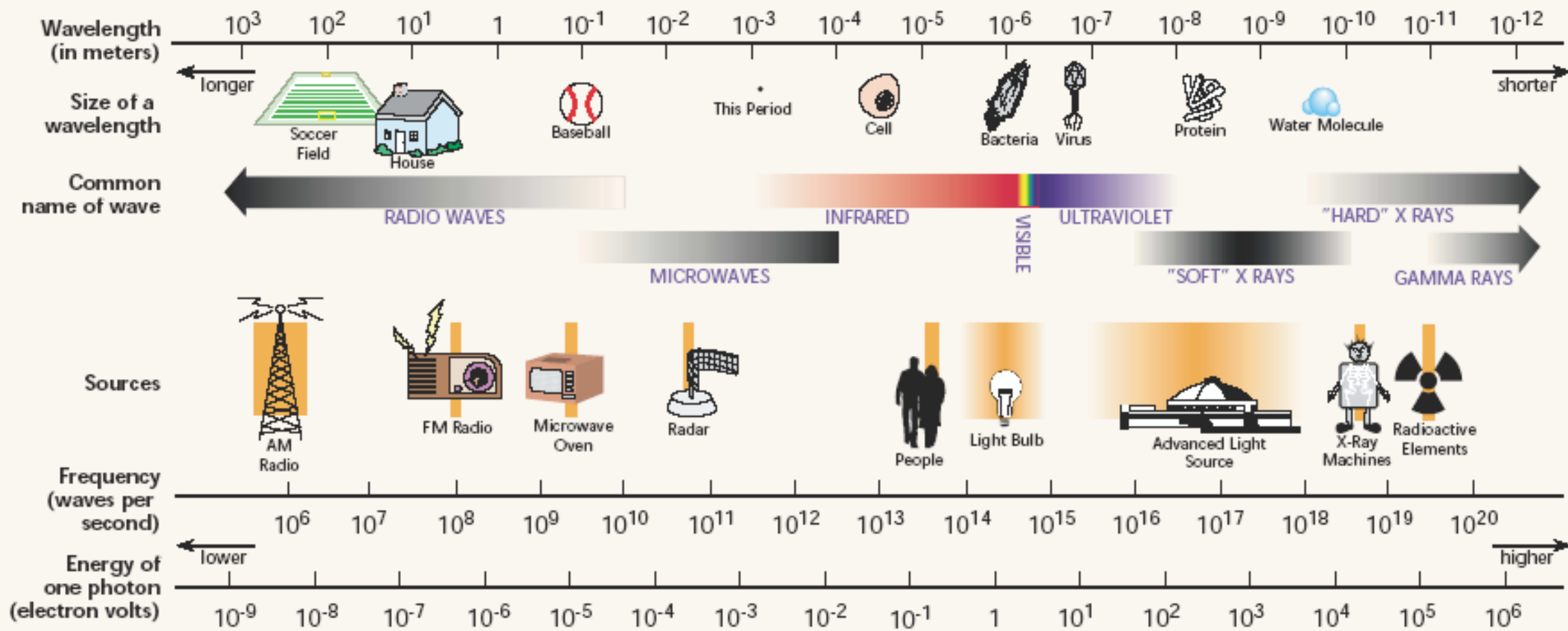
Objetivos

- Indagar sobre los mecanismos de la interacción de la radiación con la materia en la región de los rayos X. Comprender el proceso de fluorescencia de la radiación X en dicho contexto.
- Comprender la utilidad de los mecanismos de absorción-emisión para la experimentación, desde experimentos “in house” hasta aquellos realizados con fuentes de radiación de sincrotrón con resolución espacial.
- Realizar un experimento de fluorescencia de rayos X (fuente convencional) efectuar una determinación cuantitativa a partir del espectro de fluorescencia de muestras físicas.

Contenido

- Los procesos físicos en la materia en la región de los rayos X: técnicas experimentales emergentes.
- Producción de la radiación característica, nomenclaturas.
- El espectro de FRX: análisis cualitativo y cuantitativo
- Aspectos experimentales
- Ventajas y limitaciones de la FRX
- Experimentación avanzada con FRX, radiación de sincrotrón

THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



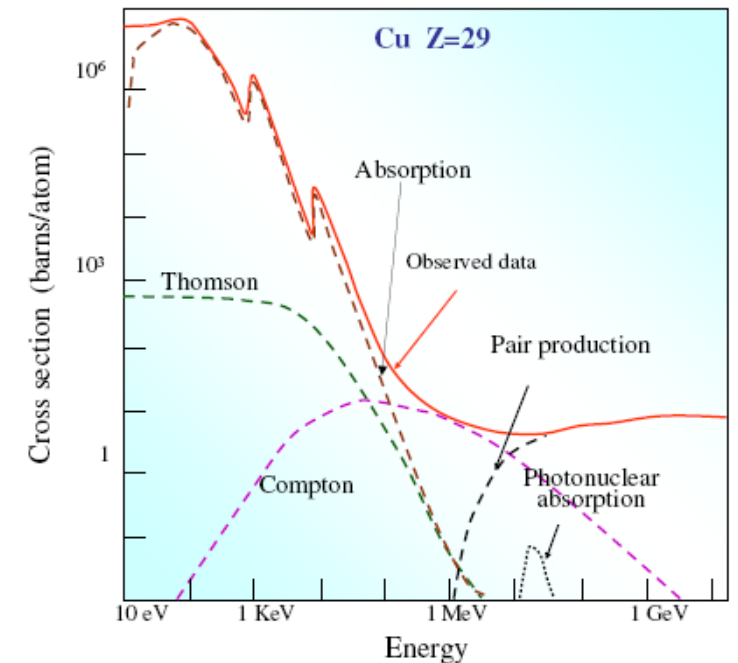
Radiación y materia

Interacción de la radiación con la materia en función de la energía incidente:

- Scattering coherente (Thomson, Rayleigh)
- Scattering incoherente (Compton)
- Efecto fotoeléctrico:
Absorción → fotoelectrones, fotones fluorescentes, electrones Auger
- Producción de pares
- Fotodesintegración

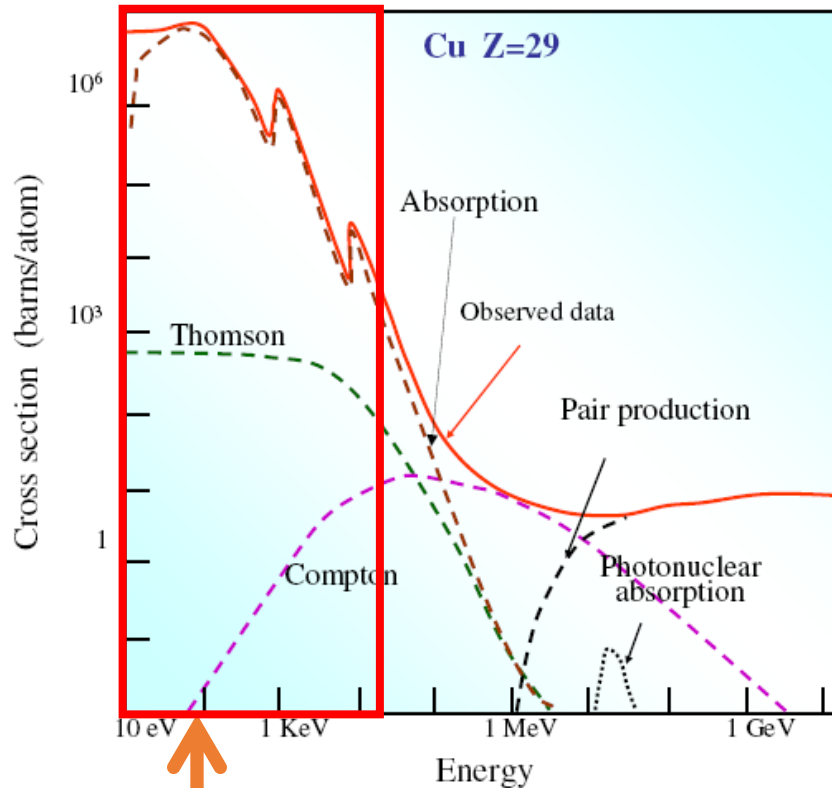
*El efecto fotoeléctrico es el **proceso dominante** en el rango de energías de los fotones incidentes entre 1-100 keV.*

X-ray attenuation :



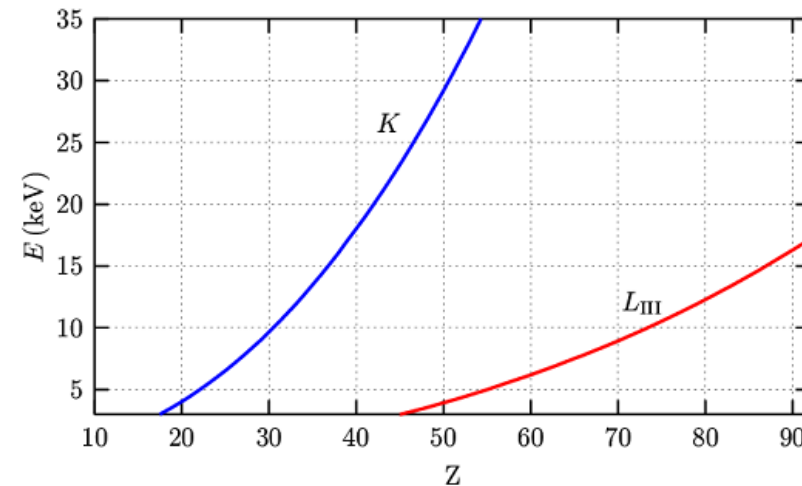
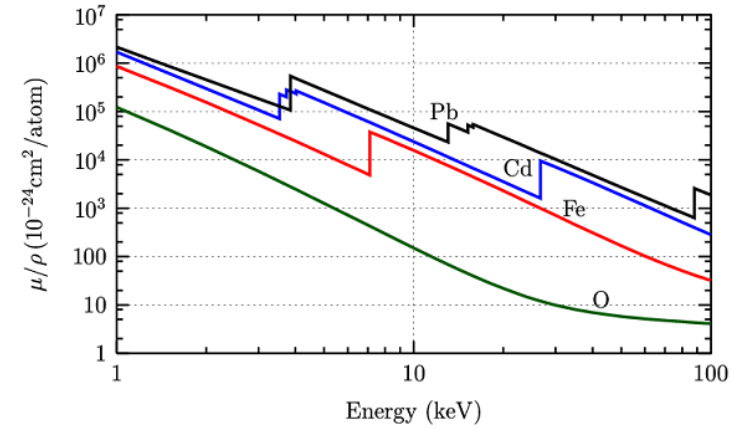
Interacción entre radiación y materia:

Canales de atenuación de la radiación X:

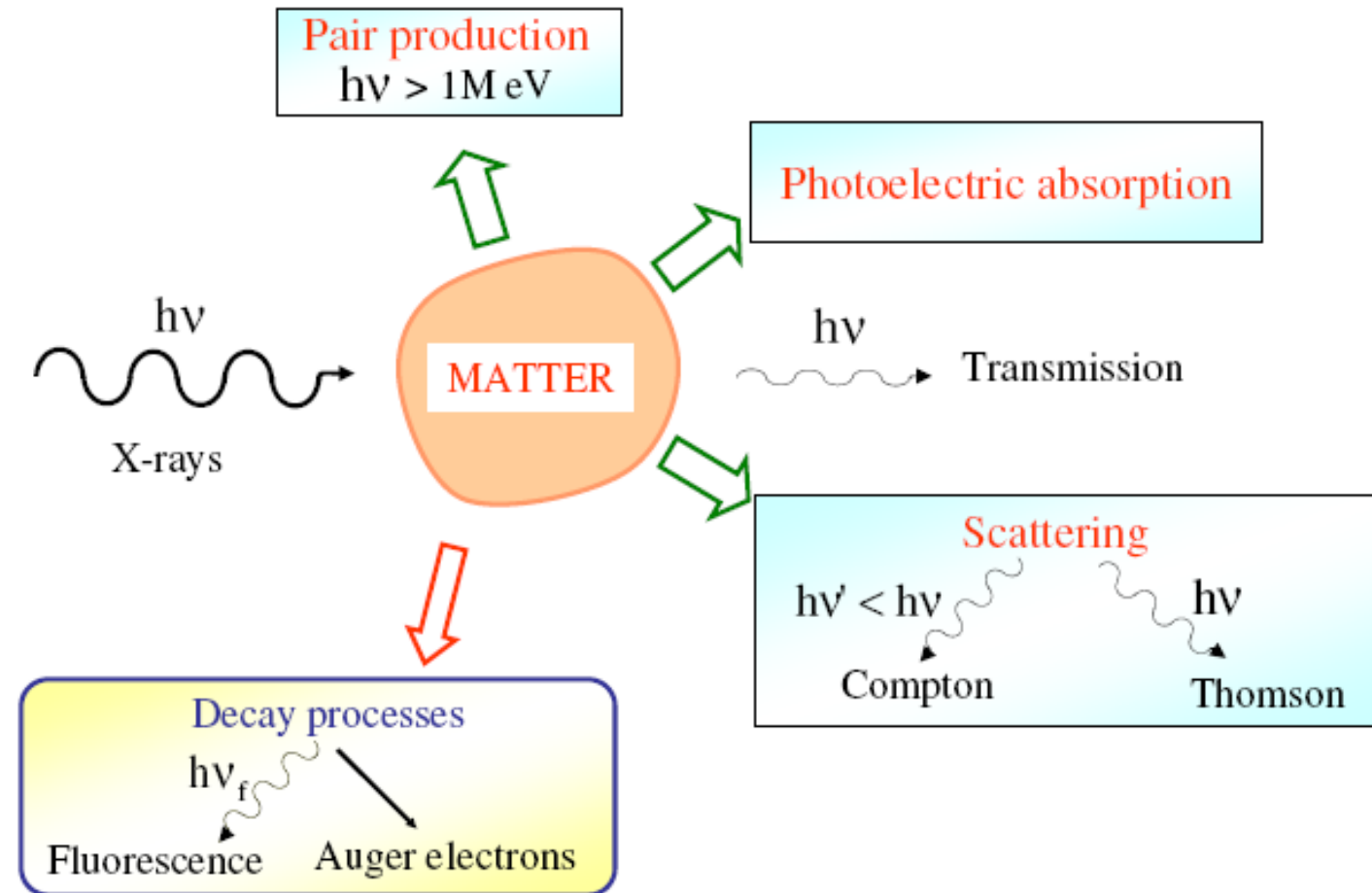


Proceso fotoeléctrico: dominante entre 10-100000 eV

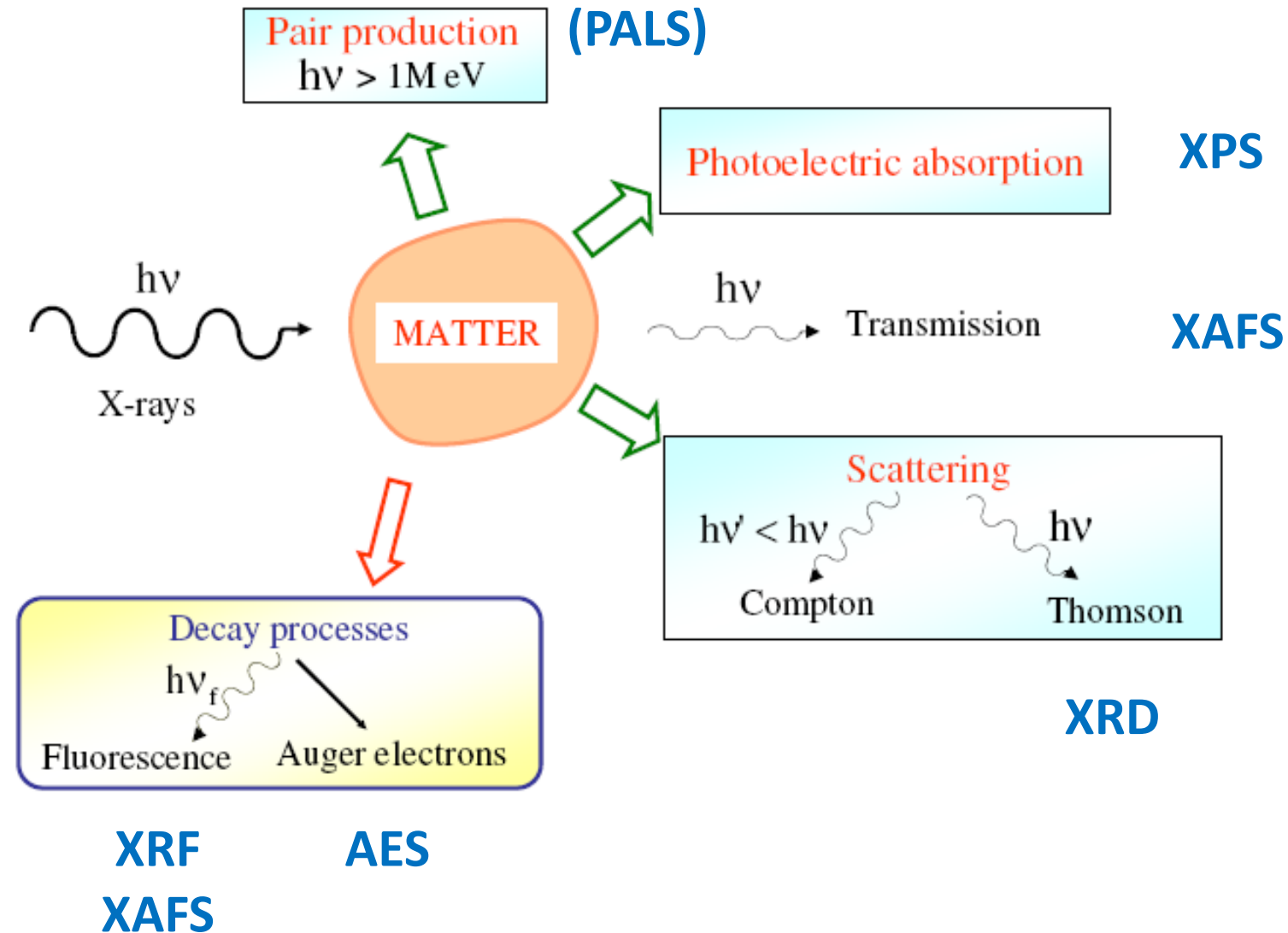
Bordes de absorción:



Procesos físicos y técnicas experimentales

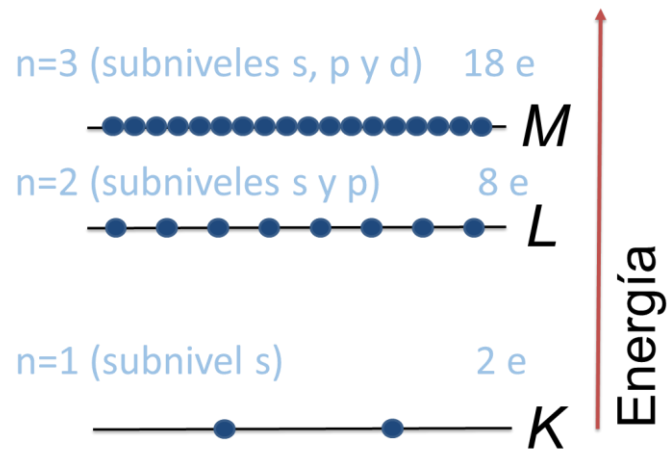


Procesos físicos y técnicas experimentales



La estructura electronica (notaciones)

Subnivel (l)	Orbitales (m_l)	Número de Orbitales	Número de electrones
s ($l=0$)	$\uparrow\downarrow$ 0	1	2
p ($l=1$)	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ -1 0 +1	3	6
d ($l=2$)	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ -2 -1 0 +1 +2	5	10
f ($l=3$)	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ -3 -2 -1 0 +1 +2 +3	7	14



X-ray notation	Modern notation	n	l	$j = l + m_s$
K	1s	1	0	$\frac{1}{2}$
L _I	2s	2	0	$\frac{1}{2}$
L _{II}	2p _{1/2}	2	1	$\frac{1}{2}$
L _{III}	2p _{3/2}	2	1	$1\frac{1}{2}$
M _I	3s	3	0	$\frac{1}{2}$
M _{II}	3p _{1/2}	3	1	$\frac{1}{2}$
M _{III}	3p _{3/2}	3	1	$1\frac{1}{2}$
M _{IV}	3d _{3/2}	3	2	$1\frac{1}{2}$
M _V	3d _{5/2}	3	2	$2\frac{1}{2}$
N _I	4s	4	0	$\frac{1}{2}$
N _{II}	4p _{1/2}	4	1	$\frac{1}{2}$
N _{III}	4p _{3/2}	4	1	$1\frac{1}{2}$
N _{IV}	4d _{3/2}	4	2	$1\frac{1}{2}$
N _V	4d _{5/2}	4	2	$2\frac{1}{2}$
N _{VI}	4f _{5/2}	4	3	$2\frac{1}{2}$
N _{VII}	4f _{7/2}	4	3	$3\frac{1}{2}$

Charles G. Barkla (1877-1944)

s: Se refiere a las líneas espectrales "sharp". Originalmente, se usaba para describir líneas espectrales de rayos X que eran fáciles de distinguir de otras líneas.

p: Proviene de las líneas "principal". Estas líneas son las más intensas en el espectro de emisión de muchos elementos.

d: Se refiere a las líneas "diffuse". Estas líneas son menos intensas que las líneas principales y se observan en muchos espectros de emisión.

f: Proviene de las líneas "fundamental". Estas líneas son las menos intensas y suelen ser difíciles de observar en el espectro de emisión.



Fluorescencia de rayos X

¿Es posible que se realicen transiciones entre cualquier par de niveles electrónicos?

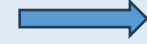
No. La mecánica cuántica establece **reglas de selección** para las transiciones permitidas que involucren la emisión de un fotón.

1. El cambio en n (principal) debe ser ≥ 1
2. Cambio en ℓ (subcapa) debe ser $+1$ o -1
3. Cambio en j (momento angular total) debe ser $+1$, -1 o 0

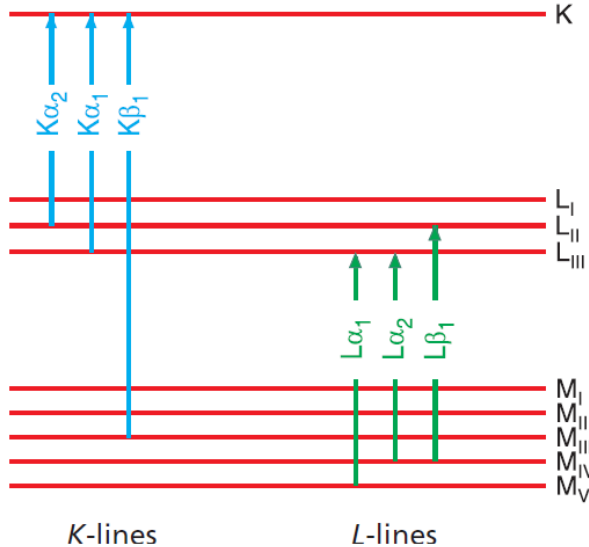
Un hueco en la capa K ($\ell=0$) debe ser llenado por un electrón de un orbital p, ya sea 2p (capa L), 3p (capa M) o 4p (capa N), pero no puede ser llenado por un electrón de la capa L_1 (2s).

Fluorescencia de rayos X

Corresponde a la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos (internos) del átomo.

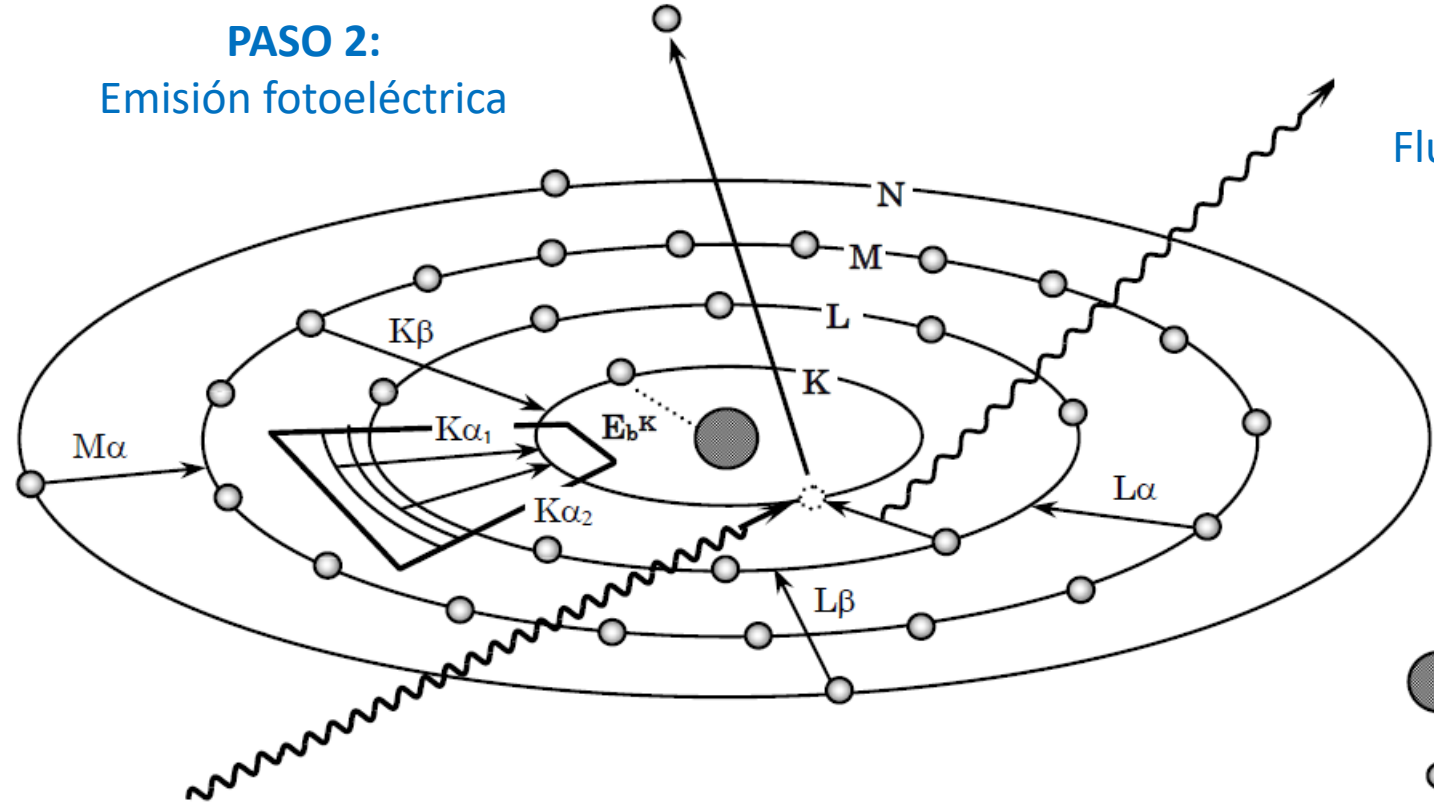


Característico de cada elemento.



PASO 2:
Emisión fotoeléctrica

PASO 1:
Irradiación con energía (fotón)
 $E = hv > E_b^K$

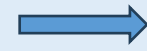


PASO 3:
Fluorescencia de rayos X K_α

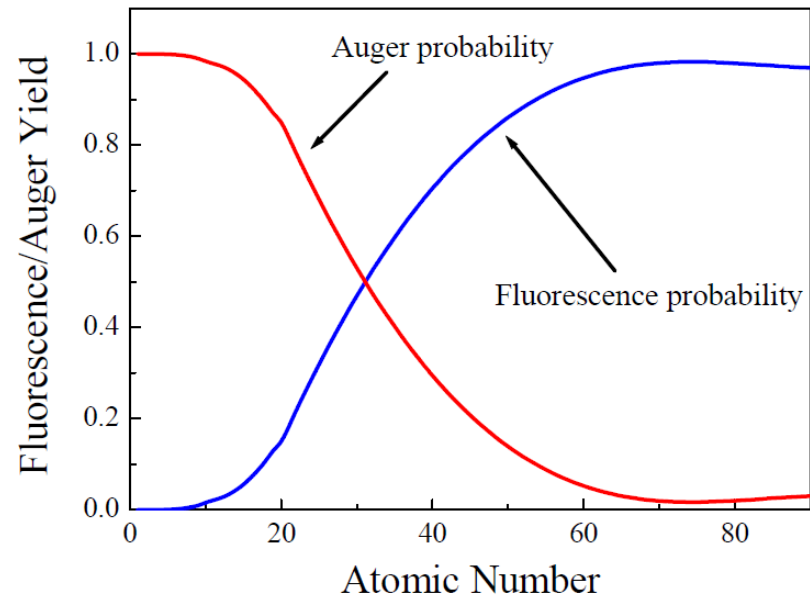
E_b^K : energía de ligadura en la capa K (nivel 1s)

Fluorescencia de rayos X

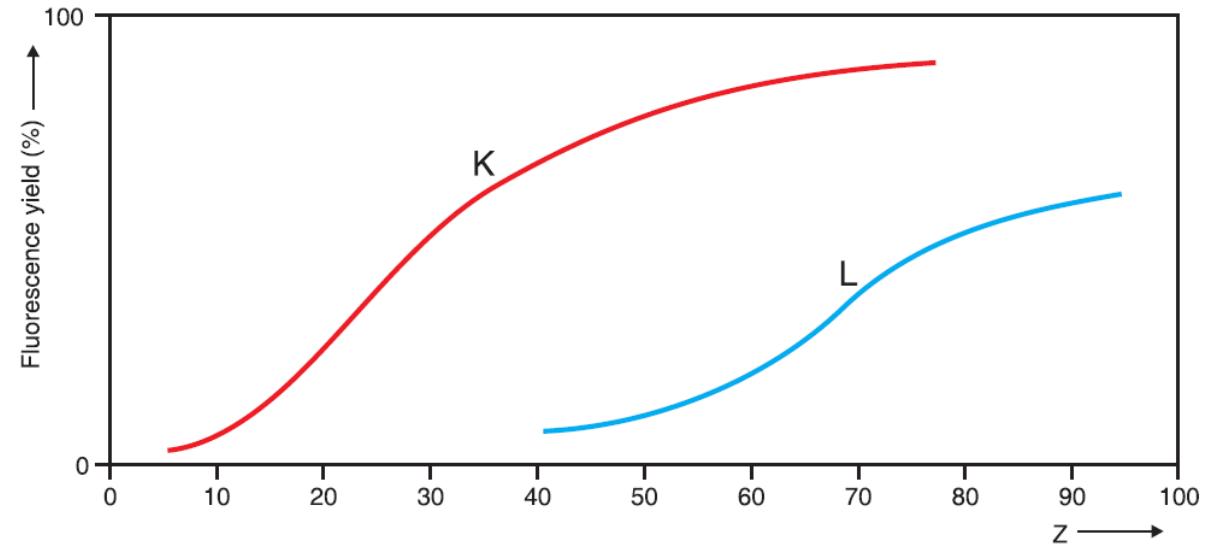
Corresponde a la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos (internos) del átomo.



Característico de cada elemento.



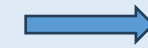
Los procesos de fluorescencia y de producción de electrones Auger son competitivos.



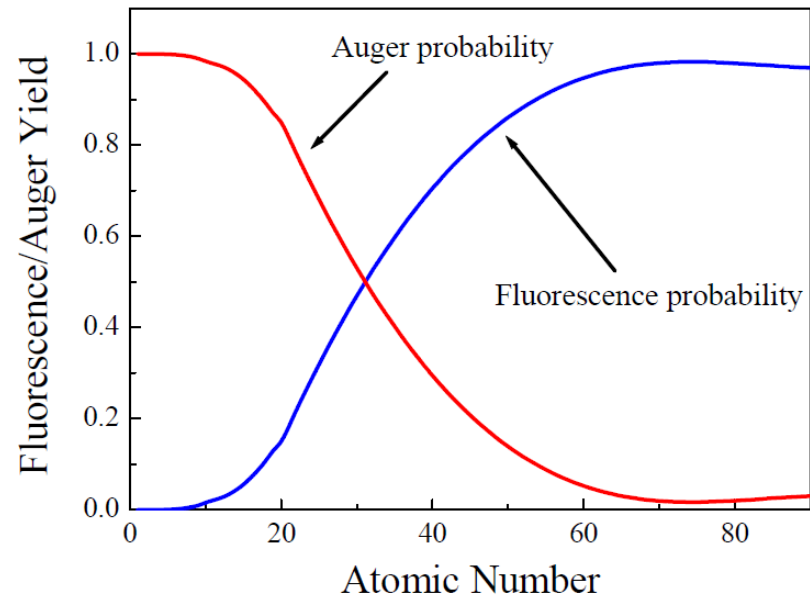
Intensidad fluorescente en función de Z para cada borde de absorción.

Fluorescencia de rayos X

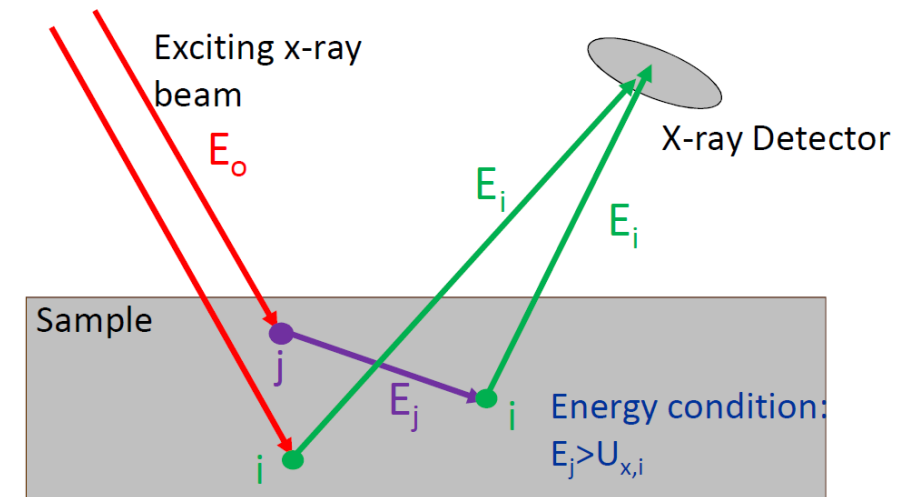
Corresponde a la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos (internos) del átomo.



Característico de cada elemento.

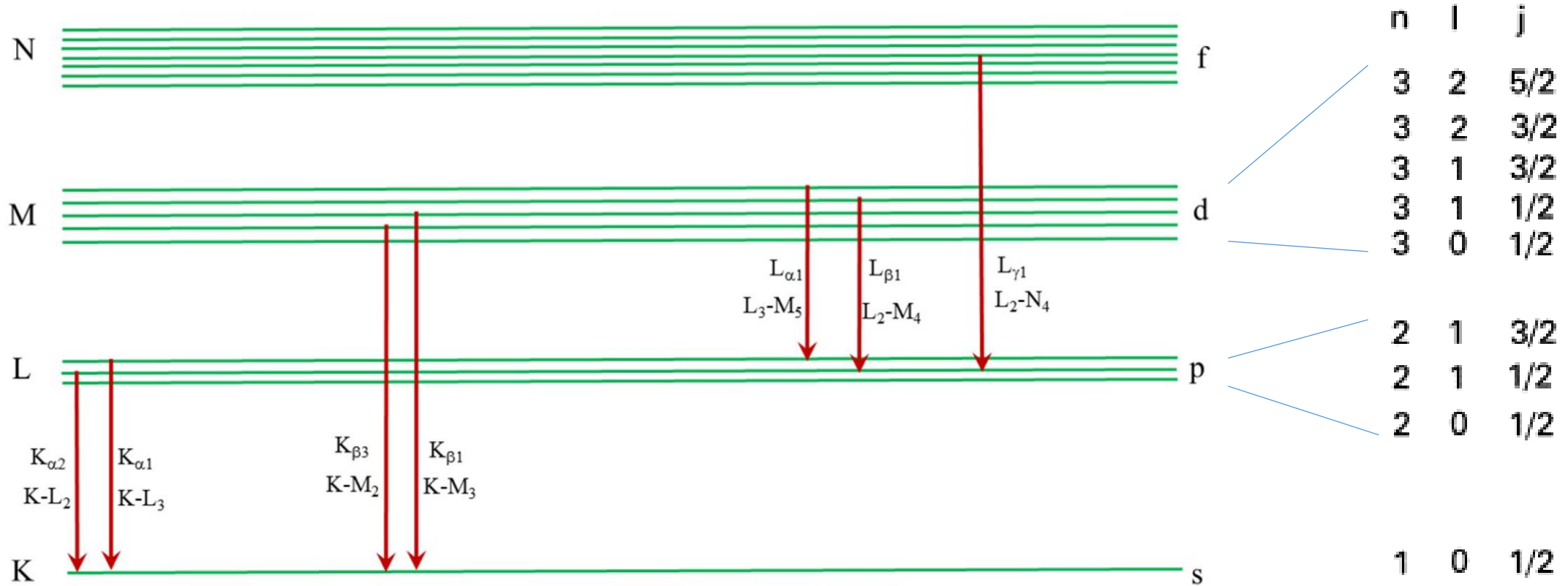


Los procesos de fluorescencia y de producción de electrones Auger son competitivos.



Pueden producirse **emisiones fluorescentes secundarias** a partir de la excitación de un segundo elemento a partir de la emisión característica del primer elemento (siempre y cuando la energía $E_j > E_i$).

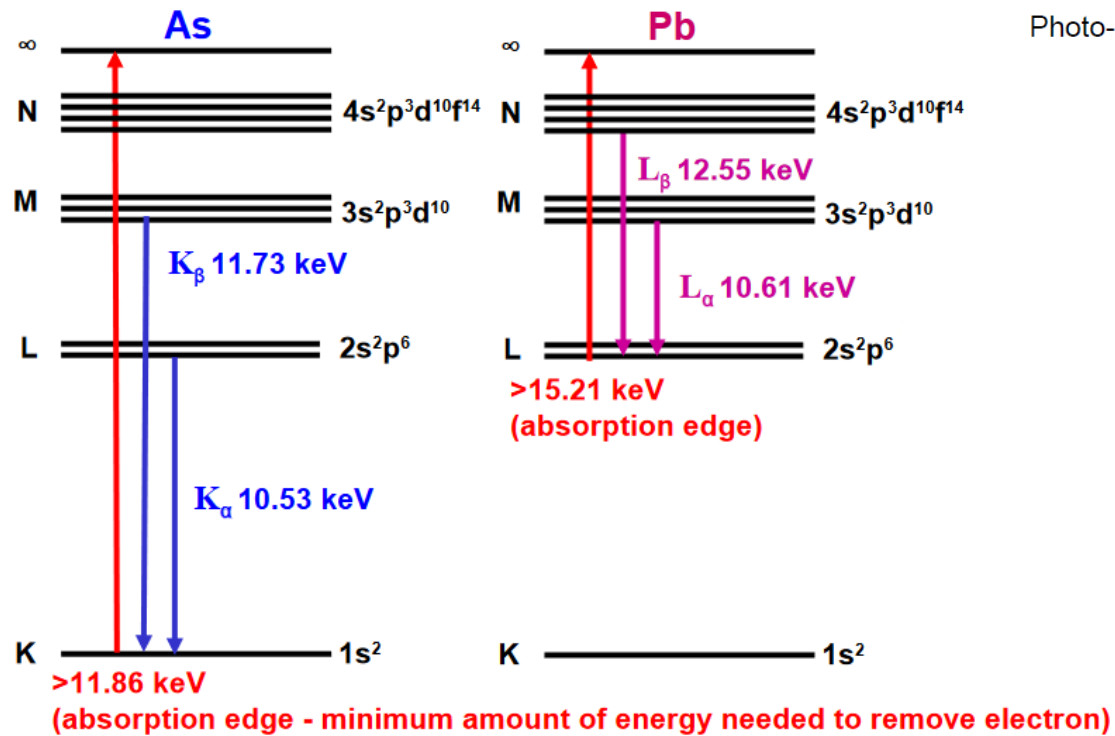
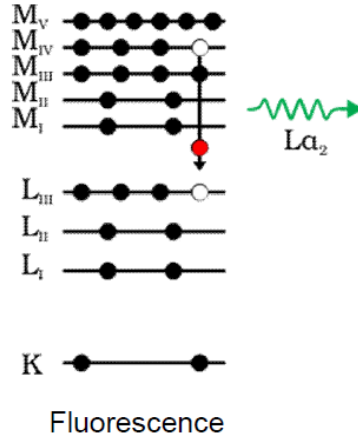
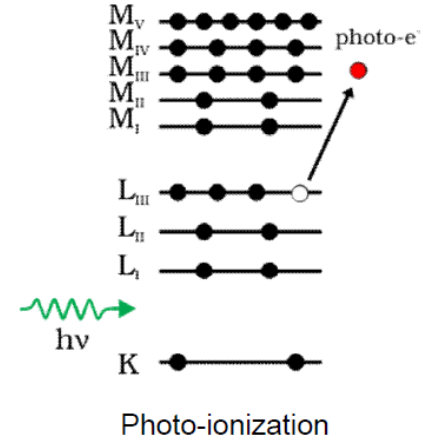
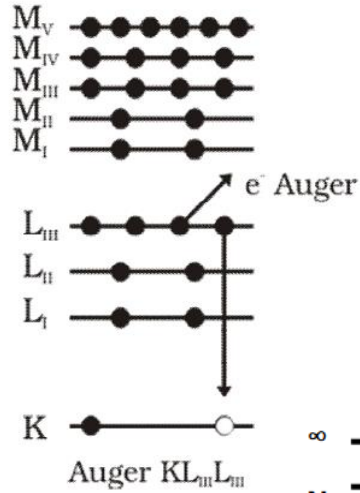
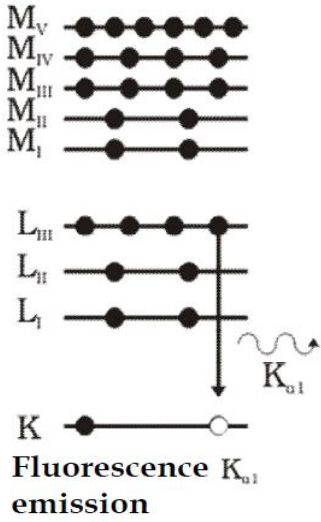
Fluorescencia de rayos X



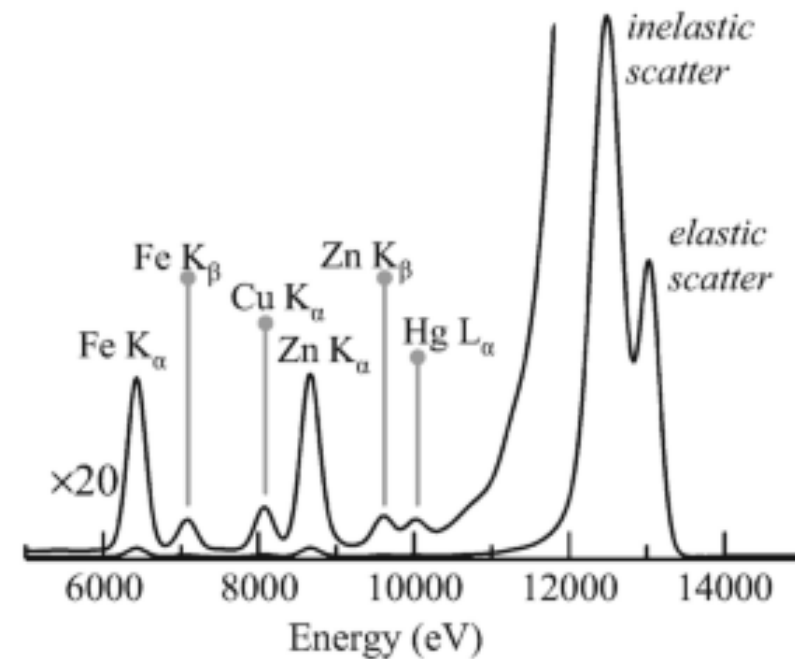
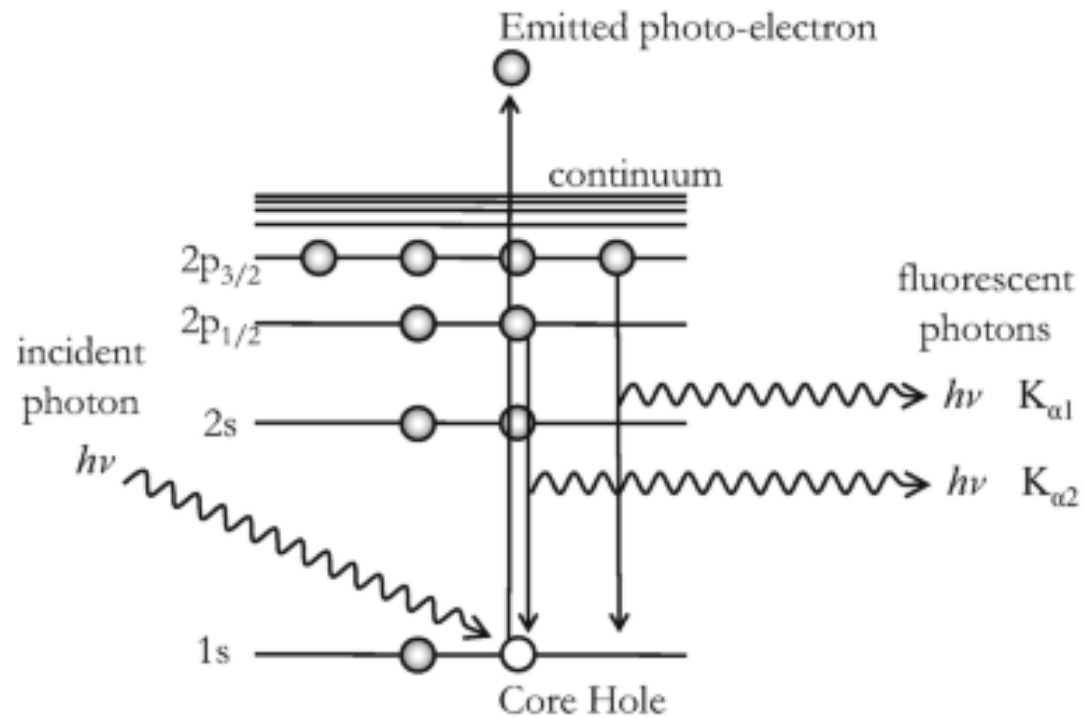
Las energías propias de cada línea de emisión dependen de los niveles involucrados y así serán propias de cada elemento.

En los elementos más livianos, la diferencia de energía entre las líneas $K_{\alpha, \beta 1}$ y $K_{\alpha, \beta 3}$ es extremadamente pequeña y en general no puede ser detectada. En nuestro caso las veremos en general como una sola.

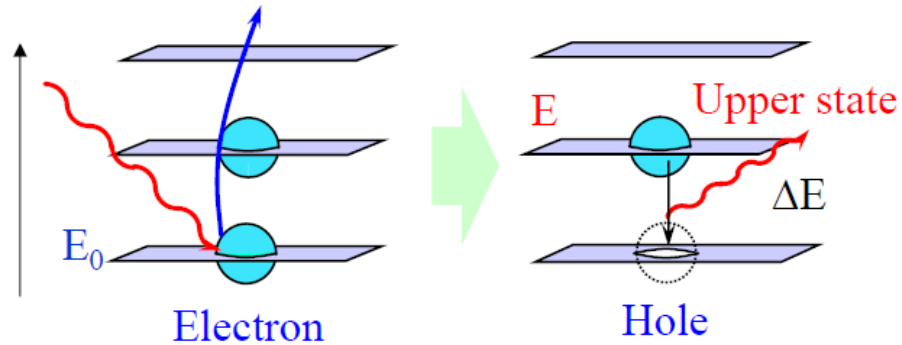
Fluorescencia de rayos X



El espectro de fluorescencia de rayos X



Fluorescencia de rayos X

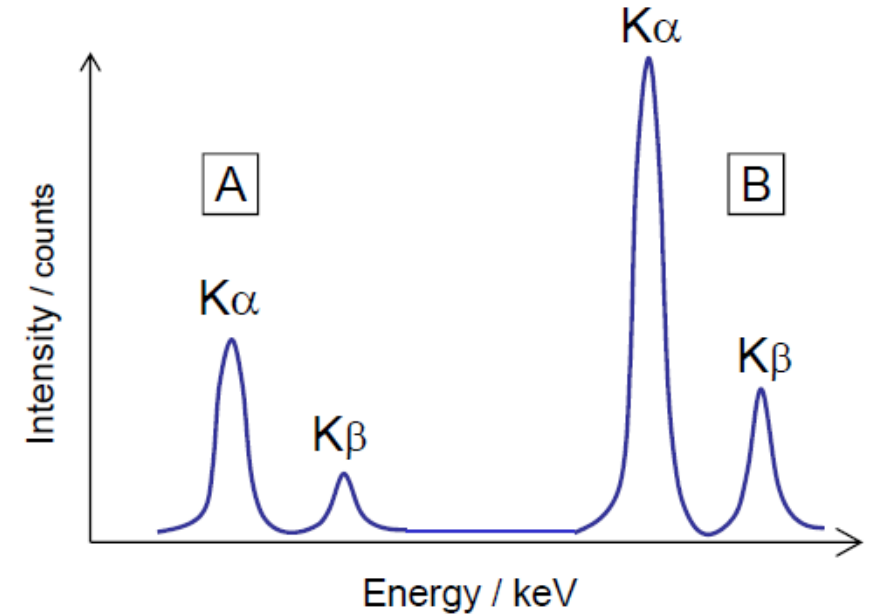
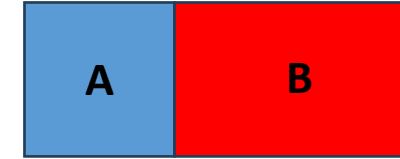


Corresponde a la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos (internos) del átomo. \longrightarrow Característico de cada elemento.

Es posible un análisis cualitativo para identificar la presencia de diferentes elementos.

\longrightarrow ANALISIS CUALITATIVO

Muestra



En un experimento de ERF se mide la energía y la intensidad de la radiación.

La INTENSIDAD es proporcional al número de fotones que es proporcional a la concentración de un dado elemento.

\longrightarrow ANALISIS CUANTITATIVO

Energía de la radiación fluorescente: Ley de Moseley

Niveles de Energía de átomos con un electrón

Ecuación de Schrödinger en 3D

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

Los niveles de energía posibles de los estados estacionarios ligados del electrón que se obtienen de esta ecuación están dados por la expresión:

$$E_n = -\frac{R_\infty hcZ^2}{n^2} = -\frac{13,607Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

Idéntico resultado al que llegó Böhr en 1913 planteando la cuantización del momento angular

Con: $R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 c} = 1,0974 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ Denominada *constante de Rydberg*

y Z es un entero conocido como número atómico que representa las unidades de carga en el núcleo.

Böhr propuso que la energía de un fotón emitido luego de una desexcitación es igual a la diferencia entre los niveles energéticos inicial y final dados por la expresión anterior:

$$h\nu = E_i - E_f = R_\infty hcZ^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Energía de la radiación fluorescente: Ley de Moseley

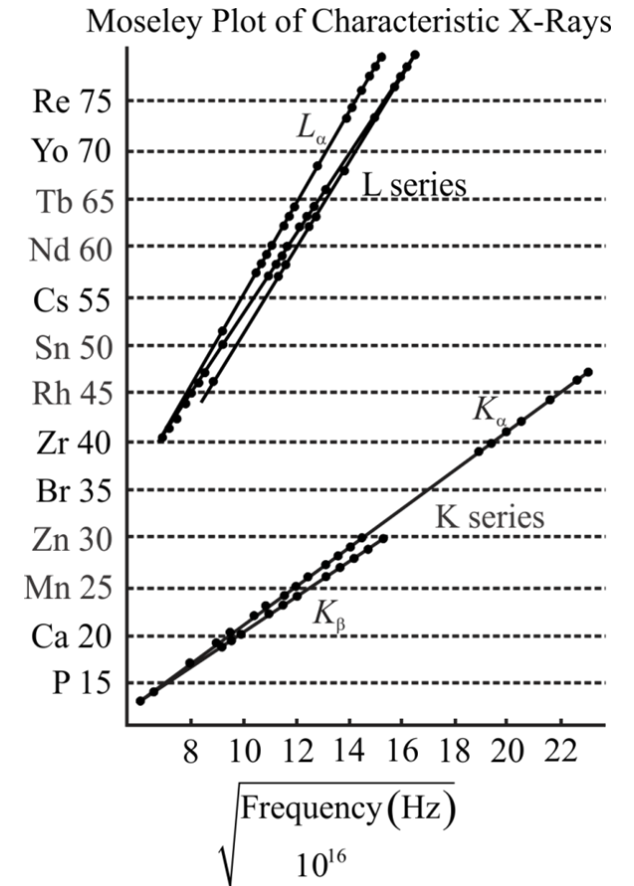
En 1913 el físico inglés Henry Moseley, midió las emisiones características de diferentes elementos y a partir del modelo de Bohr correlacionó la frecuencia de los rayos X emitidos con el número atómico. A partir de sus resultados encontró la siguiente relación para la línea K:

$$E_{K,\alpha} = C(Z - \sigma)^2$$

Donde Z es el número atómico, C es proporcional a la constante de Rydberg (R_∞) y σ es el coeficiente de apantallamiento del nivel K y tomaba según Moseley un valor cercano a 1, ya que luego de arrancar un electrón de la capa K, solo queda 1 electrón restante apantallando la carga del núcleo.

$$E_{K,\alpha} = \frac{3R_\infty(Z - 1)^2}{4}$$

La Ley de Moseley es una ley empírica referida a las emisiones características o fluorescentes emitidas por átomos de un dado elemento.



Adaptado de trabajo original de Moseley (H. G. J. Moseley, Philos. Mag. (6) 27:703, 1914)

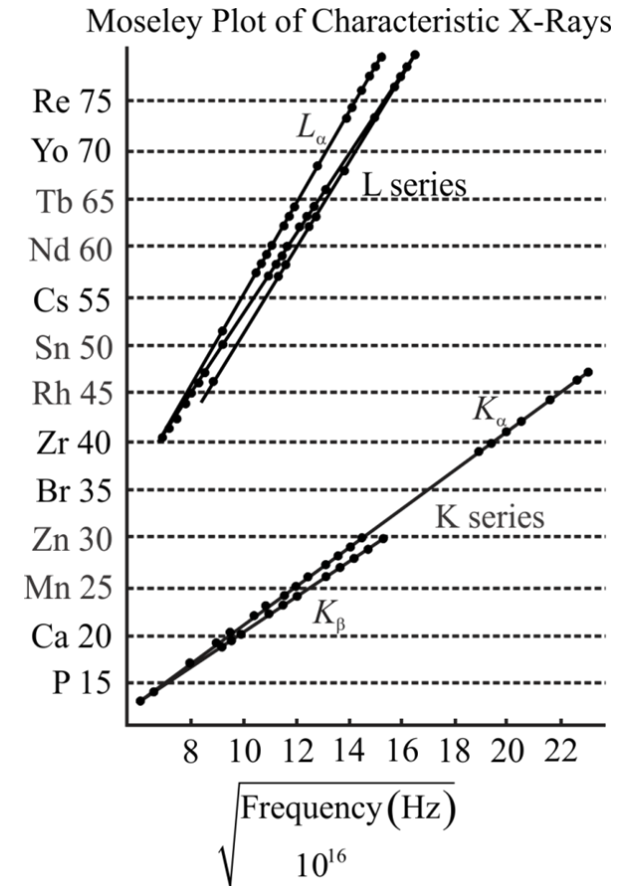
Energía de la radiación fluorescente: Ley de Moseley

La determinación de Moseley de esta relación proporcionó una prueba sencilla del orden de los elementos según Z. Mostraba dónde faltaban los elementos de la tabla periódica y condujo al descubrimiento de algunos de estos elementos. Por ejemplo, el hafnio (Hf), que químicamente es casi idéntico al circonio (Zr), fue identificado por D. Coster y G. von Hevesy en 1923 a partir de su espectro de rayos X.

A partir de la medición de las líneas de emisión K de diferentes elementos, utilizando la ley de Moseley es posible determinar la constante de Rydberg y el coeficiente de apantallamiento para un dado elemento.

$$E_{K,\alpha} = \frac{3R_{\infty}(Z - 1)^2}{4}$$

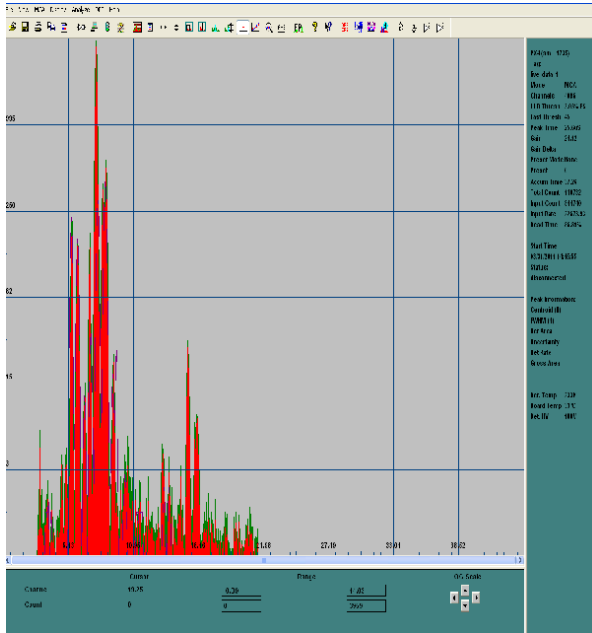
La Ley de Moseley es una ley empírica referida a las emisiones características o fluorescentes emitidas por átomos de un dado elemento.



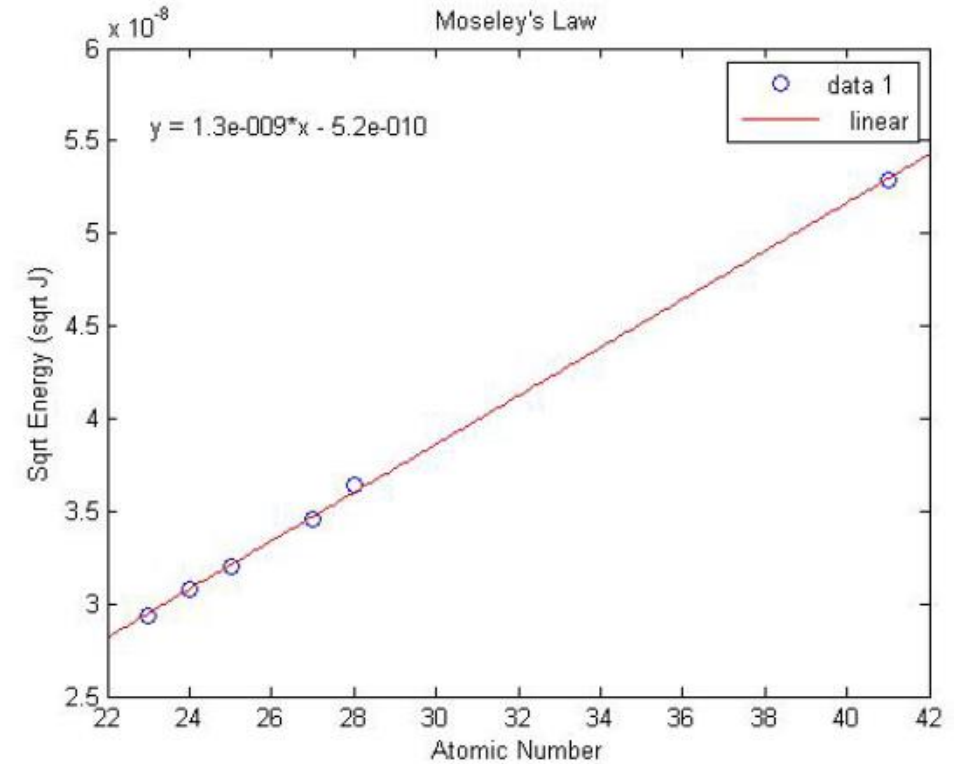
Adaptado de trabajo original de Moseley (H. G. J. Moseley, Philos. Mag. (6) 27:703, 1914)

Energía de la radiación fluorescente: Ley de Moseley

Ejemplo: muestra de acero



Element	Atomic Number	Energy (keV)
Cr	24	5.41
Mn	25	5.90
Fe	26	6.40
Ni	28	7.48
Cu	29	8.05
Mo	42	17.48



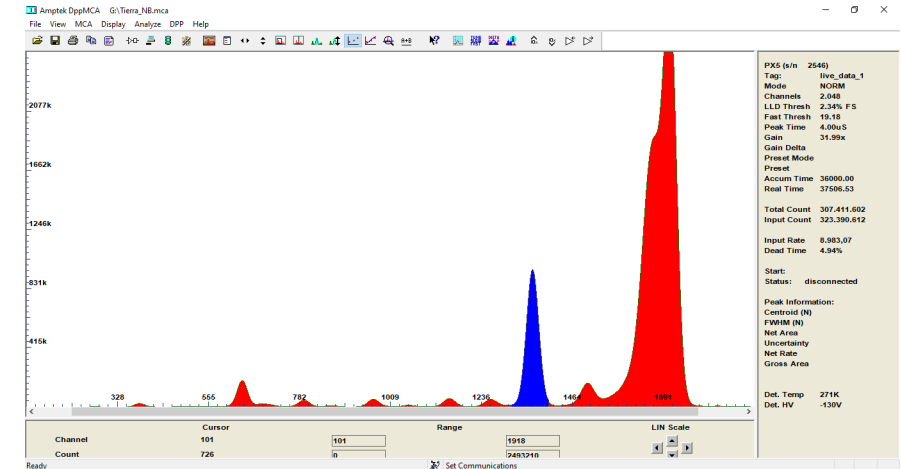
$$E_{K,\alpha} = \frac{3R_{\infty}(Z - 1)^2}{4} \Rightarrow R_{\infty} = 2.11 \times 10^{-18} J$$

Intensidad de la radiación fluorescente

El análisis cuantitativo de la intensidad permite obtener:

CONCENTRACION ELEMENTAL: la concentración de cada elemento en la muestra. El método es sensible a trabajar en niveles de detección que se encuentran en el orden de magnitud de $1\mu\text{g} / \text{l}$.

COMPOSICIÓN QUÍMICA: la estequiometría de un dado compuesto analizando la intensidad relativa debida a cada elemento.



El análisis cuantitativo por XRF actualmente se respalda con un formalismo matemático bien definido basado en el enfoque de parámetros fundamentales. La mayoría de los fenómenos de segundo/tercer orden que afectan la intensidad de la fluorescencia se describen mediante fórmulas analíticas.

Sin embargo, habitualmente para las determinaciones experimentales se emplean aproximaciones empíricas, que resultan más específicas, pero a la vez más sencillas de implementar cuando es posible contar con las referencias adecuadas.

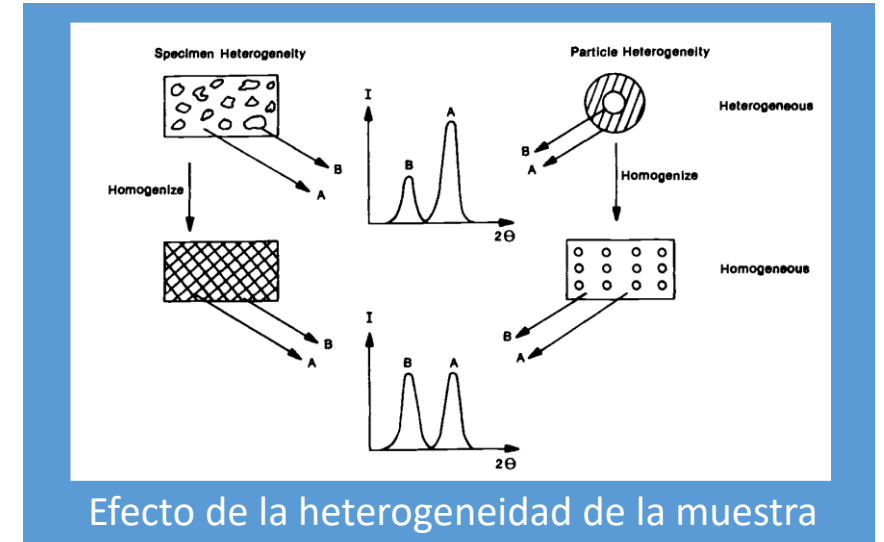
Existen además numerosas correcciones empíricas asociadas a cuestiones específicas como la geometría y tamaño de la muestra, densidad, extensión, topografía de la superficie, tipos de haz incidente, etc.

Intensidad de la radiación fluorescente

El análisis cuantitativo de la intensidad permite obtener:

CONCENTRACION ELEMENTAL: la concentración de cada elemento en la muestra. El método es sensible a trabajar en niveles de detección que se encuentran en el orden de magnitud de $1\mu\text{g} / \text{l}$.

COMPOSICIÓN QUÍMICA: la estequiometría de un dado compuesto analizando la intensidad relativa debida a cada elemento.



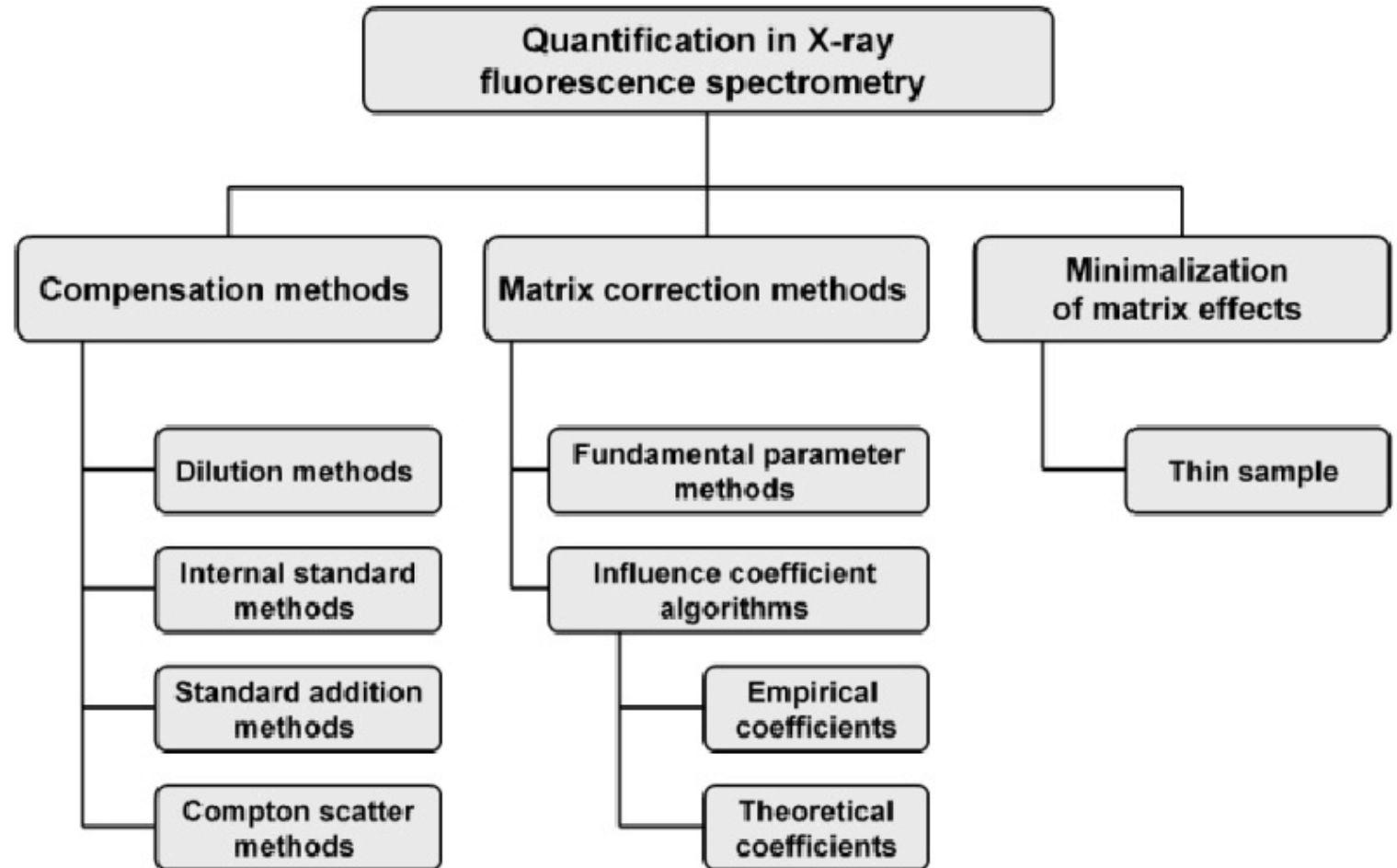
El análisis cuantitativo por XRF actualmente se respalda con un formalismo matemático bien definido basado en el enfoque de parámetros fundamentales. La mayoría de los fenómenos de segundo/tercer orden que afectan la intensidad de la fluorescencia se describen mediante fórmulas analíticas.

Sin embargo, habitualmente para las determinaciones experimentales se emplean aproximaciones empíricas, que resultan más específicas, pero a la vez más sencillas de implementar cuando es posible contar con las referencias adecuadas.

AUTOABSORCIÓN EN MUESTRAS NO DELGADAS (self-absorption)

Intensidad de la radiación fluorescente

Análisis cuantitativo de la FRX:

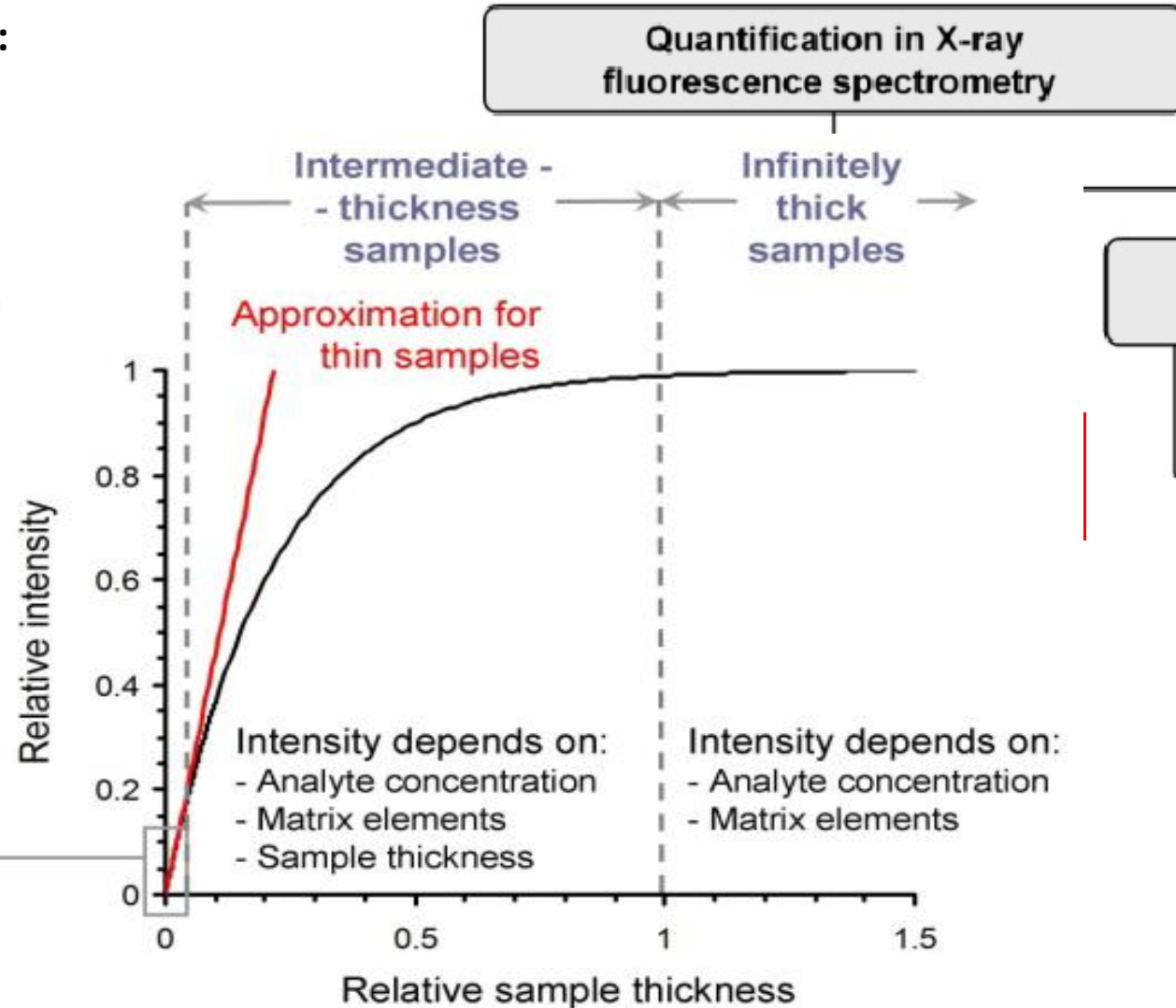
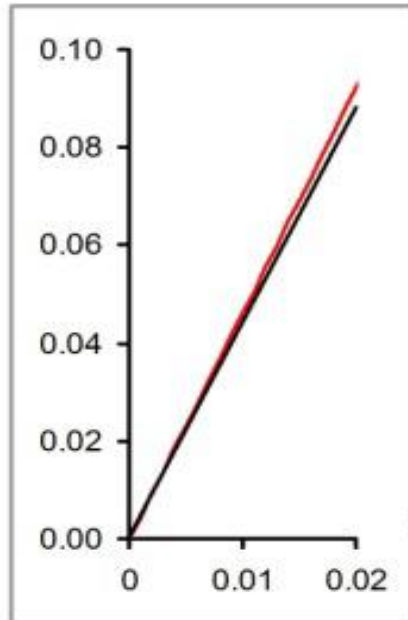


Intensidad de la radiación fluorescente

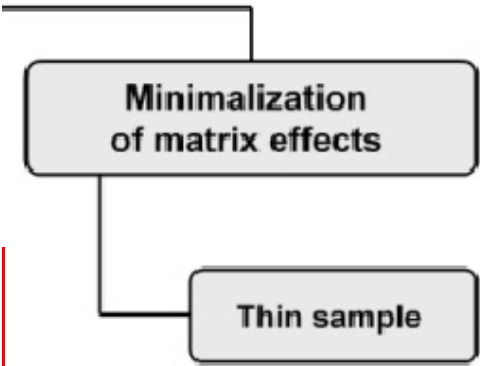
Análisis cuantitativo de la FRX:

Thin samples

- No matrix effects
- Intensity is linear function of mass per unit area of analyte



Quantification in X-ray fluorescence spectrometry



Intensidad de la radiación fluorescente

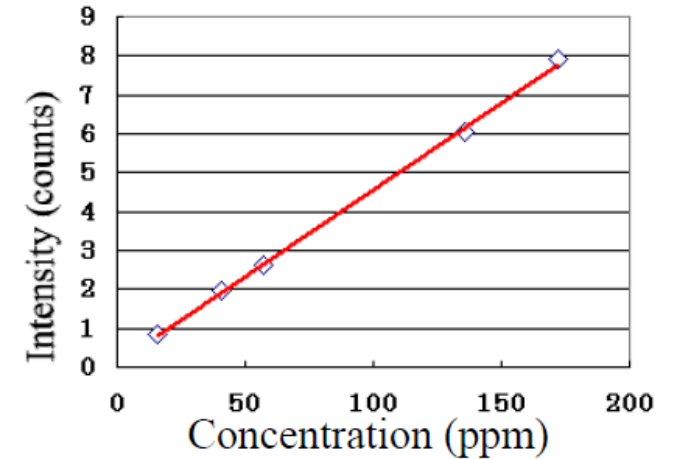
Análisis cuantitativo a través de métodos de calibración experimental:

Calibración del Sistema:

1. Antes de realizar el análisis cuantitativo, es necesario calibrar el sistema de XRF con estándares conocidos que contienen los elementos de interés en concentraciones conocidas.
2. Se miden los espectros de los estándares para crear una curva de calibración que relaciona la intensidad de la fluorescencia con la concentración del elemento.

Medición del Espectro de la Muestra:

3. Se realiza la medición del espectro de fluorescencia de la muestra desconocida utilizando el mismo sistema calibrado.



Calibration Curve for Cd

$R_2=0.9996$, LLD=3.5 (ppm)

La autoconsistencia del método se refleja en la linealidad de la relación entre intensidad y concentración de la especie.

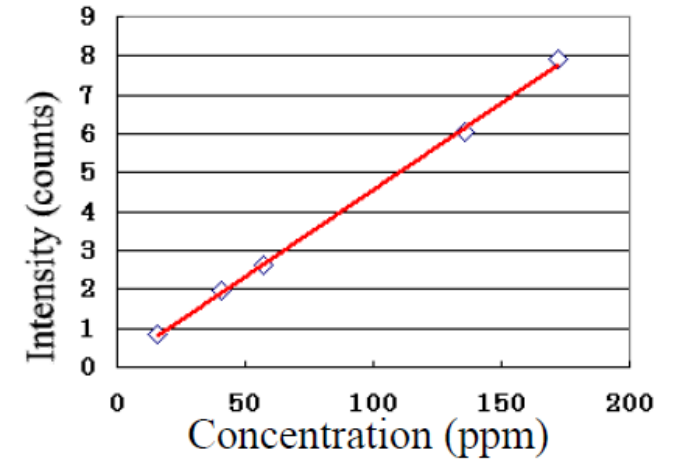
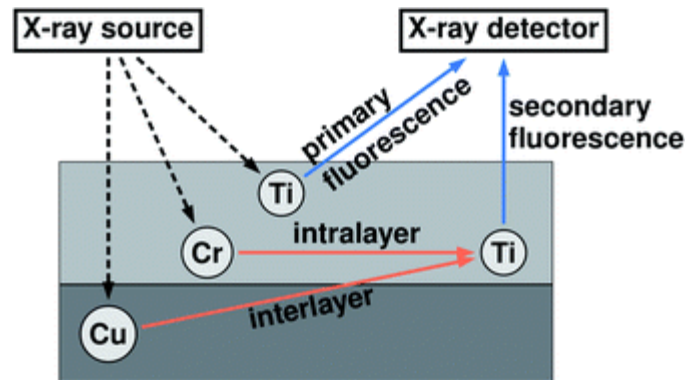
Intensidad de la radiación fluorescente

Análisis cuantitativo a través de métodos de calibración experimental:

Corrección de Efectos de la matriz sólida:

Se deben corregir los efectos de la matriz, que incluyen la **autoabsorción** y la **fluorescencia secundaria**.

Estos efectos pueden distorsionar el espectro y afectar la intensidad de la fluorescencia del analito. Se utilizan métodos y algoritmos específicos para corregir estos efectos.



Calibration Curve for Cd

$R_2=0.9996$, LLD=3.5 (ppm)

Intensidad de la radiación fluorescente

Análisis cuantitativo: CORRECCIONES

Correcciones intrínsecas al proceso físico:

- Corrección por sección eficaz de fluorescencia (típicamente para líneas K y L)
- Corrección por fluorescencia secundaria

Correcciones geométricas (experimentales):

- Corrección por atenuación del haz (camino óptico)
- Corrección por ángulo sólido

Correcciones por la matriz:

- Tipo y preparación de la muestra
- Espesor del material

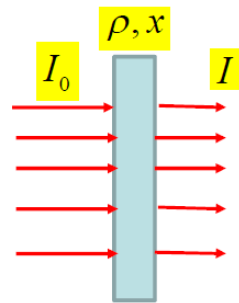
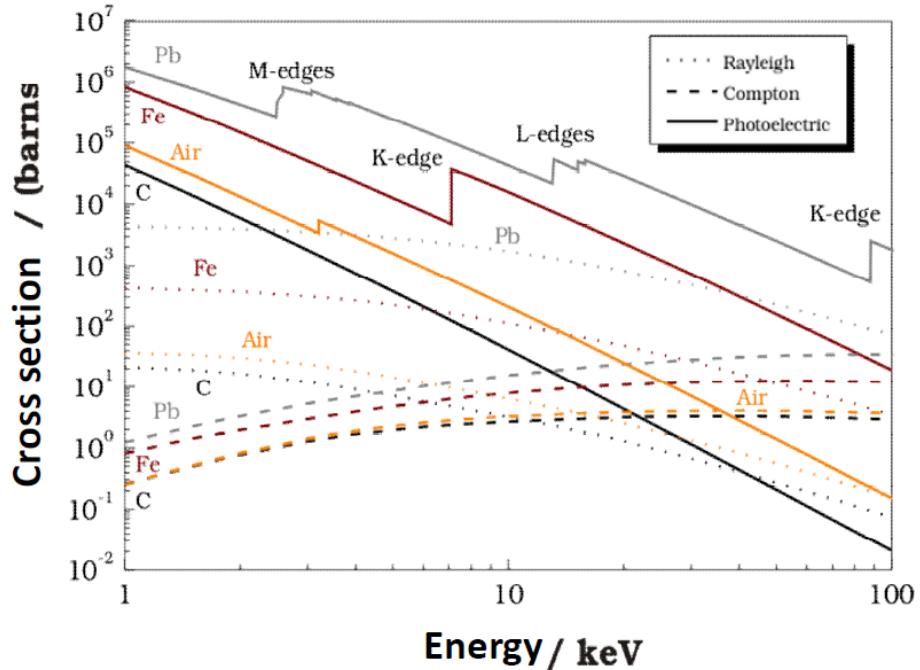
<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>

<https://www.nist.gov/pml/xcom-photon-cross-sections-database>

SECCIÓN EFICAZ: Se trata de procesos competitivos que dependen de la energía del fotón incidente

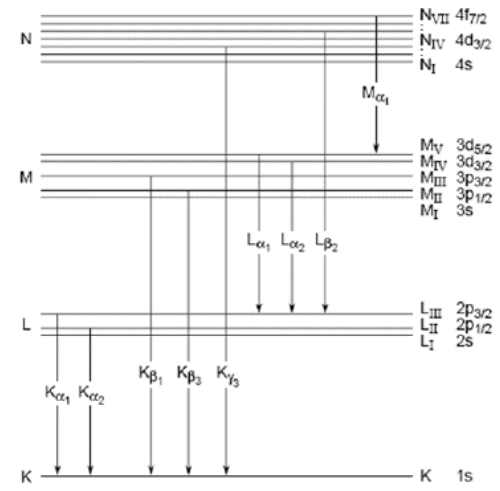
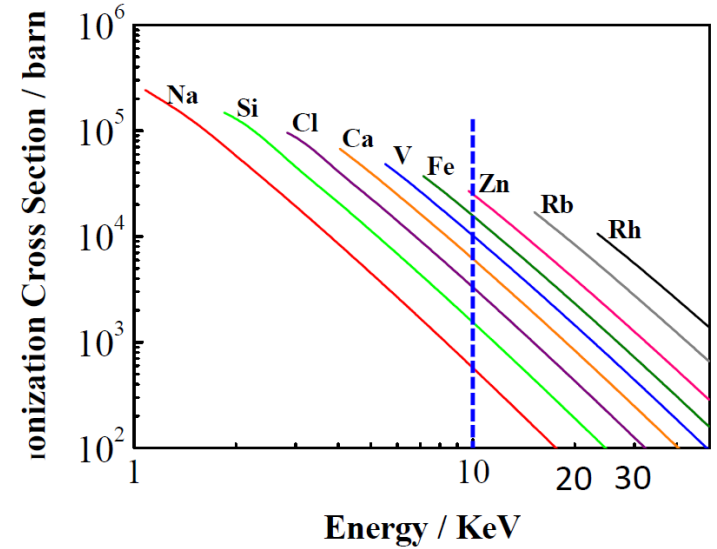
Intensidad de la radiación fluorescente

Análisis cuantitativo: sección eficaz



$$I = I_0 \cdot e^{-(\tau + \sigma_R + \sigma_C) \rho \cdot x}$$

Sección eficaz fotoeléctrica (ionización) de la capa K



Cu K
 $K_{\alpha 1}$: 0.58
 $K_{\alpha 2}$: 0.29
 $K_{\beta 1}$: 0.08
 $K_{\beta 3}$: 0.04

Cada línea de emisión posee una probabilidad diferente.

Intensidad de la radiación fluorescente

Análisis cuantitativo: sección eficaz

Para una dada energía de fotón incidente (por encima del borde absorción del elemento j):

$$I_{F_{K,j}} = I_0 \times \sigma_K \times G \times N_j \times \tau_{Be} \times \tau_{Air} \times \epsilon \times \dots$$

$I_{F_{K,j}}$: es la intensidad medida del pico de fluorescencia de la línea K para el elemento j

I_0 es la intensidad de radiación incidente, G el factor geométrico, N_j la cantidad de átomos del elemento j, τ_{Be} es la atenuación por la ventana de berilio, τ_{Air} es la atenuación de la fluorescencia en el camino de aire, ϵ la eficiencia del detector.

EFFECTOS DE MATRIZ

Sección eficaz de fluorescencia (de la capa K): $\sigma_K(E)$

$$\sigma_K(E) = \tau_K(E) \times \omega_K \times f_{K,K_{\alpha+\beta}}$$

$$\sigma_{K_{\alpha}}(E) = \tau_K(E) \times \omega_K \times f_{K,K_{\alpha}}$$

Donde:

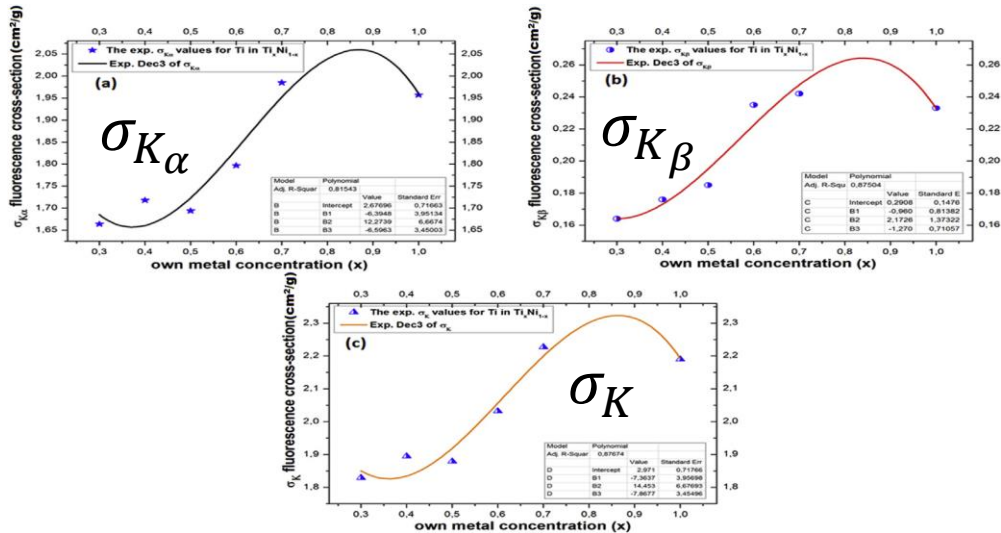
ω_K es la eficiencia de fluorescencia de la capa K

$\tau_K(E)$ es la sección eficaz total de fotoionización de la capa K

$f_{K,K_{\alpha}}$ es la fracción de emisión de la línea K_{α} respecto a las transiciones al nivel K (estado final)

Intensidad de la radiación fluorescente

Análisis cuantitativo: sección eficaz



Cambio en la sección eficaz de fluorescencia en la capa K del Ti en función de la concentración de Ti en una aleación de Ti-Ni.

B. Alim et al./ Journal of Radiation Research and Applied Sciences 11 (2018) 150-156

EFFECTOS DE MATRIZ

Sección eficaz de fluorescencia (de la capa K): $\sigma_K(E)$

$$\sigma_K(E) = \tau_K(E) \times \omega_K \times f_{K,K\alpha+\beta}$$

$$\sigma_{K\alpha}(E) = \tau_K(E) \times \omega_K \times f_{K,K\alpha}$$

Donde:

ω_K es la eficiencia de fluorescencia de la capa K

$\tau_K(E)$ es la sección eficaz total de fotoionización de la capa K

$f_{K,K\alpha}$ es la fracción de emisión de la línea $K\alpha$ respecto a las transiciones al nivel K (estado final)

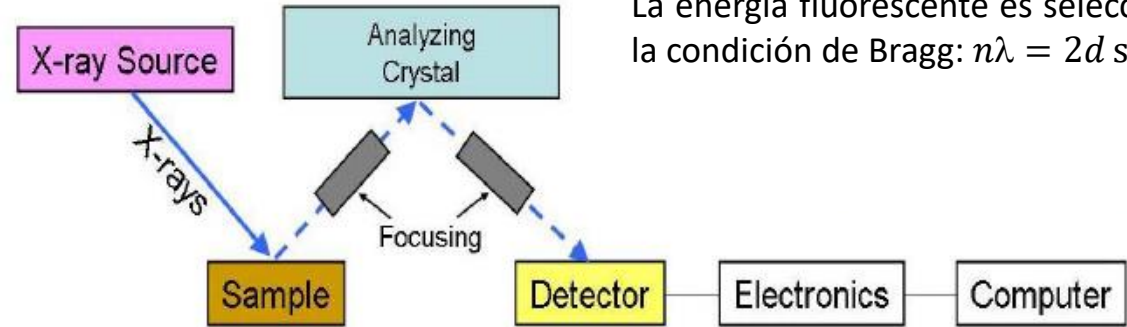
$\tau_K(E)$: <https://www.nist.gov/pml/xcom-photon-cross-sections-database>

$f_{K,K\alpha}$: <https://bruceravel.github.io/demeter/>

Aspectos experimentales:

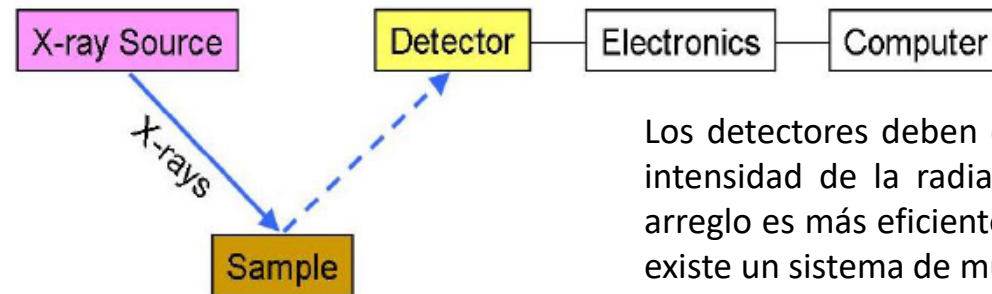
ARREGLO EXPERIMENTAL: existen dos tipos de esquema experimental para la detección de la emisión fluorescente de fotones.

Espectroscopía dispersiva de longitudes de onda:
(wavelength dispersive spectroscopy: **WDS**)



La energía fluorescente es seleccionada por la condición de Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$.

Espectroscopía dispersiva de energía:
(energy dispersive spectroscopy: **EDS**)

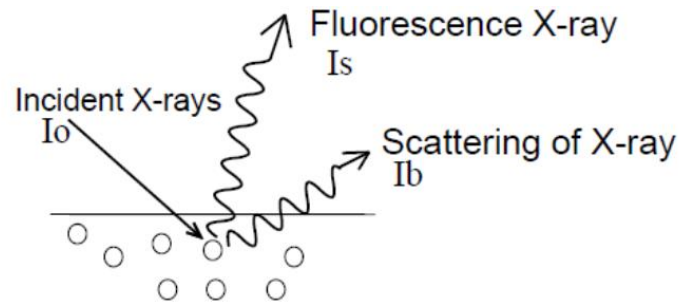
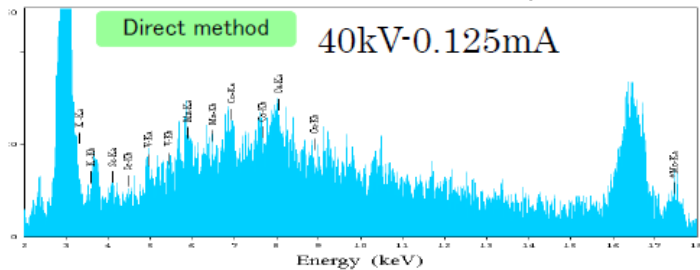
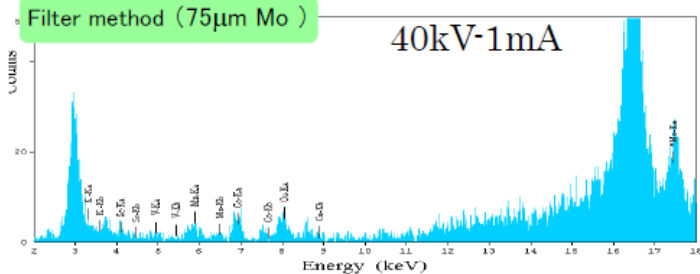
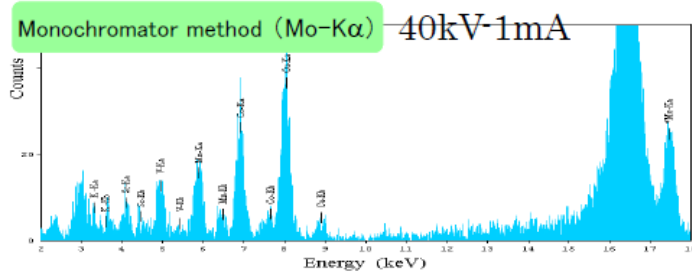


Los detectores deben detectar la energía e intensidad de la radiación fluorescente. El arreglo es más eficiente, sobre todo cuando existe un sistema de multi-elementos.

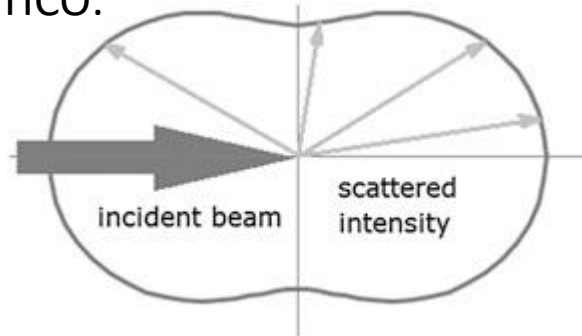
Existen otros modos de detección como de "reflexión total" (TRXRF) y diferentes configuraciones con fuentes de sincrotrón (imágenes de proyección 2D, tomografías, etc).

Aspectos experimentales:

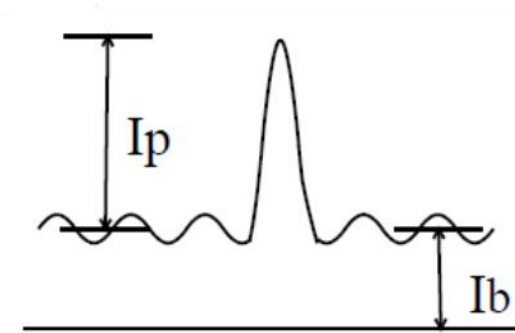
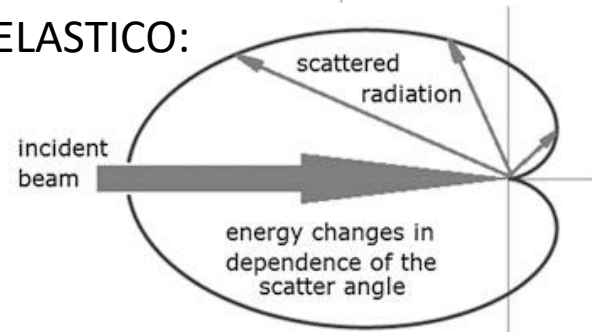
LIMITE INFERIOR DE DETECCIÓN:



ELASTICO:



INELASTICO:



(Lower Limit of Detection):

$$LLD = \frac{3}{c} \times \sqrt{\frac{I_b}{I_p}}$$

c : concentración del elemento

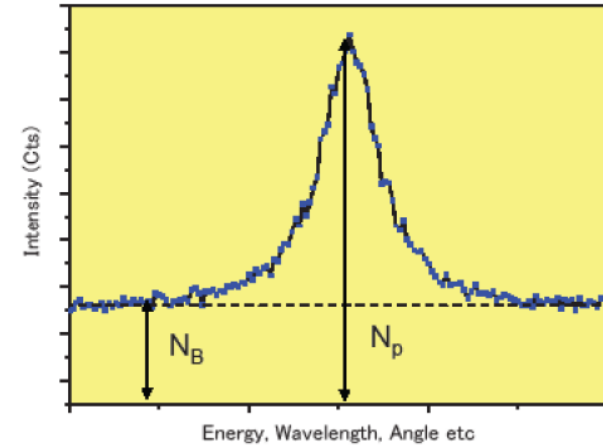
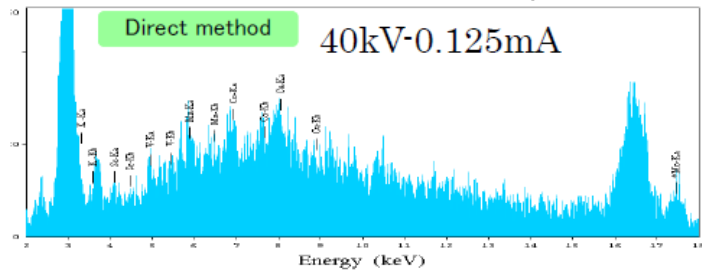
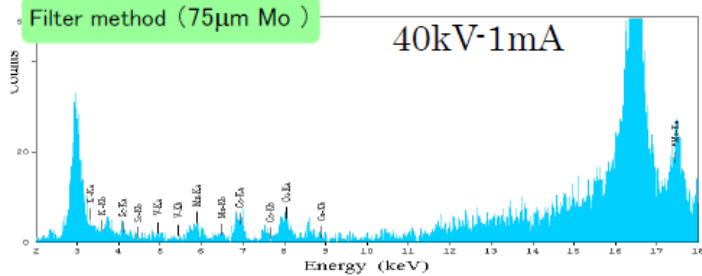
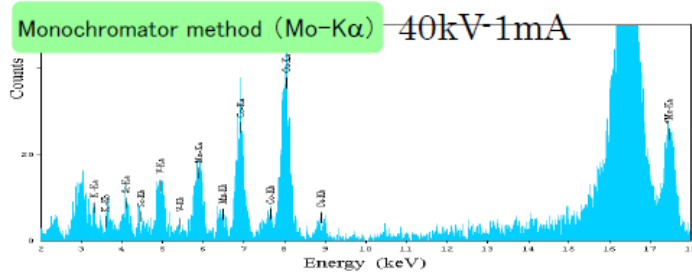
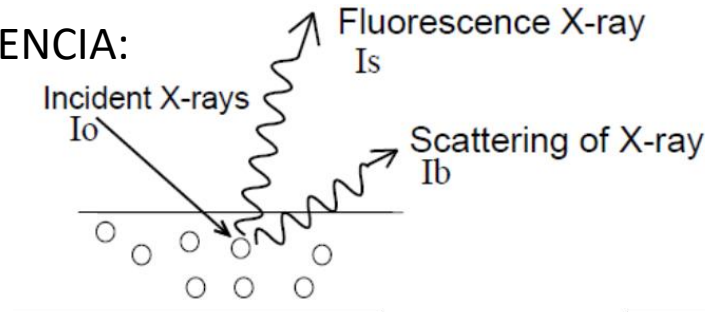
I_b : intensidad del fondo (background Compton)

I_p : intensidad de la señal (emisión fluorescente)

Optimizar la relación señal/fondo resulta relevante para mejorar (disminuir) el límite inferior de detección.

Aspectos experimentales:

SENSIBILIDAD DE LA MEDIDA DE FLUORESCENCIA:



Límite mínimo de detección (Sensitivity):

$$k = \frac{3C\sqrt{N_B}}{N_P - N_B}$$

C: concentración del elemento
 N_P : número de cuentas del máximo
 N_B : número de cuentas del fondo

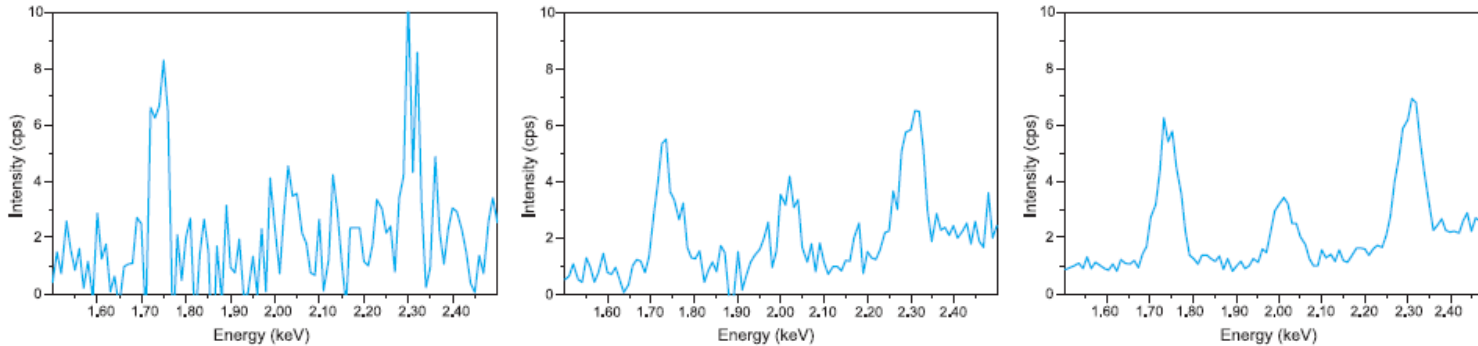
Aumento de N_P :
 fuentes más brillantes

Disminución de N_B :
 excitación monocromática, **reflexión total**, WDS

Optimizar la relación señal/fondo resulta relevante para mejorar (disminuir) el límite inferior de detección.

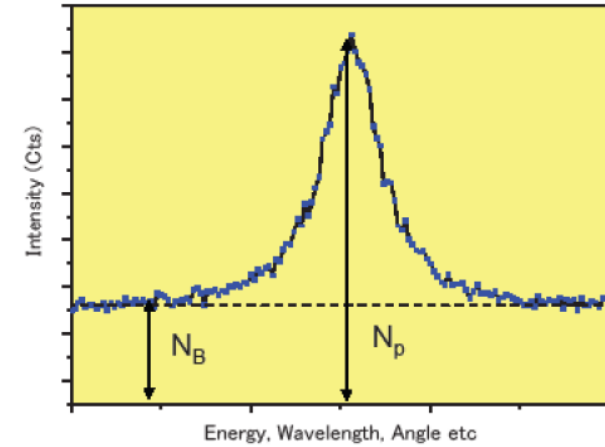
Aspectos experimentales:

LIMITE INFERIOR DE DETECCIÓN:



Aumentar el tiempo de detección

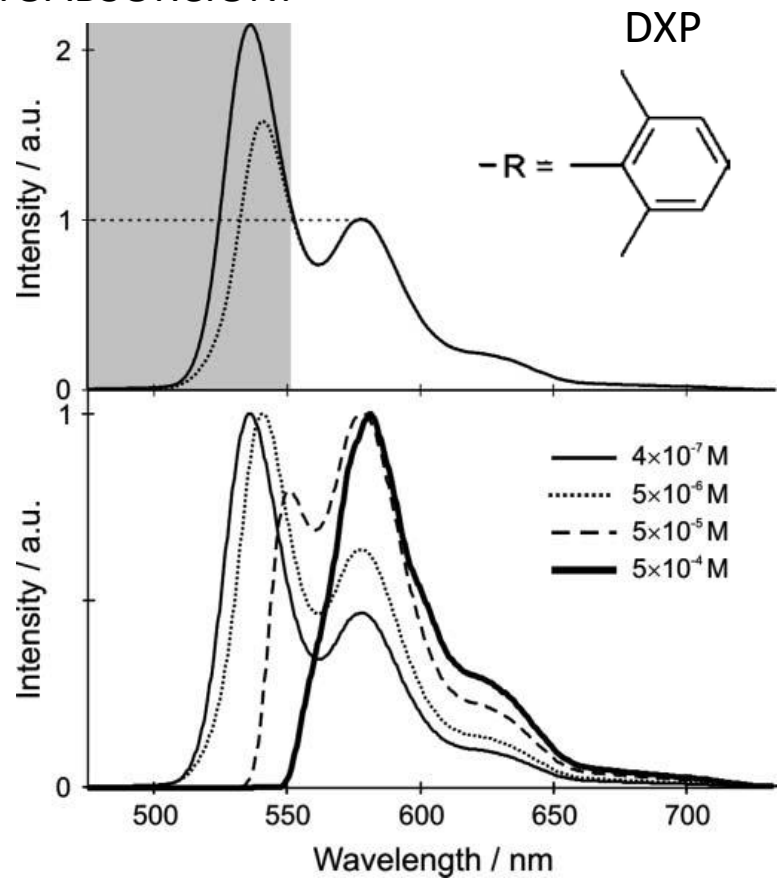
$$\frac{N_p}{\sqrt{N_b}} \geq 3$$



(en general no tiene sentido plantear el aumento de la concentración del elemento)

Aspectos experimentales:

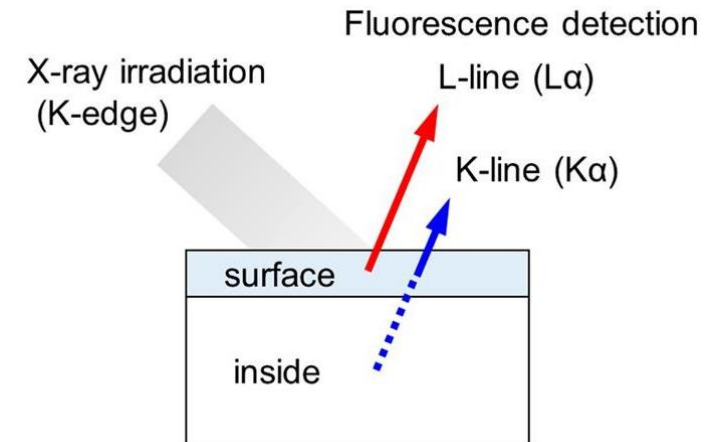
AUTOABSORCIÓN:



Distorsión del espectro de fluorescencia causada por autoabsorción. Arriba: espectros de fluorescencia de dos soluciones de DXP, $3.8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (sólida) y $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (punteada), escalados a la misma altura en 577 nm donde la autoabsorción no afecta el espectro de emisión. La distribución espectral de la intensidad cambia: la intensidad de la región de longitud de onda corta de la solución más concentrada es menor. Abajo: espectro de fluorescencia de la solución de DXP de $4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ y espectros simulados de soluciones de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ y $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, escalados a la misma altura máxima en la región donde la autoabsorción afecta al espectro (aquí en los máximos de emisión). El corrimiento al rojo aumenta con la concentración creciente, causando una considerable distorsión del espectro original.

Alternativas:

muestras diluidas, delgadas,
transmisión, energías
menores ...



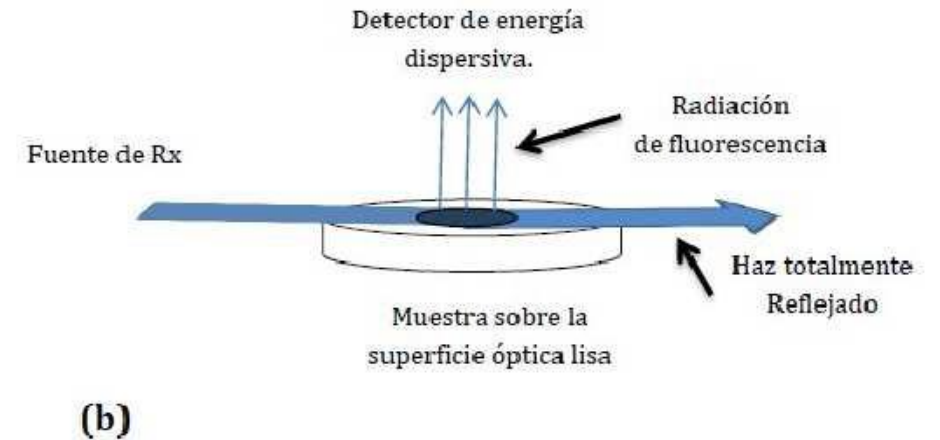
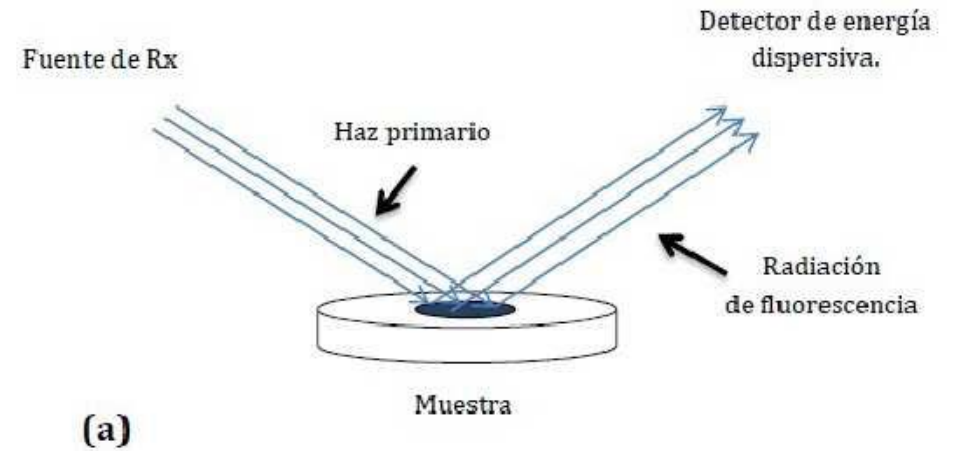
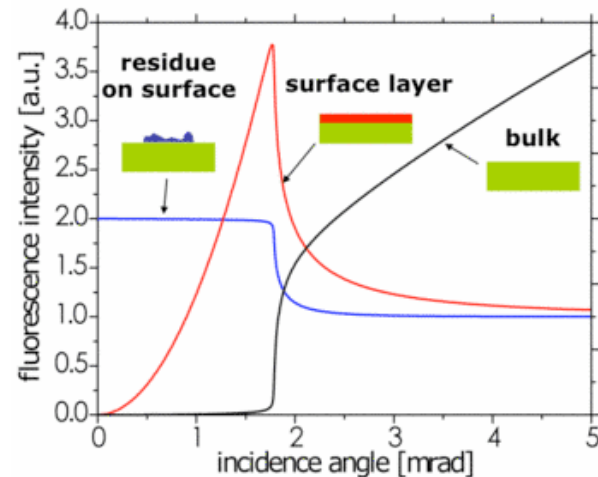
Aspectos experimentales:

CONFIGURACION PARA REFLEXION TOTAL (FRXT):

La FRXT es una variación de la técnica de dispersión de energía de FRX con una diferencia significativa consistente en el hecho que, en contraste con el método convencional (FRX) donde el haz primario impacta en la muestra con un ángulo de 40 (figura (a)), en la FRXT se utilizan haces rasantes por debajo de 0.1 (figura 1(b)).

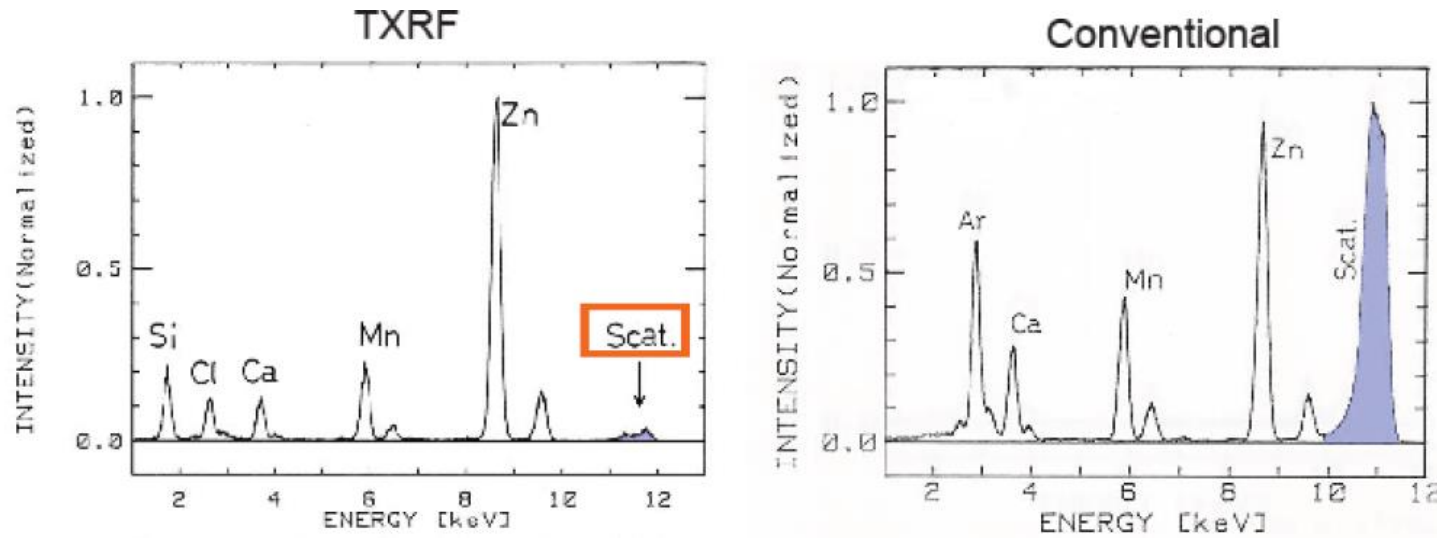
La principal ventaja de la FRXT sobre la FRX convencional es la **reducción en el ruido de fondo** mediante la eliminación de la dispersión en la muestra.

Contribución a la señal de fluorescencia de cada región de la muestra (plana).



Aspectos experimentales:

CONFIGURACION PARA REFLEXION TOTAL (FRXT):



10^8 at/cm²



10^{15} at/cm²

Ventajas y limitaciones de la FRX

VENTAJAS

Selectividad:

Análisis verdaderamente multi-elemento (desde S hasta U, ~80 elementos diferentes). Mide la concentración total del elemento (independientemente de la forma química).

Límites de Detección (LODs):

1 a 10 ppm como máximo (depende de la fuente, elemento, matriz, etc.).

Linealidad:

Respuesta lineal en más de 3 órdenes de magnitud (1-1000 ppm).

Precisión:

Errores relativos ~ 50% con instrumento calibrado de fábrica.

Errores relativos < 10% utilizando estándares auténticos para calibración.

Exactitud:

Desviaciones estándar relativas (RSDs) < 5% (debe ser una muestra homogénea).

Velocidad:

Preparación mínima de la muestra (analizar tal cual o homogeneizar y transferir a la copa).

Tiempo de análisis rápido (típicamente segundos a minutos).

Costo:

\$25,000-\$50,000 para instrumento portátil de campo. Mucho menos costoso por muestra que FAAS, GFAAS, ICP-AES y ICP-MS.

Varios:

Sencillo (puede ser utilizado por personas no expertas en el campo).

No destructivo (la muestra puede ser conservada para análisis posterior).

Los instrumentos portátiles de campo pueden funcionar con batería durante varias horas.

Ventajas y limitaciones de la FRX

Selectividad:

Interferencias entre algunos elementos (altos niveles de un elemento pueden dar un falso positivo para otro debido a la superposición de líneas de emisión y una resolución limitada de ~ 0.2 keV FWHM).

Sin información sobre la naturaleza química del elemento (se requiere una técnica adicional para la especiación).

LIMITACIONES

Límites de Detección:

Se deben usar técnicas alternativas para medir niveles sub-ppm (TXRF, GFAAS, ICP-AES, ICP-MS).

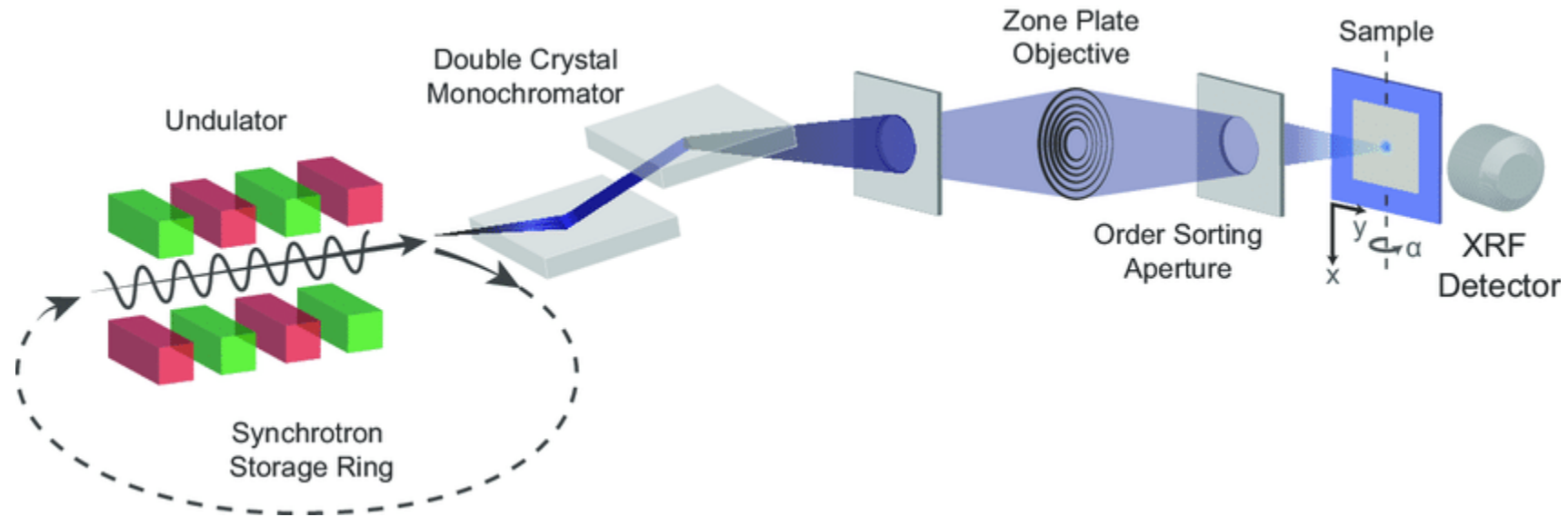
Exactitud:

El XRF es predominantemente una técnica de análisis de superficie (los rayos X penetran unos pocos mm en la muestra).

Para obtener resultados más precisos, es necesario homogeneizar las muestras y calibrar la respuesta del instrumento utilizando estándares reales.

PARA EL CASO DE FUENTES INTENSAS DEBE CONSIDERAR EL DAÑO POR RADIACION.

Fluorescencia de rayos X con fuentes de radiación de sincrotrón

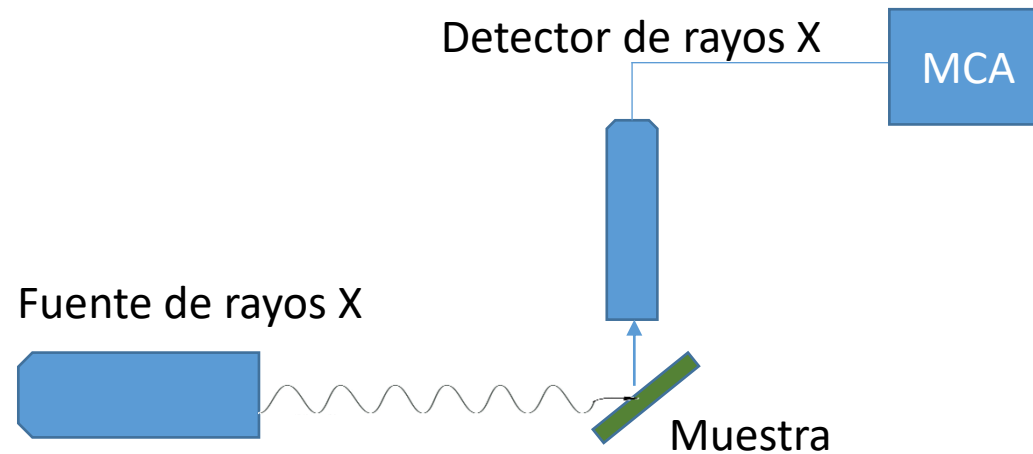


Práctica de laboratorio: Fluorescencia de rayos X

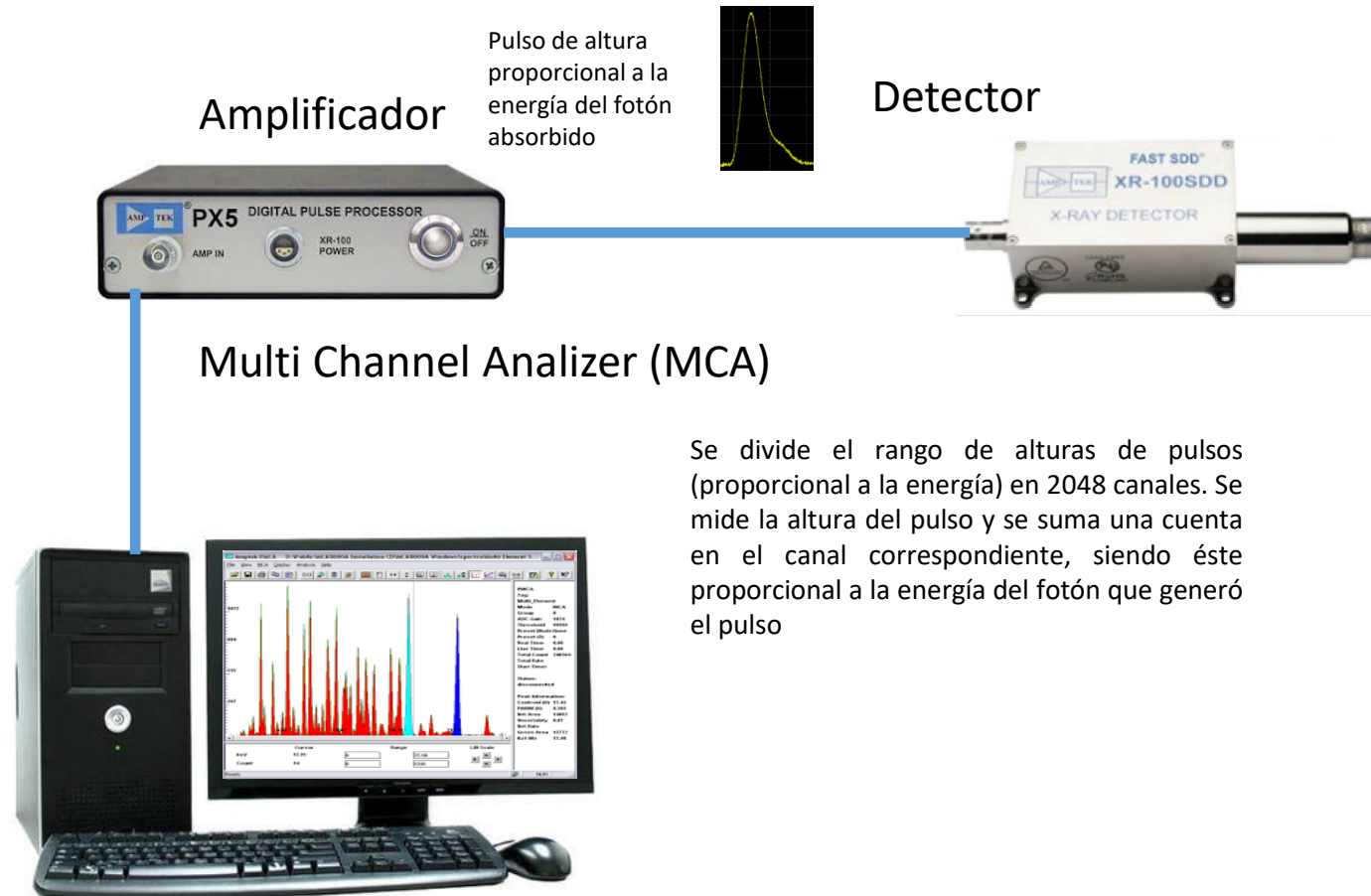
Fluorescencia de rayos X

Dispositivo experimental

CONFIGURACION: energy dispersive spectroscopy (EDS)

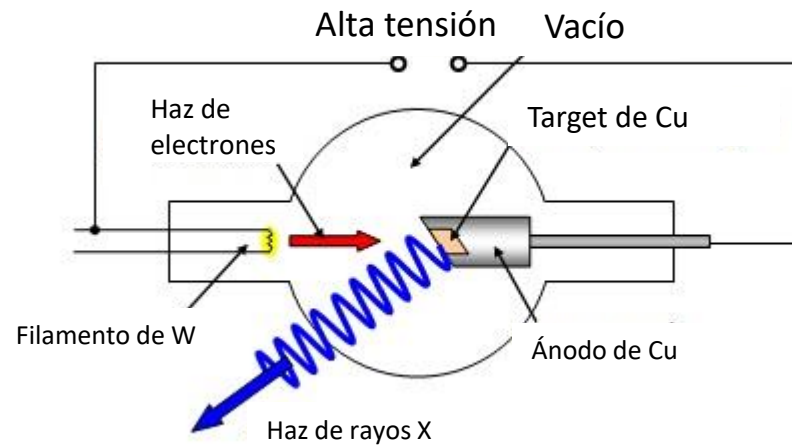


Fluorescencia de rayos X

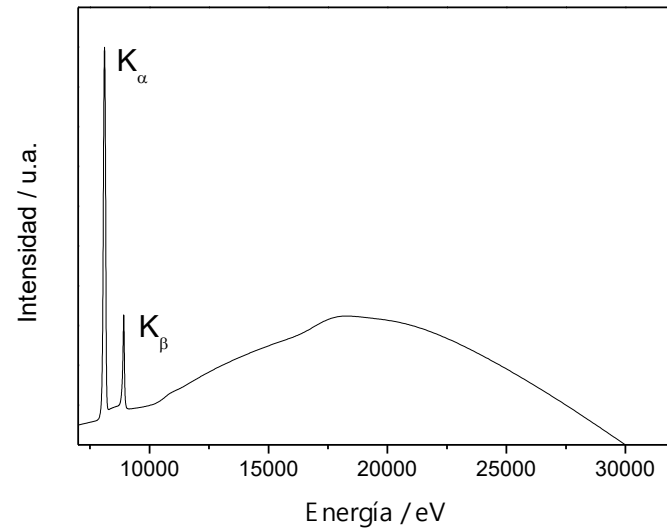
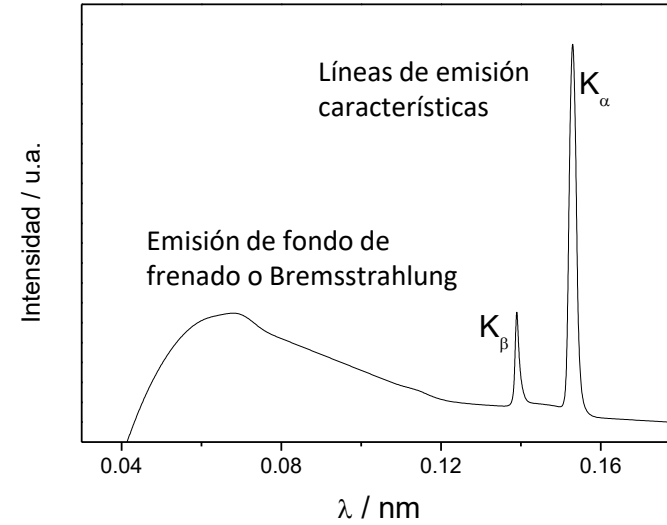


Fluorescencia de rayos X

Fuente de rayos X



Target Cu - HV = 30 kV



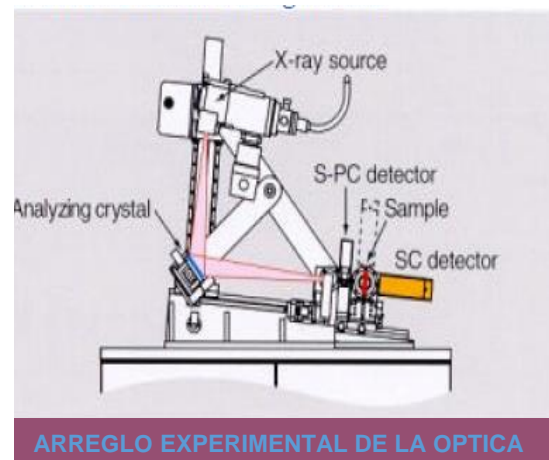
Laboratorio XAFS “in house”:

Fuente de rayos X

Radiación de frenado:



R-XAS spectrometer



Laboratorio “In house” de absorción de rayos X, INIFTA, La Plata. ARGENTINA

Fluorescencia de rayos X

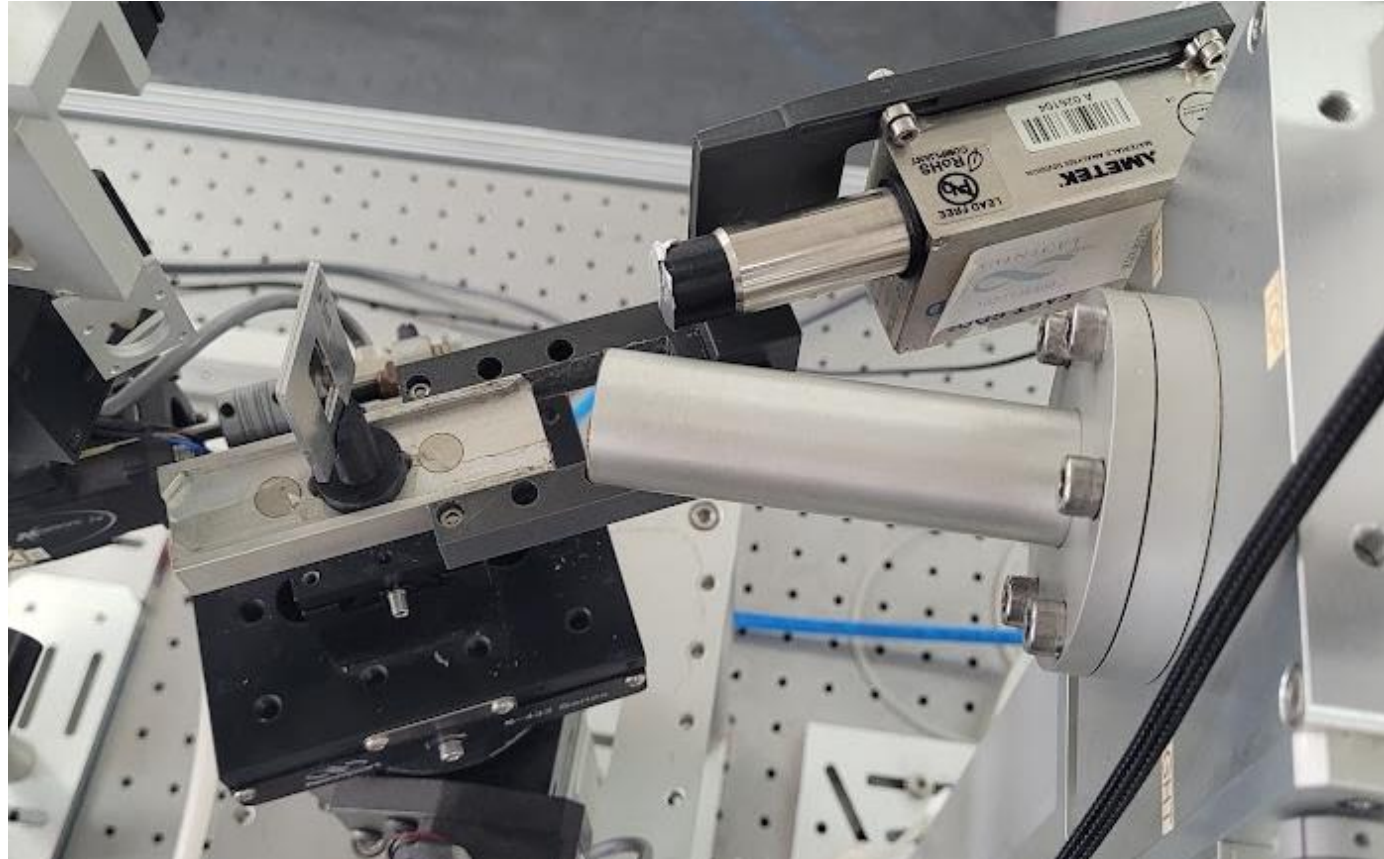
Fuente de rayos X



XENOCS GeniX 3D

Fluorescencia de rayos X

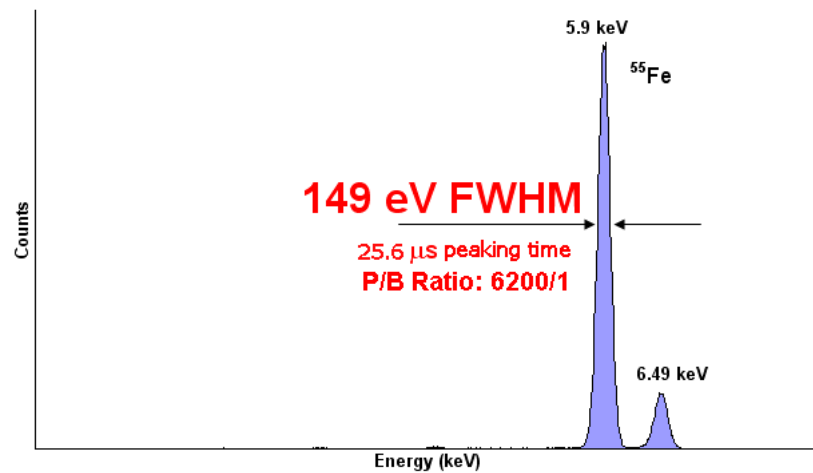
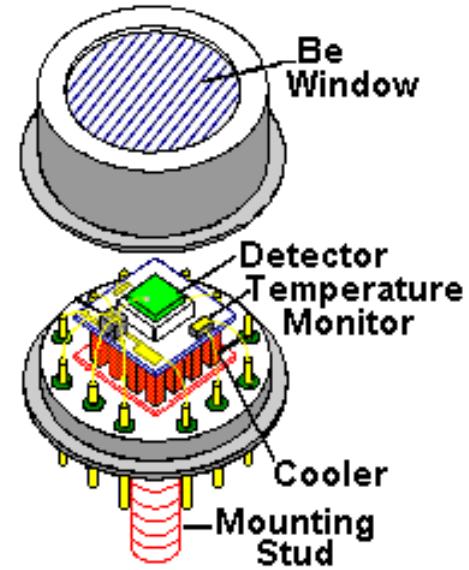
Fuente de rayos X



XENOCs GeniX 3D

Fluorescencia de rayos X

Detector de rayos x: Diodo Si PIN



- Alta relación señal/ruido
- Alta resolución

Fluorescencia de rayos X

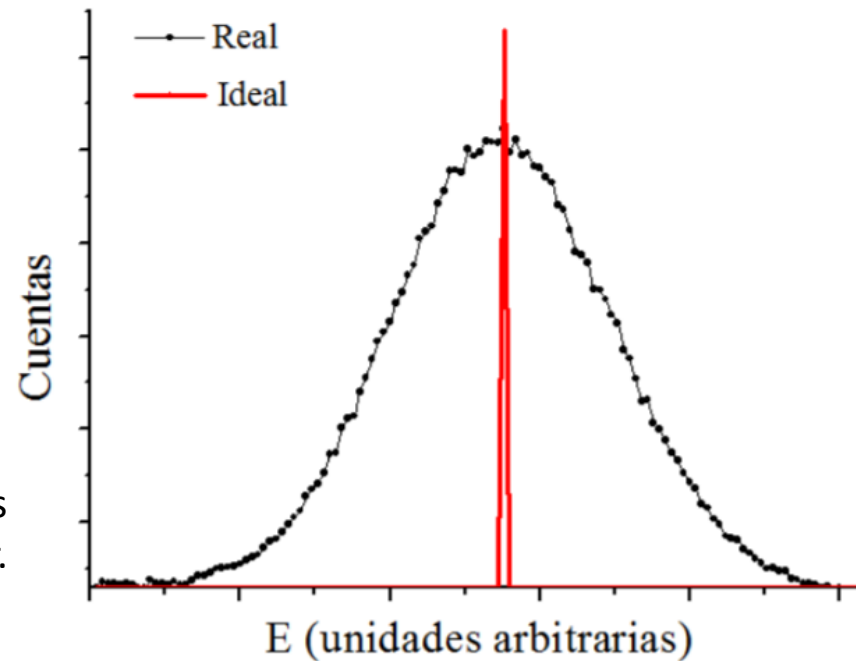
Resolución en energía de un detector

Resolución en energías: Capacidad del detector para distinguir entre dos energías próximas entre sí.

Puede medirse exponiendo el detector a una radiación monoenergética.

- Idealmente: pico tipo función delta.
- Realidad: pico con un ancho finito y de forma gaussiana.

La distribución se debe a la naturaleza estadística de los procesos ionización y excitación en el material detector.



Fluorescencia de rayos X

Resolución en energía de un detector

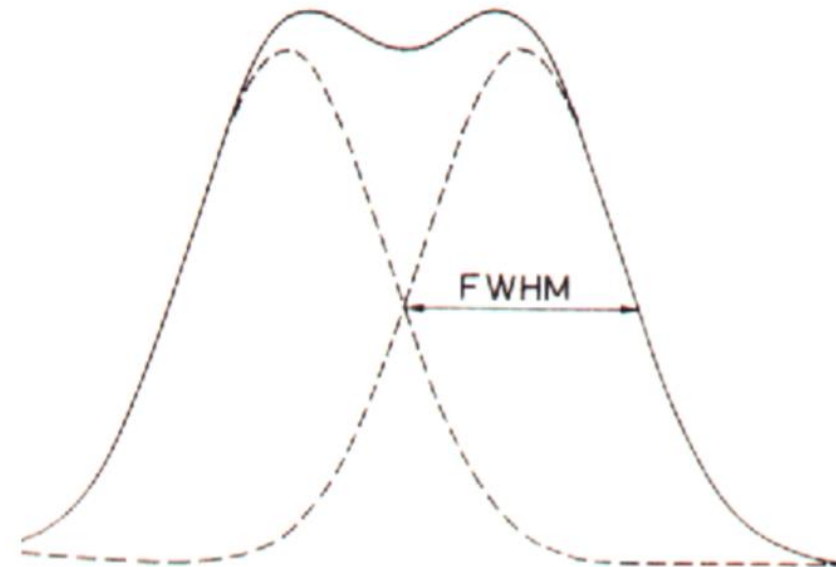
Se describe en función del ancho a mitad de altura del pico («full width at half maximum», FWHM). Energías separadas por una «distancia» menor al FWHM no se pueden resolver.

E_1 y E_2 separadas por $\Delta E = E_2 - E_1 = \text{FWHM}$.

La línea sólida es la suma de dos picos gaussianos idénticos separados por $\Delta E = \text{FWHM}$.

La resolución en energía R se define como:

$$R = \frac{\Delta E}{E}$$



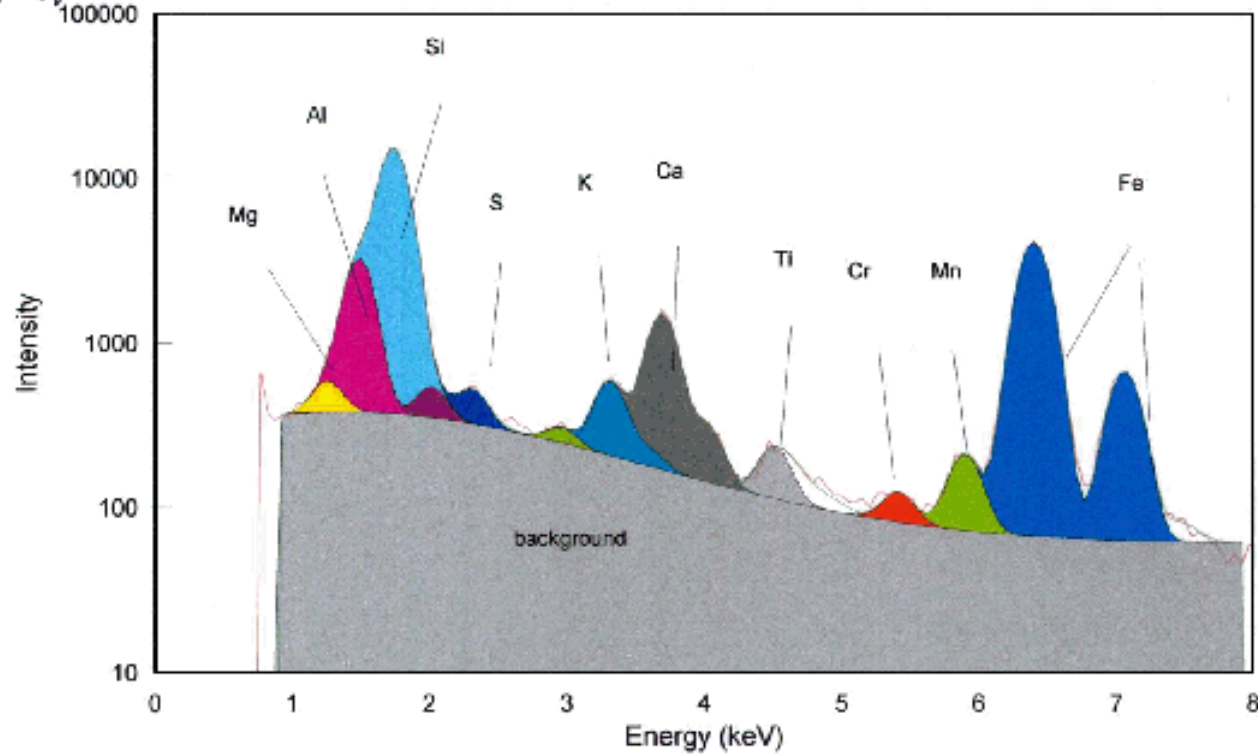
Fluorescencia de rayos X

Detector de rayos x: Diodo Si PIN

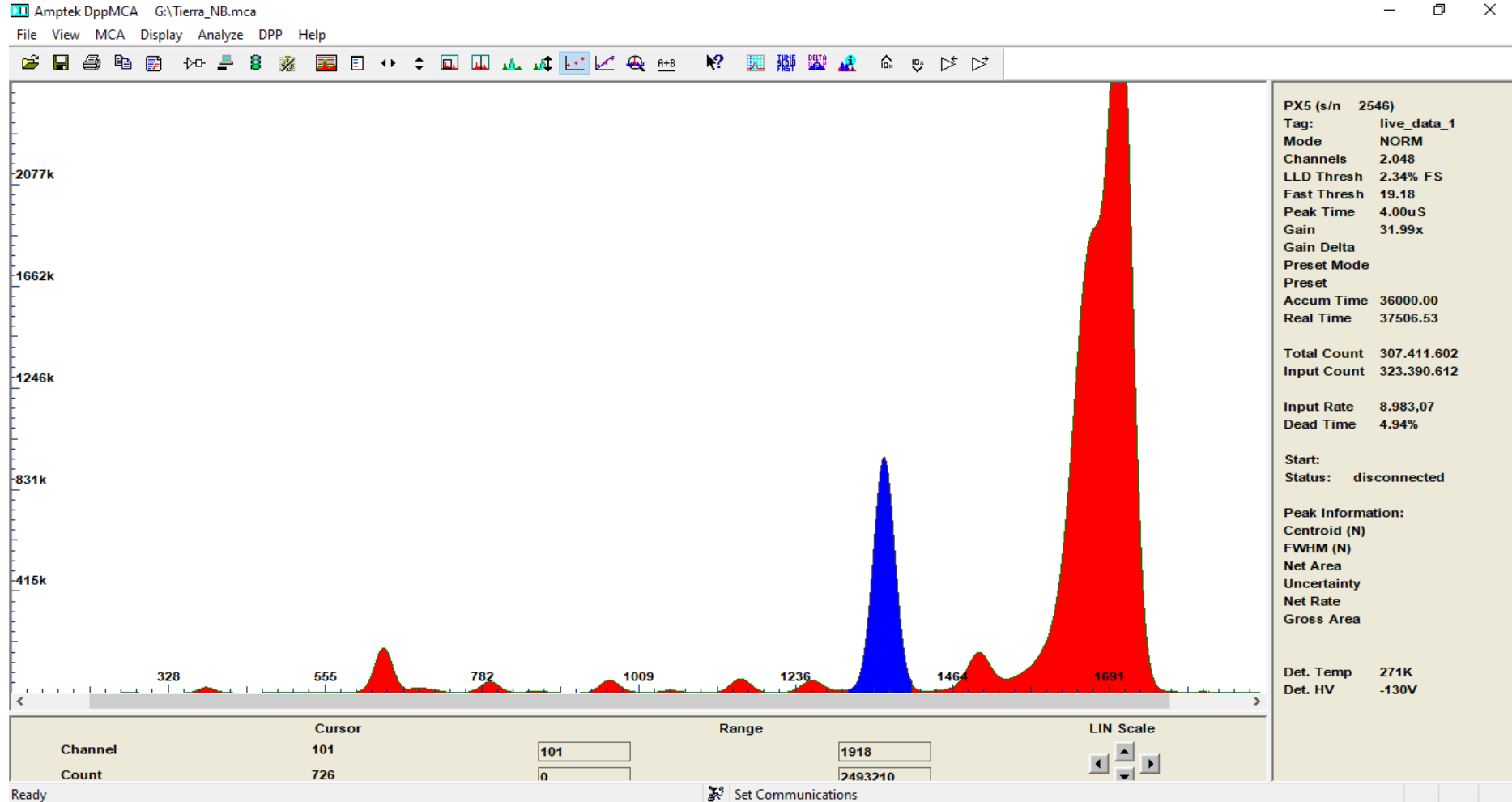


*To AMPTEK
with gratitude for the performance
of your X-ray detector on the surface
of Mars -
Tom Eason
U of Chicago*

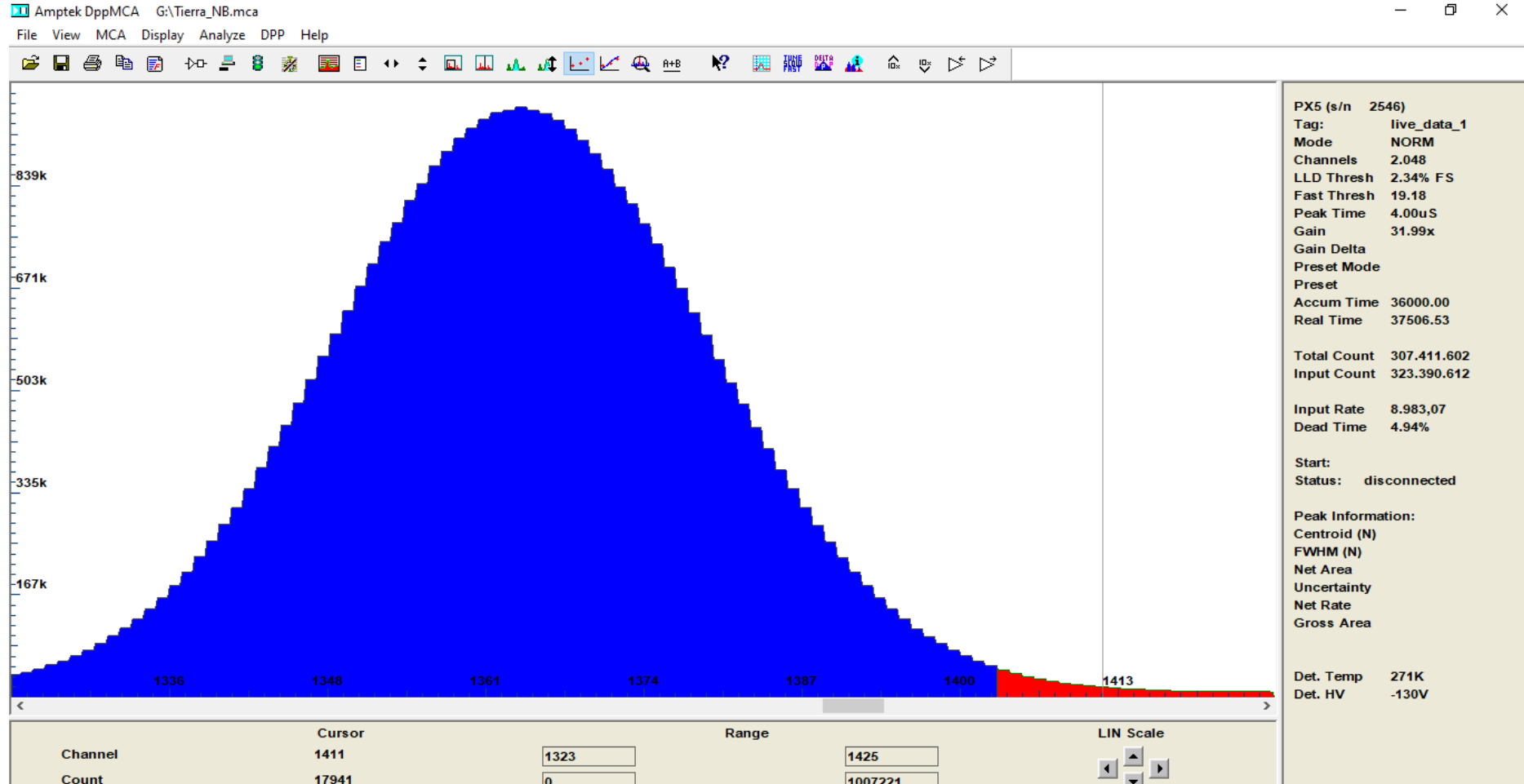
Barnacle Bill Martian Rock
APXS X-ray Spectrum 7/7/97



Fluorescencia de rayos X



Fluorescencia de rayos X



Hephaestus Plot Help

Absorption: periodic table of edge and line energies

Absorption
 Formulas
 Ion chambers
 Data
 Transitions
 Edge finder
 Line finder
 Standards
 F' and F''

Element data
 Property | Value
 Name Chromium
 Number 24
 Weight 51.996 amu
 Density 7.19 g/cm³
 Filter
 Plot filter
 BMM: Show K edges
 BMM: Show L edges

Absorption edges

Edge	Energy	$\gamma(\text{ch})$
K	5989	1.10
L1	696	3.92
L2	583.8	1.41
L3	574.1	0.37
M1	74.1	2.68
M2	42.2	0.98
M3	42.2	0.99
M4	2	0.18
M5	2	0.17
N1		
N2		

Fluorescence lines

Line	Transition	Energy	Strength
Ka1	K-L3	5414.9	0.5824
Ka2	K-L2	5405.2	0.2939
Ka3	K-L1	5293	0.0003
Kb1	K-M3	5946.8	0.0809
Kb2	K-N2,3		
Kb3	K-M2	5946.8	0.0419
Kb4	K-N4,5		
Kb5	K-M4,5	5987	0.0007
La1	L3-M5		
La2	L3-M4	572.1	0.9009
Lb1	L2-M4	581.8	0.9223

<http://bruceravel.github.io/demeter/>

Objetivo del experimento

- Determinar mediante XRF la relación atómica (estequiometría) entre dos elementos de un compuesto (muestra binaria).
- Para ello se procederá a adquirir el espectro de fluorescencia de muestras (2) de NiCo de diferente estequiometría preparadas sintéticamente.
- En el análisis de los datos se deberá determinar que correcciones realizar (intrínsecas, geométricas, etc) sobre los espectros a efectos de determinar la relación buscada.

FIN DE LA CLASE