

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**METODO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X  
PARA LA DETERMINACION DE ZINC EN BRONCES**

281

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A**

**LORENZO DE JESUS PEREZ NUÑEZ**

**1 9 7 5**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis  
ADQ. 1975  
FECH. 1975  
PROC. MT 268



QUÍMICA

PRESIDENTE: CESAR RINCON ORTA

V O C A L: ALBERTO OBREGON PEREZ

SECRETARIO: DARIO RENAN PEREZ PRIEGO

Jurado asignado originalmente

según el tema.

1er SUPLENTE: CARLOS ARANGO SOLORZANO

2do. SUPLENTE: ENRIQUE MARTINEZ M.

Sitio donde se desarrolló el tema: INSTITUTO DE GEOLOGIA UNAM

Nombre completo y firma del sustentante:

LORENZO DE JESUS PEREZ NUÑEZ



---

Nombre completo y firma del asesor del tema:

DARIO RENAN PEREZ PRIEGO



---



DEDICATORIAS

El presente trabajo lo dedico con todo cariño

A mis padres que tanto me han dado

SR. LORENZO PEREZ SANCHEZ

SRA. DOLORES NUÑEZ DE PEREZ

A mis abuelitos:

SR. LORENZO PEREZ OJEDA

SRA. VICTORIA SANCHEZ DE PEREZ

A mi hermano:

PEDRO.

A quien en los momentos difíciles  
me ha apoyado:

ELSA MARGARITA.

AGRADECIMIENTOS

Al maestro, QUIM. DARIO RENAN PEREZ PRIEGO por su valiosa ayuda y acertada dirección de esta tesis.

AL ING. ALBERTO OBREGON PEREZ por sus valiosas indicaciones.

A los INGS.

MAURICIO DE LA ORTA

MARCOS MARTINEZ

JESUS PINEDA

de la empresa Lingobronce, S.A. por su valiosa cooperación para la realización de este trabajo.

Al personal del Instituto de Geología de la UNAM por las atenciones recibidas.

A todos los maestros de la Facultad de Química por sus valiosas aportaciones.

## I N D I C E

	Páginas
DEDICATORIAS .....	A
AGRADECIMIENTOS .....	B
CONTENIDO .....	C, D, E
INTRODUCCION .....	1
 I) GENERALIDADES	
ZINC .....	2
PROPIEDADES FISICAS .....	5
FORMAS Y USOS .....	6
BRONCE .....	8
USOS .....	14
 II) RAYOS X	
GENERALIDADES .....	16
TUBOS DE RAYOS X .....	17
INTENSIDAD DE LOS RAYOS X .....	21
COEFICIENTES DE ABSORCION .....	22
EFECTO COMPTON .....	26
PROPIEDADES ONDULATORIAS .....	28
ECUACION DE BRAGG .....	31
ESPECTRO DE RAYOS X .....	33
PRODUCCION DE RADIACION CONTINUA .....	34

	Páginas
III) ANALISIS ESPECTROQUIMICO DE RAYOS X	
INTRODUCCION. FUNDAMENTO DEL METODO .....	40
REGISTRO DEL ESPECTRO .....	44
EXCITACION DEL ESPECTRO .....	45
TUBOS DE RAYOS X .....	51
ARREGLOS OPTICOS .....	54
DETECTORES .....	58
CRISTAL ANALIZADOR .....	63
COLIMADOR .....	66
MUESTRAS .....	68
ANALISIS CUANTITATIVO POR COMPARACION CON PATRO- NES .....	71
USO DEL PATRON INTERNO .....	74
DESEMPEÑO Y LIMITACIONES DEL METODO .....	75
APLICACIONES .....	79
TRABAJO EXPERIMENTAL .....	80
CURVA DE CALIBRACION (Fig. 3-12) .....	92
IV) CONCLUSION .....	93
BIBLIOGRAFIA .....	95

## INDICE DE TABLAS

	Páginas
TABLA I .....	36
Valores de $V_0$ para diferentes anticátodos	
TABLA II .....	50
Longitudes de onda típicas	
TABLA III .....	63
Datos para detectores de rayos X	
TABLA IV .....	67
Cristales analizadores	
TABLA V .....	68
Grosor mínimo de las hojas del colimador	
TABLA VI .....	79
Regiones analíticas determinadas por longitud - de onda e instrumentación	
TABLA VII .....	88
Lecturas de las muestras patrón	
TABLA VIII .....	89
Datos para la construcción de la fig. 3-12	

## INTRODUCCION

La presente tesis tiene como objetivo el exponer un panorama general del análisis por fluorescencia de rayos X, y la importancia que tiene actualmente en todas las ramas de la tecnología en donde un control de calidad estricto se requiere.

En nuestro país se ha desarrollado poco esta técnica debido a que el alto costo del equipo no es rentable para los volúmenes de producción actuales, sin embargo, en la industria de la metalurgia ya esta siendo utilizada ante el aumento de producción.

En el caso particular de los bronce, el zinc es uno de los elementos que más debe de controlarse debido a que su punto de fusión es más bajo con respecto a los demás constituyentes de la aleación y se volatiliza cambiando las propiedades de ésta.

CAPITULO I  
GENERALIDADES

ZINC

El zinc fué descubierto como metal en 1520, aunque brasaletes fabricados con una aleación de zinc fueron encontrados en las ruinas de Cameros (Asia Menor), que fue destruida en el año 500 A.C.. Los griegos y romanos, sin conocerlo, lo usaron para la fabricación del bronce al descubrir que el cobre, fundido -- con el mineral smithsonita formaba una liga facilmente.

En el siglo XVI el zinc se exporto a Europa de la India- y China y la minería del metal en Europa empezó en 1740; en América los minerales de plomo que contenian zinc fueron explota-- dos desde los tiempos prehispánicos y después por los españoles en Bolivia y Perú; en los Estados Unidos la primera producción- de zinc fué en el año de 1835. Los minerales de zinc estan co-- munmente acompañados por minerales de plomo y ambos son explotados juntos; también pueden tener asociados cobre u otros meta-- les.

Al comenzar el siglo XX empezó el auge de la industria - del zinc con el descubrimiento de nuevos procesos y la primera- guerra mundial incrementó la demanda, aumentando el precio y la construcción de más plantas.

Los depósitos de zinc están ampliamente distribuidos por

todo el mundo, aunque el 60% están localizados en cuatro países que son: Estados Unidos, México, Canadá y Australia. Otros países con yacimientos importantes son Italia, Bélgica, Rusia, Alemania y Perú.

#### MINERALES DE LOS DEPOSITOS DE ZINC

La mineralogía de los depósitos de zinc es simple; solo ocho minerales son fuente comercial de zinc - dos sulfuros - y seis minerales que contienen oxígeno. Ellos son:

Mineral y fórmula	% Zn
Esfalerita $ZnS$	67.0
Wurtzita $ZnS$	67.0
Smithsonita $ZnCO_3$	52.0
Hemimorfita (calamina)	
$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$	54.2
Hidrozinquita	
$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	56.0
Zincita $ZnO$	80.3
Willemita $Zn_2SiO_4$	58.5
Franklinita	
$(FeZnMn)(FeMn)_2O_4$	15 - 20

Los esfalerita es el principal mineral; los minerales de zinc generalmente están asociados con los minerales de alguna otra mena. Los más comunes son los minerales de plomo, galena o



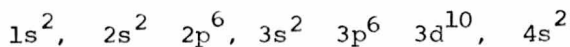
productos derivados como la cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ) y la anglesita --- ( $\text{PbSO}_4$ ). Las gangas asociadas más comunes son la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) o la dolomita ( $\text{CaMgCO}_3$ ), la fluorita (fluorespato,  $\text{CaF}_2$ ) que -- constituye un sub-producto valioso, la barita ( $\text{BaSO}_4$ ) y la ce---lestita ( $\text{SrSO}_4$ ).

#### CONFIGURACION ELECTRONICA DEL ZINC

El zinc forma parte del grupo II B en la tabla periódica; los átomos de este grupo se caracterizan por tener dos electrones en orbitales - s - en sus capas externas.

ELEMENTO	# ATOMICO	CAPA							
		K	L	M	N	O	P	Q	
		ORBITAL							
		s	s p	s p d	s p d f	s p d f s			
		GRUPO II B							
Zn	30	2	2 6	2 6 10	2				
Cd	48	2	2 6	2 6 10	2 6 10				
Hg	80	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6 10	2	

La estructura electrónica del átomo de zinc es:



·        ·        ···    ·        ···    ·····    ·  
·        ·        ···    ·        ···    ·····    ·

Los puntos indican electrones individuales en los diferentes orbitales, agrupados como pares de electrones con spins opuestos, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli.

#### PROPIEDADES FISICAS

Número atómico: 30

Peso atómico: 65.38

Isótopos estables, abundancia relativa:

Número de masa	64	66	67	68	70
%	48.89	27.81	4.07	18.61	0.62

Densidad:

Sólido a 25°C, 7.133 g/cm<sup>3</sup>

sólido a 419.5°C, 6.83 g/cm<sup>3</sup>

líquido a 419.5°C, 6.62 g/cm<sup>3</sup>

líquido a 800°C, 6.25 g/cm<sup>3</sup>

Punto de fusión: 419.5°C

Punto de ebullición (1 atm): 907°C

Calor de fusión: 1765 cal/mol a 419.5°C

Calor de vaporización: 27 430 cal/mol a 907°C

Estructura del cristal y orientación

Hexagonal apretada,  $a = 2.664 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.9469 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.856$

Plano de deslizamiento (0001); dirección de deslizamiento

$[\bar{1}1\bar{2}0]$

## FORMAS Y USOS DEL ZINC METALICO

Zinc en planchas (zinc comercial), materia prima para toda aplicación; piezas fundidas, anodos, troqueles para la industria automotriz, vaciados en arena, vaciados en lodo para objetos ornamentales, recubrimientos por: galvanoplastia, galvanizado, metalizado (por rociado), galvanizado con el método-Cowper-Coles (revestido de zinc por calentamiento con polvo de zinc en retortas cerradas), pinturas ricas en zinc, etc.

Zinc laminado (láminas, hojas placas): anodos, hojas, partes de máquinas de lavado, placas de litografía y fotograbados, recubrimiento de tejas, material de techado en forma corrugada, clavos y tornillos especiales, etc.

Varillas y alambres; metal estirado por presión.

Procesos en otros campos: extracción de plata del mineral de plomo por el proceso Parkes, reactivo para reducciones químicas o precipitación de otros metales, en forma de polvo para pinturas, aleaciones especiales, etc.

Las aplicaciones y formas presentadas anteriormente se aplican al zinc metálico o a diferentes aleaciones pero con el zinc en el papel de constituyente principal. Como componente secundario en aleaciones se utiliza principalmente con cobre, aluminio y magnesio; también se usa frecuentemente en joyería para la fabricación de oro blanco.

El zinc forma aleaciones con el cobre fácilmente, pero-

en un intervalo de 40 a 50% en peso de zinc se forman composiciones indeseables; la base para afirmar esto nos la da el diagrama de fase. Así, las aleaciones que se encuentran en un estado de equilibrio debajo de los 400°C, cambian de un estado de mezcla de las fases alfa + beta a medida que su composición se acerca a 50% (entre 46 y 47%). Debajo de la frontera de los 40% las aleaciones están compuestas únicamente por la fase alfa, -- que se caracteriza por una excepcional adaptabilidad al proceso en frío para las operaciones usuales de enrollado, prensado, -- torcido, etc.; la fase beta es bastante plástica al rojo pero -- cuando se enfría se vuelve muy quebradiza para la mayoría de -- los usos (Fig. 1 - 1).

PRINCIPALES ALEACIONES (VACIADO EN ARENA)

CLASIFICACION	NOMBRE COMERCIAL	COMPOSICION (%)							
		Cu	Sn	Pb	Zn	Ni	Fe	Al	Mn
Bronce estaño	1A	bronce "G"	88	10		2			
	1B	b. "G"	88	8		4			
	2A	b. válvula	88	6	1.5	4.5			
	2B	naval (P-c)	87	8.5	0.5	4			
	3B	83-7-7-3	83	7	7	3			
	3C	85-5-9-1	85	5	9	1			
	4A	85-5-5-5	85	5	5	5			
Bronce rojo	4B	comercial	83	4	6	7			
	5A	81-3-7-9	81	3	7	9			
B. semi-rojo	5B	76-3-6-15	76	3	6	15			
	6A		71	1	3	25			
B. amarillo	6B		67	1	2	30			
	6C	naval	61	1	1	36.7			0.3
	7A		59	0.75	0.75	37		1.25	0.75

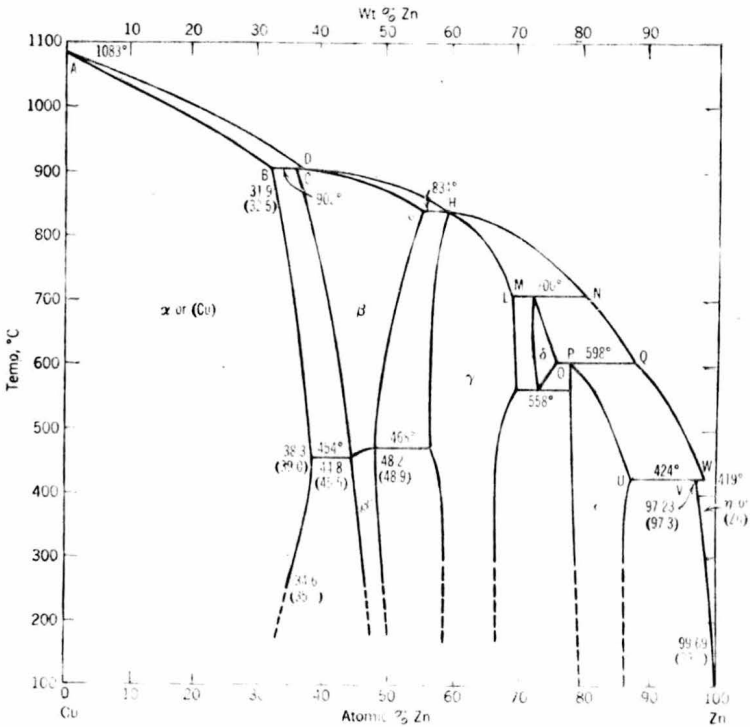


Fig. 1 - 1: Diagrama de fase Cobre - Zinc

### BRONCE

El cobre y zinc mezclados y fundidos en varias proporciones producen uno de los más útiles grupos de aleaciones; se forman seis diferentes fases sobre un rango completo de posibles composiciones. La relación entre composición y las fases alfa, beta, gama, delta, epsilon y eta se muestra en la figura 1 - 1.

Las aleaciones que contienen menos del 58% de cobre tienen una aplicación comercial limitada debido a su dificultad de fabricación; las aleaciones que contienen más del 58% de cobre

se caracterizan por su alta ductilidad y maleabilidad, buena re resistencia, color agradable y una resistencia excelente a los medios corrosivos. A medida que el contenido de cobre disminuye y aumenta el de zinc el color va cambiando desde un color bronce (10 % Zn), color oro (15 %Zn), amarillo (30 %Zn) y finalmente un amarillo rojizo.

Todas las aleaciones comerciales importantes se pueden trabajar en frío, algunas más que otras. A ciertas temperaturas optimas las aleaciones también pueden ser trabajadas en caliente; el rango de trabajo en caliente está limitado un poco por una pérdida en ductilidad; el grado de cambio de ésta propiedad se ilustra en la figura 1 - 2. La composición química tiene ma cada influencia en algunas propiedades como son la elongación, resistencia a la tensión, gravedad específica, dureza y algunas otras. Algunas propiedades de las aleaciones Cu - Zn tales como el color, susceptibilidad a la corrosión por la tensión y resis tencia a la dezincificación por corrosión cambian rápidamente en un rango de 80 - 90 %Cu. El trabajo en frío reduce la flexibilidad pero no el punto de flexibilidad; el tamaño de grano in fluye en diversas propiedades como se muestra en las figuras -- 1 - 3 a 1 - 7.

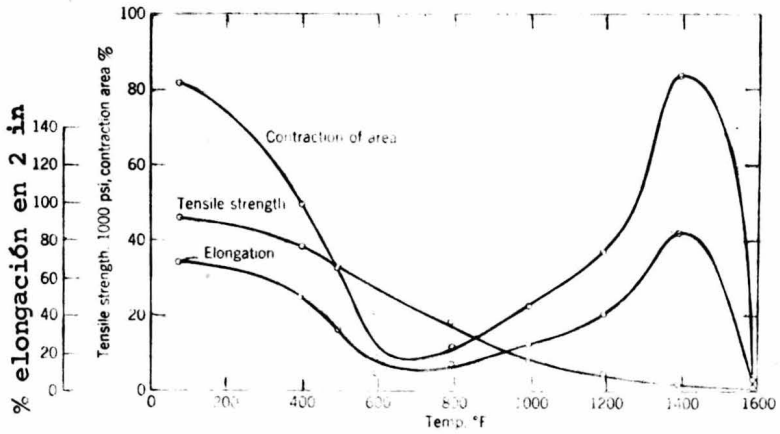


Figura 1 - 2

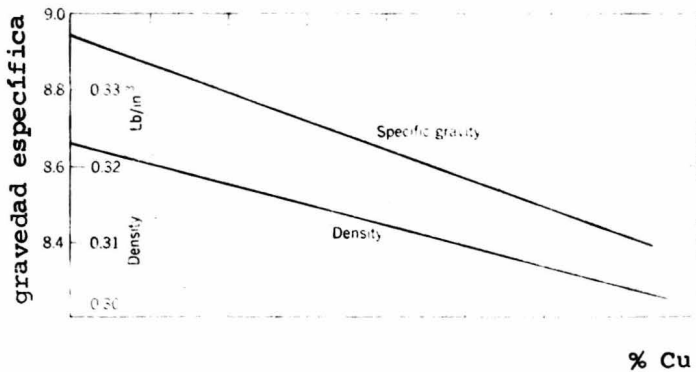


Figura 1 - 3

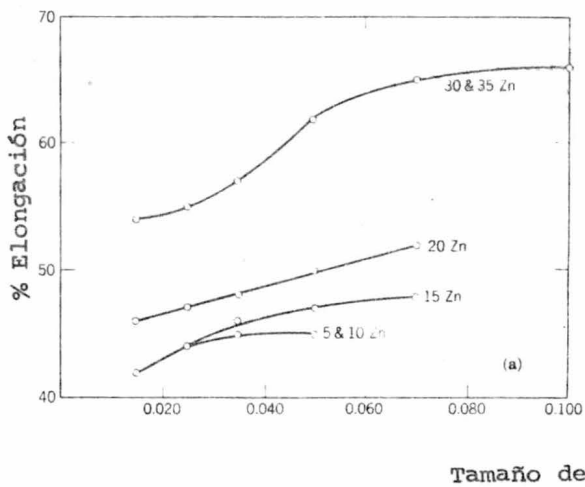


Figura 1 - 4

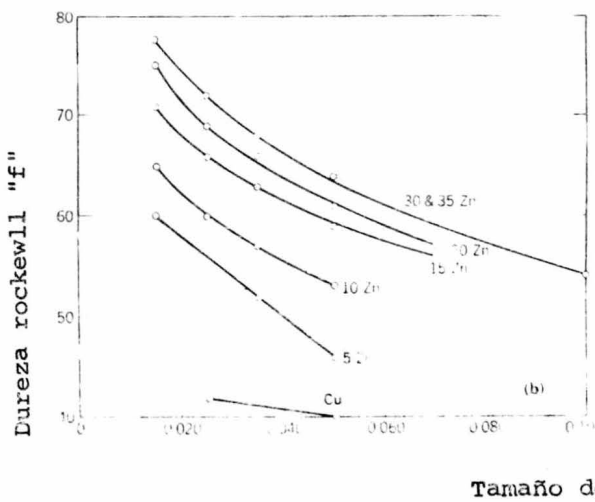


Figura 1 - 5



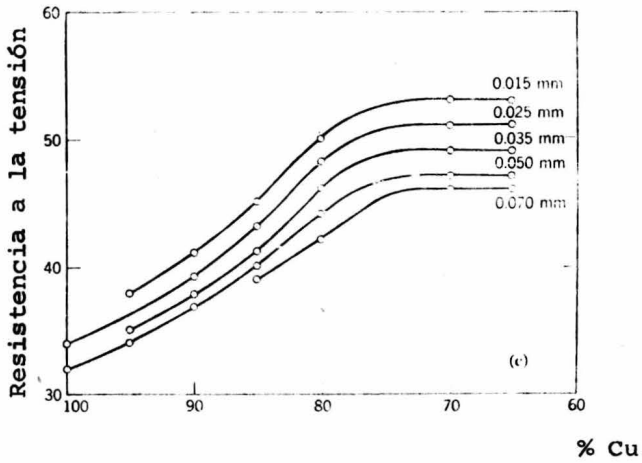


Figura 1 - 6

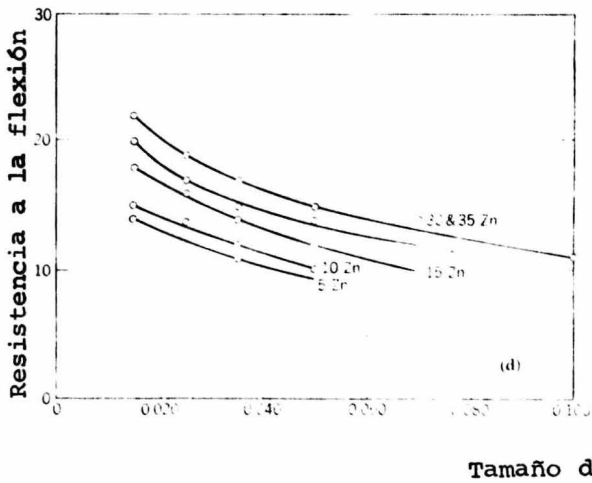


Figura 1 - 7

## EFECTO DE OTROS ELEMENTOS SOBRE LAS ALEACIONES CU - ZN

**Bismuto:** Es insoluble y aparece como impureza en la refinación del cobre; forma películas intergranulares que producen puntos de baja temperatura por su bajo punto de fusión (519°F).

**Antimonio:** Se agrega como inhibidor para evitar el tipo de corrosión conocida como dezincificación.

**Arsénico:** Actua de la misma manera que el antimonio.

**Fósforo:** Aumenta la resistencia a la tensión y disminuye la elongación ligeramente, aumentando considerablemente la temperatura de recristalización siendo utilizado también como inhibidor a la corrosión.

**Plomo:** La solubilidad es muy baja y es observado ordinariamente en la frontera de los granos, apareciendo como glóbulos; con un contenido arriba del 4% de plomo, los bronces se pueden trabajar fácilmente en caliente; para trabajos en frío no tiene ningún efecto; con un contenido de 3% se obtiene una gran maquinabilidad quedando una superficie pareja y brillante al hacer cortes.

**Manganeso:** Con un contenido de 5% máximo se puede rolar en caliente fácilmente; reduce la conductividad eléctrica.

**Estaño:** Se agrega intencionalmente para aumentar la resistencia a la corrosión y la dureza. Tiende a aligerar el color de la aleación; con 1 - 2% de estaño se aumenta considerablemen

te la resistencia al ataque de los ácidos.

Aluminio: Se usa en condensadores para instalaciones marinas (2 % Al); proporciona un matiz brillante, de ahí su gran uso en el bronce arquitectural.

Níquel: Proporciona ductilidad en frío; tiene un gran efecto de blanqueo, con más de 15% Ni el color de la aleación es totalmente blanco; se usa bastante en joyería, plateado, telas de alambre etc.

El color de los broncees varía ampliamente con la composición, cuando aumenta la cantidad de zinc agregada al cobre, el bronce resultante muestra un rango de colores que va desde el rojo cobre, que persiste desde un 5% Zn hasta un color bronce con 10% y aumentando la disminución de color hasta un amarillo-típico alrededor de 30% Zn. Con más de 38% Zn la aleación toma un color rojo oscuro; la cuestión del color es tremendamente importante en algunas aplicaciones, especialmente en la joyería y perfiles arquitectónicos; en el rango de 80 a 90% de cobre el color cambia rápidamente, por lo que el control de una aleación nominal debe ser muy estricto para que no haya variaciones en el color.

#### USOS

El bronce rojo, conteniendo 85% de cobre, se produce en grandes cantidades en todas las formas comunes, pero particularmente para tubos usados en plomería debido a su alta resisten--

cia a la corrosión y para una gran variedad de piezas manufacturadas para las que una combinación de ductilidad, color dorado, facilidad de pulido y buenas propiedades de fabricación son especialmente solicitadas. El bronce comercial con un contenido de 10% de zinc, debido a su color, tiene un gran campo de aplicación como son ángulos, canales, joyería, telas de alambre, -- tornillos, hélices, remaches y muchos otros.

Las normas de aceptación utilizadas actualmente por la industria del bronce en México para las aleaciones más utilizadas son:

ALEACION	Cu		Sn		Pb		Zn		Fe	Sb
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Max	Max
4A (836)	84.0	86.0	4.3	6.0	4.0	5.7	4.3	6.0	0.25	0.25
5A (844)	79.0	82.0	2.5	3.5	6.3	7.7	7.0	10.0	0.35	0.25
5B (848)	75.0	76.7	2.3	3.0	5.5	6.7	13.0	16.0	0.35	0.25
(863)	60.0	66.0	-	0.1	-	0.1	22.0	28.0	2/4	-
2A (922)	86.0	89.0	5.8	6.5	1.0	1.8	3.5	5.0	0.20	0.20
3B (932)	82.0	84.0	6.5	7.5	6.5	7.7	2.5	4.0	0.20	0.30
E-0003	56.0	59.0	-	1.0	1.0	2.0	16.0	25.0	0.5/0.9	-

ALEACION	Ni	P	Al	Mn	Si
	Max	Max	Max	Max	Max
4A (836)	0.8	0.03	0.005	-	0.005
5A (844)	0.8	0.02	0.005	-	0.005
5B (848)	0.8	0.02	0.005	-	0.005
(863)	0.8	-	5.0/7.5	2.5/5.0	-
2A (922)	0.8	0.03	0.005	-	0.005
3B (932)	0.8	0.03	0.005	-	0.005
E-0003	4.0/6.0	-	0.5/0.9	12/14	-

## CAPITULO II

## RAYOS X

## GENERALIDADES

En 1893, Lenard anunció el descubrimiento de una radiación invisible producida en un tubo de descarga y capaz de pasar a través de una ventana de aluminio, opaca a la luz ordinaria, una radiación llamada de Lenard o electrones. Esto fué seguido por una investigación sistemática hecha por Wilhelm Konrad Roentgen para las radiaciones penetrantes que se localizaban en la vecindad de los tubos de "Crookes"; preparó una pantalla de platino - bario-cianuro o fluorescente, cubriendo su tubo de descarga con papel negro para evitar la luz de la traza de gas en el tubo, y, estaba haciendo ajustes preliminares del interruptor de la bobina de inducción usada para excitar el tubo cuando descubrió que la pantalla estaba emitiendo ocasionalmente luz. Encontró que la radiación que estaba siendo producida por el tubo y que causaba la fluorescencia en la pantalla no podía ser desviada por campos magnéticos o eléctricos como en el caso de los electrones y eran más penetrantes; Roentgen anunció su descubrimiento en Diciembre de 1895 con el nombre de rayos X.

Roentgen pronto descubrió que los rayos X eran capaces - no solo de causar fluorescencia en ciertos materiales sino tam-

bién ionizar gases y afectar las placas fotográficas; no podían ser reflejadas o refractadas, pero eran dispersados en diferentes direcciones y eran absorbidos en menor o mayor cantidad por toda clase de materiales.

Siempre que un haz de electrones golpea un blanco sólido o anticátodo, existe producción de rayos X. Existen dos características que distinguen a los rayos X; la primera, la intensidad, el número de ergs por segundo de un haz de un centímetro cuadrado de sección transversal; la segunda en su dureza o poder penetrante. Esta última también determina el contenido de energía de cada quantum; los rayos X son de la misma naturaleza de la luz excepto que sus longitudes de onda son mucho menores, del orden de  $1.0 \text{ \AA}$  ( $10^{-8}$  cm), comparadas con 5000 para la luz y la energía en cada uno de sus quantum es mucho mayor.

#### TUBOS DE RAYOS X

A) De Gas: En los primeros estudios de rayos X se encontró que se podían obtener grandes intensidades usando materiales de alto peso atómico para la construcción del anticátodo; la figura 2 - 1 muestra un esquema simple de un tubo de gas.

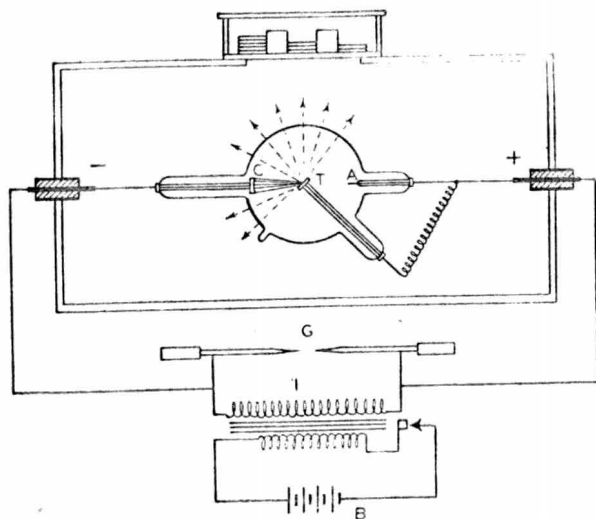


Fig. 2 - 1 Arreglo de un tubo de rayos X para el estudio de la absorción de rayos X.

donde A es el anodo y C es el cátodo, que debido a su superficie curva, enfoca los electrones sobre el anticátodo T; las líneas punteadas indican los rayos X emitidos. El anticátodo está fabricado usualmente de tungsteno puesto que este material tiene comparativamente un peso atómico y un punto de fusión altos.

Cuando la presión del gas en el tubo de rayos X es del orden de 0.001 mm, los rayos X son fácilmente absorbidos, pasando difícilmente a través de la mano de un ser humano; se dice entonces que son suaves o blandos y tienen una longitud de onda relativamente larga de uno o más angstroms. Para una presión de aproximadamente 0.0003 mm, se necesita un exceso de voltaje para operar la descarga, siendo los rayos X resultantes muy pene-

trantes; estos rayos tienen una longitud de onda relativamente corta, de  $0.1 \text{ \AA}$ , y se les conoce como rayos X duros. La presión a la que son evacuados los tubos normalmente es de  $0.0005 \text{ mm}$ ; - el voltaje a través del tubo dependerá de la presión del gas en el tubo. De la figura 2-1 un incremento en la batería B, que opera la bobina de inducción I, causará un incremento en la intensidad de los rayos X emitidos pero no afectará grandemente la caída de voltaje; a menor presión la intensidad será mayor, la intensidad se eleva rápidamente a medida que aumenta el voltaje y es casi proporcional al cuadrado del voltaje si la corriente es constante.

B) Cátodo Caliente: Coolidge, en 1913, reemplazó la fuente gaseosa de electrones por un filamento caliente. Una versión posterior de un tubo de cátodo caliente al alto vacío se muestra en la figura 2 - 2.

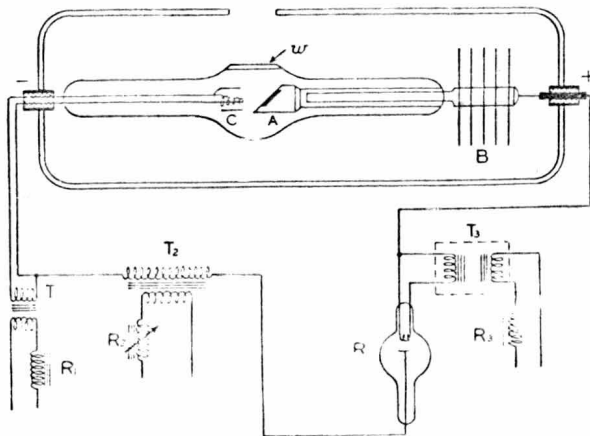


Figura 2 - 2 Arreglo de tubo de rayos X de cátodo caliente.



El cátodo C consiste de una espiral de tungsteno rodeada por un cilindro de metal que sirve para enfocar los electrones sobre un área definida, el punto de foco, del ánodo A. El ánodo está construido de cobre dentro del cual una cuña de tungsteno ha sido empotrada y es enfriado de diferentes formas; por medio de las aletas de radiación B o, removiendo la barra que sostiene las aletas, por una corriente de agua que circula dentro del ánodo por convección o presión. El bulbo es evacuado a 0.00005-mm o menos, esta hecho algunas veces de un vidrio delgado impregnado de plomo exceptuando el pequeño y fino vidrio de la ventana W de donde los rayos pueden emerger con apreciable intensidad. Para uso en trabajos de investigación se usan tubos desmontables, construidos casi totalmente de metal, para un rápido cambio de los anticátodos; el punto de enfoque es rectangular en vez de circular para una mayor duración del anticátodo.

En la figura 2 - 2 el alto voltaje es proporcionado por el transformador  $T_2$  (20 a 2000 kV) y es rectificado por el diodo R para una producción homogénea del haz de rayos X. La intensidad de los rayos X emitidos se varía cambiando la temperatura del filamento C por medio del autotransformador de impedancia variable  $R_1$ ; el voltaje es variado por medio de la impedancia  $R_2$ , para una corriente dada la intensidad de los rayos X es proporcional al cuadrado del voltaje.

## INTENSIDAD DE LOS RAYOS X

La intensidad de los rayos X es medida por su efecto de ionizar el aire; este efecto es medido por la descarga de un -- plato de condensador cuando un haz de rayos X pasa a través del aire entre las placas. Un diagrama simple de una cámara de ionización se muestra en la figura 2 - 3.

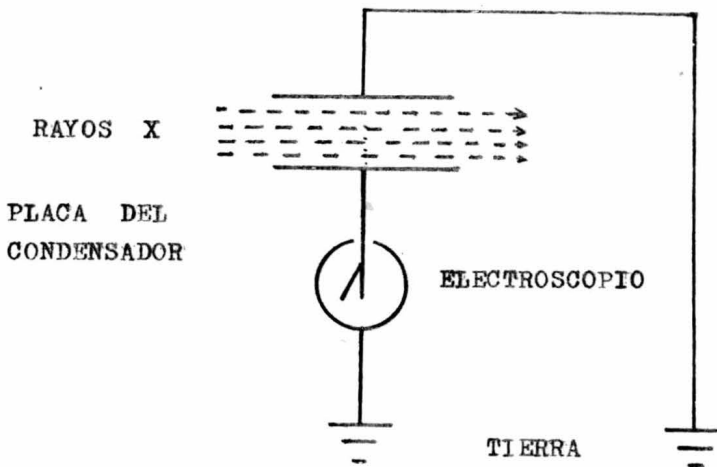


Figura 2 - 3

Antes de la exposición a los rayos X la placa aislada -- del condensador se carga; entonces la velocidad de descarga del electroscopio da una medida de la intensidad de los rayos.

La intensidad de un haz de rayos X es expresada como el número de roentgens por segundo; un tubo de rayos X a 100 kV y 10 ma produce 0.34 roentgens/segundo, a una distancia de un metro de su anticátodo. "Roentgen" (r) se define como la cantidad

de radiación monocromática la cual, cuando los electrones secundarios están totalmente utilizados y el efecto de la pared de la cámara de ionización está cancelado, produce en  $1 \text{ cm}^3$  de -- aire estandar una unidad electroestática de iones.

#### COEFICIENTES DE ABSORCION

La intensidad de los rayos emitidos por un tubo de rayos X es menor a una gran distancia que cerca del tubo por dos razones; primero, la propagación en todas direcciones, que sigue la ley del inverso cuadrado; segundo, la absorción por el material a través del cual están pasando. La disminución de energía, la cual sigue la ley del inverso cuadrado, no se necesita considerar.

La intensidad de un haz de rayos X cuyos rayos son paralelos y de una sola longitud de onda o dureza se reduce a medida que el haz pasa por un medio absorbente de acuerdo a la ley exponencial en la cual  $I$  es la intensidad del haz después de pa

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad \dots \text{Ec. (2-1)}$$

sar a través de -  $d$  - centímetros del material;  $I_0$  es la intensidad del haz incidente original y  $\mu$  el coeficiente de absorción lineal o disminución fraccional en intensidad del haz por centímetro de material absorbente. El coeficiente de absorción lineal, que será un número grande cuando el haz es absorbido rápidamente, puede ser considerado también como la fracción de --

energía absorbida por cada centímetro cúbico de la materia de un haz de rayos X de un centímetro cuadrado de sección transversal; puesto que la cantidad de material en una unidad de volumen es menor que para el agua, es obvio que este coeficiente de absorción dependerá del estado físico del material. Por otro lado el coeficiente de absorción de masa  $\mu_m$  o fracción de energía absorbida de un haz de sección transversal unitaria por un gramo de material, es una característica del material e independiente de su densidad  $\rho$ . Se tiene que:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad \dots \text{Ec. (2-2)}$$

Ahora, si  $n$  es el número de átomos por centímetro cúbico en el material absorbente y  $\mu$  es la absorción debida a cada centímetro cúbico, entonces el coeficiente de absorción atómico  $\mu_a$  en donde  $M$  es el peso atómico y  $N$  el número de Avogadro;

$$\mu_a = \frac{\mu}{n} = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{M}{N} \quad \dots \text{Ec. (2-3)}$$

esto representa la fracción de energía absorbida por un haz de sección transversal unitaria por cada átomo. Para la luz ordinaria el carbón es transparente cuando está en forma de diamante y opaco cuando está en forma de grafito; para los rayos X, sin embargo, tanto  $\mu_a$  y  $\mu_m$  son los mismos para las dos formas de carbón.

Si el haz de rayos X contiene más de una longitud de on-

da, los rayos blandos serán absorbidos por las primeras porciones del material, dejando a los componentes más duros penetrar más profundo. Esto es valedero para la emulsión de una placa fotográfica así como para pantallas de absorción intermedias; el coeficiente de absorción efectivo calculado de la ecuación (2-1) es, por lo tanto, mayor para los rayos que acaban de entrar al medio absorbente que para los que penetraron más profundo; para un estudio satisfactorio de la absorción es necesario usar rayos X monocromáticos o de una sola longitud de onda obtenidos por medio de un espectrómetro.

El término "absorción" es usado comúnmente en dos sentidos; en el primero, una fracción constante de energía en el haz paralelo, por centímetro de recorrido, es transferida al material absorbente expulsando electrones de sus átomos, dándoles energía cinética y también, quizás, agregando energía potencial a los electrones que permanecen en el átomo; en el segundo proceso, "absorción" es el resultado de dispersión o desviación de parte de los rayos X de su trayectoria directa, con una consecuente reducción de la intensidad a lo largo del haz paralelo. El primero, absorción fotoeléctrica o absorción verdadera, puede ser expresado por medio de un coeficiente de absorción  $\tau$  y el segundo, o proceso de dispersión, por medio de un coeficiente  $\sigma$ , tal que

$$\mu = \tau + \sigma \quad \dots \text{Ec. (2-4)}$$

Los rayos X cuya longitud de onda es mayor de  $10 \text{ \AA}$  aproximadamente, son fácilmente absorbidos, aún por una fracción de un milímetro de aire.

Los rayos entre más cortos se vuelven, son más penetrantes; en el rango de longitud de onda de  $3.0$  a  $0.3 \text{ \AA}$  el tipo fotoeléctrico de absorción es mayor que el tipo debido a la absorción por dispersión. Muy aproximadamente se puede decir que:

$$\mu = \gamma = c \lambda^3 \quad \dots \text{Ec. (2-5)}$$

donde - c - es una constante y  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X esto se conoce como la ley de Owen. En la figura 2-4 se muestra una gráfica de los coeficientes de absorción de argón a diferentes longitudes de onda, donde K es una longitud de onda crítica. En este límite crítico de absorción el material repentinamente se vuelve opaco a los rayos X; en otras palabras, justamente antes de K, grandes cantidades de energía son extraídas del haz por los átomos; puede ser demostrado que esta energía es usada para elevar electrones de la capa K a niveles de energía normales mayores. Por el retorno subsecuente de estos electrones atómicos a niveles de energía menores, una parte de la energía absorbida es re-radiada en forma de rayos X fluorescentes cuya longitud de onda es característica de los átomos del material absorbente e independiente de la de los rayos X.

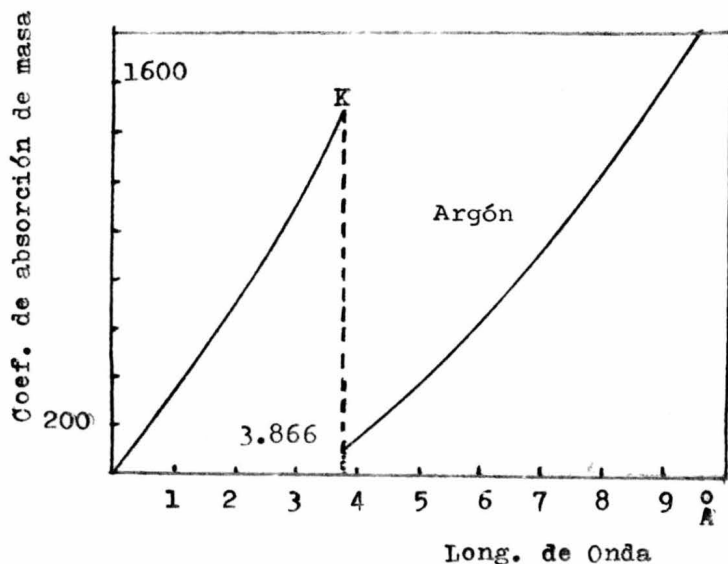


Figura 2 - 4

## EFECTO COMPTON

En las experiencias de dispersión de rayos X por un material se observa que, para longitudes de onda del orden de  $1 \text{ \AA}$ , los resultados obtenidos están en concordancia con la teoría -- clásica de la dispersión, pero para longitudes de onda menores -- había una gran divergencia entre la teoría clásica y los resultados experimentales. En sus trabajos de la radiación dispersada, A.H. Compton (1923) observó que la longitud de onda de la radiación dispersada por un bloque de parafina en una dirección normal al rayo incidente es mayor que la longitud de onda del rayo incidente; la teoría de este efecto fué enunciada por Compton y por Debye más o menos al mismo tiempo.

Una disposición experimental típica para estudiar el efecto Compton se representa en la figura 2-5,

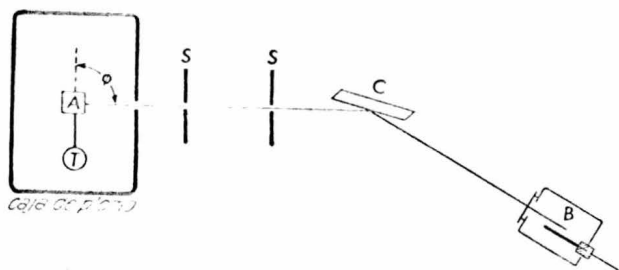


Figura 2 - 5

los rayos X procedentes de un blanco T, que producen una radiación característica fuerte, son dispersados en todas direcciones por el cuerpo A; se hace entonces que la radiación dispersada en una dirección  $\theta$  incida sobre el cristal C de un espectrómetro de rayos X que resuelve el haz en sus longitudes de onda-componentes. Esta radiación puede medirse con ayuda de una cámara de ionización o una placa fotográfica situada en B; en la figura 2-6 se reproducen los resultados de una serie de medidas de este tipo en donde una línea, P, tiene una longitud de onda correspondiente a la longitud de onda de la radiación incidente; la segunda línea, M, tiene una longitud de onda  $\lambda'$  que depende del ángulo de dispersión.



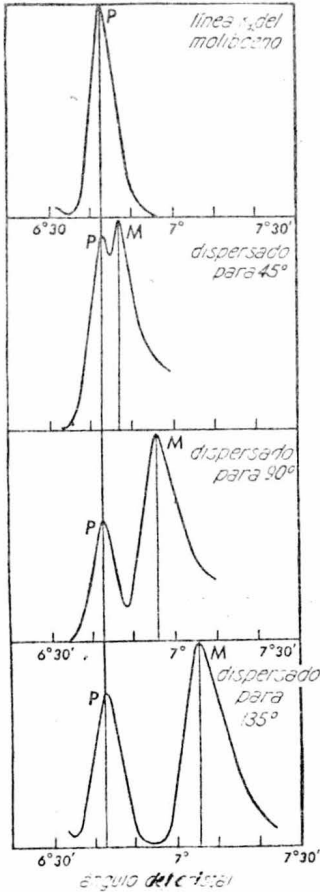


Figura 2 - 6

Curvas que demuestran el desplazamiento de la línea modificada en el --- efecto Compton para tres ángulos de dispersión diferentes.

#### PROPIEDADES ONDULATORIAS DE LOS RAYOS X

Se sabe que los rayos X exhiben todos los fenómenos asociados con las ondas electromagnéticas, esto es, pueden ser reflejados, refractados, son capaces de producir difracción y patrones de interferencia.

La refracción de rayos X fué dada a conocer primero en 1924 por Larsson, Siegbahn y Waller, permitiendo que rayos X --

blandos pasaran por la arista de un prisma de cristal 'después - de golpear su superficie a un ángulo muy pequeño.

La reflexión de rayos X fué llevada a cabo con éxito por primera vez por A.H. Compton en 1923, quien les permitió des---viarse en un ángulo lo suficientemente pequeño a lo largo de -- una superficie metálica; el índice de refracción de los metales es ligeramente menor que la unidad para los rayos X, tal que es te es el caso de "reflexión interna total". Cuando la superfi--cie metálica está reglada con canales paralelos, como para retí--culas ópticas, los componentes reflejados del haz de rayos X se combinan o interfieren uno con otro para producir un máximo y - un mínimo de intensidad.

Los primeros experimentos confiables de difracción con - rayos X fueron realizados con rejillas muy finas en 1909 por -- Walter y Pohl e interpretados por Sommerfeld en 1911; solo pe--queñas trazas de un efecto presumiblemente debido a la difrac--ción fueron encontradas, las cuales, si se interpretaban por la naturaleza ondulatoria de los rayos X, conducían a una longitud de onda de solo  $0.4 \text{ \AA}$ .

Estos experimentos pusieron a M. von Laue sobre el cami--no de su descubrimiento de la difracción de rayos X por un cris--tal. El argumento de Von Laue fué el siguiente: La teoría sim--ple de difracción por un retículo óptico ordinario, fabricado - en una máquina rayadora, indica que la distancia entre canales-

adyacentes debe de ser un poco mayor que la longitud de onda de la luz que se va a analizar; si la distancia es mucho mayor, estos máximos son puestos tan juntos uno de otro que la dispersión es pequeña, por lo tanto para el análisis de rayos X los canales de las rejillas deberán estar separados  $1 \text{ \AA}$ ; técnicamente esto es difícil de realizar, pero las distancias mutuas de los átomos de un cristal son justamente de este orden, por lo que la difracción de rayos X por todos los átomos regularmente espaciados de un cristal, conduce a una interferencia máxima en ciertas direcciones preferentes, esto es, las líneas del espectro producidas por una rejilla.

El experimento de Friedrich, Knipping y Von Laue en 1912 se representa esquemáticamente en la figura 2-7.

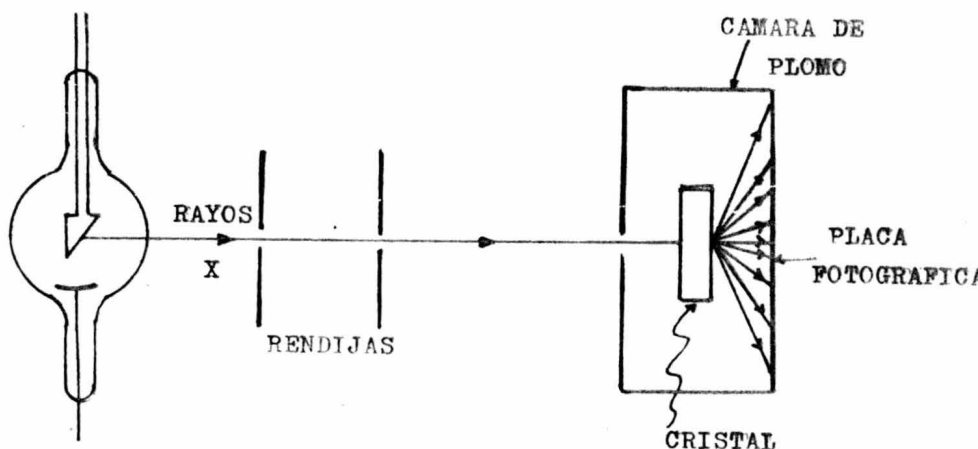


Figura 2 - 7

## ECUACION DE BRAGG

W.L. Bragg consideró que los efectos de difracción observados para los rayos X podían ser interpretados en términos de reflexión de los rayos X de los planos de átomos o iones en un cristal. Así cuando los rayos X están incidiendo sobre la cara de un cristal, penetran dentro del cristal, y los rayos golpean los átomos en planos sucesivos; si las ondas reflejadas de las capas sucesivas están fuera de fase, ocurre una interferencia destructiva de las dos ondas y no se detectará difracción de esos planos, pero si las ondas reflejadas de planos sucesivos están en fase, ocurrirá una interferencia constructiva y una marca de difracción será detectada para esos planos.

La condición para que una reflexión produzca una interferencia constructiva depende del espacio entre planos  $d$ , el ángulo de incidencia  $\theta$  del haz de rayos X y de la longitud de onda  $\lambda$  del haz de rayos X; la ecuación que relaciona estas variables se conoce como la ecuación o ley de Bragg; para derivarla se consideran planos equidistantes y paralelos de átomos o iones con un espaciamiento entre planos  $d_{hkl}$  (figura 2-8).

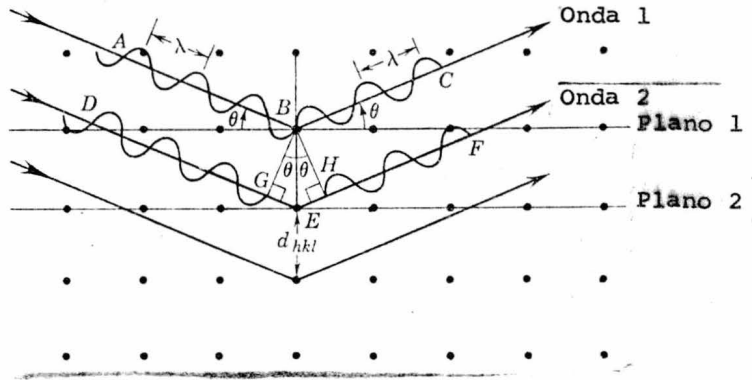


Figura 2 - 8

Rayos X monocromáticos de longitud de onda  $\lambda$  golpean estos planos a un ángulo  $\theta$ ; todas las ondas están en fase antes de golpear los planos; después de golpear los planos sucesivos, las ondas se consideran que son reflejadas con un ángulo de reflexión  $\theta$  igual al ángulo de incidencia. Se consideran las ondas de los planos 1 y 2 de la figura 2-8; la parte inicial de las dos ondas AB y DG estaban en fase antes de la reflexión; la onda reflejada del plano 2 viajó una distancia mayor que la onda reflejada del plano 1, sin embargo los segmentos de las ondas reflejadas BC y HF deben estar en fase para dar una interferencia constructiva, esto es, que la distancia extra que la onda 2 viajó debe ser igual ya sea a una longitud de onda completa o a algún número entero  $n$  de la longitud de onda de los rayos X incidentes; la distancia extra que la onda 2 viajó se puede obtener trazando del punto B las perpendiculares BG y BH a -

la onda 2, estas perpendiculares hacen que:

$$AB = DG$$

$$BC = HF$$

la distancia extra que la onda 2 viajó es entonces  $GE + EH$ . Esto debe ser igual a algún múltiplo entero de la longitud de onda  $\lambda$

$$GE + EH = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (A)$$

de la figura

$$GE = EH = d \sin \theta \quad (B)$$

substituyendo (B) en (A)

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Ec. ( 2-6 )}$$

tenemos la ecuación de Bragg. El orden de reflexión esta determinado por  $n$ , pudiendo tomar cualquier valor entero pero considerando el hecho que  $\sin \theta$  no puede ser mayor de uno y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de recorrido entre las ondas reflejadas por planos adyacentes.

#### ESPECTRO DE RAYOS X. DIAGRAMA DE MOSELEY

En 1913, Moseley demostró que cada elemento tiene un espectro de línea, simple y característico, cuyas longitudes de onda  $\lambda$  dependen solo del número atómico  $Z$  del elemento; la figura 2-9 nos muestra una gráfica de  $(1/\lambda)^{1/2}$  vs.  $Z$  que es casi una línea recta para cualquier espectro de línea dado de todos los elementos.

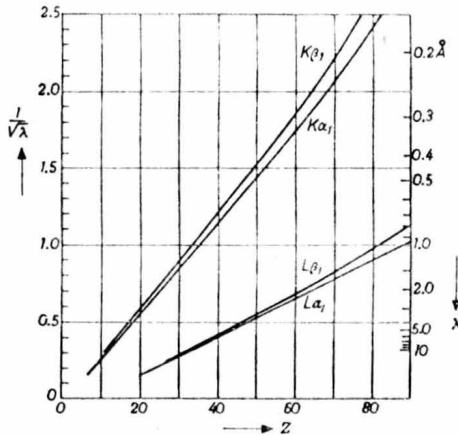


Figura 2 - 9

Esta relación fundamental simplificó el estudio del espectro de rayos X y proporcionó una base firme para el modelo de Bohr del átomo; la identificación del elemento Hafnio en 1923 fue hecha midiendo su espectro de rayos X.

#### PRODUCCION DE RADIACION CONTINUA EN UN TUBO DE RAYOS X.

Los electrones de alto voltaje que golpean el anticátodo pierden su energía por dos procesos; aquellos que desplazan electrones de los átomos del anticátodo generan el espectro de línea característico del elemento del anticátodo, mientras que aquellos que pierden su energía por desaceleración generan la radiación o espectro continuo, también conocido como radiación "blanca".

La figura 2-10 muestra el espectro de diferentes elementos; dos cosas son importantes en la figura: Todo el espectro tiene la misma longitud de onda mínima, y la intensidad depende del --

elemento del anticátodo. La longitud de onda mínima,  $\lambda_{\min}$ , depende del voltaje de operación  $V$  del tubo de rayos X, de acuerdo a la ley de Duane-Hunt (1915) y es independiente del elemento que forma el anticátodo.

$$\lambda_{\min} = 12350/V \quad \text{Ec. (2 - 7)}$$

La ecuación 2-7 es la ecuación estándar que relaciona la energía cuantica con la frecuencia; energía =  $h\nu$  donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la radiación; la frecuencia está relacionada a la longitud de onda por la velocidad de la luz,  $c$ :

$$\nu = c/\lambda \quad \text{Ec. (2 - 8)}$$

La intensidad global del espectro, por otro lado, depende del número atómico  $Z$ ; se expresa como  $I_{\nu}$ , una función de la frecuencia  $\nu$ , en vez de la longitud de onda  $\lambda$

$$I_{\nu} = AZ(\nu_0 - \nu) + BZ^2 \quad \text{Ec. (2 - 9)}$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes y  $\nu_0$  es la frecuencia máxima (corresponde a  $\lambda_{\min}$ ). De la ecuación 2-9 y la figura 2-10 es aparente que un elemento pesado en el anticátodo producirá más rayos-X de cada longitud de onda que un elemento ligero.

#### PRODUCCION DE RADIACION CARACTERISTICA EN UN TUBO DE RAYOS X

La radiación característica del elemento del anticátodo se produce solo cuando los electrones de alto voltaje del filamento tienen suficiente energía para hacer salir los electrones



exteriores de los átomos del anticátodo. Esta energía varía con el número atómico y se conoce como energía de absorción K para remover un electrón K, o energía de absorción L para remover un electrón L; es más conveniente expresar la energía de absorción en términos de longitud de onda,  $\lambda_{Kabs}$  o  $\lambda_{Labs}$ . El potencial-mínimo requerido ( $V_0$ ) para excitar las series K del elemento -- del anticátodo es calculado substituyendo la  $\lambda_{Kabs}$  para el elemento en lugar de  $\lambda_{min}$  en la ecuación 2-7; para cada elemento  $\lambda_{Kabs}$  es ligeramente menor en longitud de onda que las líneas de emisión K correspondientes. En la tabla I se muestran algunos valores de  $V_0$  para materiales comunes de los anticátodos.

TABLA I

Material	$V_0$	Serie
Tungsteno	12.1 kV	L
Molibdeno	20.0	K
Cobre	9.0	K
Fierro	7.1	K
Cromo	6.0	K

La figura 2-11 muestra las líneas características del molibdeno superpuestas sobre el espectro continuo a un potencial --

de operación de 35 kV; la intensidad de las líneas características aumenta rápidamente a medida que el voltaje de operación -- (V) excede del voltaje mínimo ( $V_0$ ).

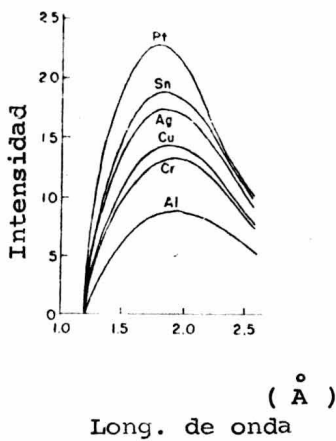


Figura 2 - 10

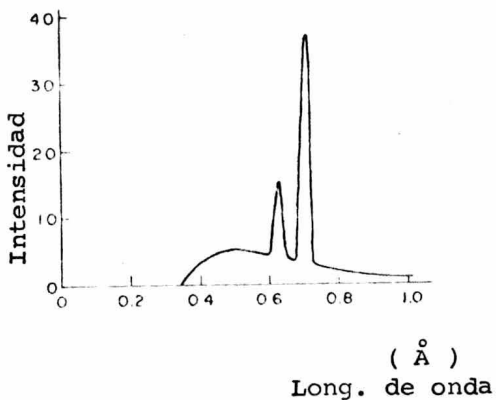


Figura 2 - 11

## Ubicación de los rayos X en el espectro electromagnético

Tipo	Å	Generación	Detección
Rayos $\gamma$	0.01-1.4 0.06-0.5	Emitidos en la desintegración atómica.	Como los rayos X pero más penetrantes.
Rayos X	0.06-1019	Emitidos por el paro súbito de electrones que se están moviendo a gran velocidad.	a) Fotografía b) Fosforescencia c) Acción química d) Ionización e) Acción fotoeléctrica f) Difracción
Rayos ultravioleta	136-3900	Radiados de cuerpos muy calientes y emitidos por gases ionizados.	Lo mismo que para rayos X de (a) - (e); <u>re</u> flejados, refractados.
Rayos visibles	3900-7700 violeta 3900-4220 azul 4220-4920 verde 4920-5350 amarillo 5350-5860 naranja 5860-6470 rojo 6470-7700	Radiados de cuerpos calientes y emitidos por gases ionizados.	Sensación de luz; lo mismo que los rayos ultravioleta.

Tipo	$\text{\AA}$	Generación	Detección
Rayos infrarojos	$7700-4 \times 10^6$	Radiaciones del calor.	Efectos de calentamiento sobre termocoples, bolómetros, etc. Aumento en temperatura del cuerpo receptor; reflexión, refracción.
Radiación solar	2969-53 000		
Ondas hertzianas	$1 \times 10^6 - 3 \times 10^{14}$		
Ondas hertzianas cortas	$1 \times 10^6 - 1 \times 10^{11}$	Triodos de oscilación	Radioconductores. Circuitos resonantes receptores; reflexión, refracción difracción.
Radio ... banda de radiodifusión	$1 \times 10^{11} - 3 \times 10^{14}$ $2 \times 10^{12} - 5 \times 10^{12}$		Radioconductores. Conversión a CA; rectificación con o sin heterodinos; producción de señales audibles.
Ondas Eléctricas	$3 \times 10^{14} - 3.5 \times 10^{16}$	Bobina en rotación en un campo magnético.	Mecánica; eléctrica; magnética.

## CAPITULO III

## ANALISIS ESPECTROQUIMICO DE RAYOS X

## INTRODUCCION

El análisis espectroquímico cuanti y cualitativo, usando el espectro de emisión de elementos en la región de longitud de onda óptica, ha sido aplicado con éxito desde los días de Bunsen y Kirchhoff. Ultimamente un método básicamente similar, usando el espectro de emisión en la región de rayos X, generalmente excitada por medio de fluorescencia, ha sido introducido en las prácticas de laboratorio; este método tiene ventajas adicionales, por ejemplo: la gran simplicidad del espectro de rayos X comparada con el espectro óptico. En un principio tenía la desventaja de que la técnica de manejo de rayos X era muy complicada, pero actualmente es tan fácil de aplicar como el método óptico.

## FUNDAMENTOS DEL METODO

El origen del espectro característico de rayos X se puede sintetizar como sigue: De acuerdo al modelo de Bohr, las orbitas de los electrones de cada átomo están arregladas en capas, a saber las capas K, L, M,....; cuando se le da suficiente energía al átomo, un electrón puede ser expulsado de una de las capas internas; el lugar de este electrón será ocupado de inmediato por un electrón de una capa externa, cuyo lugar también será

llenado a su vez por un electrón más externo, etc.. El átomo en tonces regresa a su estado normal en una serie de pasos, en cada uno de los cuales se emite un fotón. Las diferencias de energía entre las orbitas de los electrones en capas diferentes son tales que esos fotones tienen longitudes de onda en la región de rayos X, con un rango de unas décimas de angstrom hasta algunas decenas de angstroms.

El espectro de emisión característico logrado de esta manera para diferentes elementos está constituido por pocas líneas tomando en cuenta el pequeño número de orbitas; además son muy parecidos en su estructura general, revelando una variación simple en longitudes de onda que es gobernada por el número atómico del elemento; estos hechos fueron establecidos por el físico inglés Moseley en 1913. La tendencia regular de la longitud de onda para cada línea del espectro como función del número atómico se mostró en la figura 2-9; estas curvas son la base del análisis cualitativo por espectrometría de rayos X.

Una comparación de las intensidades de las líneas del espectro de los elementos en una mezcla o compuesto permitirá un análisis cuantitativo de sus concentraciones. En la aplicación práctica del análisis por espectrometría de rayos X existen dos problemas; la excitación del espectro y su análisis.

Un átomo puede recibir la energía requerida para la expulsión de un electrón de una capa interna ya sea por colisión con

un electrón libre de alta energía o por absorción de un fotón de alta energía (cuanta); de acuerdo a lo anterior hay dos maneras de excitar el espectro característico de rayos X de cada elemento, a saber ya sea por el bombardeo de la muestra con electrones acelerados por medio de alto voltaje, o radiandola con un haz de rayos X. Este último método es llamado Fluorescencia debido a la analogía con el caso óptico.

El primer proceso mencionado - bombardeo con electrones - es usado en tubos de rayos X para generar rayos X monocromáticos usados en análisis por difracción (radiación  $K_{Cu}$ ); para utilizar este proceso cada muestra se tiene que hacer en forma de anticátodo e introducirse en un tubo de rayos X del tipo desmontable. Este método fué usado durante bastante tiempo pero introducía un error bastante serio, por esta razón Von Hevesy y otros han usado a partir de 1930 la excitación fluorescente.

Cuando un anticátodo es bombardeado con electrones, da lugar a un espectro continuo (debido a la desaceleración de los electrones); es importante notar que una muestra excitada por fluorescencia no emite un espectro continuo; por otro lado, el haz de rayos X primarios usados para la excitación siempre contienen el continuo.

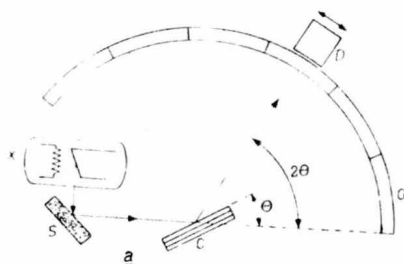
El análisis del espectro de rayos X es generalmente efectuado aplicando el principio de difracción; las rejillas de difracción hechas mecánicamente, usadas comunmente en óptica, di-

fcilmente son útiles para la espectrografía de rayos X; en su lugar se utilizan cristales simples. Von Laue descubrió la difracción por medio de cristales, lo cual ayudó a Moseley en sus experimentos sobre el espectro de rayos X; la difracción por cristales está gobernada por la ley de Bragg.

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad ; n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Ec. (3-1)}$$

Un conjunto de planos atómicos de la red cristalina, espaciados una distancia  $d$  "reflejarán" el haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  solo a ángulos de incidencia  $\theta$  (un rayo reflejado entonces hará un ángulo  $2\theta$  con el rayo incidente). El arreglo resultante para el análisis del espectro fluorescente de rayos X se muestra en la figura 3-1; este arreglo es casi igual al usado en difracción.

En difracción, una longitud de onda conocida es usada para analizar una muestra para todos los espacios  $d$  presentes, mientras que en el análisis espectrográfico un espacio  $d$  conocido de un cristal de difracción es usado para analizar el espectro de la muestra para todas las longitudes de onda presentes.



- X - Tubo de rayos X
- S - Muestra
- C - Cristal analizador
- D - Detector
- G - Goniómetro

Figura 3 - 1



Así, en difracción la muestra se gira, y los diferentes ángulos  $2\theta$  a los cuales la energía difractada es detectada están relacionados a valores de  $d$  diferentes; en el análisis espectrométrico el cristal es girado y los diferentes ángulos  $2\theta$  a los cuales la energía difractada es detectada están relacionados a las diferentes longitudes de onda.

Debido a la similitud en la instrumentación entre el análisis espectrométrico de rayos X y la difracción de rayos X, es útil enfatizar la diferencia de información que se puede obtener con cada uno de ellos. El análisis por difracción identifica compuestos por su estructura cristalina específica y su espaciamiento entre planos; distingue entre las diferentes modificaciones cristalinas de los elementos, por ejemplo grafito y diamante; permite el análisis cuantitativo de mezclas de sustancias cristalizadas, etc.. El espectro de rayos X característico, por otro lado, es emitido por los átomos de un elemento, indiferente de la estructura cristalina o composición química de la muestra en la cual el elemento se encuentra, e independiente de las condiciones físicas de la muestra.

#### REGISTRO DEL ESPECTRO

La energía de rayos X reflejada por el cristal analizador a diferentes ángulos puede ser registrada fotográficamente (que fue el método original usado por Moseley), pero las técnicas mo-

dernas han adaptado el uso de tubos Geiger - Muller u otros tubos de conteo; estos dan una evaluación inmediata de intensidades de las líneas, que son importantes para el análisis químico cuantitativo.

En el análisis espectroquímico solo una línea característica necesita ser medida para cada elemento, y en muchos casos los elementos cuya concentración va a ser medida serán conocidos, de manera que solo una limitada región angular necesita ser examinada.

El procedimiento usual en el análisis de una muestra con composición desconocida es primero hacer un análisis cualitativo con el registro del medidor de velocidad de conteo, escudriñado el espectro entero a una velocidad moderada, digamos de 0.5 a 0.25° (2 $\theta$ ) por minuto; esto permite la identificación de los elementos presentes y proporciona una medida aproximada de sus concentraciones; entonces se hacen medidas exactas poniendo el tubo de conteo sobre el máximo de una línea seleccionada para cada elemento, y las intensidades se miden usando ya sea el método de tiempo fijo (fixed time) o el de conteo fijo (fixed count).

#### EXCITACION DEL ESPECTRO

Para un haz de electrones de una potencia dada, la intensidad de las líneas del espectro de rayos X cuando son excita--

dos por fluorescencia serán mucho más pequeñas, unas 1000 veces, que cuando se excita directamente con el haz de electrones. El método conveniente de excitación fluorescente ha llegado a ser posible solo por el desarrollo de tubos de rayos X de alta potencia, detectores muy sensibles, y arreglos ópticos adecuados. La intensidad es importante con relación al tiempo por lo que será necesario medirlo; un cierto número de cuentas tiene que ser acumulado para reducir suficientemente el error estadístico de la medida; la sensibilidad del análisis, esto es, la concentración más baja detectable del componente en la muestra, sin embargo, dependerá de la relación de máximo contra ruido de fondo de las líneas del espectro; esta relación es generalmente mucho mayor en el espectro fluorescente que en un espectro excitado directamente, debido a la ausencia del espectro continuo de rayos X.

Como se mencionó, el anticátodo de rayos X primarios siempre emitirá un espectro continuo; este espectro para un voltaje de aceleración dado  $V$ , empieza abruptamente a una longitud de onda mínima, elevándose a un máximo amplio y cayendo gradualmente al aumentar la longitud de onda (figura 3-2); la longitud de onda limitante (en  $\text{Å}$ ) está relacionada al voltaje (en  $\text{kV}$ ) por

$$V = 12.35 / \lambda \text{ min} \qquad \text{Ec. ( 3 - 2 )}$$

A medida que el voltaje aumenta (lo cual aumentará la cantidad de energía eV llevada por cada electrón), el límite del espec-

tro cambia hacia longitudes de onda más cortas; tan pronto como la energía eV sobrepasa la energía requerida para remover un -- electrón de una orbita interna, digamos, la capa M de un átomo-- del anticátodo, todas las líneas M del espectro característico-- del anticátodo que terminen en esta orbita serán emitidas en su ma al espectro continuo. Para un nuevo aumento de voltaje, las-- intensidades de las líneas M aumentarán rápidamente, y de nuevo a cierto voltaje grupos de líneas de la serie L aparecerán; a -- un voltaje aún mayor aparecerán las series K.

Consideraciones similares se aplican al anticátodo secundario o sea la muestra sobre la cual el haz primario de rayos X esta dirigido; la radiación primaria es una amplia región de -- longitud de onda será más o menos absorbida por la muestra. Con una disminución en longitud de onda, los fotones que chocan lle-- van más energía y cuando una cierta longitud de onda mínima, ca-- racterística del elemento se alcanza, esta energía será sufi--- ciente para sacar un electrón de una de las orbitas, digamos de la capa M; un grupo de líneas M serán entonces excitadas simul-- táneamente y a esta longitud de onda (o un poco más pequeña) la función de absorción contra longitud de onda del elemento mues-- tra una subida repentina y pronunciada (arista de absorción).

A una longitud de onda aun más corta, otras aristas de ab-- sorción correspondientes a otras orbitas se producen; cada ele-- mento tiene cinco cortes o aristas para el espectro M, tres pa--

ra el espectro L y una para el espectro K (figura 3-3).

Para excitar la fluorescencia, la radiación primaria debe evidentemente tener una longitud de onda más corta que la arista de absorción de las líneas espectrales seleccionadas para el análisis. La radiación continua, así como la característica -- del anticátodo primario pueden servir para este propósito; se debe notar que para conseguir un espectro continuo con longitudes de onda lo suficientemente cortas, el voltaje de tubo de rayos X debe cumplir con la ecuación 3-2; la longitud de onda mínima representa ahora la arista de absorción seleccionada del elemento a analizar. Así, para excitar las series K en una muestra de aluminio, un voltaje  $V = 1.6$  kV en el tubo de rayos X será suficiente, mientras que para el uranio el voltaje mínimo necesario es de 115 kV. Puesto que el equipo de rayos X usado generalmente en el análisis espectroquímico no da voltajes en los tubos mayores de 50 kV, los elementos con número atómico mayor de 60 (Nd) no pueden ser analizados por una línea K; el voltaje necesario para excitar las series L, sin embargo, es más bajo, alcanzando solo 21.7 kV para el uranio, tal que las líneas L -- pueden ser usadas para los elementos de alto número atómico.

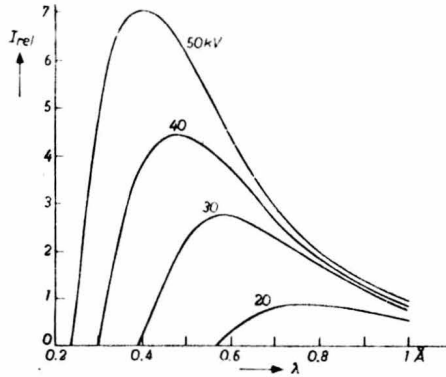


Figura 3-2. Espectro continuo de un anticátodo de tungsteno obtenido a diferentes voltajes con un cristal analizador de silicón (111) y un contador de centelleo.

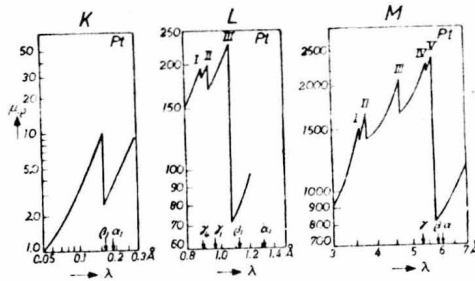


Figura 3-3. Coeficiente de absorción de masa del platino como una función de la longitud de onda.

TABLA II. Longitudes de onda típicas.

Elemento	Arista de abs.	$K\beta$	$K\alpha_1$	Arista de abs. $L_{III}$	$L\gamma_1$	$L\beta_1$	$L\alpha_1$
13 Al	7.951	7.981	8.338				
24 Cr	2.070	2.085	2.290	20.7		21.32	21.71
29 Cu	1.381	1.392	1.540	13.29		13.08	13.36
40 Zr	0.688	0.701	0.786	5.58	5.38	5.84	6.07
60 Nd	0.285	0.294	0.332	1.995	1.878	2.166	2.37
74 W	0.178	0.184	0.209	1.215	1.098	1.282	1.476
92 U	0.107	0.111	0.126	0.722	0.615	0.720	0.911

El espectro continuo emitido por el anticátodo primario -- puede tener varias veces más energía total que su espectro característico; la relación depende principalmente del voltaje; para un anticátodo de cobre a 50 kV, la energía del espectro continuo es casi un orden de magnitud mayor que el de las líneas K , -- sin embargo la fluorescencia de la muestra es excitada más por -- la radiación mas cercana a su arista de absorción; las líneas ca racterísticas en la radiación primaria juegan un importante pa-- pel. El espectro L del tungsteno, por ejemplo, es muy importante en la excitación de la fluorescencia K de los elementos que van del 34 (Se) al 25 (Mn). En un caso específico, a saber el níquel

excitado por un tubo con anticátodo de tungsteno a 40 kV (con-  
 rectificación de onda), solo 10% de la intensidad  $K\alpha$  del ni-  
 quel se encontró que era debido al espectro continuo del tungs-  
 teno; 40% era debido a  $L\alpha_1$ , y  $L\alpha_2$ , y 50% a las líneas  $L\beta$  y  
 $L\gamma$  del tungsteno. Por supuesto, generalmente no será posible  
 escoger un anticátodo con líneas cercanas a las aristas de ab-  
 sorción de los elementos a analizar; en tales casos uno se tie-  
 ne que conformar con el uso del espectro continuo para la exci-  
 tación. El tungsteno como anticátodo primario puede usarse para  
 un gran grupo de elementos, e intensidades de fluorescencia ma-  
 yores de  $4 \times 10^6$  cuentas/seg se pueden obtener para muestras pu-  
 ras; la radiación del tungsteno debe, sin embargo, no ser usada  
 para el análisis del tungsteno mismo en una muestra, y en gene-  
 ral ningún elemento en una muestra debe excitarse por un elemen-  
 to idéntico en el anticátodo; la razón para esto es que la ra-  
 diación primaria - el espectro continuo así como el de línea --  
 es dispersada por la muestra y el cristal analizador, aparecien-  
 do en el espectrograma con una cierta intensidad, generalmen-  
 te menos del 1% de las líneas fluorescentes principales de la mues-  
 tra.

#### TUBOS DE RAYOS X

El tubo de rayos X que proporciona el haz primario es si-  
 milar al usado en trabajos de difracción, con la diferencia de-  
 que el foco es mucho más grande, a saber 10 X 5 mm, y su ángulo



de visión es de  $20^\circ$ . Contrario a las aplicaciones donde la fuente de rayos X es usada para obtener imágenes (en forma de sombras como en los diagnósticos o "imágenes de ranuras" como en difracción), no hay objeto en usar un punto para la irradiación de la muestra; un punto de foco grande tiene la ventaja de permitir grandes cargas; la carga permisible, por supuesto, también depende de la conductividad térmica y del punto de fusión del metal del anticátodo seleccionado. Para tungsteno en el tubo "Norelco" enfriado por agua, un punto de foco de  $10 \times 5$  mm permite una carga continua superior a 3.5 kW comparada con 1.0 KW con un punto focal de  $10 \times 1.6$  mm usado en difracción.

La selección del voltaje de operación para un tubo de rayos X es un punto muy importante; cuando la selección de un anticátodo primario con una línea útil del espectro para la excitación fluorescente, no es posible y el espectro continuo de un anticátodo de tungsteno se tiene que usar, será generalmente deseable correr el tubo a el voltaje permisible más alto; esto asegurará que el mayor número posible de elementos desconocidos en la muestra será excitado para fluorescencia; también asegurará la mayor intensidad posible de fluorescencia de cada elemento, puesto que aumentando el voltaje del tubo la porción del espectro continuo que tiene longitudes de onda más cortas que un corte de absorción dado se incrementará (figura 3-2).

En dos casos el voltaje del tubo de rayos X debe de ha--

cerse menor que el máximo permisible; a) Cuando no se desea excitar la fluorescencia de todos los elementos de la muestra (excitación selectiva; b) Cuando un espectro de fluorescencia con longitudes de onda muy grandes esta siendo excitado. La razón - en este último caso es la dispersión de la radiación primaria a través del sistema; la relación de máximo contra ruido de fondo será más pequeña a voltajes mayores puesto que, para una potencia de tubo igual, la altura del máximo, y por lo tanto la intensidad integrada, del continuo aumentara más que la intensidad en una región de longitud de onda grande (figura 3-2).

A bajos voltajes es particularmente importante tener una ventana en el tubo de rayos X que transmita el haz primario sin mucha pérdida; las ventanas de berilio normalmente usadas varían en su grosor de 1.5 a 1.0 mm y transmiten rayos X arriba de  $3.64 \text{ \AA}$  como se observa en la figura 3-4.

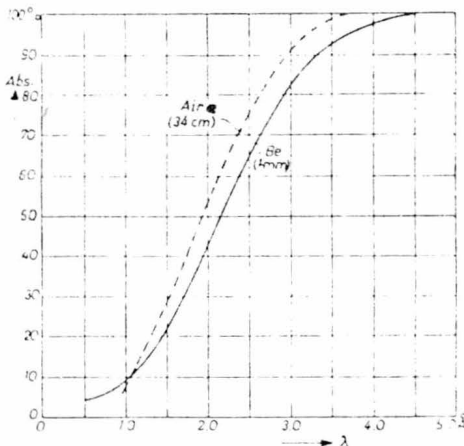


Figura 3 - 4 Porcentaje de absorción de una ventana de berilio y de un recorrido en aire de 34 cm de longitud (esta longitud es parecida a la del espectrografo "Norelco").

Estos rayos X poco penetrantes son apreciablemente absorbidos en el aire y se produce una gran pérdida de intensidad; - la absorción en el aire sobre una trayectoria de 34 cm (similar al equipo Norelco) también se muestra en la figura 3-4. El problema de absorción en el aire en el goniómetro para la radiación fluorescente de longitudes de onda largas puede ser resuelto introduciendo helio en lugar de aire en el recorrido óptico de los rayos X, o bien usando vacío; en caso de usar vacío se pone una ventana de "Mylar", que es una película de poliéster, - con un espesor de 0.06 mm.

#### ARREGLOS OPTICOS

Para poder detectar suficiente radiación para el análisis de constituyentes minoritarios, es deseable tener una superficie de muestra grande, que actúe como fuente; no es posible, - sin una reducción de la radiación colectada, hacer la fuente -- aparente de fluorescencia pequeña, viendo a la muestra en un ángulo muy pequeño a la superficie. Una fuente fluorescente de -- aparente gran tamaño, incluye la posibilidad de usar un arreglo de enfoque como el que se usa en difracción; el arreglo --- aplicado en la mayoría de los casos y también en el equipo "Norelco" como muestra la figura 3-5. El analizador es una placa - plana sencilla de cristal, de un ancho aproximado de 2.5 cm y - una longitud  $L$  de 7.5 cm; en una posición del cristal correspondiente al ángulo de Bragg  $\theta$  para una línea fluorescente particu

lar (ecuación 3-1) cada parte de la muestra tendrá su radiación reflejada por una zona particular del cristal, como se indica - en la figura 3-5; la ventana de recibo del detector debe ser su-  
ficientemente amplia para captar todos los rayos paralelos re-  
flejados.

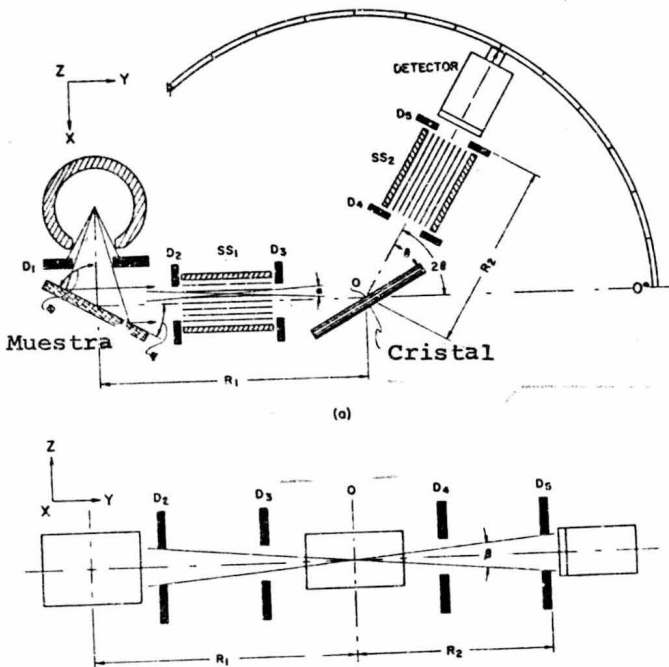


Figura 3 - 5

El sistema completo puede ser visualizado como formado por un gran número de sistemas actuando en haces paralelos estrechos, separados por el conjunto de hojas metálicas delgadas-

paralelas (sistema de ranuras paralelas) cuya posición esta entre el cristal y el detector; la función de estas particiones metálicas se puede explicar de la siguiente manera (figura 3-6): Imaginando los rayos incidentes y reflejados para un valor del ángulo  $\theta$  como líneas rígidas fijas a cada parte del cristal analizador.

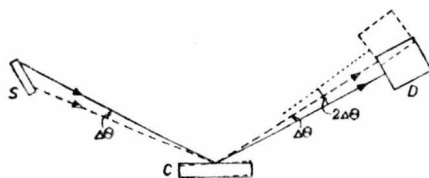


Figura 3 - 6

Cuando el último se gira, las líneas que representan los rayos incidentes serán "barridos" sobre la muestra; estos rayos continúan para "ver" la fuente dentro de una cierta región angular  $\Delta\theta$  del cristal; esta región representará el ancho aproximado de la línea fluorescente registrada si las particiones no estuvieran presentes, puesto que la ventana del detector, aunque esta siendo girada a través del doble del ángulo  $\Delta\theta$ , continuará recibiendo parte de los rayos reflejados. El sistema de ranuras paralelas, sin embargo, limita el ancho de la línea registrada a un valor razonable y por lo tanto da una resolución angular aceptable, dependiendo de la abertura angular  $2a$  de las

ranuras; para un sistema de ranuras con  $2a = 0.58^\circ$  se obtiene un ancho de línea de  $0.69^\circ (2\theta)$ . Reduciendo  $2a$  por un factor de 4 (a  $0.15^\circ$ ) mejora la resolución por un factor de 3 (ancho de línea de  $0.23^\circ$ ), lo cual es suficiente para la mayoría de los propósitos analíticos; también mejora la relación de máximo contra ruido de fondo por un factor de 3, pero disminuye la intensidad por un factor de 2.

Si solo se dispone de muestras muy pequeñas, la intensidad fluorescente será mucho más pequeña debido a que una parte muy pequeña de la radiación primaria es interceptada; es entonces necesario usar un gran segmento de radiación de la muestra para poder obtener suficientes cuentas en un tiempo razonable. Se debe usar entonces un arreglo de enfoque como el de la figura 3-7.

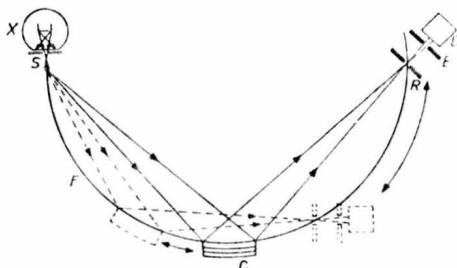


Figura 3 - 7

El cristal analizador tiene una superficie reflejante -- curva; la muestra (que es una fuente puntual o lineal en este caso), la superficie reflejante del cristal y la ranura de reci

bo del detector caen dentro de un círculo fijo de radio  $r$ . Para obtener el mejor enfoque, el cristal es curvado tal que los planos atómicos reflejantes se ajustan a un círculo de radio  $2r$ , y entonces la superficie reflejante del cristal curvo es llevada al radio  $r$ . El examen del espectro es efectuado al mover tanto el cristal como el detector alrededor del círculo de enfoque, - el primero a la mitad de velocidad del segundo; el detector con su ranura de dispersión es girado alrededor del centro de la ranura de recibo por medio de una polea y un alambre durante el movimiento, tal que el detector permanece "viendo" el cristal completo.

#### DETECTORES

Los detectores de uso corriente para el análisis espectroquímico de rayos X son básicamente los mismos que se usan en difracción; el tubo Geiger de conteo ha sido el detector -- más usado en difracción y análisis espectroquímico, en su forma moderna usando un gas halógeno como gas de extinción, tiene un volumen sensitivo suficientemente amplio para detectar el haz entero usado en el arreglo de la figura 3-5. Su principal limitación consiste en su largo tiempo de apagado (270 microseg) -- que eleva las pérdidas de conteo a ciertas intensidades y su baja sensibilidad (debido a la baja absorción) para longitudes de onda cortas. El contador Proporcional desarrollado posteriormente

te al contador Geiger tiene las mismas características de sensibilidad pero un tiempo de apagado más corto (menos de 1 microseg).

El detector más útil para el análisis de fluorescencia es el contador de centelleo; tiene la misma ventaja que el contador proporcional de eliminar el problema de tiempo de apagado, y además cuando se usa un cristal de centelleo de NaI tiene una sensibilidad alta y casi uniforme a través de un amplio rango de longitudes de onda (figura 3-8).

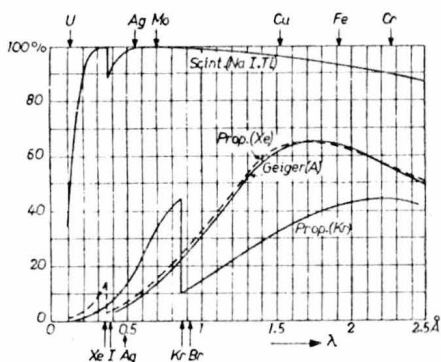


Figura 3-8. Porcentaje de eficiencia como función de la longitud de onda para varios detectores de rayos X.

Para los contadores proporcional y de centelleo, la altura del pulso producido por un quantum de rayos X es proporcional a su longitud de onda; con circuitos apropiados para la discriminación de pulsos, esta propiedad puede ser usada para incrementar la relación entre máximo y ruido de fondo, y para se-



parar líneas en el caso de líneas superpuestas de diferentes elementos.

La selección de tubos de conteo dependerá del rango de longitudes de onda a ser medido y de la naturaleza del problema particular; a continuación se dan algunas definiciones de conceptos utilizados en la selección del contador.

La eficiencia de conteo cuántica, se define como el porcentaje de quanta de rayos X monocromáticos que producen impulsos eléctricos detectables; puede ser calculado como el producto de la transmisión de la ventana del detector y la absorción del centelleo del gas o cristal. La transmisión del analizador, es el porcentaje de impulsos eléctricos causados por los rayos X monocromáticos que pasan a través de la elevación del pulso del analizador y producen un pulso útil. La eficiencia de detección, es el producto de la eficiencia de conteo cuántica y la transmisión del analizador. El nivel de discriminación, es la amplitud del pulso más pequeño que puede ser registrado como una cuenta.

La eficiencia de conteo cuántica uniforme del contador de centelleo lo hace un detector ideal para el análisis por fluorescencia; el ruido de fondo del fotomultiplicador se vuelve un problema para longitudes de onda mayores de  $3 \text{ \AA}$  y el contador proporcional con relleno de Xe se prefiere para esta zona de longitudes de onda; en la región de altas longitudes de onda,

la eficiencia de conteo cuántica esta determinada principalmente por la transmisión de la ventana. Las ventanas están constituidas por una mica de 0.0005 in más 0.005 in de berilio; tienen una alta absorción más allá de los  $4 \text{ \AA}$  y deja de ser práctico; eliminando la mica y haciendo un sello de vacío sobre la película de berilio, se extiende el rango de utilidad hasta  $6 \text{ \AA}$ .

Los materiales para las ventanas más comunmente usados - en detectores y contadores son el aluminio, berilio y mica; los datos del coeficiente de absorción de masa se muestran en la figura 3-9.

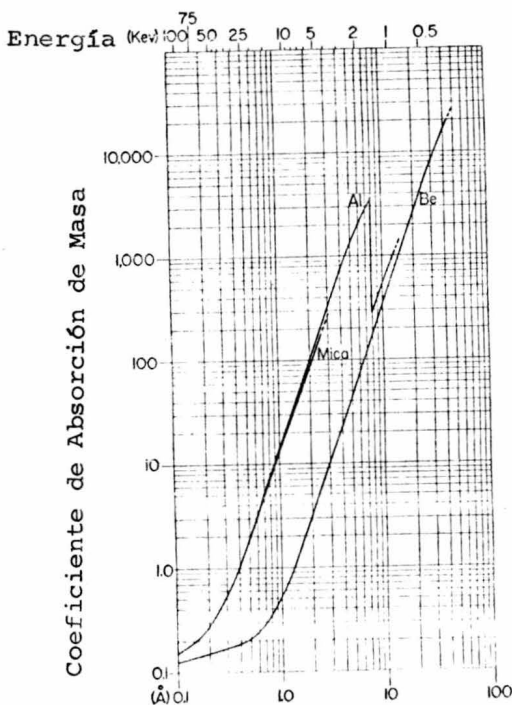


Figura 3 - 9

Las curvas para Al y Be se basan en los valores experimentales obtenidos por Allen y Bragg; los coeficientes de absorción de masa para el berilio son particularmente altos a longitudes de onda altas debido a pequeñas impurezas de elementos de alto número atómico. La adición de 0.5% Fe al berilio aumenta la relación  $\mu/e$  de 1.60 a 3.23 con  $\lambda = 1.54$  kX.

Los datos para mica se obtuvieron usando la fórmula empírica de Williams.

$$\mu_{\text{lineal}} = 36.56 \lambda^{2.76}$$

para  $0.4 < \lambda < 2.3 \text{ \AA}$ ; valores de  $\mu/e$  calculados con esta fórmula usando  $\rho = 2.8 \text{ g/cm}^3$  se muestran en la figura 3-10.

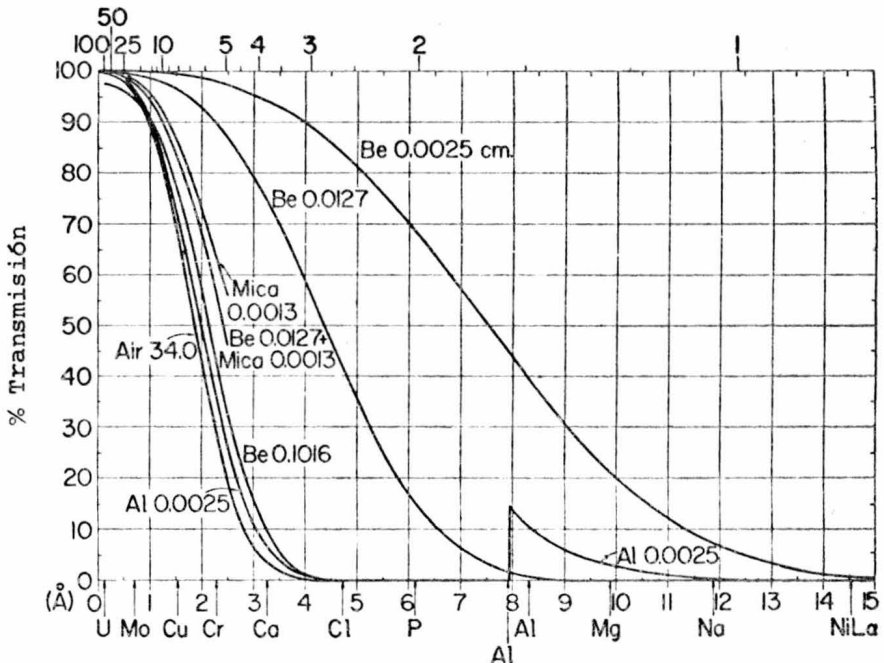


Figura 3 - 10

Los cálculos fueron hechos con la fórmula la absorción

$$I/I_0 = \exp - (\mu/e) \cdot e_t$$

con valores de  $\mu/e$  de la figura 3-9 y  $e = 2.699 \text{ g/cm}^3$  para el Al y  $1.82 \text{ g/cm}^3$  para Be.

TABLA III. Datos para detectores de rayos X

Tipo de contador	Medio absorb. presión (cm)	Long. ac- tiva cm.	Ventana, es- pesor cm.
Geiger	A, 50	10.0	mica, 0.0013
Proporcional	Xe, 30	2.7	Be, 0.0127
Proporcional	Xe, 30	2.7	mica 0.0013 + Be 0.0127
Proporcional	Kr, 50	2.7	mica 0.0013 + Be 0.0127
Proporcional	A, 76	2.7	Be 0.0025
Proporcional	Ne 75.7 + A 0.3	2.7	Be 0.0025
Proporcional	Ne 75.7 + A 0.3	2.7	Al 0.0025
Centelleo	NaI·Tl	0.70	Be 0.0127
Centelleo	NaI·Tl	0.10	Be 0.0127
Centelleo	NaI·Tl	0.05	Be 0.0127

#### CRISTAL ANALIZADOR

El cristal de difracción usado para analizar el espectro fluorescente debe de llenar los siguientes requisitos:

Debe de tener una composición química tal, que su propia fluorescencia causada por la radiación fluorescente que choca, no interfiera con las medidas; cuando el análisis sea a longitudes de onda menores de  $3 \text{ \AA}$ , el cristal analizador no debe contener elementos con número atómico arriba de 20; la radiación K de los elementos del cristal en el analizador tendrán longitudes de onda largas y serán completamente absorbidos en el aire antes de que lleguen al detector; cuando el análisis se lleva a cabo con longitudes de onda largas, los elementos de número atómico alto pueden usarse en el cristal analizador, previendo que el espectro L no se encuentre en la región que está siendo analizada (su espectro K no es excitado en este caso).

El cristal analizador debe de ser suficientemente grande para permitir el uso de haces amplios como muestra la figura -- 3-5, sin embargo, la superficie de reflexión debe de ser casi perfecta, esto es, libre de distorsiones causadas por hendiduras o rayas, y el cristal no debe tener una estructura de mosaico pronunciada, en la cual varias porciones tienen orientaciones angulares diferentes; tal estructura debe esparcir la amplitud angular de una línea correspondiente a el espaciamiento de la orientación de las partes del mosaico, debiendo también reducir la intensidad máxima, y causar las reflexiones para dividir las en múltiples picos.

Además de estos requerimientos básicos, el cristal anali

zador debe tener un espacio de rejilla  $d$  útil para la difracción; para una longitud de onda dada, el ángulo de reflexión  $2\theta$  será mayor para  $d$  menor de acuerdo a la ecuación 3-1. El valor deberá ser suficientemente pequeño para hacer al ángulo  $2\theta$  mayor de  $10$  ó  $15^\circ$  aún a las longitudes de onda más cortas que se usen; por otro lado el cristal analizador debe ser lo suficientemente grande para prevenir la entrada directa del haz fluorescente al detector (ver figura 3-5); un valor pequeño de  $d$  es también favorable para obtener una buena separación de las líneas adyacentes; esto se visualiza diferenciando la ecuación 3-1.

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos\theta} \quad \text{Ec. ( 3 - 3 )}$$

Por otro lado, un valor pequeño de  $d$  pondrá un límite superior a el rango de longitudes de onda que se van a analizar, puesto que a  $\lambda = 2d$ , el ángulo  $2\theta$  será  $180^\circ$ . El límite de la longitud de onda es de hecho aun más bajo que  $2d$ , debido a que el rango del ángulo de reflexión del goniómetro no es de  $180^\circ$ , sino que esta limitado mecánicamente a  $150^\circ$ ; será entonces necesario seleccionar un valor de  $d$  grande para longitudes de onda altas.

Un requerimiento importante se refiere a las reflexiones de alto orden causadas por el cristal analizador; la reflexión de segundo orden de una radiación con longitud de onda  $\lambda/2$  y -

de tercer orden de  $\lambda/3$  ocurrirán a el mismo ángulo  $2\theta$  de la reflexión de primer orden de  $\lambda$ . Esto puede producir una superposición de líneas originadas de diferentes elementos y también una relación baja de máximo contra ruido de fondo cuando un fuerte espectro continuo es dispersado por la muestra fluorescente; es deseable en estos casos seleccionar un cristal que tenga un orden de reflexión bajo o sin segundo orden. Un ejemplo de esto podría ser el silicón o la fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), ambos con un corte paralelo al plano 111; ambos cristales tienen una reflexión de tercer orden que es aproximadamente 1/10 del primer orden.

#### COLIMADOR

Soller describe un colimador que consiste en un número de tiras delgadas de plomo, paralelas e igualmente espaciadas; el rango angular de reflexión se determina por la longitud y separación de las tiras. En un colimador Soller cada par de hojas adyacentes son equivalentes al par de rendijas de un espectrómetro de cristal sencillo. Los tres principales puntos que intervienen en el diseño de el colimador son:

- a) Mínimo grosor de las hojas metálicas requerido para absorber la radiación de todas las longitudes de onda usadas.

TABLA IV. Cristales analizadores para el análisis espectroquímico de rayos X; los primeros cuatro cristales son los más usados; para los planos del cristal marcados # el segundo orden de reflexión es débil o no tienen.

Cristal	Plano de reflexión usado (hkl)	Espaciamiento d en angst.	Angulo de reflexión $2\theta$	Intensidad relativa
LiF	200	2.01	45.1	alta
SiO <sub>2</sub> (cuarzo)	10 $\bar{1}$ 0	3.343	26.7	alta
NaCl	200	2.820	31.7	alta
CaF <sub>2</sub>	111 <sup>#</sup>	3.160	28.2	alta
Al	111	2.338	38.5	alta
Al	200	2.026	44.8	media
SiO <sub>2</sub> (cuarzo)	10 $\bar{1}$ 0	4.255	20.9	media
SiO <sub>2</sub> (cuarzo)	20 $\bar{2}$ 3	1.375	68.2	baja
SiO <sub>2</sub> (cuarzo)	50 $\bar{5}$ 2	0.812	143.5	baja
Si	111 <sup>#</sup>	3.135	28.5	alta
Mica	002	9.960	8.9	baja

b) Efecto de reflexión total, dispersión, difracción y fluorescencia de las hojas metálicas.

c) Factores mecánicos.

Las hojas deben absorber todos los rayos haciendo un ángulo mayor de  $\alpha/2$  con el plano YZ ( $\alpha = 2w/l$ ; w = distancia en



tre hojas, y  $l$  = longitud de las hojas); tales rayos deben de pasar a través de un grosor de material de la hoja que es inversamente proporcional a su ángulo de incidencia sobre la hoja; sin embargo todos los rayos en un ángulo de incidencia mayor que  $\alpha$  deben pasar a través de por lo menos dos hojas, y así el grosor mínimo de hoja ( $t$ ) atravesado por cualquier rayo es  $t/\alpha$ .

TABLA V. Grosor mínimo de las hojas de colimador (in)

Elemento	25 kV	50 kV	75 kV
Al	0.0013	0.0066	0.0120
Fe	0.0001	0.0004	0.0014
Ni	menos de 0.0001	0.0003	0.0009
Mo	menos de 0.0001	0.0001	0.0003
Ta	menos de 0.0001	0.0001	0.0001

#### MUESTRAS

Como se dijo anteriormente en la sección de arreglos ópticos es deseable tener una superficie de la muestra grande, para obtener altas intensidades de reflexión con el arreglo de cristal analizador plano; este arreglo se puede usar, sin embargo, también para muestras pequeñas, menores de algunos pocos  $\mu$

límetros de diámetro; en este caso el haz primario de rayos X - debe de ser detenido debajo del tamaño real de la muestra para- evitar un exceso de radiación dispersada en las cercanías del - portamuestras; si solo se dispone de muy pequeñas cantidades de muestra, digamos unos pocos miligramos, será necesario usar el- arreglo de la figura 3-6.

Los métodos de preparación del espécimen para grandes -- muestras dependerán de la naturaleza de ésta, que puede ser: Líquidos, polvos, sólidos como minerales o metales y películas fi- nas; la superficie debe de ser plana y limpia, y la distribución de los constituyentes en ella debe ser representativa de la composición de toda la muestra. Para las muestras metálicas se re- quiere un pulido adecuado para evitar el "embarrado" de un com- ponente sobre otro; cuando se funden metales es importante evi- tar la contaminación con el molde; para especímenes líquidos es importante prevenir la volatilización, por ejemplo, poniendo -- una tapa transparente a los rayos X sobre el recipiente; es conveniente un tamaño de partícula uniforme en una mezcla de pol- vos para minimizar errores debido a diferencias de absorción de los rayos X fluorescentes por las partículas; otra precaución - es minimizar el efecto de la absorción total interpartículas en una muestra en polvo formando una partícula sólida y plana en - una prensa hidráulica.

## Conclusiones del funcionamiento del espectrómetro

1) Un análisis de fluorescencia práctico requiere la máxima intensidad pero solo una resolución moderada suficiente para resolver parcialmente el par  $K\alpha$  a un ángulo de reflexión moderado.

2) La fuente geométrica juega un papel importante en la determinación de la intensidad; la distancia entre la muestra y la fuente primaria debe de ser la mínima; el ángulo  $\theta$  debe ser aproximadamente  $75^\circ$ , y el ángulo  $\psi$  debe ser  $30$  ó  $60^\circ$ .

3) La introducción de un diafragma limitante entre la fuente y la muestra (aunque se incremente la distancia entre la muestra y la fuente) para el uso con pequeñas muestras, y cuatro diafragmas adicionales que sirven como aperturas anti-dispersoras en el recorrido óptico de los rayos X para minimizar el ruido de fondo.

4) La intensidad de pico o máxima depende de la apertura  $W$  (que determina el ancho del haz paralelo al eje X) y de una pequeña extensión de la abertura angular  $\alpha$  de los colimadores-Soller en el plano ecuatorial, mientras que la resolución depende fuertemente de  $\alpha$ . En el plano axial, la abertura  $\beta$

( $\beta = (h_1 + h_2)/s$  ; donde  $h_1$  y  $h_2$  son la altura de las rendijas a lo largo del eje Z, y  $s$  es su separación a lo largo del eje Y, debiendo ser lo más grande posible debido a que tiene un efecto de primer orden sobre la intensidad y un efecto menor so

bre la forma de la línea.

5) El colimador Soller de 4.0 in de longitud y un espaciamiento de 0.010 in ( $\alpha = 0.29^\circ$ ) contribuye mejor al espaciamiento de las líneas de varios elementos.

6) El uso de dos colimadores causa una reducción en intensidad pero aumenta la resolución y suprime los extremos de las líneas.

7) La reflexión total debajo del ángulo crítico para las hojas, no contribuye significativamente a la forma de la línea para longitudes de onda debajo de  $2.75 \text{ \AA}$ , pero a longitudes de onda mayores es importante y requiere un tratamiento especial de las hojas.

8) Reduciendo la longitud de recorrido óptico de los rayos X se aumenta la intensidad sin disminuir la resolución.

9) Para muestras relativamente grandes, el área sensitiva del detector debe hacerse suficientemente grande para permitir el uso de las dimensiones correspondientes del colimador, que redundan en un aumento de intensidad sin pérdida de resolución; un área sensitiva grande es también deseable para interceptar más radiación en el plano axial.

#### ANÁLISIS CUANTITATIVO POR COMPARACION DE PATRONES

Uso de especímenes analizados como patrones

En general la relación de intensidad contra composición-

para un elemento en una matriz no es una línea recta, más bien curva, como indica la figura 3-11.

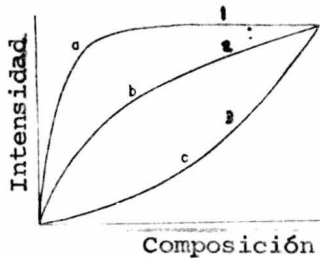


Figura 3 - 11

La curva 1 representa un elemento pesado en una matriz ligera; debido a la baja absorción de la matriz, la intensidad aumenta rápidamente al principio y después el nivel se mantiene hacia el 100%; las curvas 2 y 3 son del tipo más común, en la curva 2, la absorción de la matriz es ligeramente menor que la propia absorción del elemento pesado; en la curva 3, es ligeramente mayor que la absorción propia del elemento. Las tres curvas de la figura 3-11 pueden representar la familia de curvas de calibración para un elemento particular en un rango de materiales de matriz.

No siempre es necesario graficar las curvas enteras; algunos patrones con composiciones poco conocidas se usan para dar una corta sección de la curva, o solamente se usan dos patrones para tener dos puntos y suponer una relación lineal recta entre los dos puntos. En la práctica, la comparación con pa-

trones se puede hacer de varias maneras dependiendo de la naturaleza de los especímenes y del número de elementos que se van a determinar; en la industria del acero, por ejemplo, el productor tendrá varias aleaciones, cada una con un rango limitado de composición, deseando conocer para una colada dada si entra en las especificaciones; la investigación más simple es tener un patrón analizado para cada tipo de aleación y comparar las intensidades de rayos X de cada elemento en un conjunto representativo de muestras con las intensidades de rayos X de cada elemento en los patrones analizados; una relación lineal para intensidad contra composición entre los patrones y las incógnitas será generalmente suficiente, esto es, si 18% de cromo en un patrón produce 15 000 cps, una medida de 15 250 cps en el problema significa que contiene 18.3% de cromo; la desviación estandar dependerá del número total de cuentas, y si se desea reducir la desviación estandar hasta un 0.2% el trabajo debe de ser muy minucioso; en algunos casos, es aconsejable tener dos patrones analizados que representen los límites nominales de la composición de la aleación deseada; el problema y el patrón que se estén comparando deben, por supuesto, ser similares físicamente.

Para otro tipo de materiales como la gasolina, donde el contenido de bromo o plomo varía en un rango de dos a tres veces al valor promedio, será mejor dibujar la curva de calibración a partir de patrones preparados en el laboratorio y compa-

rar las intensidades medidas con la curva de calibración para obtener la composición; cuando dos o más elementos varían independientemente sobre un gran rango y se sabe que se afecta uno con otro debido a la absorción, será necesario preparar una familia de curvas de calibración para varios valores de composición de uno de los elementos.

#### Uso del patrón interno

En otro tipo de especímenes como son los minerales, los elementos de interés ocurren en una gran variedad de matrices; se requerirá la comparación de los patrones o las curvas de calibración para cada tipo de matriz, pero esto no es posible si el número de matrices es demasiado grande. Tal situación nos lleva al uso de patrones internos, esto es, otros elementos son agregados a la muestra en cantidades conocidas; existen varios requerimientos y limitaciones en el uso de patrones internos:

A) Los patrones internos son de más utilidad en la medición de elementos que están presentes hasta en un 10%, aunque pueden ser usados para concentraciones mayores; la razón para el límite nominal de 10% es que el patrón interno debe de ser agregado en casi la misma cantidad que el elemento que se va a determinar; cuando más del 10% se agrega, puede alterar la matriz efectiva e introducir errores en la determinación.

B) El elemento del patrón interno debe ser cercano al --

elemento deseado en número atómico, sujetándose a ciertas limitaciones; si  $Z$  es el número atómico del elemento que se va a determinar, los elementos con  $Z \pm 1$  tendrán casi la misma absorción con respecto a la matriz; así una intensidad dada corresponderá a la misma composición del elemento del patrón y del elemento buscado. Se deben tener precauciones al agregar patrones con un número atómico dos o tres veces mayor o menor, debido a la posibilidad de una absorción selectiva entre el patrón y el elemento buscado; por ejemplo, el rodio no es un patrón útil para el molibdeno, debido a que la radiación  $RhK_{\alpha}$  excita al molibdeno fuertemente; de la misma manera, el ytrio no es un patrón útil porque absorbe la radiación  $MoK_{\alpha}$  fuertemente. Tampoco es recomendable usar elementos cuya radiación  $L$  sea cercana a la radiación  $K$  del elemento buscado en longitud de onda; esto se debe a que las propiedades de absorción del patrón serán diferentes del elemento deseado, y porque las líneas  $L$  solo tienen de  $1/5$  a  $1/8$  de la fuerza de las líneas  $K$  a la misma longitud de onda.

C) Quizás lo más importante es que el patrón interno debe de ser completamente homogéneo en la muestra; esto puede ser difícil o en algunos casos imposible si el tamaño de partícula no se puede reducir por medio de mallas.

#### DESEMPEÑO Y LIMITACIONES DEL METODO

La precisión de las concentraciones así determinadas de-



pendará no solo de la preparación de la muestra y curvas de calibración sino también de la estabilidad de la fuente de rayos X y de la estadística del conteo envuelta en las medidas de intensidad; para una buena precisión se deben acumular un gran número de cuentas. En los especímenes grandes que se usan para el método del cristal plano (figura 3-5), el elemento más cuantioso generalmente produce una intensidad de línea máxima lo suficientemente grande para acumular en un minuto (de tiempo) el número de cuentas requeridas para dar una precisión de 1% o mejor en el análisis; el límite inferior de concentraciones que se puede determinar por el método está regido por la relación de pico contra ruido de fondo, siendo esta diferente para cada caso. Usando un análisis químico en húmedo o una extracción preliminar se pueden hacer análisis en la región de  $10^{-3}\%$  con bastante exactitud; también se han reportado análisis precisos de constituyentes con algunas partes por millón, y con el arreglo de la figura 3-6 se han determinado muestras con una desviación estandar del orden de 10 a 15%.

Una comparación con el análisis espectroquímico óptico es útil para asentar el valor del análisis espectroquímico por rayos X; tal comparación revela diferentes aspectos para cada problema analítico específico. En general, se puede decir que el método de rayos X no puede competir con el óptico en el análisis de trazas de elementos; el método óptico puede en algunos

casos detectar concentraciones de una parte en  $10^7$ ; por otro lado, el método óptico es menos sensitivo para diferenciar la concentración de un componente principal, el cual es fácilmente medido por el método de rayos X.

Otro aspecto general es el rango de elementos para el cual son útiles los métodos: El óptico es generalmente usado para aproximadamente 65 ó 70 elementos dispersos en el sistema periódico; no es realmente aplicable a elementos electronegativos como los halógenos, azufre, etc., que tienen su espectro en la región del ultravioleta lejano. El método de rayos X es útil para todos los elementos arriba del número atómico 13; una ventaja bastante grande de los rayos X es la naturaleza no destructiva y su capacidad de manejo para toda clase de muestras; puede ser aplicado a materiales cristalinos así como a amorfos, y la muestra puede estar en estado líquido o sólido, en polvo o en forma de vidrio o metal, con componentes dispersos o disueltos, etc.:

Finalmente, desde un punto de vista metodológico, es interesante comparar las maneras de manejar el espectro sobrepuesto; la única manera de manejar el problema en el caso óptico es el uso de una alta dispersión. En el caso de rayos X, el espectro, siendo muy simple, causa mucho menor sobreposición, existiendo además diversos métodos aparte de el de aumento de dispersión, para separar las líneas.


Las principales limitaciones del análisis espectroquímico de rayos X dependen de la excitación y manejo de radiaciones de longitud de onda o muy largas o muy cortas. Sintetizando lo que se ha dicho acerca de los límites de longitud de onda, se puede establecer que el método de fluorescencia de rayos X es útil para todos los elementos en el sistema periódico desde el 13 (Al) hasta el 92 (U); la instrumentación es simple y el trabajo fácil para la región de longitudes de onda entre 2.2 y 0.3 Å, abarcando el espectro K de Mn (25) a Nd (60), y el espectro L de Sm (62) a U (92) (ver tabla VI).

El espectro K para elementos del 61 al 92, aunque es más simple que el espectro L y más conveniente, no podía ser usado, debido a los altos voltajes de los anticátodos primarios (45 a 116 kV) porque los generadores disponibles no alcanzaban voltajes tan altos; además existían problemas de protección contra la radiación a voltajes arriba de 50 kV. Esto se ha ido resolviendo, y a partir de 1956 se han utilizado anticátodos que soportan voltajes superiores a 100 kV.

Para elementos 13 Al al 24 Cr la posición del espectro K entre 9 y 2.3 Å se tiene que utilizar; la radiación en esta región de longitud de onda (que también contiene algunos espectros L y M de elementos de alto número atómico) es fuertemente absorbida en aire y por lo tanto necesita usarse helio o vacío en el recorrido de los rayos X. El espectro K de elementos de -

número atómico debajo de 13 esta situado en la región de rayos - X muy poco penetrantes (muy blandos) y de difícil acceso hasta el momento; desafortunadamente en este grupo están los elementos C, N, O tan importantes en estudios orgánicos y biológicos.

TABLA VI. Regiones analíticas determinadas por longitudes de onda e instrumentación.



Long. de onda (Å)	Voltaje de excitación mínimo (kV)	Elementos líneas a	Espectro	Recorrido	Detección
9 - 2.3	1.4 - 6.5	13Al-24Cr 34Se-61Pm 69Tm-92U	K L M	Helio o vacío con ventana delgada	centelleo proporcional
2.2 - 0.3	6.5 - 44	25Mn-60Nd 62Sm-92 U	K L	aire	centelleo Geiger proporcional
0.3 - 0.1	45-116	61Pm-92 U	K	aire	centelleo

#### APLICACIONES

El método ha sido aplicado a una amplia gama de problemas metalúrgicos, por ejemplo, para el análisis de aceros y sus diversas aleaciones, aleaciones del tipo cobre-zinc, cobre-estaño, etc.; en mineralogía para el análisis de menas, minerales y concentrados, por ejemplo, el método ha probado su eficacia para el

análisis de Nb y Ta en menas y su posterior concentración; un análisis por métodos convencionales tardaba de 5 a 10 días, contra solo un día por fluorescencia de rayos X. También ha sido aplicado a pequeñas muestras, delgadas películas evaporadas de Ni, Fe y Cr con un espesor aproximado de  $100 \text{ \AA}$  correspondiente a una densidad superficial de  $1.0 \text{ a } 100 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$  con una precisión de 2% o mejor.

Otra aplicación importante tiene lugar en la industria del vidrio y la cerámica para la determinación de impurezas que ocasionan cambios en la tonalidad del material; en la industria del petróleo es muy utilizado para el análisis de azufre en aceites, de bromo en hidrocarburos, tetraetilo de plomo en las gasolinas de aviación, etc.. También es utilizado para el control de catalizadores de sílice-aluminio usados en el cracking del petróleo, donde pequeñas cantidades de Ni, Fe y V tienen el efecto de inhibir la reacción. Actualmente la aplicación del análisis por fluorescencia de rayos X cubre la mayoría de las ramas de la tecnología donde es necesario llevar un control de calidad estricto, sin pérdida de tiempo.

#### TRABAJO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se llevó a cabo en el Instituto de Geología de la UNAM, laboratorio de rayos X, utilizándose un espectrómetro de rayos X marca Phillips Norelco modelo 120 A6,-

que consta de lo siguiente:

- a) Unidad generadora de rayos X
- b) Unidad de fluorescencia
- c) Unidad registradora
- d) Unidad de difracción (no se usó)

La unidad de fluorescencia está constituida por:

- 1.- Porta muestras
- 2.- Goniómetro
- 3.- Cristal analizador
- 4.- Sistema de vacío (en este caso no se usó)

La secuencia de trabajo se puede resumir como sigue:

- A) Preparación de las muestras
- B) Calibración del equipo
- C) Lecturas de las muestras patrón
- D) Construcción de la curva de calibración y ubicación -  
en ella de las muestras problema.

A) En la preparación de las muestras para la construcción de la curva de calibración, se consideraron las limitaciones -- del método del patrón interno, que fué el utilizado; tales limi taciones son: Proximidad de número atómico entre el elemento a cuantificar y el patrón interno, y tamaño similar entre los -- constituyentes de la muestra (número de malla igual o cercano). Los elementos usados fueron: Elemento a cuantificar, Zinc --- (  $Z = 30$  ); patrón interno, Níquel ( $Z = 28$ ) y matriz, Cobre ---

(  $Z = 29$  ); además se utilizó Borax como elemento aglutinante; la presentación de los materiales usados fué en polvo (aproximadamente 100 mallas).

El mezclado de los elementos fué realizado manualmente - ante la carencia del equipo adecuado, tratándose de que quedara lo más homogéneo posible; una vez homogeneizados se pusieron -- las muestras en una pastilladora (constituida por una placa circular, un cilindro y el cuerpo de la pastilladora o portamuestra) una por una, pasándose a una prensa hidráulica para la formación de las pastillas (el diámetro de cada pastilla fué de -- aproximadamente 26 mm y el grosor de 3 mm), utilizándose una -- presión de 9000 lb/in<sup>2</sup>. En total se formaron 21 pastillas, de -- 20.0 g cada una, con la siguiente composición:

Muestra	% Zn	Peso Zinc (g)	Peso Niquel (g)	Peso Cobre (g)
1	2	0.4	1.0 (5%)	18.6
2	4	0.8	1.0	18.2
3	5	1.0	1.0	18.0
4	6	1.2	1.0	17.8
5	7	1.4	1.0	17.6
6	8	1.6	1.0	17.4
7	9	1.8	1.0	17.2
8	10	2.0	1.0	17.0
9	11	2.2	1.0	16.8
10	12	2.4	1.0	16.6
11	14	2.8	1.0	16.2
12	16	3.2	1.0	15.8
13	18	3.6	1.0	15.4
14	20	4.0	1.0	15.0
15	22	4.4	1.0	14.6
16	24	4.8	1.0	14.2
17	25	5.0	1.0	14.0
18	26	5.2	1.0	13.8
19	27	5.4	1.0	13.6
20	28	5.6	1.0	13.4
21	29	5.8	1.0	13.2



B) Utilizando una pastilla con un contenido de zinc intermedio (14% Zn) se procedió a comprobar la calibración del goniómetro, así como determinar el voltaje de excitación de la cámpa K de los elementos de la muestra. Antes de introducir la muestra al espectrómetro se localizan los ángulos  $2\theta$  teóricos, en las tablas de conversión de la Phillips Electronics, para cada elemento y partiendo de ese valor se rastrea el ángulo  $2\theta$  práctico tomando en cuenta que los valores de  $2\theta$  son estadísticos y por lo tanto puede ser mayor o menor que el valor enunciado en tablas; el ángulo que se escoge es el que presenta el menor tiempo de conteo, o sea donde la radiación detectada es la más intensa. El voltaje se determina de acuerdo a la velocidad del contador; si el voltaje es muy bajo significa que no hay suficiente excitación y el contador no detecta la radiación resultante; si es muy alto el contador no alcanza a discriminar los pulsos. A continuación se muestra el rastreo de cada elemento de las muestras patrón para encontrar el ángulo  $2\theta$ , con el voltaje final que se fijó (17 kV y 10 mA) y el número de cuentas máximo de 25600:

## COBRE

Angulo 2θ Tiempo (seg)

44.98 4.3

44.99 4.2

45.00 4.04

45.01 4.00

45.02 3.88

45.04 3.70

45.05 3.60

45.06 3.66

45.07 3.72

## ZINC

Angulo 2θ Tiempo (seg)

41.69 5.75

41.70 5.71

41.71 5.80

41.72 5.69

41.73 5.85

41.74 5.81

41.75 5.80

41.76 5.93

41.78 6.00

## NIQUEL

Angulo 2θ Tiempo (seg)

48.62 18.25

48.61 18.06

48.60 18.10

48.59 18.00

48.58 17.80

48.57 17.73

48.56 17.56

48.55 17.66

48.54 17.67

48.53 17.93

## RESULTADOS

Elemento	Angulo 2 $\theta$ teórico	Angulo 2 $\theta$ práctico	Diferencia
Cu	44.96	45.05	+ 0.2 %
Zn	41.74	41.72	- 0.05%
Ni	48.61	48.56	- 0.1 %

C) Una vez que se tiene el voltaje de excitación de la - capa K y los ángulos 2 $\theta$  de cada elemento, se procede a realizar las lecturas de cada muestra, una por una, para obtener los diferentes tiempos para la fabricación de la curva de calibración.

Las condiciones de operación del espectrógrafo fueron -- las siguientes:

- a) El generador de voltaje se operó a 17 kV y 10 mA
- b) El medidor de radiación fué un contador de centelleo- que trabajo a 880 V
- c) El tubo de rayos X fué de anticátodo de Molibdeno y - ventana de Berilio
- d) El cristal analizador usado fué de fluoruro de litio- (LiF)
- e) El número de cuentas fijado fué 25 600.

Los tiempos en las lecturas del níquel presentaron una - irregularidad, ya que deberían haber sido más o menos constan-- tes por ser una cantidad fija (5%), pero debido a anomalías

el el homogeneizado, prensado, y también por una pequeña dispersión de los rayos X y fluctuaciones del voltaje (menos del 1%), sufrieron una variación; esta fluctuación afectó también las lecturas del zinc, por lo que para disminuir el error presente se realizaron las lecturas del ruido de fondo; se toma el elemento inmediato superior y el inmediato inferior a los elementos que constituyen la muestra patrón, se localizan sus respectivos ángulos  $2\theta$  y se realizan las lecturas con las condiciones de operación usadas para las muestras patrón. Una vez obtenidas las dos lecturas para cada muestra se calcula un promedio y este valor se resta a las lecturas en cuentas/seg del zinc en la tabla VII; por ejemplo para la muestra 10 se tiene:

	ángulo $2\theta$	tiempo	promedio
Co	53.00	1806	1743 seg = 14.7 cuentas/seg.
Ga	39.00	1680	

Ejecutando los calculos anteriores, las lecturas del zinc que se usaron para la construcción de la curva de calibración - (figura 3-12) se ilustran en la tabla VIII.

TABLA VII. Lecturas de las muestras patrón

Muestra	Zn	Ni	Tiempo Zn	(seg) Ni	Cuentas/seg
1	2	5	55.38	25.00	462.23
2	4	5	31.00	30.80	825.75
3	5	5	26.42	25.60	968.72
4	6	5	21.33	25.60	1200.17
5	7	5	18.39	29.00	1391.35
6	8	5	15.93	31.80	1606.94
7	9	5	12.79	33.35	2001.04
8	10	5	12.01	28.00	2131.07
9	11	5	10.92	28.41	2343.04
10	12	5	9.94	27.86	2574.68
11	14	5	7.80	31.20	3286.03
12	16	5	6.80	31.60	3765.17
13	18	5	5.78	32.65	4426.83
14	20	5	5.88	26.00	4352.22
15	22	5	5.08	26.00	5033.77
16	24	5	5.19	32.70	4929.18
17	25	5	4.80	28.13	5326.93
18	26	5	4.56	27.00	5604.14
19	27	5	4.49	26.98	5702.09
20	28	5	4.38	27.00	5844.48

TABLA VIII. Datos para la construcción de la figura 3-12

Muestra	% Zn	ruido de fondo	Cuentas/seg Zn	Tiempo (seg) Zn
1	2	15.07	447.16	57.25
2	4	15.63	810.12	31.60
3	5	13.15	955.22	26.80
4	6	14.98	1185.19	21.60
5	7	15.01	1376.34	18.60
6	8	16.88	1590.06	16.10
7	9	16.54	1984.50	12.90
8	10	15.37	2115.70	12.10
9	11	15.77	2327.27	11.00
10	12	14.67	2560.00	10.00
11	14	16.56	3269.47	7.83
12	16	17.00	3748.17	6.83
13	18	13.03	4413.80	5.80
14	20	13.24	4338.98	5.90
15	22	14.17	5019.60	5.10
16	24	15.55	4913.63	5.21
17	25	15.73	5311.20	4.82
18	26	14.64	5589.50	4.58
19	27	13.21	5688.88	4.50
20	28	13.05	5831.43	4.39
21	29	14.15	5885.05	4.35

D) Partiendo de los datos de la tabla VIII se construyó la figura 3-12; se trazó en papel semilogarítmico de 2 ciclos X 60 divisiones. Una vez construida la curva de calibración se procedió a ubicar en ella las lecturas obtenidas de las muestras problema para conocer el resultado de cada una de ellas en % Zn.

Lecturas de las muestras problema:

Aleación	Tiempo (seg)	% Zn (de figura 3-12)
836	25.0	5.25
844	15.0	8.35
848	7.3	14.70
E0003	5.3	20.66

La composición media dada por el fabricante de las muestras fué:

Aleación	% Zn
836	5.15
844	8.50
848	14.50
E0003	20.50

La diferencia entre las composiciones obtenidas por medio de la figura 3-12 y las proporcionadas por el fabricante es:

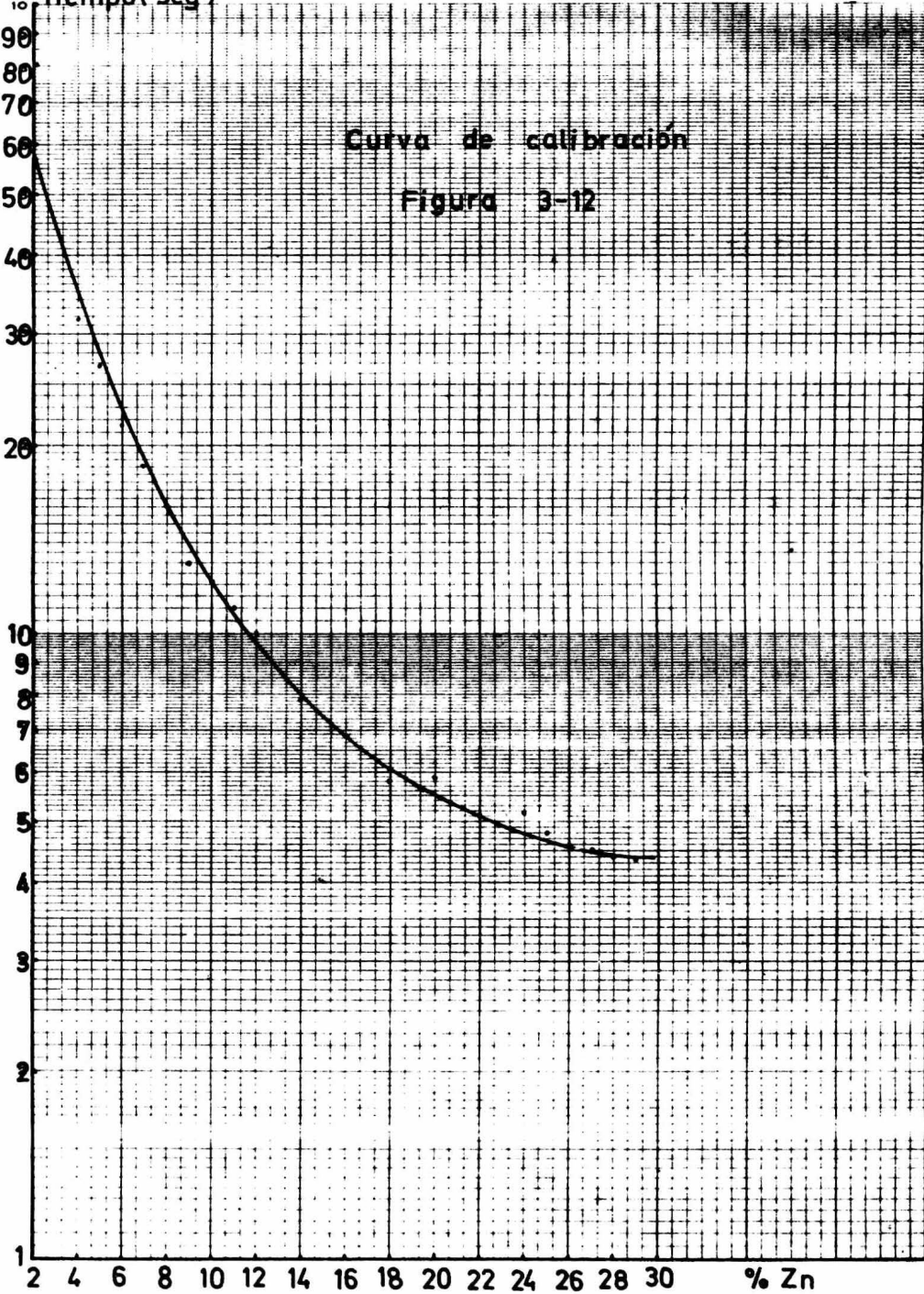
Aleación	% diferencia
836	+ 1.89
844	- 1.76
848	+ 1.37
E0003	+ 0.78



Tiempo (seg)

Curva de calibración

Figura 3-12



EUGENE DIETZGEN CO.  
MADE IN U. S. A.

NO. 34U-306 016.288V UNCLIP PAPER  
SEMI-LOGARITHMIC  
3 CYCLES X 60 DIVISIONS (6 DIV. PER UNIT)

## CAPITULO IV

## CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de la presente tesis se mostró una visión general del análisis espectroquímico de rayos X y en concreto del método de fluorescencia de rayos X por medio de un patrón interno; se mostraron algunas ventajas, así como desventajas. Dentro de las ventajas se pueden resumir las siguientes:

- a) Se pueden analizar cantidades muy pequeñas de muestra.
- b) Se pueden analizar elementos difíciles de aislar como son las tierras raras, el platino, etc.
- c) El material a analizar es independiente de su forma física, ahorrándose con esto mucho tiempo en la preparación de la muestra.
- d) El espectro de rayos X es mucho más simple que un espectro óptico en la emisión de las líneas K.

Como desventajas se pueden citar las siguientes:

- 1) No se puede usar para elementos ligeros, abajo del aluminio ( $Z = 13$ ).
- 2) El costo del equipo es elevado
- 3) Existe la necesidad de seleccionar un voltaje apropiado.
- 4) El tamaño de partícula de las muestras debe de ser homogéneo para evitar lecturas erróneas.

Las diferencias observadas con respecto a la composición dada por el fabricante para las muestras problema fueron causadas por un homogeneizado inadecuado, pequeñas fluctuaciones en el voltaje y una ligera dispersión de rayos X. Sin embargo el método es lo suficientemente preciso para trabajos prácticos -- con el consiguiente ahorro en tiempo, reactivos, etc. con respecto a un análisis químico u óptico.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) ASTM parte 5, 1970  
Copper and Copper Alloys.
- 2) Birks ,L.  
Spectrochemistry  
Nueva York, Interscience Publishers, 1959.
- 3) Clark, G.L.  
Applied X Ray  
Nueva York, Mc Graw Hill Book Co., 1940.
- 4) Hoag, J.B.  
Electron and Nuclear Physics  
Editorial D. Van Nostrand Co., 1956.
- 5) Kirk - Othmer  
Encyclopedia of Chemical Technology  
Editorial Interscience Publishers, Vols VI y XXII, 1956.
- 6) Mathewson, C.H.  
Zinc. The Science and Technology of the Metal, its Alloys -  
Nueva York, Hafner Publishing Co., 1970.
- 7) Oldenberg, O.; Holladay, W.  
Introduction to Atomic and Nuclear Physics

8) Parrish, William

X Ray Analysis Papers

Eindhoven, Centrex Publishing Co., 1965.

9) Semat, Henry

Física Atómica y Nuclear

Madrid, Editorial Aguilar, 1959.