



Universidad de Concepción
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Departamento de Física

**Aplicaciones y Optimizaciones
para el Análisis y Cuantificación
de Técnicas de Espectroscopia
de Rayos X & Nucleares**

Mauricio Santibáñez Villalobos

Concepción, 2013



Aplicaciones y Optimizaciones para el Análisis y Cuantificación de Técnicas de Espectroscopía de Rayos X & Nucleares.

Tesis elaborada como requisito final para optar al Grado académico de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Concepción.

Concepción, Septiembre de 2013.

Mauricio Santibáñez Villalobos.

Bajo la dirección del Dr. Leonardo Bennun.

Miembros del Comité:

Dr. José Barea

Dra. Myrna Sandoval

Dr. Jaime Araneda



Universidad de Concepción



La realización de esta Tesis fue llevada a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Concepción, y su desarrollo se encuentra en el marco de los siguiente proyecto de apoyo a su realización:



Beca Para Estudios de Doctorado en Chile, año Académico 2009. (21090165). Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica - Conicyt. Programa de Formación de Capital Humano.



Proyecto Fondecyt de Iniciación en Investigación: A Novel Passive "In Situ" Method to Determine Uranium and Possibility the Hydrogen Contents in Geological Systems. (No. 11100376).



Agradecimientos

En primer lugar le agradezco a mi familia. A mi mamá, a mi abuelo y a mi abuela por su apoyo constante, por incentivar me a estudiar y a ser mejor día a día. En especial, por atenderme por muchos años durante los largos periodos de estudio en los que no era la persona más simpática del mundo. También al Dr. Nash que después de casi 10 años acompañándome cada noche, descansa en un lugar mejor.

A quienes forman mi hogar actual: Antonieta que me ha acompañado durante todo el periodo del doctorado y que ha sido mi apoyo más directo en lo largo de las infinitos sucesos que han ocurrido en estos más de 5 años juntos. A Marie Curie que me acompaña desde hace un año en mi casa.

A mi profesor y tutor Dr. Leonardo Bennun, por su confianza y apoyo sin los cuales no podría haberme formado como investigador. A los profesores que han formado parte a lo largo de mi formación y que estuvieron conmigo en distintos momentos a lo largo de tantos años, en especial al Dr. Carlos Saavedra que me apoyó en muchas ocasiones a lo largo del pregrado y el comienzo del postgrado.

A mis amigos de la vida y del glorioso Laboratorio de Física Aplicada Álvaro y Axel, por hacer más ameno el trabajo durante el periodo de re-encuentro en el Lab. A mis amigos de la Universidad: Tebo, Vivi, Miguel, Carla, Sebastián, Pipe, Marcelo, con algunos de los cuales pasamos tantas noches de estudio y amanecidas en la U. A mis amigos de la sala de Postgrado, Doctores todos: Fabiola, Carlos, Ricardo, Rodrigo y Octavio, por todas las largas conversaciones que tuvimos. Y al club del almuerzo: Alejandra, Johanna, Ivania, Gabriel, Nataly, por las risas al mediodía.

A la Sra. Mirna y la Sra. Rita de GEA, y al Dr. Sergio Suárez del Centro Atómico de Bariloche (CAB) por su colaboración en este trabajo.



Resumen

En este trabajo se estudia la aplicabilidad, validez y garantía de calidad en los resultados de dos técnicas de análisis no destructivas, en un conjunto de áreas de gran interés en la actualidad. Las técnicas estudiadas fueron TXRF y PIXE/RBS. La primera técnica es un tipo de espectroscopía XRF que permite determinar la composición absoluta de pequeñas muestras con límites de detección en el rango de los ppb. La segunda técnica se incluye en el grupo de Analisis de haz de Iones (IBA) y puede ser aplicada de forma directa en muestras de gran tamaño y determinar la composición absoluta de diferentes capas de la muestra con límites de detección en el rango de los ppm.

En el área de TXRF se desarrolla un procedimiento general, que incluye una calibración por estándar externo y una deconvolución de las señales espectrales, permitiendo determinar con gran precisión la proporción relativa y la cuantificación absoluta de elementos que habitualmente se encuentran superpuestos en el espectro medido. La deconvolución propuesta aprovecha los métodos conocidos de Correlación Cruzada y Principio de Máxima Verosimilitud, los cuales ofrecen mejoras en la identificación de señales simultáneas y en la determinación de las proporciones elementales relativas. La calibración por estándar externo fue estudiada, determinando su rango de aplicación para los elementos de interés e implementado en las muestras de estándar certificado, produciendo excelentes resultados para la cuantificación de los elementos mencionados.

Para las técnicas PIXE/RBS se estudia la validez y la exactitud en la determinación de los elementos principales, secundarios y trazas constituyentes del hormigón a diferentes proporciones de agua/cemento. Estas componentes diferentes han demostrado desempeñar un papel extremadamente importante en las propiedades del producto final. La validez y precisión obtenidas debido a las heterogeneidades a lo largo de la muestra son estudiadas por medio de TXRF. Para esto, la muestra se analiza en forma total y homogénea por los métodos de fusión y digestión ácida. La calidad de los resultados obtenidos jugarán un papel muy importante en verificar las futuras potencialidades de las técnicas de análisis de haz de iones.



Abstract

We studied the applicability, validity and Quality Assurance in the results of two non-destructive analytical techniques for a set current field interest. The techniques studied were TXRF and PIXE/RBS. The first technique is a type of XRF spectroscopy which allow to determine the absolute composition of small samples with detection limit in the range of the ppb. The second technique is include in the group of the Ion Beam Analisis (IBA) which can be applied directly to big samples and to determine the absolute composition of different layer of the sample with a detection limit in the range of ppm.

In the field of TXRF was developed a general procedure that includes external standard calibration and a deconvolution of spectral signals, and allow to determine with high accuracy the relative proportion and absolute quantification of elements that habitually overlap in the measured spectrum. The deconvolution proposed takes advantage of the well-known method of a cross-correlation technique and the principia of maximum likelihood, offering improvements in identification of simultaneous signals and in the determination of the relative elemental proportions. The external standard calibration was studied determining its range of application for the elements of interest and implemented in certified standard samples producing excellent results for the quantification of the mentioned elements.

For the technique PIXE/RBS was Studied the validity and accuracy in the determination of the principal, secondary and trace elements constituents of concrete at different ratios of water/cement. These different constituents has shown to play an extremely important role in the properties of the final product. The validity and precision obtained due to heterogeneities along the sample was studied by TXRF. For this, the sample was analyzed in full and homogeneous form by the methods of fusion and acid digestion. The quality of the results obtained play a very important role in verify the future potentialities for the ion beam analisis technique.



Índice general

1. Introducción	1
1.1. Actualidad de las Técnicas de Espectroscopía	1
1.1.1. Características generales de TXRF	2
1.1.2. Características generales de PIXE y RBS	3
1.2. Fundamentos del Trabajo Planteado	5
1.3. Objetivos Generales del Trabajo Planteado	8
1.4. Alcances del Trabajo Planteado	10
2. Fundamentos de Espectroscopía por fluorescencia de rayos X	12
2.1. Introducción	12
2.2. Interacción de las partículas cargadas con la materia	15
2.2.1. Colisiones elásticas con electrones y núcleos atómicos	15
2.2.2. Colisiones inelásticas con electrones y núcleos atómicos	16
2.2.3. Colisión radiativa	16
2.3. Ley de Lambert-Beer	17
2.4. Interacción de Radiación X con la Materia	19
2.4.1. Dispersión de rayos X	20
2.4.2. Absorción Fotoeléctrica	22
2.4.3. Creación de pares	23
2.5. Reglas de Emisión Fluorescente	23
2.5.1. Factor de Salto de Absorción de Borde	25
2.5.2. Probabilidad de transición	25
2.5.3. Rendimiento Fluorescente	26

2.6.	Intensidad Fluorescente	27
2.6.1.	Intensidad Fluorescente de las Sub Líneas Espectrales	28
2.6.2.	Sección Eficaz de Producción Fluorescente	29
2.6.3.	Factor de absorción	31
2.6.4.	Fuentes Cuasi-Monocromaticas	33
2.7.	Análisis por Fluorescencia de Rayos X de reflexión total (TXRF)	34
2.7.1.	Sensibilidad Absoluta y Relativa	35
2.7.2.	Proceso de Cuantificación	36
3.	Metodología para el Análisis de Datos en Espectroscopía TXRF	38
3.1.	Metodologías Actuales	38
3.2.	Consideraciones Teóricas para el Análisis de Datos Propuesto	41
3.2.1.	Criterio de Identificación y Deconvolución de Señales	43
3.2.2.	Criterio de Mínima Intensidad Identificada	45
3.3.	Cuantificación por el Parámetro Alfa para una Señal en TXRF	46
3.3.1.	Determinación de la Función Fluorescente de Respuesta Experimental del Detector	46
3.3.2.	Determinación de la Concentración Relativa de Elementos por TXRF	48
3.3.3.	Determinación de la Concentración Absoluta de Elementos en TXRF	50
4.	Deconvolución y Cuantificación de Espectros de Metales Pesados por Espectroscopía TXRF	52
4.1.	Introducción	52
4.2.	Formulación del Problema a Resolver	53
4.3.	Descripción del Proceso Experimental	56
4.3.1.	Instrumental	56
4.3.2.	Preparación de la Muestras	57
4.3.3.	Procesamiento de datos	59
4.4.	Análisis y discusión de los resultados obtenidos	60

4.4.1. Rango de confianza donde es posible determinar un elemento . . .	61
4.4.2. Concentraciones Relativas Obtenidas para Muestras Certificadas	64
4.4.3. Concentraciones Absolutas Obtenidas en Muestras Certificadas .	69
4.5. Conclusiones	71
5. Caracterización y Cuantificación de los constituyentes del Hormigón por Métodos No Destructivos.	73
5.1. Introducción	73
5.2. Formulación del Estudio Propuesto	76
5.3. Descripción del Proceso Experimental	78
5.3.1. Instrumental Utilizado para PIXE y RBS	78
5.3.2. Preparación de las Muestras Originales	79
5.3.3. Preparación de Muestras Homogéneas	80
5.4. Resultados y Análisis de las Mediciones	81
5.4.1. Análisis Directo de Muestras de Hormigón por PIXE/RBS . . .	81
5.4.2. Análisis por PIXE/RBS/TXRF de Muestras Homogeneizadas por Pellets Prensados y Ataque Ácido	85
5.4.3. Análisis por PIXE/RBS/TXRF de Muestras Homogeneizadas por Fundente	87
5.5. Conclusiones	91
Bibliografía	95



Capítulo 1

Introducción

1.1. Actualidad de las Técnicas de Espectroscopía

Las técnicas de espectroscopía como herramienta instrumental, han sido ampliamente utilizadas en la determinación cualitativa y cuantitativa de los constituyentes orgánicos e inorgánicos de una muestra en estudio [1]. En la actualidad, la importancia de la determinación de ciertos metales pesados de conocidos efectos cancerígenos o tóxicos, que afectan, entre otros, al sistema nervioso central (manganeso, mercurio, plomo, arsénico), los riñones o el hígado (cadmio, cobre), la piel, los huesos, o dientes (níquel, cromo) [2-6]; como el monitoreo de elementos de importancia en la actividad industrial: Aluminio, Azufre, Calcio, Paladio, Platino, etc. [7], han potenciado el desarrollo y perfeccionamiento de técnicas analíticas, y una optimización en el análisis de datos que éstas manejan, a fin de mejorar los resultados obtenidos.

De la amplia gama de tipos de análisis espectroscópicos que existen nos centraremos en el estudio de la interacción de rayos X con electrones internos y su correspondiente emisión fluorescente característica (XRF), y en la interacción de partículas cargadas, como electrones, protones y partículas alfa con la nube electrónica y el núcleo (PIXE y RBS). Estas técnicas analíticas han demostrado ser poderosas herramientas para el análisis de tipo elemental, determinando las concentraciones totales de los elementos constituyentes, sin considerar el estado de oxidación que presentan.

1.1.1. Características generales de TXRF

TXRF es una técnica relativamente nueva de análisis multi-elemental usada para el estudio a nivel de ultra-trazas de líquidos, sólidos, materiales en suspensión, polvo, capas finas, y materiales de la industria como filtros, pañuelos, etc. Los actuales equipos comerciales permiten aplicar este método para el análisis elemental y la determinación cuantitativa y cualitativa de elementos cuyo número atómico es mayor a 11 ($Z > 11$), en volúmenes de muestras líquidas y en suspensión de 1 a 50 μl , rangos de masa desde los pg a μg , y partículas y polvo de hasta 100 μm en diámetro [8].

La espectroscopía TXRF nace como un método especial de análisis por fluorescencia de rayos X (XRF), la cual utiliza un haz de rayos X colimado con un ángulo de incidencia rasante sobre una superficie plana y pulida. Cuando un haz de rayos X cuasi-paralelo y de baja divergencia respecto a la superficie plana y lisa de un reflector (planitud: $\lambda/20$, rugosidad media, 1 nm) incide sobre éste en un ángulo menor que el ángulo crítico, se produce reflexión total. El haz de rayos X apenas penetra en el reflector, y la mayor parte del haz primario se refleja (reflexión total) [9]. Esto conduce a una dramática reducción del *background* en el espectro medido debido a la dispersión en el reflector, junto con una excitación más eficiente, debido a que el rayo reflejado contribuye a la excitación, lo que lleva a la duplicación de la intensidad de la señal de fluorescencia, disminuyendo los límites de detección hasta el rango de picogramos [10] cuando son utilizados para la excitación de tubos de rayos X estándar [11].

Existe una gran variedad de espectrómetros disponibles. Típicamente consisten de un tubo rayos-X con un blanco de molibdeno, que genera un haz de rayos X el cual es reducido a un estrecho rango de energía por un monocromador de multi-capas [12]. Las distintas configuraciones van desde sistemas portátiles para uso *in situ* hasta sofisticados sistemas de excitación de rotación del ánodo y cámaras de vacío. La fuente de excitación más avanzada es la radiación sincrotrón, que permite extender los rangos de TXRF a límites de detección de femtogramos.

La técnica TXRF ha sido aplicada en dos campos principales: en el análisis químico, donde una muestra es depositada en un portamuestra de cuarzo, siendo identificados los elementos constituyentes de forma semi-cuantitativa (concentración relativa de los elementos), y también una cuantificación absoluta, para lo cual es necesaria una estandarización interna, que consiste en la adhesión de un elemento que no esté presente en la muestra; El otro campo de aplicación es el análisis de superficies, donde el elemento reflector es utilizado como la muestra a analizar (generalmente obleas de semiconductor) [13,14] y la medición de la dependencia en la señal fluorescente producida respecto a la medida angular del haz incidente permite reconstruir el perfil de profundidad por ajustes teóricos de las mediciones obtenidas. Este método es llamado XRF de incidencia rasante (GI-XRF) y ha sido utilizado en la medición de contaminantes, implantes o capas sobre una superficie reflectante [15,16].

Comparado con los métodos de espectroscopía comunes, tales como: Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) y Espectroscopia de Emisión Óptica (ICP OES), la aplicación de TXRF posee grandes ventajas comparativas tales como: rapidez y facilidad en la preparación de las muestras, bajos costos de operación, portabilidad, no necesidad de calibración externa, y posibilidad de análisis multielemental simultáneo.

1.1.2. Características generales de PIXE y RBS

La emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE), es una técnica de análisis elemental potente, directa y no destructiva. El análisis consiste en el bombardeo con iones de una energía suficiente (generalmente protones o partículas alfa de algunos MeV, producida por un acelerador) para ionizar los niveles electrónicos internos de los átomos en la muestra. Las transiciones de electrones de niveles superiores generan emisión de rayos X con un valor de energía característico del elemento, y un detector de dispersión de energía registra y mide esta radiación, convirtiendo las intensidades en concentraciones elementales [17].

En comparación con los métodos basados en el análisis de rayos X generados por

electrones (EDS), PIXE ofrece una mejor relación *peak-background*, y en consecuencia una mayor sensibilidad a elementos traza [18]. El análisis elemental principal se lleva a cabo para cualquier elemento desde el carbono hasta el uranio en un único espectro [19]. Para el análisis de elementos traza pueden ser utilizados filtros para atenuar los rayos X a las energías de los elementos principales, permitiendo detectar la señal fluorescente de éstos elementos traza con una mayor sensibilidad. En general, estos filtros se caracterizan por poseer baja transmitancia a energías menores que un cierto borde de absorción, pero permitiendo, al mismo tiempo, el análisis de cualquier elemento a energías mayores.

Debido a la dificultad de conocer de forma precisa los parámetros críticos del sistema, tales como: la eficiencia absoluta del detector, la atenuación del filtro de rayos X y la corriente del haz [20]; la mayoría de los sistemas PIXE requieren el uso de estándares externos para determinar de forma precisa la composición de las muestras. Para esto es requerido que la matriz del estándar a utilizar sea lo más similar al presente en la muestra, lo cual genera un desafío a la hora de preparar o encontrar estándares que permitan una cuantificación con la mayor exactitud posible. En situaciones muy particulares, es posible desarrollar un estándar interno, al igual que en espectroscopía TXRF, para adaptarse a una medida particular a fin de obtener resultados más exactos [21].

Los protones o partículas alfa, al incidir sobre los átomos, no sólo interactuarán con la nube electrónica sino que también pueden experimentar colisiones elásticas con los núcleos de dichos átomos, a menudo repeliendo a los protones o partículas alfa en ángulos cercanos a los 180° en un proceso típicamente llamado *backscattering* de Rutherford. La Espectroscopía por *Backscattering* de Rutherford (RBS) es un método nuclear ampliamente utilizado para el análisis de las capas cercanas a la superficie de un sólido [22]. El objetivo consiste en bombardear con iones de energía en el rango de los *MeV* (típicamente $0,5 - 4\text{MeV}$), y registrar la energía de los proyectiles retrodispersados por medio de un detector sensible a esas energías, el cual típicamente es un detector de estado sólido [23]. La técnica RBS como método para el análisis de materiales fue descrito por primera vez en 1957 por Rubin et al. [24]. Actualmente, la implementación de esta

técnica incluye en su análisis todo tipo de dispersiones elástica de iones incidentes a diferentes ángulos de retrodispersión a la hora de estudiar la composición de una muestra.

La técnica RBS permite una determinación cuantitativa de la composición de un material y de los perfiles de profundidad de los elementos individuales. La cuantificación en RBS no requiere la necesidad de muestras de referencia, es un análisis no destructivo, y posee una muy buena sensibilidad para los elementos pesados, permitiendo la determinación de concentraciones del orden de partes por millón (ppm). La profundidad del análisis es típicamente alrededor de $2 \mu m$ para iones incidentes de Helio y aproximadamente $20 \mu m$ para un haz incidente de protones [25]. La principal limitancia de RBS es la baja sensibilidad para elementos livianos ($Z < 6$), que a menudo requiere la combinación con otros métodos basados en interacciones nucleares como el análisis de reacción nuclear (ANR) o el análisis de detección de retroceso elástico (ERDA) [26].

1.2. Fundamentos del Trabajo Planteado

La portabilidad y eficiencia en el análisis espectral inorgánico de las actuales técnicas de espectroscopía TXRF, generan la posibilidad de buscar nuevas aplicaciones en un conjunto de sistemas de actual importancia como es la determinación de metales pesados de gran toxicidad (típicamente a nivel de ultra-trazas), y la determinación de constituyentes secundarios de productos que requieren un estricto control de calidad, donde pequeñas variaciones en la concentración repercuten fuertemente en las propiedades del producto obtenido.

Para la identificación, y cuantificación en los análisis por espectroscopía TXRF, los datos son usualmente procesados con formulaciones estadísticas basados en el método de mínimos cuadrados, y el espectro debe ser separado en las líneas características individuales de cada elemento, considerando dichas señales como funciones analíticas tipo Gaussianas o combinaciones de Gaussianas con polinomios, por medio de un proceso matemático llamado deconvolución [27]. Sin embargo, en regiones de superposición o en

zonas de baja intensidad y fuerte *background*, no se obtienen buenos resultados. Algunas problemáticas en la cuantificación de elementos claves como cadmio, talio, plomo, arsénico; y los bajos límites de detección para elementos livianos [28], han motivado la necesidad de mejorar la capacidad de procesar la información obtenida por los equipos.

La introducción de un parámetro que permita la correcta identificación de la presencia de dichos elementos (difícil en algunos casos de baja concentración) y resolver de manera más exacta su concentración en las superposiciones de líneas espectrales específicas, para los elementos en estudio, permitiría fortalecer la capacidad de esta potente herramienta de análisis en su penetración como una técnica validada de análisis y diversificar sus campos de aplicación.

Una alternativa a esas formulaciones de tratamiento de datos son los métodos de series de tiempo, los cuales incluyen herramientas matemáticas basadas en autocorrelación, correlación cruzada [29], convolución [30, 31], análisis espectral, transformada de Fourier y, en los últimos años, análisis de ondelete [32]. Éstas últimas han sido estudiadas y aplicadas en varios campos de análisis espectroscópico, aplicándose con éxito en el análisis de complejas señales de técnicas analíticas tales como: ICP-OES [33], espectrometría de masa [34], análisis por NMR [35], espectroscopía IR [36], análisis electro-químico [37] y EXAFS [38].

De igual forma, el método de máxima verosimilitud es otra herramienta alternativa para el tratamiento de datos, que ha sido usada en diversos campos, como en el procesamiento de señales en astronomía [39], como estimador de parámetros químicos en soluciones [40], y en el área de TXRF para la deconvolución de la señal producida por el proceso de amalgamiento entre un metal y mercurio [41]. Entre los prometedores resultados que ha mostrado esta formulación en la espectroscopía TXRF, se encuentra el haber generado nuevos criterios para la determinación de los límites de detección [42].

La utilización en conjunto de las herramientas y criterios ofrecidos por estas formu-

laciones, permitirían la generación de un procedimiento de mayor exactitud y precisión en la deconvolución de las señales fluorescentes, con el fin de entregar mayores garantías en la calidad de la información obtenida. Adicionalmente, estas formulaciones permiten implementar criterios en la intensidad de la señal que pueden ser usados como parámetros de cuantificación, permitiendo estudiar los rango de respuesta lineal para regiones espectrales específicas, de forma de poder realizar implementaciones alternativas de estandarización que no requieran la necesidad de introducir estándares internos en la muestra.

Otra área de gran importancia industrial en el que es necesaria la determinación analítica de los constituyentes del producto y su evolución en el tiempo, es la industria del cemento. Desde hace más de un siglo es conocida la relación crítica entre el porcentaje de cemento y agua generada durante la mezcla, y la posterior evolución de ésta por efectos ambientales, que generan el ingreso o fuga de agua y otros agentes dañinos hacia las estructuras de hormigón, determinando su calidad y durabilidad [43]. Debido a las condiciones necesarias para el uso de TXRF, se impide su implementación en este tipo de áreas, en las que se requiere una caracterización de forma directa de muestras sólidas de gran volumen. Una técnica que permite generar una determinación analítica por fluorescencia de rayos X en este tipo de muestras es PIXE, la cual en su implementación no requiere los largos y complicados procesos de dilución química, necesarios en la mayoría de las técnicas de espectroscopía tradicional. Las potencialidades de esta técnica se ven incrementadas al permitir la realización en simultáneo de mediciones con técnicas adicionales como lo es RBS, la cual permite complementar la información detectando variaciones en la composición en distintas capas del material.

Típicamente se ha utilizado el calcio como un indicador de deterioro químico del hormigón, ya que es el elemento principal del proceso de hidratación y desempeña un papel esencial en las reacciones químicas [44]. La medición de este elemento de forma directa y no destructiva, en muestras de gran volumen, a fin de analizar su completa distribución, es un área de gran interés, siendo propuesto en los últimos años la utiliza-

ción de las técnicas por análisis de iones tales como PIXE y RBS [45]. Los estudios más recientes, apuntan a la importancia de otros elementos presentes en concentraciones mucho menores e incluso el rol que jugarían los elementos a nivel de trazas presentes durante la elaboración y que adicionalmente, pueden ingresar externamente por los mecanismos de contacto con el medio ambiente y mecanismos de transporte que aportan a la porosidad del material. Entre estos nuevos elementos que han sido estudiados en una etapa inicial encontramos: Fe, Al, S y Mg [46]. En general el rol de éstos y otros elementos de concentración de trazas, no son conocidos en su totalidad, dada la dificultad en la determinación por las técnicas tradicionales.

La necesidad de estudiar y evaluar la capacidad real de cuantificar estos elementos por técnicas de análisis directas y no destructivas, como lo son PIXE y RBS; y la necesidad de definir estándares de calibración adecuados, que permitan la cuantificación precisa de dichos elementos, es un factor de suma importancia a ser desarrollado, de modo de aportar nueva información en esta importante área industrial. Para estos requerimientos, los buenos límites de detección y análisis multielemental simultáneo de TXRF, la postulan como una herramienta complementaria, de gran ayuda a la hora de realizar intercomparaciones necesarias en la evaluación de los resultados obtenidos por PIXE y RBS, y durante el diseño y verificación de estándares de calibración necesarios para implementar rutinas de cuantificación externas en el análisis de técnicas de espectroscopía por haz de iones.

1.3. Objetivos Generales del Trabajo Planteado

En este trabajo se busca estudiar y aplicar el análisis de espectroscopia TXRF en la determinación metales pesados de alta toxicidad a nivel de ultra-trazas en medios líquidos. En particular, el análisis de elementos específicos que sus espectros se encuentran en una superposición a la hora de ser medidos por equipos de TXRF convencionales, tales como arsénico-talio-plomo y cadmio-antimonio-calcio. Para tales efectos, se desarrollará un procedimiento general para el análisis de las señales fluorescentes, que

permita definir un intervalo de validez en el procesamiento de los datos para la detección de una señal en el espectro medido.

El procedimiento implementado busca identificar y cuantificar de forma exacta los elementos deconvolucionados de la superposición espectral, y mejorar los límites de detección. Adicionalmente, se buscará por medio de la formulación, estudiar el rango de validez y la efectividad de una estandarización externa, que permita durante el procesamiento de datos la obtención de una cuantificación relativa y una cuantificación absoluta sin estándar interno, a fin de poder extender el procedimiento de análisis e implementación en otras áreas y técnicas en que no es posible adicionar estándares a las muestras en estudio. Estas mejoras permitirían asegurar mayores garantías de calidad en los resultados obtenidos por mediciones por TXRF, permitiendo integrar esta técnica como una alternativa competitiva y eficiente en áreas específicas que requieran tales garantías en la información obtenida.

En una segunda etapa se estudiará la aplicación de TXRF como una herramienta auxiliar y de control, para la realización de inter-comparaciones y verificación de los resultados obtenidos por técnicas de análisis de haz de iones (INA) tales como PIXE y RBS. En específico, se determinará la importancia, factibilidad y rangos de validez de las técnicas PIXE y RBS en la determinación y evolución en el tiempo de los constituyentes del hormigón, mediante un análisis no destructivo y directo de probetas de hormigón en proporciones agua/cemento variable.

Se determinarán protocolos que permita la obtención de muestras homogéneas a partir de las probetas de ensayo, que permitan un análisis por medio de las técnicas de TXRF, PIXE y RBS, que sea comparables de forma directa. La obtención de un correcto procedimiento permitirá una retroalimentación en la información obtenida entre estas técnicas, facilitando la construcción de estándares de referencia adecuados, que permitan realizar las calibraciones necesarias para una cuantificación absoluta de los elementos de interés, determinando con una alta precisión qué elementos y con qué límites de

detección pueden ser determinados por los estándares.

1.4. Alcances del Trabajo Planteado

La caracterización completa de la capacidad de resolver la proporción relativa de elementos de gran importancia por sus peligrosidades a nivel toxicológico y de daño medioambiental, y el implementar cuantificaciones sin estándar interno, para el modelo específico del espectrómetro TXRF presente en el laboratorio, permitirá generar grandes mejoras en la garantías de calidad con la que la determinación analítica de estos elementos es realizada. Los resultados obtenidos se verán fuertemente incrementados tanto en la exactitud de su medición, como en la mejora en los límites de detección, y en la capacidad de enfrentar distintos entornos en que la determinación crítica de estos elementos (como las actuales normativas regulatorias para las concentraciones absolutas de metales pesados en aguas de consumo) puede verse afectada por la introducción de elementos externos durante los procesos de estandarización o preparación para su análisis.

Al no ser requeridos los procesos de estandarización interna, el procedimiento implementado permitirá obtener resultados en menor tiempo de preparación. Adicionalmente, el fortalecimiento de TXRF como herramienta de espectroscopía eficiente, permitirá que las prestaciones de esta técnica se vuelvan aún más competitivas respecto a las técnicas tradicionales, y que su implementación sea realizada con un grado de confianza mayor, permitiendo a futuro ser incluida entre las técnicas normativas de análisis en áreas que aun no ha sido considerada la espectrometría TXRF.

En los campos en que la medición no destructiva no pueda ser realizada por TXRF, o que una medición directa de muestras de gran volumen sean requeridas (como ocurre en la industria del hormigón), PIXE y RBS pueden volverse fuertes herramientas de medición analítica, entregando información que anteriormente era obtenida solo por métodos destructivos. El estudio de los constituyentes secundarios o a nivel de trazas,

que típicamente no eran consideradas por su rol en las propiedades del producto final (debido a la dificultad para ser medidos de forma in situ), permitirá entregar nuevas evaluaciones de control de calidad, que pueden complementar las ya existentes. De igual forma, la técnica ofrecerá la posibilidad de entregar una herramienta adicional para la determinación de los elementos principales, como el calcio, asociado directamente con la proporción de cemento utilizado en la manufactura del hormigón, y que juegan un rol en las propiedades del hormigón que son conocidas en detalle y respecto a las cuales existen normativas de control de calidad.



Capítulo 2

Fundamentos de Espectroscopía por fluorescencia de rayos X

2.1. Introducción

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética descubierta por Roentgen en 1895. Su naturaleza es la misma que las ondas de radio, los rayos infrarrojos, la luz visible, los rayos ultravioleta y los rayos gamma. La diferencia fundamental con los rayos gamma es su origen: los rayos gamma son radiaciones de origen nuclear que se producen por la desexcitación de un núcleo de un nivel excitado a otro de menor energía y en la desintegración de isótopos radiactivos; mientras que los rayos X surgen de fenómenos extra nucleares, a nivel de la órbita electrónica, fundamentalmente producidos por desaceleración de electrones [47]. Los rayos X son una radiación ionizante, porque al interactuar con la materia producen la ionización de los átomos de la misma, es decir, origina partículas con carga. Las energías características de estos fotones se encuentran en el rango típico de $0,1 - 100 \text{ keV}$. La conversión de energía se puede realizar fácilmente con la relación:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda(\text{\AA}) = \frac{12,397}{E(\text{keV})} \quad (2.1)$$

Los rayos X son producto de la desaceleración rápida de electrones muy energéticos (del orden de 1 keV) al chocar con un blanco metálico altamente denso (típicamente molibdeno, rodio, tungsteno, y plomo). Según la electrodinámica clásica, una carga acelerada emite radiación electromagnética, de este modo, el choque produce un espectro continuo de rayos X (a partir de cierta longitud de onda mínima). Sin embargo experimentalmente, además de este espectro continuo, es posible detectar líneas características para cada material (Fig.[2.1]). Estos espectros, continuo y característico, se estudiarán más en detalle en las siguientes secciones.

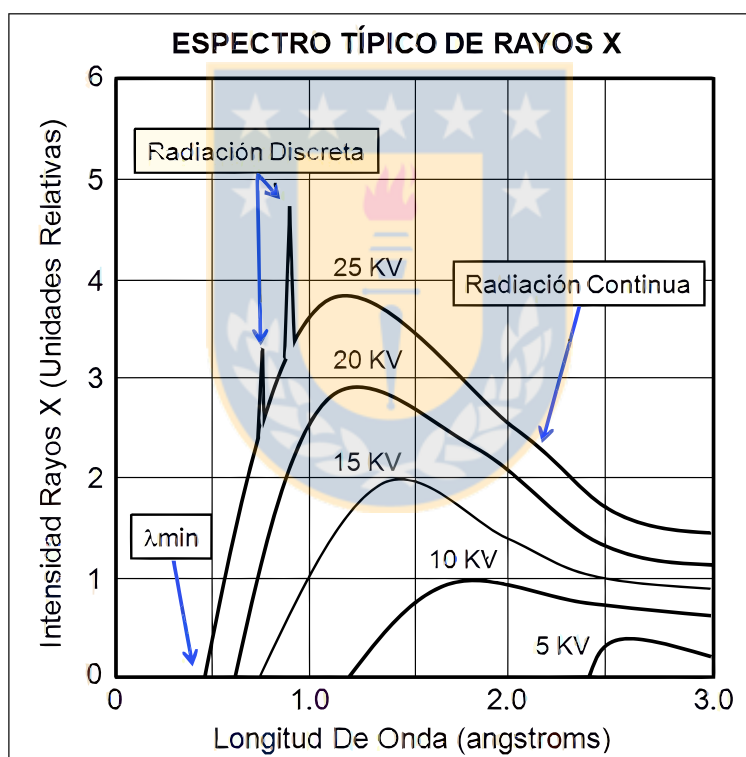


Figura 2.1: Espectro de emisión típico generado por la colisión de un flujo de electrones sobre un blanco metálico.

Las fuentes de rayos X típicas están constituidas por dos electrodos (cátodo y ánodo), una fuente de electrones (cátodo caliente) y un blanco metálico denso. Los electrones son acelerados mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, como es mostrado en la Fig.[2.2]. La energía adquirida por los electrones

acelerados estará determinada por el voltaje aplicado entre los dos electrodos. Como la velocidad del electrón puede alcanzar magnitudes de hasta un tercio de la velocidad de la luz ($c/3$), debemos considerar efectos relativistas. Cuando el electrón impacta el blanco metálico, se produce radiación y ésta es emitida en todas direcciones, siendo generada por dos procesos típicos durante la interacción electrón-átomo del blanco. La primera llamada radiación de frenado electrónico (interacción del electrón incidente y la nube electrónica) y la segunda, llamada ionización fluorescente (interacción directa entre el electrón incidente y uno de la nube electrónica).

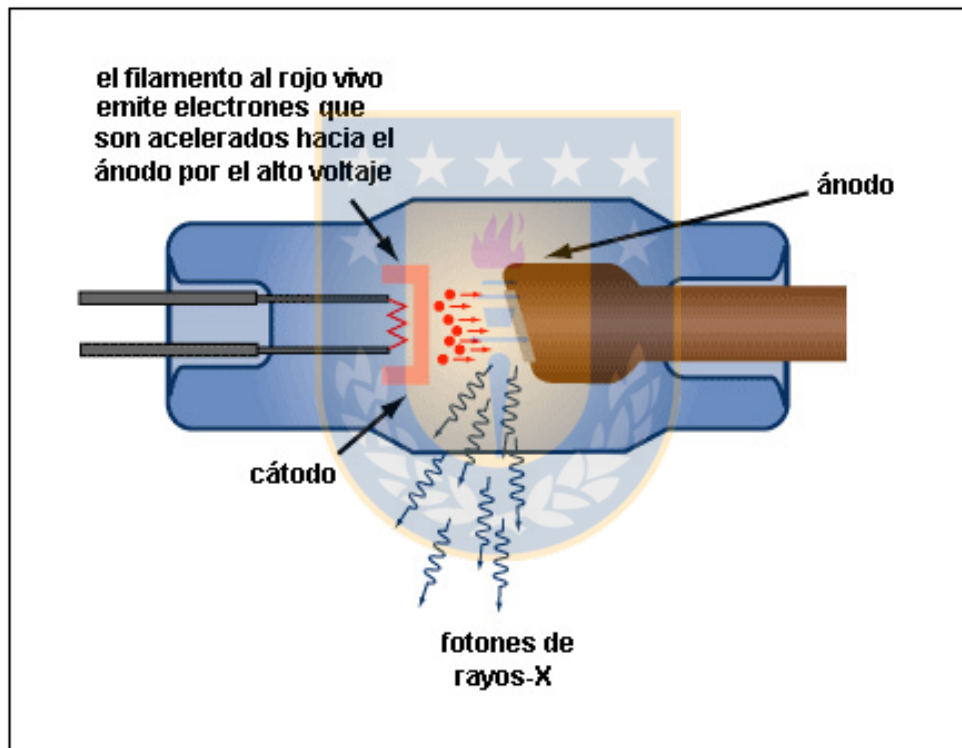


Figura 2.2: Fuente típica de rayos X formada por un filamento y un blanco metálico a una alta diferencia de potencial.

2.2. Interacción de las partículas cargadas con la materia

Las partículas cargadas, en particular los electrones, protones y partículas Alfa, interactúan de forma muy intensa con la materia debido a su masa y a su carga eléctrica (interacciones coulombianas con los electrones y los núcleos del material). Cuando estas partículas inciden contra un medio material pierden progresivamente su energía cinética a lo largo de la trayectoria, debido a las sucesivas interacciones que van sufriendo con las partículas cargadas del medio (electrones y núcleos). La interacción de estas partículas en el medio material (despreciando las interacciones de tipo ondulatorios) se denomina colisión y supone una transferencia de energía a la materia. Éste es el origen último de todos los efectos producidos por las radiaciones ionizantes sobre la materia. Estas colisiones pueden ser clasificadas en tres tipos: elásticas, inelásticas y radiactivas [48].

2.2.1. Colisiones elásticas con electrones y núcleos atómicos

En esta interacción, la partícula incidente es desviada por los electrones atómicos del material al que incide, siendo en este caso la energía impartida menor que el potencial de excitación más bajo de dichos electrones, de donde se supone que la interacción se lleva a cabo con el átomo como un todo. Este tipo de interacción es importante sólo en el caso de electrones de baja energía (por debajo de los 100 eV). De igual forma las partículas cargadas pueden ser desviadas de su trayectoria por efecto de la interacción electrostática con las cargas del núcleo, perdiendo en éste sólo una fracción muy pequeña de su energía cinética inicial. Un caso particular de dispersión elástica de las partículas alfa, ocurre cuando en su interacción esta es retrodispersada en dirección contraria al haz incidente, denominándose *Backscattering* de Rutherford, la cual es una importante técnica de análisis para definir la naturaleza del material incidido.

2.2.2. Colisiones inelásticas con electrones y núcleos atómicos

En este caso, la partícula cargada incidente utiliza parte de su energía arrancando un electrón de la corteza atómica (ionizar) y en ceder parte o toda su energía cinética a éste. En otros casos, puede ocurrir que la partícula incidente no ceda suficiente energía para provocar ionización, pero sí para excitar el átomo. Las partículas altamente energéticas son capaces de ionizar los electrones más internos del átomo y como resultado los electrones de los niveles de energía superiores llenan las vacantes emitiendo fotones de rayos X (Fluorescencia). Este proceso produce un espectro de emisión de unas pocas frecuencias discretas, denominadas líneas espectrales. Las líneas espectrales generadas dependerán del elemento del blanco (ánodo) utilizado, por lo que se les suele denominar líneas características. Tanto el electrón primario como el secundario podrán seguir ionizando y excitando otros átomos si su energía es lo suficientemente alta.

La interacción inelástica de las partículas cargadas con el núcleo, es responsable de la mayor pérdida de energía de las partículas más pesadas de alta energía. La atenuación que sufre un haz de iones al incidir un material es producto de la contribución tanto de la atenuación inelástica con los electrones, como de la atenuación inelástica con los núcleos. Este conjunto de interacciones es denominado "Stopping Power", el cual es un método de análisis y caracterización de la naturaleza del material incidido.

2.2.3. Colisión radiativa

Si la partícula cargada incidente pasa lo suficientemente cerca de un electrón de la corteza o del núcleo del átomo, sufrirá una gran pérdida de energía cinética que se emite en forma de radiación electromagnética (fotones) la cual se denomina radiación de frenado o *Bremsstrahlung* (Fig.[2.3]). Como la partícula incidente puede tener diferente energía cinética, ya que puede tener origen en otras colisiones, y además la energía que pierde en esta colisión dependerá de la distancia a la que pase del núcleo, los fotones emitidos tendrán diferentes energías.

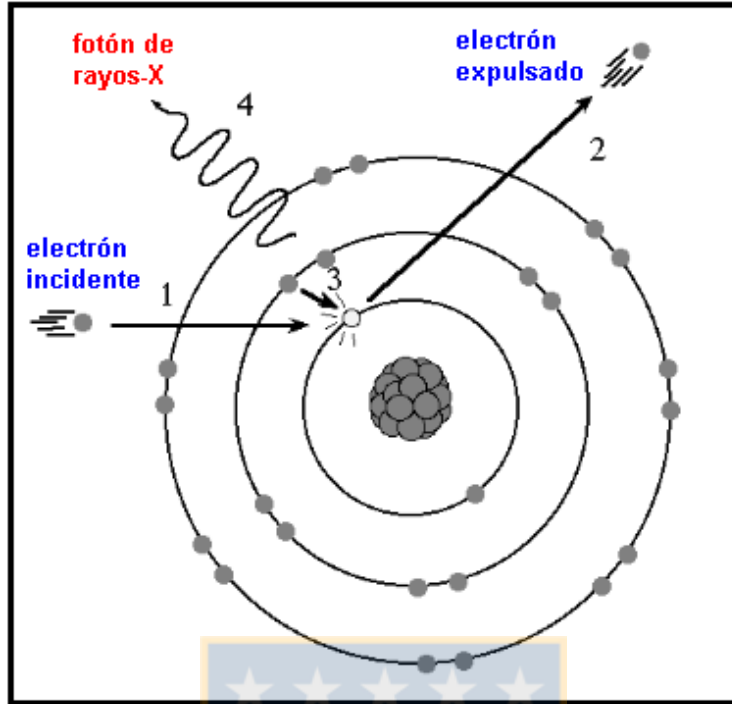


Figura 2.3: Interacción de electrones al colisionar con los átomos de un blanco.

La máxima energía cinética alcanzada por dichos fotones será la equivalente a la pérdida total de energía cinética por parte del electrón incidente. En el caso de los tubos de generación de rayos X el frenado de estos electrones al incidir sobre el blanco metálico produce el típico espectro de radiación continua.

2.3. Ley de Lambert-Beer

El conjunto de fenómenos que ocurren al interactuar la radiación electromagnética con la materia es variado y la mayor o menor tasa de ocurrencia estará dada por la sección eficaz de cada proceso. Dada la naturaleza de la longitud de onda de los rayos X, la interacción de éstos es mayoritariamente a nivel atómico, de forma que la interacción es proporcional a la densidad de átomos presente en la materia, y cada proceso de atenuación es cuantificado por la correspondiente sección eficaz de los procesos que ocurran a nivel atómico.

Al atravesar un material, la atenuación que experimenta un haz de rayos X perpendicular a éste, es de tipo exponencial y proporcional tanto a la densidad por unidad de superficie de átomos en el medio (número de partículas con las que es capaz de interactuar), como a un coeficiente que determina la probabilidad de interacción por unidad de área llamado coeficiente de atenuación atómico. Esta relación se encuentra cuantificada por la ley de atenuación de Lambert-Beer dada por [49]:

$$I = I_0 e^{-n\mu_{atom}} \quad (2.2)$$

Donde I_0 es la intensidad del haz incidente, μ es el coeficiente de atenuación atómico (el cual obedece a una ley aditiva y depende de la longitud de onda incidente) y n es la densidad de partículas por unidad de área. La expresión anterior puede ser escrita en función de variables más fáciles de manejar, de forma que la densidad de partículas por unidad de área sea escrita en función de la densidad de masa superficial del material, del número de Avogadro y de la masa atómica, o en el caso de otras áreas de espectroscopía como la UV o visible, por el llamado coeficiente de extinción másico:

$$n\mu_{atom} = m \frac{N}{A} \mu_{atomico} = m\mu_{masico} \quad (2.3)$$

De igual forma, la atenuación que experimenta un haz de radiación a medida que atraviesa un medio material de densidad ρ , esta dado por el hecho que por unidad de longitud encontramos $\rho N/A$ átomos, de forma que es posible definir un coeficiente de extensión lineal μ_{lineal} , que cumple la relación:

$$\begin{aligned} \mu_{lineal} &= \rho \frac{N}{A} \mu_{atomico} \\ n\mu_{atom} &= \rho d \mu_{masico} = d \mu_{lineal} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Así, dependiendo del interés de aplicabilidad podemos escribir la ecuación de Lambert-Beer como:

$$I = I_0 e^{-m \frac{N}{A} \mu_{atom}} = I_0 e^{\rho d \mu_{masico}} = I_0 e^{d \mu_{lineal}} \quad (2.5)$$

Considerando la intensidad de fotones atenuados $I - I_A$ donde:

$$I_A = I_0 - I \quad (2.6)$$

Entonces, podemos escribir la ecuación de Lambert-Beer en función del número de fotones atenuados:

$$\begin{aligned} I_A &= I_0 - I_0 e^{-m \frac{N}{A} \mu_{atom}} \\ I_A &= I_0 (1 - e^{-m \frac{N}{A} \mu_{atom}}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Considerando la interacción con una pequeña porción de masa de un único tipo de elemento (aproximación película delgada) [50], tenemos que

$$\begin{aligned} m \frac{N}{A} \mu_{atom} \ll 1 &\Rightarrow e^{-m \frac{N}{A} \mu_{atom}} \approx 1 - m \frac{N}{A} \mu_{atom} \\ I_A &= I_0 m \frac{N}{A} \mu_{atom} \end{aligned} \quad (2.8)$$

2.4. Interacción de Radiación X con la Materia

La atenuación que sufre el haz de rayos X es debido principalmente a la interacción que experimentan con los electrones internos, externos y el núcleo. El proceso resultante se puede resumir en 3 procesos competitivos denominados [49]:

- Absorción fotoeléctrica
- *Scattering* de fotones
- Creación de pares

De esta forma la sección eficaz de atenuación atómica μ_{atom} está dada por las secciones de atenuación de cada uno de los procesos anteriores:

$$\mu_{atom} = \tau_A + \mu_S + \mu_P \quad (2.9)$$

De estas posibles interacciones sólo los dos primeros procesos son relevantes para la espectroscopía de rayos X tradicional, ya que las energías en las que prevalece el proceso de creación de pares ($E > 1 \text{ MeV}$) están lejos de las energías típicas de los equipos utilizados (Fig.[2.4]).

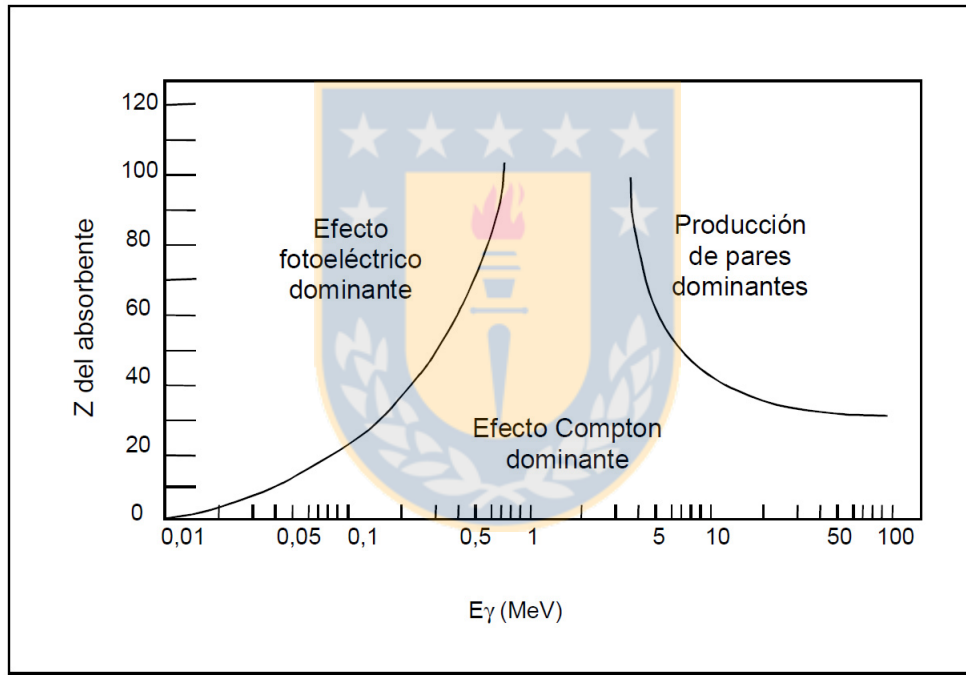


Figura 2.4: Tipos de interacción de los rayos X con la materia en función de la energía del haz y el tipo de átomo incidido

2.4.1. Dispersión de rayos X

Este fenómeno es de gran importancia para energías de 100 KeV (límite de la espectroscopía tradicional), y es fuertemente competitivo para átomos livianos ($Z < 10$) a las energías típicas de las fuentes, prevaleciendo como fenómeno, y manifestándose de dos formas distintas:

Scattering de Rayleigh

El *Scattering* de Rayleigh es generado por un fotón que interactúa con un electrón fuertemente ligado al átomo, de modo que su energía incidente no es capaz de arrancar dicho electrón interno. El resultado de esta interacción puede ser interpretado como un proceso elástico y de tratamiento clásico, donde se considera que el electrón oscila debido al campo eléctrico armónico de la onda incidente, lo que obliga al electrón acelerado emitir ondas electromagnéticas coherentes de igual longitud de onda.

Scattering de Compton

El Scattering de Compton es producido por la interacción entre un fotón de momentum grande (alta energía) y un electrón débilmente unido al átomo (cuasi-libre), en dicho proceso el fotón cede gran parte de su momentum al electrón, generando en él un desplazamiento (*recoil*), de forma que es un proceso ionizante e inelástico, y el fotón resultante, por conservación del momentum, tendrá una energía menor (corrimiento en longitud de onda) el cual estará dado según el ángulo con el que se emita (Fig.[2.5]) Este proceso corresponde al caso inelástico del proceso clásico de *Scattering* de Thompson.

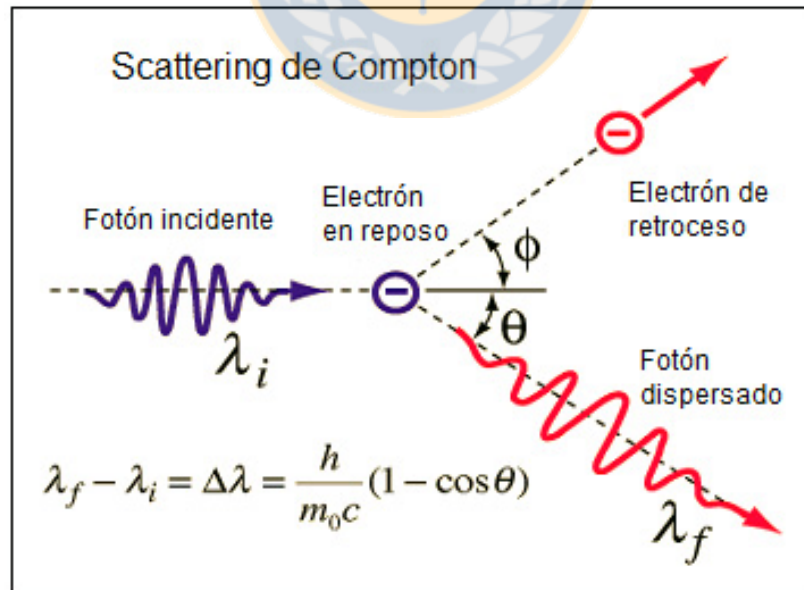


Figura 2.5: Corrimiento en la energía que experimenta un haz de rayos X al interactuar con electrones externos por medio del Scattering de Compton.

2.4.2. Absorción Fotoeléctrica

Para el caso de fotones con energía menor a 100KeV interactuando con átomos de número atómico $Z > 11$, el fenómeno predominante es el de absorción fotoeléctrica. El proceso puede describirse considerando el átomo de Bohr, donde Z electrones orbitan en capas de energía características o capas electrónicas definidas. Si la energía del fotón incidente es lo suficientemente alta (mayor que la energía de borde de absorción E_{edge}), un electrón del nivel fundamental puede ser extraído completamente del átomo, de forma que el átomo al encontrarse en un estado excitado retornará al equilibrio, con cierta probabilidad, mediante un electrón de nivel superior.

Como consecuencia de la transición del electrón desde el nivel superior al fundamental, el proceso de absorción fotoeléctrica puede desencadenar dos procesos medibles que pueden ocurrir, cada uno con una cierta probabilidad en función del átomo (la probabilidad aumenta si Z aumenta), y del respectivo nivel en el que ocurre la fotoabsorción. El primer proceso consiste en la emisión de un rayo X (fluorescencia) con energía E_f , dada por:


$$E_f = E_0 - E_{edge} \quad (2.10)$$

el cual puede ser detectado por un sistema de medición externo al átomo. De igual forma el segundo proceso ocurre debido a que con una cierta probabilidad, el fotón emitido puede ser absorbido totalmente por el electrón externo transmitiendo la energía E_f en la energía necesaria para escapar fuera del átomo (Emisión Auger) retornando al equilibrio atómico. De este modo, la respectiva emisión fluorescente luego de un proceso de foto absorción estará determinada por la mayor o menor tasa de ocurrencia del proceso de emisión Auger.

2.4.3. Creación de pares

Este tercer mecanismo de atenuación de la radiación electromagnética con la materia aparece cuando la energía de los fotones incidentes alcanza el doble de la energía en reposo de los electrones ($1,022MeV$), creciendo su importancia con el aumento de la energía de la radiación electromagnética. Este proceso consiste en la creación de un par electrón-positrón a partir de un fotón que desaparece en la interacción. Esto tiene lugar debido a la interacción con el campo eléctrico existente en la vecindad de un núcleo al que se le entrega cierta energía y cierta cantidad de movimiento de forma tal que se cumplan los respectivos principios de conservación.

La sección eficaz resulta proporcional a Z^2 , lo que hace que para fotones de cierta energía la formación de pares aumente rápidamente con el número atómico. Es decir, este proceso tiene importancia a elevadas energías y con elementos pesados. La creación de pares está estrechamente ligada con la aniquilación electrón-positrón. Cuando este último es creado, pierde velocidad por las sucesivas colisiones con los átomos, hasta quedar prácticamente en reposo. En ese momento puede interactuar con un electrón que se encuentra en el mismo estado, desapareciendo ambas partículas y dando lugar a dos fotones, cada uno de $0,511MeV$, que se mueven en direcciones opuestas. Esta radiación secundaria, llamada radiación de aniquilamiento, acompaña normalmente la absorción de rayos gamma por la materia.

2.5. Reglas de Emisión Fluorescente

El proceso de decaimiento de un electrón fluorescente no es un evento único, ya que al decaer un electrón a un nivel inferior una nueva vacante en dicho nivel se produce y nuevamente, con una cierta probabilidad, un electrón de nivel superior puede decaer, sucediendo una cadena de emisiones producto del conjunto de transiciones permitidas por las reglas de selección. Estas transiciones se encuentran gobernadas por las reglas de selección de la mecánica cuántica. En el caso de la interacción de rayos X, los fenómenos de fluorescencia de rayos X, son observados con algún grado razonable de probabilidad

(intensidad) para los casos en que la transición cumple las relaciones siguientes [50]:

$$\Delta l = -1 \quad \text{o} \quad \Delta l = +1 \quad \text{y} \quad \Delta j = \pm 1 \quad \text{o} \quad \Delta j = 0 \quad (2.11)$$

donde Δl es la diferencia entre los números cuánticos secundarios de la capa electrónica del electrón que realiza la transición y la de la vacante, y Δj es la diferencia entre la suma del número cuántico secundario y el espín del electrón que decae y la vacante.

Para el caso en que la ionización ocurre en la capa K, la transición más probable es la generada por un electrón de la subcapa $L3 \rightarrow K$ (emisión $K_{\alpha 2}$), sin embargo con una probabilidad menor también es posible que ocurra una transición desde la subcapa $L2 \rightarrow K$ (emisión $K_{\alpha 1}$) o desde la subcapa $M3 \rightarrow K$ (emisión K_{β}), de igual forma las reglas de selección nos muestran que las transiciones $L1 \rightarrow K$ y $M1 \rightarrow K$ son prohibidas.

La nueva vacante en la subcapa $L3$ luego de la transición $L3 \rightarrow K$, puede ser llenada por una transición $M5 \rightarrow L3$ (emisión $L_{\alpha 1}$) o en menor probabilidad una transición $M4 \rightarrow L3$ (emisión $L_{\alpha 2}$). La nomenclatura con la que se identifica la línea fluorescente particular de las combinaciones posibles que pueden ocurrir siguen la notación implementada por M. Siegbahn en 1920, y adaptado a la nomenclatura de la IUPAC para el uso en espectroscopía de rayos X, correspondiendo las distintas capas y sub capas electrónicas a los distintos orbitales electrónicos, como se muestra a continuación [51].

Estas emisiones se denominan Series Espectrales y, a diferencia de la espectroscopía en el espectro óptico, el número de *peaks* de transiciones posibles es mucho menor, facilitando la interpretación de su información. Adicionalmente, las energías asociadas a transiciones K , l y M de un conjunto de elementos en una muestra pueden estar muy cercanas unas de otras, generando superposiciones en los espectros producidos por dos transiciones distintas. La probabilidad con la que cada capa electrónica absorbe energía y la proporción que tendrán cada una de ellas, y sus adicionales sub-transiciones dentro

de una misma serie, estarán dadas por los conceptos de salto de energía de borde, probabilidad de transición y rendimiento fluorescente.

2.5.1. Factor de Salto de Absorción de Borde

El coeficiente de absorción fotoeléctrica está definido por las componentes de los coeficientes individuales de cada una de las capas y sub capas electrónicas:

$$\tau_A = \tau_K + \tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3} + \tau_{M1} + \dots + \quad (2.12)$$

En general, estos coeficientes no son conocidos, pero las proporciones entre los respectivos coeficientes de cada capa respecto del coeficiente de absorción fotoeléctrico, pueden ser obtenidas a través de valores tabulados del llamado factor de salto de absorción, el cual representa la probabilidad de que un electrón de una determinada capa sea arrancado. En el caso particular de la capa K, tenemos:

$$S_K = \frac{\tau_A}{\tau_A - \tau_K} \Rightarrow \tau_K = \frac{S_K - 1}{S_K} \tau_A \quad (2.13)$$

Mediciones empíricas y valores precisos de las secciones eficaces atómicas han permitido ajustar una relación lineal para el factor de salto de absorción de borde para la línea K [52].

$$J_K = 0,92597 - 0,001727Z \quad (2.14)$$

2.5.2. Probabilidad de transición

La intensidad relativa de los diversos *peaks* de fluorescencia dentro de una misma serie, está dada por la probabilidad cuántica de la respectiva transición electrónica. La cantidad asociada a dicha probabilidad se denomina ratio de emisión P_{jn} , la cual para la transición específica K está dada por:

$$P_{K_\alpha} = \frac{K_\alpha}{K_\alpha + K_\beta} = \left(1 + \frac{K_\beta}{K_\alpha}\right)^{-1} \approx 0,87 \quad (2.15)$$

$$P_{K_\beta} = \frac{K_\beta}{K_\alpha + K_\beta} = \left(1 + \frac{K_\alpha}{K_\beta}\right)^{-1} \approx 0,13 \quad (2.16)$$

En general, las proporciones relativas están dadas para las distintas series por:

K	$K_\alpha : K_\beta$	100 : 15
L	$L_\alpha : L_\beta : L_\gamma$	100 : 70 : 10
M	$M_\alpha : M_\beta : M_\gamma$	100 : 50 : 40

De estas proporciones es posible concluir que para el análisis y cuantificación en espectroscopía de rayos X, las transiciones K_α , L_α y L_β , serán las de mayor importancia y pueden ser detectadas fácilmente por los equipos. De igual forma las demás transiciones pueden llegar a ser de gran importancia en el análisis de espectros que generen cierta dificultad en su interpretación e identificación, como en el caso de superposiciones.

2.5.3. Rendimiento Fluorescente

La intensidad relativa entre las series K , L y M , es función del llamado rendimiento fluorescente, el cual nos indica la probabilidad que ocurra emisión fluorescente luego de ocurrida una foto ionización en una determinada capa electrónica y no la emisión de un electrón Auger. Este rendimiento fluorescente se relaciona con el número atómico por la siguiente relación [49]:

$$\omega = \frac{Z^4}{Z^4 + A} \quad (2.17)$$

donde el valor de la constante A es determinado por la serie de transición involucrada. Por lo general, este valor se puede considerar independiente del átomo, tomando los valores de $A(K) = 9 \times 10^5$, $A(L) = 7 \times 10^7$, $A(M) = 1 \times 10^9$. Así, podemos apreciar

en la Fig.[2.6] que para elementos livianos, no sólo la tasa del proceso de absorción fotoeléctrica es baja, sino que, de ocurrir dicho proceso, la probabilidad de que ocurra emisión fotoeléctrica es mucho menor que la ocurrencia de la emisión Auger, dificultando aún más los límites de detección de dichos elementos. Esta situación se invierte a medida que avanzamos en Z , donde la consecuencia de la absorción fotoeléctrica se retribuye casi en su totalidad como emisión fluorescente.

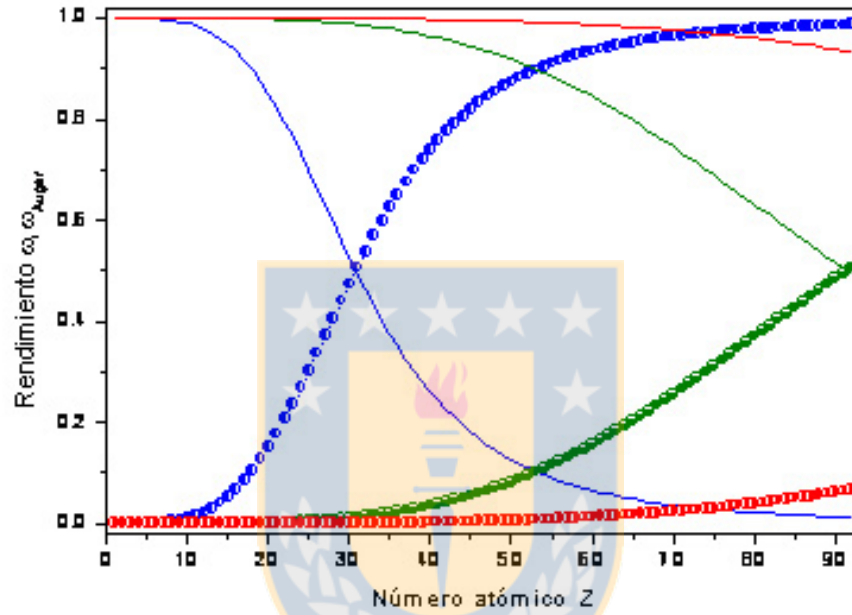


Figura 2.6: Competición entre la emisión fluorescente y la interacción Auger en función del número atómico

2.6. Intensidad Fluorescente

La intensidad de atenuación para la aproximación de una única capa de átomos en estudio (aproximación de película delgada) a partir de la ley de Lambert-Beer está dada por:

$$I_A \approx I_0 m \frac{N}{A} \mu_{atom} \quad (2.18)$$

Como se presentó anteriormente, el coeficiente de atenuación atómica está dado para

el caso de energías típicas de la espectroscopía de rayos X sólo por la contribución del coeficiente de foto absorción y el coeficiente de *scattering*:

$$\mu_{atom} = \tau_A + \sigma_S \quad (2.19)$$

Considerando la contribución lineal de cada uno de ellos a la intensidad de atenuación, tenemos

$$I_A = I_F + I_S \approx I_0 m \frac{N}{A} (\tau_A + \sigma_S) \quad (2.20)$$

$$\Rightarrow I_F \approx I_0 m \frac{N}{A} \tau_A \quad (2.21)$$

2.6.1. Intensidad Fluorescente de las Sub Líneas Espectrales

El coeficiente de foto absorción puede ser reescrito en función de sus contribuciones para cada capa y subcapa de forma que la atenuación fotoeléctrica individual está dada por:

$$I_F \approx I_0 m \frac{N}{A} (\tau_K + \tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3} + \tau_{M1} + \dots) \quad (2.22)$$

donde, en función del factor de salto de absorción, es posible escribir la intensidad de atenuación fotoeléctrica para una línea en particular, donde para el caso particular de las líneas K_α y K_β tenemos:

$$I_{F_j} \approx I_0 m \frac{N}{A} \tau_j \quad \Rightarrow \quad I_{F_j} = I_0 m \frac{N}{A} \frac{S_K - 1}{S_K} \tau_A \quad (2.23)$$

Para cada línea en particular, existe un conjunto de posibles transiciones que resultan en emisión fluorescente luego de la atenuación fluorescente. Como fue mostrado, la contribución de cada una de ellas depende del ratio de emisión P_{j_n} , de modo que la atenuación fluorescente que contribuye la fotoionización de la línea j_n está dada por:

$$I_{F_{j_n}} \approx I_0 m \frac{N}{A} \tau_j P_{j_n} \quad (2.24)$$

Finalmente el proceso de atenuación fotoeléctrica desencadena en dos fenómenos posibles, los cuales son el de emisión fluorescente y el de emisión Auger. Podemos escribir, finalmente, la atenuación fotoeléctrica de cada línea en función de estos dos procesos como:

$$I_{F_j} = I_j + I_{\omega_j} \quad (2.25)$$

donde I_j es la intensidad de emisión fluorescente de la línea j , e I_{ω_j} es el número de emisiones Auger por la línea j . Estas magnitudes cumplen la siguiente relación:

$$I_j = I_{F_j} \omega_j \quad y \quad I_{\omega_j} = I_{F_j} (1 - \omega_j) \quad (2.26)$$

De esta forma, la expresión para la emisión fluorescente para la línea j_n de una capa de átomos es:

$$I_{j_n} = I_0 m \frac{N}{A} \tau_j P_{j_n} \omega_j \quad (2.27)$$

Para el caso particular de la intensidad fluorescente para la línea principal K_α , tenemos

$$I_{K_\alpha} = I_0 m \frac{N}{A} \frac{S_K - 1}{S_K} \tau_A P_{K_\alpha} \omega_K \quad (2.28)$$

2.6.2. Sección Eficaz de Producción Fluorescente

Es posible definir, a partir de los términos ratio de emisión, factor de salto de absorción y coeficiente de foto absorción, la llamada sección eficaz fluorescente σ_j para la línea j

$$\sigma_{j_n} = \tau_j P_{j_n} \quad (2.29)$$

y la llamada sección eficaz de producción fluorescente Q_j dada por [53]

$$Q_{j_n} = \tau_j P_{j_n} \omega_j = \sigma_{j_n} \omega_j \quad (2.30)$$

Esto permite reescribir la ecuación para la intensidad fluorescente en función de estos nuevos factores

$$I_{j_n} = I_0 m \frac{N}{A} \sigma_{j_n} \omega_j = I_0 m \frac{N}{A} Q_{j_n} \quad (2.31)$$

Es importante recordar que tanto el rendimiento fluorescente como el ratio de emisión son propiedades que dependen exclusivamente del orbital electrónico involucrado. Por otra parte, el coeficiente de atenuación atómico, asociado a una capa en particular, y el coeficiente de salto de absorción dependen de la energía del haz incidente, de forma que la sección eficaz fluorescente σ_j y la sección eficaz de producción fluorescente Q_j también dependerán de la energía.

Los valores de $\sigma_j(E)$ pueden ser obtenidos de forma teórica basados en la teoría de potenciales de Hartree-Slater [54]. El llamado factor de salto de absorción dado por la diferencia de energía entre el *peak* de absorción y el mínimo de energía posterior han sido medidos en la referencia [55]. De igual forma los rendimientos fluorescentes son obtenidos de la tabla de valores de Hubble et all. [56]. Y las fracciones de emisión o probabilidad de emisión de cada respectiva sub-línea, están dados por la teoría relativista de Hartree-Slater [57]. La expresión obtenida para la intensidad fluorescente es válida para una capa de átomos (densidad superficial de masa). En el caso general, tenemos un conjunto de capas atómicas en los cuales los efectos de matriz y atenuación pueden verse afectados.

2.6.3. Factor de absorción

Consideremos que el material donde incide el haz no es una capa de átomos, de forma que la radiación al atravesar el material se ve afectada por la atenuación (coeficiente de extinción lineal $\mu_i n c$) que experimenta al atravesar una distancia x de dicho material, con un ángulo ϕ respecto al plano sobre el cual está depositado (Fig.[2.7]). Si estudiamos la emisión fluorescente que genera una capa de átomos en esa posición del material tendremos:

$$I_{j_n}^{emitido} = I_0 \exp(-x \bar{\mu}_{inc} \sec \phi) m \frac{N}{A} Q_{j_n} \quad (2.32)$$

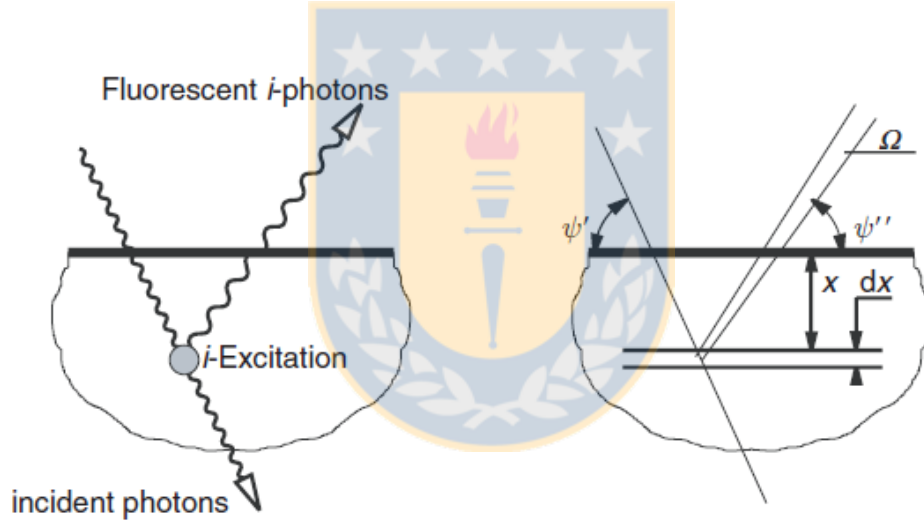


Figura 2.7: Atenuación del haz incidente por la matriz de la muestra, antes y después de interactuar con una capa de átomos a una dada profundidad

De la misma forma, la intensidad fluorescente medida por un sistema de detección externo se ve afectado por la atenuación que experimenta la intensidad saliente (coeficiente de extinción lineal $\bar{\mu}_{emit}$) luego de atravesar una distancia x , con un ángulo ϕ' respecto al plano de la muestra. Adicionalmente, se ve afectado por la configuración de detección G (dependiente del ángulo sólido de detección) y por la eficiencia de detección ε para una determinada transición (dependiente de la energía respectiva de la línea)

$$I_{j_n}^{detectado} = G\varepsilon I_{j_n}^{emitido} \exp(-x\bar{\mu}_{emit} \sec \phi') \quad (2.33)$$

$$I_{j_n}^{detectado} = G\varepsilon I_0 m \frac{N}{A} Q_{j_n} \exp(-x\bar{\mu}_{inc} \sec \phi) \exp(-x\bar{\mu}_{emit} \sec \phi') \quad (2.34)$$

$$I_{j_n}^{detectado} = G\varepsilon I_0 m \frac{N}{A} Q_{j_n} \exp[-x(\bar{\mu}_{inc} \sec \phi + \bar{\mu}_{emit} \sec \phi')] \quad (2.35)$$

Considerando que la capa de átomos de densidad de masa superficial m , que emite dicha fluorescencia, puede ser expresada en función de su densidad ρ y grosor dx de la muestra medida ($m = \rho dx$), la intensidad fluorescente total será producto del conjunto de capas atómicas de grosor dx que forman el material:

$$I_{j_n}^{total} = - \int_0^d G\varepsilon I_0 \rho \frac{N}{A} Q_{j_n} \exp[-x(\bar{\mu}_{inc} \sec \phi + \bar{\mu}_{emit} \sec \phi')] dx \quad (2.36)$$

$$I_{j_n}^{total} = G\varepsilon I_0 \rho \frac{N}{A} Q_{j_n} \left\{ \frac{1 - \exp[-d(\bar{\mu}_{inc} \sec \phi + \bar{\mu}_{emit} \sec \phi')]}{(\bar{\mu}_{inc} \sec \phi + \bar{\mu}_{emit} \sec \phi')} \right\} \quad (2.37)$$

$$I_{j_n}^{total} = G\varepsilon I_0 m \frac{N}{A} Q_{j_n} \left\{ \frac{1 - \exp[-m(\bar{\mu}_{inc} \sec \phi + \bar{\mu}_{emit} \sec \phi')]}{m(\bar{\mu}_{inc} \sec \phi + \bar{\mu}_{emit} \sec \phi')} \right\} \quad (2.38)$$

Definiendo el factor de absorción del material D , el cual es dependiente del ángulo de incidencia del haz primario, y del ángulo de incidencia del haz fluorescente respecto al detector, junto con los factores de absorción másicos de incidencia y emitidos, dados en la referencia [58], tenemos:

$$D = \frac{1 - \exp[-m(\bar{\mu}_{inc} \sec \phi + \bar{\mu}_{emit} \sec \phi')]}{m(\bar{\mu}_{inc} \sec \phi + \bar{\mu}_{emit} \sec \phi')} \quad (2.39)$$

Los valores experimentales, tanto para el coeficiente de absorción másico de emisión y absorción, han sido determinados por Hubbell et al. [59], y los ángulos ϕ y ϕ' dependen de la configuración de la fuente generadora de rayos X y de la ubicación del detector. Con estas consideraciones tenemos la expresión general para la intensidad fluorescente para cada línea j_n en particular, generada por una muestra formada por un conjunto

variado de átomos en el cual, cada átomo i en particular, emitirá con una intensidad característica dada por:

$$I_{j_n}^i = G\varepsilon(E)DI_0m_i\frac{N}{A_i}Q_{j_n}(E) \quad (2.40)$$

2.6.4. Fuentes Cuasi-Monocromaticas

En general las fuentes de rayos X son fuentes policromáticas de forma que I_0 es una función de distribución de energía. Para un haz primario policromático, la contribución del número infinitesimal de fotones en el intervalo de energía $(E, E + dE)$ generará un dI_{ij} de cuentas fluorescente.

La ecuación general para la intensidad fluorescente I_{ij} de un elemento i para la transición j , de una muestra incidida por un haz de rayos X policromático de función espectral $I(E)$ está dada por [60]:

$$I_{ij} = G\varepsilon(E_j)Dm_i\frac{N}{A_i}\int_{E_{edge}}^{E_{max}} Q_{ij}(E)I(E)dE \quad (2.41)$$

donde el intervalo de energías consideradas va desde la energía de borde E_{edge} (energía de borde de absorción del analito) hasta E_{max} (energía máxima de la fuente generadora de rayos X). De esta forma, para el caso de una fuente de rayos X monocromática, tenemos que la intensidad I_{ik} de un elemento i para la línea K , está dada por:

$$I_{ik} = G\varepsilon(E_k)Dm_i\frac{N}{A_i}\int_{E_{edge}}^{E_{max}} \left(1 - \frac{1}{S_{ik}}\right) \tau_A(E)P_{ik}\omega_{ik}I_0\delta(E_0)dE \quad (2.42)$$

$$I_{ik} = G\varepsilon(E_k)DI_0m_i\frac{N}{A_i}\left(1 - \frac{1}{S_{ik}}\right) \tau_A(E_0)P_{ik}\omega_{ik} \quad (2.43)$$

$$I_{ik} = G\varepsilon(E_k)DI_0m_i\frac{N}{A_i}\sigma_{ik}(E_0)\omega_{ik} \quad (2.44)$$

2.7. Análisis por Fluorescencia de Rayos X de reflexión total (TXRF)

En el caso de TXRF cuya configuración consiste de un haz cuasi rasante, el fenómeno de reflexión total interna permite lograr una baja profundidad de penetración de la radiación excitante en la muestra (10 nm) [61]. Las pequeñas cantidades de material analizados, al utilizar volúmenes de muestras líquidas pequeñas (1 – 10 μL) pueden ser aproximadas a películas delgadas, de manera de minimizar el efecto de atenuación de Lambert-Beer al incidir el haz. Estas características permiten aproximar el coeficiente de extinción másico entrante y saliente como iguales, de forma que el coeficiente de atenuación será $D \approx 1$.

La ecuación generalmente utilizada para la intensidad de la señal k de un elemento i en TXRF está dada sólo por [62]:

$$I_{ik} = G\varepsilon(E_k)I_0m_i\frac{N}{A_i}\sigma_{ik}(E_0)\omega_{ik} \quad (2.45)$$

Si las características de las señales correspondientes a cada uno de los elementos son conocidos, el espectro M puede ser expresado como el producto de dos vectores [42]:

$$M(E) = I_0N(F_1, F_2, \dots, F_n) \begin{pmatrix} (G\varepsilon I_0 m \frac{N}{A} \sigma \omega)_1 \\ (G\varepsilon I_0 m \frac{N}{A} \sigma \omega)_2 \\ \vdots \\ (G\varepsilon I_0 m \frac{N}{A} \sigma \omega)_n \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

donde no están consideradas la influencia del *background* y las fluctuaciones estadísticas. El primer vector contiene información de las funciones de cada elemento. Las señales características para cada elemento i es una función F_i , estas funciones no están representadas por una función analítica y deben ser obtenidas sólo de manera empírica con el espectrómetro y el uso de un ejemplar puro del elemento en cuestión. Éstas se definen

en posiciones de energía fija en el espectro y se requiere que sean normalizadas. Esta función es invariable si ninguno de los parámetros experimentales del espectrómetro se cambian, es decir, con idéntica geometría de excitación, idéntico detector para todas las muestras, idéntica ganancia para el amplificador y la electrónica, etc. El segundo vector tiene información sobre la composición de la muestra, las propiedades físicas de cada elemento y eficacia en la detección de una energía determinada y de una configuración geométrica.

2.7.1. Sensibilidad Absoluta y Relativa

En un espectro medido dado, la cantidad que determina el número de cuentas por unidad de tiempo y por unidad de masa de una muestra medida es definido como la sensibilidad absoluta del equipo respecto al elemento:

$$S_i = \frac{I_i}{c_i m} \quad (2.47)$$

donde S_i es distinta para cada elemento y sólo depende de los parámetros fundamentales (σ_i y ω_i) y de las condiciones de medición G , que generalmente se pueden suponer constantes.

Considerando el cociente de la intensidad de cuentas generada para una línea dada por dos elementos A y B en la muestra:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{G \varepsilon I_0 N \sigma_A \omega_A / A_A}{G \varepsilon I_0 N \sigma_B \omega_B / A_B} \cdot \frac{m_A}{m_B} \quad (2.48)$$

Podemos definir el factor $S_{A/B}$

$$S_{A/B} = \frac{G \varepsilon I_0 N \sigma_A \omega_A / A_A}{G \varepsilon I_0 N \sigma_B \omega_B / A_B} \quad (2.49)$$

como la sensibilidad relativa del elemento A respecto al elemento B . Esta cantidad

determina la intensidad relativa que tienen las señales emitidas por dos elementos a igual concentración, por lo que es necesario conocer su valor para cada elemento que sea medido.

Generalmente, la curva de sensibilidad queda definida al analizar un set de muestras multielementales de referencia, cuya composición debe ser conocida con una exactitud muy alta. Típicamente, los elementos se encuentran a igual concentración para facilitar su determinación. Estas soluciones son analizadas con el espectrómetro, determinándose la abundancia relativa de cada línea de los elementos presentes (Ec.[2.50]), lo que permite crear la curva de calibración. Para elementos no presentes en la solución multielemental, el valor es interpolado de la respectiva curva ajustada.

$$\frac{I_A}{I_B} = S_{A/B} \cdot \frac{m_A}{m_B} = S_{A/B} \cdot \frac{c_A}{c_B} \quad (2.50)$$

donde los términos c_A , c_B son las concentraciones relativas de cada elemento dadas por el fabricante del estándar multielemental. De esta forma, es posible definir la sensibilidad relativa de todos los elementos presentes en la solución respecto a un único (pero arbitrario) elemento y construir la respectiva curva de sensibilidad como la Fig.[2.8].

2.7.2. Proceso de Cuantificación

La ecuación para la curva de sensibilidad encontrada para soluciones multielemental, muestra la existencia de una relación lineal entre la concentración de un elemento B respecto un elemento A , ponderado por la respectiva curva de sensibilidad y las intensidades relativas de cada línea del espectro.

$$c_B = \frac{I_B}{I_A} \cdot \frac{c_A}{S_{A/B}} \quad (2.51)$$

Ante esto, los procesos cuantitativos requieren que a lo menos un elemento de la muestra u otro parámetro que pueda reemplazarlo, sea conocido con exactitud. Esto se solucio-

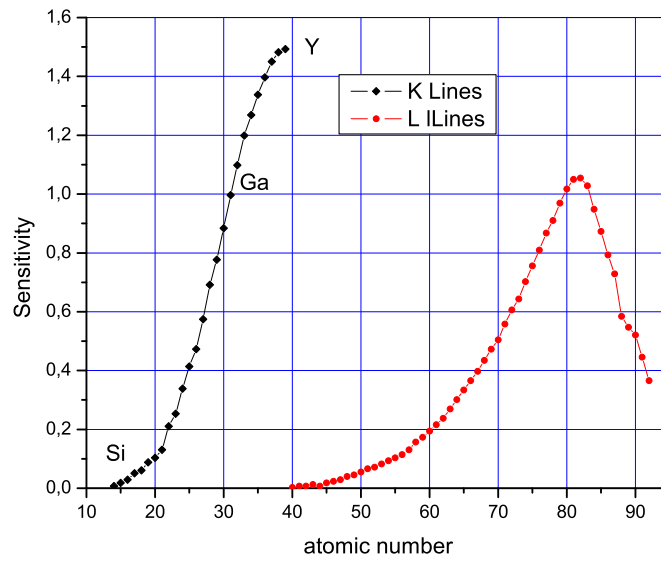


Figura 2.8: Curva de sensibilidad para un espectrómetro de rayos X.

na, en la mayoría de los casos, por el proceso de estandarización interna, y en algunos casos particulares, es posible utilizar la información remanente contenida en el proceso de *scattering* incoherente de Compton.

La adición de una concentración conocida de un elemento, como el patrón interno a la muestra, es necesaria por la excitación no homogénea debido a la onda estacionaria del campo por encima de la superficie del reflector de la muestra. Cuando un elemento St (no presente en la muestra) se utiliza como patrón interno, la cuantificación absoluta de un elemento x presente en la muestra estará dada por:

$$c_x = \frac{I_{St}}{I_x} \cdot \frac{c_{St}}{S_{x/st}} \quad (2.52)$$

Capítulo 3

Metodología para el Análisis de Datos en Espectroscopía TXRF

3.1. Metodologías Actuales

El análisis por TXRF, para propósitos de cuantificación, requiere que el espectro medido sea separado en las líneas elementales fluorescentes individuales de cada elemento buscado, mediante un proceso matemático llamado deconvolución. Luego, el área neta asociada a cada línea debe ser evaluada para determinar la intensidad de la señal de cada elemento y el nivel del *background* presente. Para esto, se utilizan comúnmente procedimientos sofisticados basados en rutinas de ajustes lineales y no lineales, donde la señal y el fondo son modelados por curvas analíticas apropiadas. Para esto, han sido desarrollados una gran variedad de excelentes y confiables *softwares*, entre ellos, uno de los programas más ampliamente utilizados para el análisis espectral llamado "Análisis Analítico de Rayos X por Mínimos Cuadrados Iterativo" (AXIL). Este código se incorpora en el "Sistema Cuantitativo de Análisis de Rayos X" (QXAS) [27], el cual es un paquete desarrollado y distribuido por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) [63]. Este programa utiliza correcciones numéricas a la forma del *peak* fluorescente, obtenidos de valores predefinidos en su base de datos que son interpolados para diferentes elementos, y que entregan pequeñas modificaciones al modelado del *peak* principal de forma Gaussiana. Otro software bastante robusto en sus prestaciones, es

PyMCA, el cual implementa un algoritmo de mínimos cuadrados no lineal, basado en el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Este software fue desarrollado como parte de las herramientas del Grupo de Soporte de Softwares e Instrumentación de la línea de haz para la "European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)" [64].

Estas rutinas de ajuste de espectros suelen utilizar los *peak* fluorescentes, funciones Gaussianas o Gaussianas modificadas con extremos exponenciales para modelar. Esto, dado que la función de respuesta de la mayoría de los detectores de estado sólido, es predominantemente Gaussiana. En algunos casos, puede ser necesario recurrir a modelos más complejos, por ejemplo las funciones de Voigt o Hypermet. Sin embargo, efectos de "tailings" "pile-up", dependiendo del tipo de detector y la electrónica de amplificación usada, pueden producir grandes desviaciones en un modelo de *peak* puramente Gaussiano [65]. Estas diferencias entre la forma real del *peak* y la forma teórica, se producen en regiones específicas como por ejemplo, en la zona espectral de rayos X poco energéticos (emisión característica de elementos livianos) y en las regiones de superposición, donde algunas veces no es posible obtener buenos resultados. Estas diferencias pueden repercutir en valores incorrectos de la concentración relativa de los elementos en la zona de interés (ROI), lo cual afecta en la determinación de la concentración absoluta de cada elemento [66, 67].

Para garantizar una óptima deconvolución espectral y una posterior cuantificación de los respectivos elementos en estas situaciones mencionadas, una metodología alternativa de ajuste y deconvolución para espectros TXRF, basada en las funciones de respuesta experimentales del detector, puede ser obtenida a partir de los principios de máxima verosimilitud y métodos de series de tiempo. El método de máxima verosimilitud permite, para un conjunto dado de datos y bajo un modelo estadístico subyacente, seleccionar los valores de los parámetros del modelo escogido, que producen la mayor probabilidad (es decir, que los parámetros maximizan la función de verosimilitud). Estas características se han aplicado con éxito en varios campos de la espectroscopía para el análisis de datos y en TXRF, específicamente, para la determinación de la intensidad

de una señal característica buscada en un espectro [40, 42, 67, 68]. Por otro lado, los métodos de correlación cruzada son conceptualmente simples y pueden ser presentados de una manera intuitiva. Sin embargo, las propiedades de los métodos de correlación cruzada han sido ampliamente estudiados, en un esfuerzo por mejorar su precisión y superar las pocas limitaciones. Los métodos de correlación cruzada se ha implementado ampliamente en el procesamiento de señales en áreas como comunicaciones, electrónica, ciencias de control [69–71], y, sobre todo, en el análisis de señales que se ven afectadas por un desplazamiento debido a factores externos. Bajo ciertas consideraciones, el análisis espectral a través de los métodos de correlación cruzada es equivalente a utilizar el análisis de máxima verosimilitud y el método de mínimos cuadrados [39, 72]. Las nuevas metodologías, que permiten la combinación de las técnicas de correlación cruzada con otras formulaciones típicas en espectroscopía, y el uso de modelos experimentalmente obtenidos han sido exploradas recientemente mostrando ser, en teoría, superior que las otras metodologías propuestas en términos de precisión y en la capacidad de detección de señales [39, 73].

La cuantificación absoluta en TXRF es implementada mediante el uso de un estándar interno o externo. Para la estandarización interna, un elemento de concentración conocida se añade artificialmente a la muestra con el objetivo de obtener la cuantificación absoluta respecto de la proporción relativa de los elementos de la muestra con el elemento añadido y su concentración específica. Sin embargo, en determinados casos, la adición de otros elementos dificulta la identificación y cuantificación de los elementos presentes en la muestra, debido al incremento en el *background* o en la generación de nuevos *peaks* de fluorescencia. Las cuantificaciones por estandarización externa son realizadas mediante una calibración lineal, este método de estandarización sólo puede ser aplicado si la muestra cumple las condiciones de forma de capa delgada, que el área irradiada de la muestra sea constante, que toda el área de la muestra siempre sea irradiada por el haz principal y que el espectro emergente sea visible totalmente por el detector de rayos X. Cuando la cantidad de muestra se incrementa, pueden ser observadas desviaciones de la relación lineal en la intensidad fluorescente [74]. Estas condiciones

para la implementación de un estándar externo pueden ser obtenidas mediante una calibración lineal, cuando pequeñas muestras son usadas para obtener dichas curvas de calibración (son depositados como muestra volúmenes de unos pocos microlitros o unos pocos nanogramos) [75, 76]. Cuando son utilizadas pequeñas cantidades de muestra, la aproximación de película delgada es válida, dejando de lado los efectos de absorción de la radiación excitante y emergente. Además, el tamaño resultante del residuo producido sobre el portamuestra, permite asegurar que ésta es siempre vista por el detector en una geometría fija [77, 78]. En la actualidad, las investigaciones realizadas con técnicas tales como sincrotrón y microscopía óptica, respecto a este aspecto de la utilización de TXRF [79], han mostrado que la relación entre la intensidad fluorescente y la cantidad de muestra depositada es lineal, hasta algunos cientos de nanogramos para estos casos [80, 81].



3.2. Consideraciones Teóricas para el Análisis de Datos Propuesto

El objetivo de este trabajo es lograr implementar un procedimiento que permita la identificación y cuantificación de la intensidad de señales fluorescencia discretas $f(j)$, que se encuentran superpuestas en un espectro medido. Las cuentas $m(j)$ en cada canal medido del espectro se ven afectados por fluctuaciones estadísticas inherentes debido a la naturaleza de la interacción, que no puede ser suavizada por el sistema de detección. En el modelo propuesto, las señales buscadas $f(j)$ se conocen con gran precisión y exactitud en cada canal. Típicamente en TXRF, antes de una medición, un procedimiento de corrección en la ganancia para la correcta calibración de la energía para cada canal es realizada. De todos modos, las señales pueden ser encontradas con pequeños corrimientos en el eje de energía por las variaciones en la ganancia del espectrómetro y corrimientos en el ajuste, típicamente, debidos a efectos térmicos. Considerando esto, la metodología planteada tendrá en cuenta este tipo de cambios en la señal fluorescente buscada.

Las fluctuaciones de tipo Poissoniano en las cuentas de cada canal, fue modelada por una distribución gaussiana, dado el alto número de cuentas obtenidas comúnmente durante las mediciones. La distribución normal en cada canal está dada por una media $\mu(j)$ y una desviación estándar $\sigma(j)$, que son específicas y diferentes en cada canal. Suponiendo que los valores de la desviación estándar se conocen previamente en cada canal y que la media o valor más probable en cada canal $\mu(j)$ está dada por los valores de la función experimental de respuesta del detector en cada canal, amplificada por un factor de amplitud que representa la intensidad de la señal que se desea buscar en el espectro: $m(j) = \alpha f(j)$. La Fig.[3.1] muestra un conjunto de datos experimentales discretos establecidos en función del número de canal y está compuesta por los puntos $(j, m(j))$. En este conjunto de datos $m(j)$, se debe encontrar una función $f(j)$ afectada por un parámetro a . Cada punto $m(j)$ se describe mediante una función gaussiana aleatoria con centro en el valor $\alpha f(j)$. En la inserción, un punto particular está representado con su distribución de probabilidad respectiva.

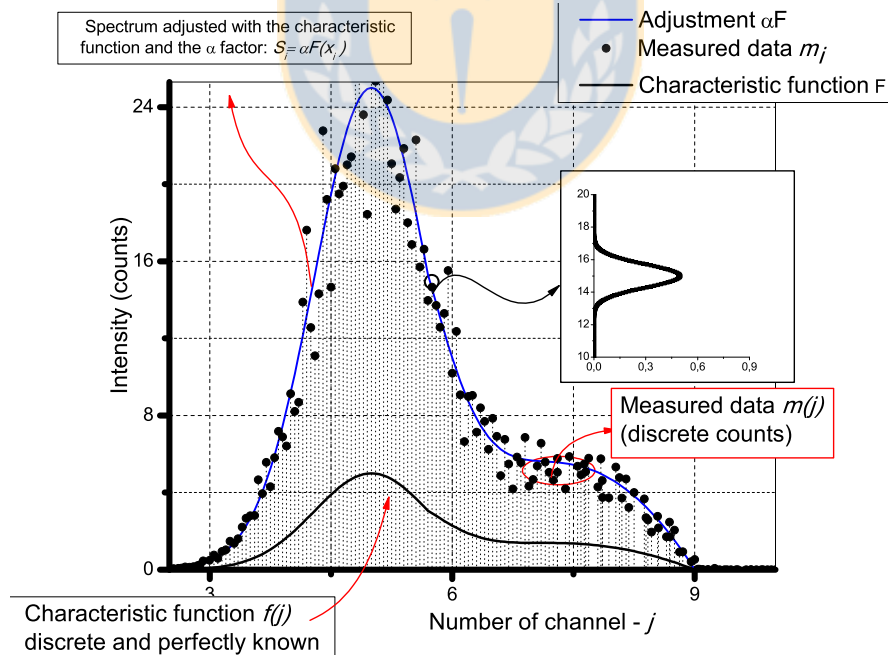


Figura 3.1: Conjunto de datos experimentales de cuentas obtenidas en cada canal $(j, m(j))$. En este set de datos m una función $f(j)$ se debe encontrar afectada por un factor α . Cada punto $m(j)$ es descrito por una función Gaussiana centrada en el valor $\alpha f(j)$.

3.2.1. Criterio de Identificación y Deconvolución de Señales

Considerando que un cierto espectro medido S representa a la medición de una determinada señal conocida y normalizada f_N , y que dicha señal se encuentra afectada por una intensidad α (Fig. [3.1]), entonces

$$S = \alpha f_N \quad (3.1)$$

El espectro S está asociado a un set de valores de medición $m(j)$, y la función f_N es conocida canal a canal. Como $f_N(j)$ es conocida con gran exactitud y precisión, podemos considerar que en un canal j el valor más probable de ser medido es $\alpha f_N(j)$, es decir

$$P(\alpha f_N(j)) > P(m(j)), \quad \forall m(j) \neq \alpha f_N(j) \quad (3.2)$$

Dada la conocida naturaleza estocástica de la interacción física estudiada, las fluctuaciones en el número de cuentas medidas son descritas por una distribución Poissoniana. Para un número grande de cuentas en cada canal, las fluctuaciones pueden ser modeladas con algún grado de aproximación por una distribución Gaussiana.

De esta forma la probabilidad de cuentas en un canal j está representada por una función Gaussiana centrada en el valor de medición más probable, $\alpha f_N(j)$, como [42]

$$G(m(j), \alpha f_N(j), \sigma(j)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(j)}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{m(j) - \alpha f_N(j)}{\sigma(j)}\right)^2} \quad (3.3)$$

Así, en un proceso de medición el valor de la probabilidad de una cuenta dada $m(j)$ en el canal j , estará dada por el valor de $G(m(j), \alpha f_N(j), \sigma(j))$, es decir, será una función de la intensidad α de la señal y de las fluctuaciones del canal dadas por $\sigma(j)$.

Una cuantificación de la similaridad entre un set de $m(j)$ datos de una medición, respecto a una función característica $f_N(j)$, puede ser descrita por medio de la función de correlación cruzada discreta (C.C). Como las fluctuaciones estadísticas de la medición son consideradas por medio de una distribución Gaussiana G , podemos estudiar la correlación directamente entre $f(j)$ y $G(m(j), \alpha f_N(j - \tau), \sigma(j))$ como:

$$C.C.(\alpha, \tau) = \sum_j f_N(j) \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(j)}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{m(j) - \alpha f_N(j - \tau)}{\sigma(j)} \right)^2} \quad (3.4)$$

donde $\alpha = \hat{\alpha}$ y $\tau = \hat{\tau}$ seran los valores que maximizan la correlación cruzada.

El parámetro $\alpha = \hat{\alpha}$ puede ser obtenido mediante la minimización de la exponente de la función $G(m(j), \alpha f_N(j - \tau), \sigma(j))$ (maximización de la probabilidad de que la medición $m(j)$ sea representada por la función buscada), es decir, el parámetro alfa es el valor más probable para cada conjunto de datos $m(j)$ del espectro. Dado que las funciones aleatorias G son independientes, la probabilidad conjunta para el conjunto de canales j es el producto de las probabilidades G , que podemos llamar la probabilidad conjunta L :

$$\begin{aligned} L(m(j), \alpha f_N(j - \tau), \sigma(j)) &= G(m(1), \alpha f_N(1 - \tau), \sigma(1)) \times G(m(2), \alpha f_N(2 - \tau), \sigma(2)) \\ &\times \dots \times G(m(n), \alpha f_N(n - \tau), \sigma(n)) \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_j}} \right)^n e^{-\sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \left(\frac{m(j) - \alpha f_N(j - \tau)}{\sigma(j)} \right)^2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Donde n representa al número total de canales ($j=1, \dots, n$). Dado que la función $\ln(x)$ aumenta monótonamente en x , maximizar L es equivalente a maximizar $\ln(L)$:

$$\ln(L) = n \sum_{j=1}^n \ln \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_j}} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \left(\frac{m(j) - \alpha f_N(j - \tau)}{\sigma(j)} \right)^2 \quad (3.6)$$

Maximizando $\ln(L)$ con respecto α , se obtiene el valor más probable $\alpha = \hat{\alpha}$ para el conjunto de datos $m(j)$. Esto es:

$$\frac{\partial \ln(L)}{\partial \alpha} = \sum_{j=1}^n \frac{2f(j - \tau) (m(j) - \alpha f(j - \tau))}{2\sigma(j)} = 0 \quad (3.7)$$

$$\hat{\alpha} = \frac{\sum_j \frac{m(j)f_N(j-\hat{\tau})}{\sigma^2(j)}}{\sum_j \frac{f_N^2(j-\hat{\tau})}{\sigma^2(j)}} \quad (3.8)$$

La Ec.[3.8] representa, además, la intensidad de la función buscada en los datos medidos en una escala determinada que puede estar asociada a una cantidad específica, tal como la concentración o la masa de la muestra. En algunos casos, un alto valor de $\hat{\alpha}$ se obtiene con un correspondiente alto valor de Correlación Cruzada, pero no están necesariamente relacionados los dos conjuntos de datos, especialmente para señales de elementos con alta similitud en una región específica del espectro (por ejemplo, las señales de arsénico $K\alpha$ y plomo $L\alpha$). Una versión normalizada puede ser considerada como criterio que puede ser utilizado para diferenciar señales similares de los diferentes elementos posibles en el espectro medido. Para ello, las dos series de datos (la posible función $f(j)$ y $M_n(j)$ del espectro normalizado) deben tener un valor para la $\hat{\alpha}_N$ cercano a 1. Así, se obtiene el valor máximo del parámetro de $\hat{\alpha}_N$ cuando la señal medida está representada completamente por la función característica $f(j)$ buscada. Valores muy bajos respecto al valor ideal 1, en el parámetro $\hat{\alpha}_N$ pueden indicar la ausencia del elemento buscado en la muestra o la necesidad de introducir otros elementos en la señal ajustada. El parámetro $\hat{\alpha}_N$ se puede obtener de la Ec.[3.8], después de normalizar los valores de $m(j)$ respecto al total de cuentas adquiridas en la medición. Por lo tanto, $\hat{\alpha}_N$ queda definido como:

$$\hat{\alpha}_N = \frac{\sum_j \frac{m_N(j)f_N(j-\hat{\tau})}{\sigma^2(j)}}{\sum_j \frac{f_N^2(j-\hat{\tau})}{\sigma^2(j)}} \quad (3.9)$$

3.2.2. Criterio de Mínima Intensidad Identificada

La mínima señal que puede ser identificada se define en función de la incerteza (varianza) del parámetro $\hat{\alpha}_N$ determinado, y siguiendo el criterio típico, usando tres veces la desviación estándar [82]. Aplicando el operador varianza al parámetro $\hat{\alpha}_N$, obtenemos:

$$\Delta\alpha_N^2 = \frac{1}{\sum_j \frac{f_N^2(j-\hat{\tau})}{\sigma^2(j)}} \quad (3.10)$$

de forma que la mínima señal que puede ser identificada, asociada a la intensidad I_i de una señal a analizar, estará dado por

$$LDD \geq \frac{3I_i}{\sqrt{\sum_j \frac{f_N^2(j-\hat{\tau})}{\sigma^2(j)}}} \quad (3.11)$$

Con esto, podemos obtener un intervalo de confiabilidad del parámetro $\hat{\alpha}_N$:

$$\alpha_N = \frac{\sum_j \frac{m_N(j)f_N(j-\hat{\tau})}{\sigma^2(j)}}{\sum_j \frac{f_N^2(j-\hat{\tau})}{\sigma^2(j)}} \pm \frac{1}{\sqrt{\sum_j \frac{f_N^2(j-\hat{\tau})}{\sigma^2(j)}}} \quad (3.12)$$

3.3. Cuantificación por el Parámetro Alfa para una Señal en TXRF

3.3.1. Determinación de la Función Fluorescente de Respuesta Experimental del Detector

La función de respuesta experimental del detector, para una señal espectral fluorescente (serie K o serie L , definida para un R.O.I.) específica para cada elemento, se obtiene directamente desde el espectrómetro. Esta función es representada por una función discreta normalizada $f(j)$ [41]. Si los parámetros experimentales no son cambiados, es decir, se mantiene la fuente y la geometría de la excitación, esta función $f(j)$ no cambiará (con excepción de las pequeñas fluctuaciones térmicas anteriormente mencionadas). Independientemente de la naturaleza de la muestra, esta función se manifiesta si el elemento está presente. La función $f(j)$ puede ser conocida con alta exactitud y precisión, es decir, el elemento específico es determinado con un alto tiempo de medición y con una alta pureza sin otros elementos que afecten negativamente a la forma de la señal (por lo general, es obtenida midiendo estándares monoelementales).

El número de cuentas de un *peak* particular, en cualquier espectro de fluorescencia de rayos X, es directamente proporcional al tiempo de adquisición, por lo que las intensi-

dades son sólo dependientes de las proporciones relativas de los elementos de la muestra y de su sensibilidad de detección relativa. La intensidad, I_i , de la señal producida por el elemento i detectados por una configuración de TXRF está dada por [62]:

$$I_{il} = G\varepsilon(E_l)I_0 \frac{N}{A_i} m_i \sigma_{il}(E_0) \omega_{il} \quad (3.13)$$

la cual es directamente proporcional al tiempo de adquisición, y donde se ha despreciado cualquier efecto de atenuación y *enhance*.

Si consideramos el espectro M producido por la medición de n -elementos sin considerar efectos del *background*, tenemos

$$M = I_0 N \left[f_{1N} \left(\frac{k\sigma\omega m}{A} \right)_{f_1} + f_{2N} \left(\frac{k\sigma\omega m}{A} \right)_{f_2} + \cdots + f_{nN} \left(\frac{k\sigma\omega m}{A} \right)_{f_n} \right] \quad (3.14)$$

siendo $f_{1N}, f_{2N}, \dots, f_{nN}$, funciones normalizadas características de cada elemento del espectro M . Posteriormente, se define la sensibilidad relativa y la concentración relativa entre los elementos f_1, f_2, \dots, f_n respecto a un elemento arbitrario f_m .

$$S_{f_1, f_2, \dots, f_n / f_m} = \frac{\left(\frac{k\sigma\omega m}{A} \right)_{f_1, f_2, \dots, f_n}}{\left(\frac{k\sigma\omega m}{A} \right)_{f_m}} \quad c_{f_1, f_2, \dots, f_n / f_m} = \frac{m_{f_1, f_2, \dots, f_n}}{m_{f_m}} \quad (3.15)$$

donde es posible expresar la ecuación como:

$$\frac{M}{I_0 N \left(\frac{k\sigma\omega m}{A} \right)_{f_m}} = \phi_{f_1/f_m} S_{f_1/f_m} f_{1N} + \phi_{f_2/f_m} S_{f_2/f_m} f_{2N} + \cdots + f_{mN} + \cdots + \phi_{f_n/f_m} S_{f_n/f_m} f_{nN} \quad (3.16)$$

Puesto que $f_{1N}, f_{2N}, \dots, f_{nN}$ son funciones normalizadas, al sumar a lo largo de todas las energías del espectro, se tiene:

$$\int_{E_i}^{E_f} \frac{M}{I_0 N \left(\frac{k\sigma\omega m}{A}\right)_{f_m}} dE = \left(\phi_{f_1/f_m} S_{f_1/f_m} + \phi_{f_2/f_m} S_{f_2/f_m} + \dots + 1 + \dots + \phi_{f_n/f_m} S_{f_n/f_m}\right) \int_{E_i}^{E_f} M_N \quad (3.17)$$

$$M_N = \frac{I_0 N \left[f_{1N} \left(\frac{k\sigma\omega m}{A}\right)_{f_1} + f_{2N} \left(\frac{k\sigma\omega m}{A}\right)_{f_2} + \dots + f_{nN} \left(\frac{k\sigma\omega m}{A}\right)_{f_n} \right]}{\left(\frac{k\sigma\omega m}{A}\right)_{f_m} \left(\phi_{f_1/f_m} S_{f_1/f_m} + \phi_{f_2/f_m} S_{f_2/f_m} + \dots + 1 + \dots + \phi_{f_n/f_m} S_{f_n/f_m}\right)} \quad (3.18)$$

Con lo que se obtiene una expresión normalizada para el espectro medido:

$$M_N = \frac{\phi_{f_1/f_m} S_{f_1/f_m} f_{1N} + \phi_{f_2/f_m} S_{f_2/f_m} f_{2N} + \dots + f_{mN} + \dots + \phi_{f_n/f_m} S_{f_n/f_m} f_{nN}}{\phi_{f_1/f_m} S_{f_1/f_m} + \phi_{f_2/f_m} S_{f_2/f_m} + \dots + 1 + \dots + \phi_{f_n/f_m} S_{f_n/f_m}} \quad (3.19)$$

De esta expresión general, es posible obtener los casos particulares típicos de superposición para dos o tres elementos. Seleccionando una región específica de interés (R.O.I.) la función normalizada a implementar estará dada para los elementos A , B y C por

$$M_N = \frac{\phi_{A/B} S_{A/B} A_N + B_N}{\phi_{A/B} S_{A/B} + 1} \quad (3.20)$$

$$M_N = \frac{\phi_{A/C} S_{A/C} A_N + \phi_{B/C} S_{B/C} B_N + C_N}{\phi_{A/C} S_{A/C} + \phi_{B/C} S_{B/C} + 1} \quad (3.21)$$

En el caso general de una medición analítica, típicamente se desea analizar una muestra en que se desconoce la correspondiente proporción relativa ϕ entre los elementos analizados, por lo que este parámetro deberá ser encontrado a fin de poder implementar el proceso final de cuantificación.

3.3.2. Determinación de la Concentración Relativa de Elementos por TXRF

La proporción relativa de los elementos en la muestra es encontrada ajustando la función normalizada M_N en un set de medición $m(j)$, a fin de encontrar el valor de ϕ

que maximice la función $\hat{\alpha}_N$. Introduciendo la función normalizada para tres elementos en superposición con el criterio de ajuste alfa normalizado dado por:

$$\hat{\alpha}_N = \frac{\sum_j \frac{m_N(j) \left(\frac{\phi_{A/C} S_{A/C} A_N + \phi_{B/C} S_{B/C} B_N + C_N}{\phi_{A/C} S_{A/C} + \phi_{B/C} S_{B/C} + 1} \right)}{\sigma^2(j)}}{\sum_j \frac{\left(\frac{\phi_{A/C} S_{A/C} A_N + \phi_{B/C} S_{B/C} B_N + C_N}{\phi_{A/C} S_{A/C} + \phi_{B/C} S_{B/C} + 1} \right)^2}{\sigma^2(j)}} \quad (3.22)$$

Y definiendo:

$$k_1 = \frac{\phi_{A/C} S_{A/C}}{\phi_{A/C} S_{A/C} + \phi_{B/C} S_{B/C} + 1} \quad k_2 = \frac{\phi_{B/C} S_{B/C}}{\phi_{A/C} S_{A/C} + \phi_{B/C} S_{B/C} + 1} \quad (3.23)$$

$$k_3 = \frac{1}{\phi_{A/C} S_{A/C} + \phi_{B/C} S_{B/C} + 1}$$

Podemos expresar $\hat{\alpha}_N$ como:

$$\alpha_N = \frac{k_1 \sum_j \frac{m_N(j) A_N(j)}{\sigma^2(j)} + k_2 \sum_j \frac{m_N(j) B_N(j)}{\sigma^2(j)} + k_3 \sum_j \frac{m_N(j) C_N(j)}{\sigma^2(j)}}{\sum_j \frac{(k_1 A_N(j) + k_2 B_N(j) + k_3 C_N(j))^2}{\sigma^2(j)}} \quad (3.24)$$

donde

$$\sum_j \frac{(k_1 A_N(j) + k_2 B_N(j) + k_3 C_N(j))^2}{\sigma^2(j)} = k_1^2 \sum_j \frac{A_N^2(j)}{\sigma^2(j)} + k_2^2 \sum_j \frac{B_N^2(j)}{\sigma^2(j)} + k_3^2 \sum_j \frac{C_N^2(j)}{\sigma^2(j)} \quad (3.25)$$

$$+ 2k_1 k_2 \sum_j \frac{A_N(j) B_N(j)}{\sigma^2(j)} + 2k_2 k_3 \sum_j \frac{B_N(j) C_N(j)}{\sigma^2(j)} + 2k_1 k_3 \sum_j \frac{A_N(j) C_N(j)}{\sigma^2(j)}$$

De esta forma, renombrando las expresiones anteriores para el específico R.O.I. como:

$$a = \sum_j \frac{m_N(j) A_N(j)}{\sigma^2(j)} \quad b = \sum_j \frac{m_N(j) B_N(j)}{\sigma^2(j)} \quad c = \sum_j \frac{m_N(j) C_N(j)}{\sigma^2(j)} \quad (3.26)$$

$$d = \sum_j \frac{A_N^2(j)}{\sigma^2(j)} \quad e = \sum_j \frac{B_N^2(j)}{\sigma^2(j)} \quad f = \sum_j \frac{C_N^2(j)}{\sigma^2(j)}$$

$$g = \sum_j \frac{A_N(j) B_N(j)}{\sigma^2(j)} \quad h = \sum_j \frac{B_N(j) C_N(j)}{\sigma^2(j)} \quad i = \sum_j \frac{A_N(j) C_N(j)}{\sigma^2(j)}$$

Obtenemos el coeficiente $\hat{\alpha}_N$ en función de k_1 , k_2 y k_3 :

$$\hat{\alpha}_N(k_1, k_2, k_3) = \frac{ak_1 + bk_2 + ck_3}{dk_1^2 + ek_2^2 + fk_3^2 + 2gk_1k_2 + 2hk_2k_3 + 2ik_1k_3} \quad (3.27)$$

Estos factores están relacionados por la normalización de la función y por la restricción

de tomar valores positivos dadas las variables que representan (concentración relativa y sensibilidad).

$$k_1 + k_2 + k_3 = 1 \quad (3.28)$$

De esta forma el coeficiente alfa puede simplificarse a una función de dos variables en donde el máximo determinará los coeficientes buscados k_1 , k_2 y k_3 , que se relacionan con los valores de concentración relativa buscados de la siguiente forma:

$$\frac{k_1}{k_3} = \phi_{A/C} S_{A/C} \quad \frac{k_2}{k_3} = \phi_{B/C} S_{B/C} \quad (3.29)$$

3.3.3. Determinación de la Concentración Absoluta de Elementos en TXRF

El espectro medido por un equipo de TXRF como se mostró en la Ec. [3.14] estará dado por:

$$M_{il} = f_N I_{il} \quad (3.30)$$

Si consideramos las Ecuaciones [3.13] y [3.30], es posible re-definir la intensidad de señal I_{il} por el factor α , el cual puede ser relacionado como función de la masa de la muestra analizada (Ec.[3.31]). En la práctica, la función $f_N(j)$ es conocida y caracterizada, y el factor $\hat{\alpha}$ puede ser determinado como función de la masa del elemento i medido.

$$M_i = \hat{\alpha}(m_i) f_N \quad (3.31)$$

Para esto mediciones en cantidades variable de masa son medidas y es realizado un ajuste lineal a fin de cuantificar en unidades de masa, la relación entre $\hat{\alpha}$ y la masa absoluta. Relacionando la masa absoluta medida con el volumen utilizado en la medición,

tendremos finalmente el factor $\hat{\alpha}$ como un indicador de la concentración del elemento detectado.



Capítulo 4

Deconvolución y Cuantificación de Espectros de Metales Pesados por Espectroscopía TXRF

4.1. Introducción

Los equipos comerciales tradicionales cuyo sistema de generación es en base a un blanco de molibdeno, donde el haz incidente se genera por la emisión característica $K\alpha$ de $17,54keV$ de dichos átomos. Estos equipos son capaces de analizar elementos desde el rango del sodio hasta el zirconio, usando la línea espectral K (dado que la energía de ionización de dicha capa en ese rango de átomos es menor que la energía del haz incidente) [83]. Por otro lado, los elementos desde el rutenio al uranio son analizados usando las líneas L (de menor energía que la correspondiente línea K del elemento).

Una problemática directa que se produce es producto de la menor generación de cuentas por parte de las transiciones L de dichos elementos, lo que se ve potenciado en los casos en que los niveles de energía asociados a la transición a analizar se encuentran parcial o totalmente superpuestos por otra señal. Esto debido a la finita resolución del detector ($139eV$ $K\alpha$ Mn) por lo que es incapaz de resolver los niveles de energía de dichas líneas [84]. Esta superposición puede ser generada por transiciones de la

misma línea o, en la mayoría, de los casos por superposición con las líneas fuertes K de elementos más livianos.

Estas dificultades en la técnica generan, en situaciones particulares, grandes complicaciones en la cuantificación. En especial, cuando un elemento está presente en una pequeña concentración, comparado con los demás, su correcta identificación y cuantificación se vuelve compleja [85]. Una dificultad adicional es producto de la necesidad de realizar cuantificaciones absolutas, que requieren la introducción de un elemento adicional como patrón de estandarización interno. En muestras con un gran espectro de elementos, se puede producir que la introducción de un estándar adicional complique aún más el proceso de deconvolución al introducir nuevas señales que pueden superponerse a las señales ya existentes, o contribuir con un aumento del *background*, disminuyendo los límites de detección [86].

Estos problemas han motivado la necesidad de mejorar la capacidad de procesar la información obtenida por los equipos, permitiendo resolver de mejor manera la superposición espectral, así como también un estudio completo de la determinación en un intervalo de confianza, que permita definir la real presencia de un elemento en una concentración inferior, respecto a los otros elementos en la superposición [67, 86]. La introducción de formulaciones como las desarrolladas en el Capítulo 3, permitirían, en primer lugar, la correcta identificación de la presencia de dicho elemento (difícil en algunos casos de baja concentración) y resolver de manera más exacta su concentración en las superposiciones de líneas espectrales específicas de los elementos en estudio, ayudando a fortalecer la capacidad de esta ya potente herramienta de análisis y diversificando sus campos de aplicación.

4.2. Formulación del Problema a Resolver

Las mediciones de ciertos elementos de importancia ambiental, que presentan una alta peligrosidad a nivel toxicológico y poseen regulaciones en sus concentraciones máximas permitidas, tales como cadmio, antimonio, arsénico, talio y plomo [87–90] enfrentan

la problemática, anteriormente mencionada, de ser analizados únicamente por sus líneas fluorescentes L . Esto repercute fuertemente en el número de cuentas producidas, respecto a las que emitiría su respectiva línea fundamental K . La Tabla[4.1] muestra la intensidad relativa de las transiciones K y L para un conjunto de elementos típicamente estudiados con TXRF.

Elemento	K	L_1	L_2	L_3
Plata	0.822	0.016	0.051	0.052
Cadmio	0.836	0.018	0.056	0.056
Estaño	0.861	0.037	0.065	0.064
Antimonio	0.872	0.039	0.069	0.069
Talio	0.979	0.107	0.360	0.347
Plomo	0.978	0.112	0.373	0.360
Potasio	0.132	0.0003	0.0003	0.0003
Calcio	0.147	0.0003	0.0003	0.0003
Arsénico	0.549	0.003	0.014	0.016

Cuadro 4.1: Intensidades relativas normalizadas de las líneas K y L para algunos elementos de importancia

En particular, para los elementos como el cadmio y el antimonio, su baja emisión fluorescente genera que sus señales espectrales sean fuertemente superpuestas por parte de la intensa señal fluorescente K_α del calcio. De igual forma los peligrosos elementos arsénico, talio y plomo forman una superposición triple producida entre las líneas L del talio y plomo, respecto a la señal fluorescente K_α del arsénico. Esta dificultad en el análisis de dichos elementos produce que la exactitud en la identificación y cuantificación se vea afectada fuertemente en algunos casos. En general, los problemas de mayor importancia en la determinación de estos elementos se pueden resumir en tres problemáticas que se busca resolver:

1. La capacidad de determinar la presencia real de un elemento en la superposición, es decir, la capacidad de identificar un elemento en una proporción muchas veces

menor que el otro elemento con quien experimenta la superposición espectral, definiendo un parámetro de confianza respecto, no sólo de los límites de detección para cada elemento, sino también de la capacidad de discriminar uno de otro, en rangos de concentración muchas veces mayores que la detección límite.

2. La capacidad de resolver con mayor exactitud superposiciones múltiples, determinando la real función respuesta del detector producida por estos elementos, para regiones específicas del espectro, a fin de complementar los algoritmos existentes a la hora de determinar la cuantificación relativa obtenida en la deconvolución del espectro.
3. El estudiar el rango de linealidad para las regiones específicas de superposición, que permitan implementar procesos de cuantificación externa, a fin de poder realizar cuantificaciones absolutas en el rango de ultra-trazas sin intervenir la muestra con señales adicionales.

En este trabajo se busca resolver estos desafíos, desarrollando un procedimiento general que incluye una calibración por estándar externo y una deconvolución de las señales espectrales, con las que se ha determinado con gran precisión la proporción relativa y la cuantificación absoluta por medio de TXRF. El procedimiento propuesto fue aplicado a un gran número de casos experimentales para determinar, en primera instancia, la capacidad de identificar la presencia de trazas de señales de arsénico en presencia de grandes señales de interferencia de plomo y, luego, la deconvolución múltiple de metales pesados en rangos de ultra trazas cercanos a las normativas existentes. Para la calibración por un estándar externo, se estudió el rango de validez para su implementación en los elementos de interés y su aplicación en muestras de estándar certificado, produciendo excelentes resultados para la cuantificación de los elementos mencionados. En este trabajo se mostrará la calidad de los resultados obtenidos para metales pesados específicos de interés actual, en el rango de respuesta lineal de 0,2 a 200ng.

4.3. Descripción del Proceso Experimental

4.3.1. Instrumental

El sistema analítico TXRF utilizado consiste en un espectrómetro S2 PICOFOX BRUKER (Fig. [4.1]), el cual se encuentra al interior de una cubierta de protección biológica a la exposición de rayos X. El sistema se encuentra conformado por:

- Un tubo de rayos X metal-cerámico de blanco de molibdeno, trabajando a una potencia máxima de 50 W, el cual acelera un flujo de electrones de $1mA$ a una diferencia de potencial de $50kV$, y es enfriado por aire.
- Un monocromador por multicapas de Carbono-Níquel de $150nm$.
- Un detector Silicon Drift(SSD) XFlash® de alta resolución enfriado por peltier, sin necesidad de un sistema de enfriamiento adicional de nitrógeno líquido. El área activa del detector es de $10mm^2$, con una resolución energética $< 140eV$ a $100kcps$ (ancho para la línea $K\alpha$ del Manganeso de $135,9keV$).



Figura 4.1: Equipo Portable S2 Picofox (BRUKER Analitcal System)

4.3.2. Preparación de la Muestras

Para estudiar la aplicación del método propuesto en el capítulo anterior, en el procesamiento de datos con TXRF para identificar y deconvolucionar señales superpuestas, se utilizaron en las pruebas un set de muestras puras mono-elementales MERCK de calcio, cadmio, antimonio, arsénico, talio y plomo (solución trazable al SRM del NIST, a 1000 mg/l CertiPUR®) en concentraciones de 1000mg/L y estándares certificados multi-elementales MERCK XVI (solución estándar ICP multi-elemental con 21 elementos diluidos en ácido nítrico, 100 mg/l: Sb, As, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Sr, Tl, Ti, V, Zn CertiPUR®), MERCK X (solución estándar ICP multi-elemental para el análisis de aguas superficiales. 23 elementos diluidos en ácido nítrico CertiPUR®: 10 – 100µg/l para B, Fe, Mo, Sr, As, Ba, Ni, V, Zn, Mn, Co, Pb, Be, Cd, Cr, Cu, Bi, Se, Tl; y 3 – 35mg/l para K, Na, Mg, and Ca).

Las muestras fueron preparadas para su medición por medio del método de secado de gota. Este método consiste en la deposición de un pequeño volumen de la muestra solución (en este caso, volúmenes en un rango de 2 – 10µl) por medio de una micropipeta sobre un reflector de cuarzo de 30mm de diámetro y secado por medio de una lámpara infrarroja. Los portamuestras con los residuos de muestras resultantes luego de evaporar la parte líquida de la solución, son depositados en la entrada analizadora del espectrómetro TXRF PICOFOX. En el proceso de medición las muestras son irradiadas por un tiempo de 1000 s, y un reporte de las cuentas detectadas por el detector canal a canal es obtenido para su procesamiento, tanto por el software interno como por el algoritmo de procesamiento externo implementado.

Las distintas etapas en la preparación de las muestras para el estudio de la viabilidad de la formulación consisten en:

Determinación de las Funciones Características Mono-Elementales y sus Sensibilidades Relativas: La determinación de la forma característica de la señal espectral de cada elemento (funciones mono-elementales) para cada región específica del espectro, busca ser determinada con la mayor exactitud y precisión posible. Para esto, se realizaron mediciones con estándares certificados Merck de muestras mono-elementales de calcio, cadmio, antimonio, arsénico, talio y plomo; para asegurar que las muestras utilizadas son de alta pureza y, por ende, la no existencia de trazas de otros elementos que distorsionen de forma significativa la señal característica del elemento medido. Esto puede ser verificado directamente durante la medición al no observarse otras señales espurias, lo que asegura una gran exactitud en la determinación de cada señal. La concentración usada para la medición fueron las originales del producto comercial (1000 ppm) y por un largo periodo de medición (2000 s) de forma de obtener una gran estadística de conteo y definir con mayor precisión la forma característica de la señal fluorescente.

Para definir el valor de la sensibilidad relativa de dichos elementos en la región de interés específica, para ser utilizada en la determinación de la concentración relativa de los elementos en superposición, se procedió a seguir la definición usual de sensibilidad relativa, la cual cuantifica la proporción en el número de cuentas generadas por cada elemento en cada región del espectro, para una concentración y tiempo dado. Esta proporción se obtuvo directamente, relacionando el número de cuentas obtenida en la medición de cada función mono-elemental, al utilizar para dicha determinación de estándares en igual concentración e igual tiempo de medición.

Determinación del Intervalo de Confianza para la Detección de Señales: Para determinar el rango de aplicabilidad del método para una región espectral específica, fue preparado un set de 19 soluciones con mezclas de plomo y arsénico en diferentes proporciones relativas y en concentraciones en un rango de 1 a 40 ppm. El método propuesto fue utilizado para determinar los límites de ϕ ($\phi = m_{As}/m_{Pb} = C_{As}/C_{Pb}$) en los que el equipo es capaz de identificar la presencia o no de la señal de un elemento. La Tabla[4.2] muestra las distintas muestras preparadas.

Rango lineal y Curvas de Calibración en Masa Absoluta: La calibración del factor alfa en función de la masa absoluta definido en el método propuesto, fue realizado preparando soluciones con los elementos presentes en las regiones de superposición a estudiar (superposición arsénico-talio-plomo y calcio-cadmio-antimonio) en diversas concentraciones, y depositando un volumen constante de $2\mu l$ en los portamuestras a fin de obtener residuos a analizar, en un rango de masa que va desde los $0,2ng$ a los $200ng$ (rango de respuesta lineal de la técnica). Adicionalmente, se prepararon muestras en concentraciones mayores a fin de estudiar el tipo de respuesta conseguido entre el factor alfa y la masa absoluta depositada, para rangos entre los $200ng$ y $2000ng$ a fin de estudiar su aplicabilidad en soluciones de mayor concentración. Dichas muestras fueron preparadas por un proceso de dilución sucesivo, a partir de la muestra de mayor concentración preparada, utilizando agua desionizada y bidestilada nano-Q, cuya calidad fue verificada previamente por medio del equipo, para descartar la existencia de trazas contaminantes.

Preparación de Estándares Certificados: La implementación del método fue realizada en una primera etapa utilizando estándares certificados MERCK XVI y MERCK X, a partir de los cuales se procedió a preparar en recipientes debidamente verificados, para asegurar la no existencia de trazas contaminantes, un set de 6 soluciones a igual concentración original (3 soluciones para cada estándar), a fin de evaluar la capacidad del método para resolver las superposiciones arsénico-talio-plomo y cadmio-antimonio-calcio. Las 6 soluciones fueron depositadas por triplicado sobre portamuestras según el procedimiento descrito anteriormente y medidas para evaluar la dispersión en los valores obtenidos. Adicionalmente otras 3 muestras MERCK X fueron preparadas adhiriendo un estándar interno de cobalto mono-elemental Merck en una concentración de 10 ppm con el objetivo de comparar la capacidad de cuantificación respecto este parámetro.

4.3.3. Procesamiento de datos

La adquisición de las cuentas en cada canal durante el proceso de medición fue realizada por el software SPECTRA 6.1, diseñado para el análisis de datos en espec-

troscopía de rayos X, diseñado por Bruker e incluido con el equipo PICOFOX S2. El software produce un archivo de salida con formato .spx, el cual fue procesado directamente por el software Spectra, y un archivo de salida con formato .txt, que fue procesado por el método propuesto y por el software AXIL. Los datos procesados por el procedimiento propuesto fueron analizados por las correspondientes funciones respuesta experimentales del detector para la superposición de cadmio-antimonio-calcio y arsénico-talio-plomo. Para esto, se maximizó la ecuación , para determinar los coeficientes K_1 , K_2 , y K_3 (Fig.[4.2]). Adicionalmente, los resultados fueron comparados con la información certificada de las concentraciones relativas y las concentraciones absolutas, conocidas en las muestras estándar utilizadas.

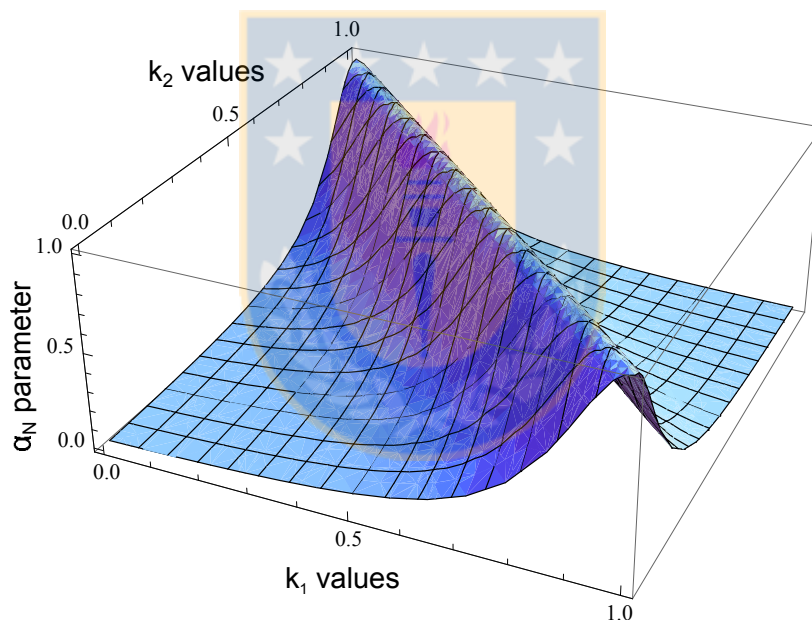


Figura 4.2: Se muestran los valores obtenidos para el parámetro $\hat{\alpha}_N$ en función de los coeficientes k_1 , k_2 ($k_3=1-k_1-k_2$). Los valores máximos obtenidos para el parámetro $\hat{\alpha}_N$ determinan los coeficientes k_1 , k_2 and k_3 buscados, los cuales determinan la proporción relativa de los elementos en la superposición.

4.4. Análisis y discusión de los resultados obtenidos

Para obtener evaluaciones de la exactitud, mejorar los resultados por el procedimiento propuesto y posibilitar la obtención de una cuantificación absoluta, se estudiaron dos

muestras de certificados en la gama de concentración de ppm (Merck XVI) a ppb (Merck X). La evaluación de la capacidad de deconvolución y cuantificación absoluta fue realizada para el espectro específico de superposición (ver Figuras [4.3] y [4.4]), producido en el análisis del arsénico-talio-plomo y calcio-antimonio-cadmio.

4.4.1. Rango de confianza donde es posible determinar un elemento

Los límites de concentración relativa ϕ ($\phi = m_{As}/m_{Pb} = C_{As}/C_{Pb}$) en que el equipo identificó la presencia de un elemento en proporción mucho menor que otro, para una superposición específica del espectro, fue evaluado por medio del parámetro $\hat{\alpha}_N$ obtenido cuando la función experimental de respuesta del detector, es definida por una superposición de señales de As y Pb, respecto a los valores obtenidos cuando la señal característica es definida de forma independiente por una señal de arsénico pura o una señal de plomo pura. El factor ajustado sólo con arsénico de $\hat{\alpha}_N^{As}$, se acerca al valor de $\hat{\alpha}_N$, cuando la cantidad de plomo presente en la muestra disminuye, mientras que el ajuste sólo con plomo $\hat{\alpha}_N^{Pb}$ se acerca al valor de $\hat{\alpha}_N$ cuando la concentración de plomo es mucho mayor que la del arsénico. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla[4.2].

La Tabla[4.2] muestra los límites de concentración relativa que la nueva metodología puede identificar en la señal de plomo y arsénico de una muestra. De acuerdo al conjunto de muestras analizadas, no es posible determinar la presencia de arsénico sobre plomo para una relación superior a $C_{Pb} = 41,5C_A$ debido a que el ajuste con los dos elementos no se puede diferenciar de un ajuste sólo con una función de plomo pura. Por otro lado, el procedimiento identificó la presencia de la señal de plomo en arsénico de una muestra donde la relación de concentración como máximo era de $C_{Pb} = 0,03C_{As}$ (Fig.[4.5]).

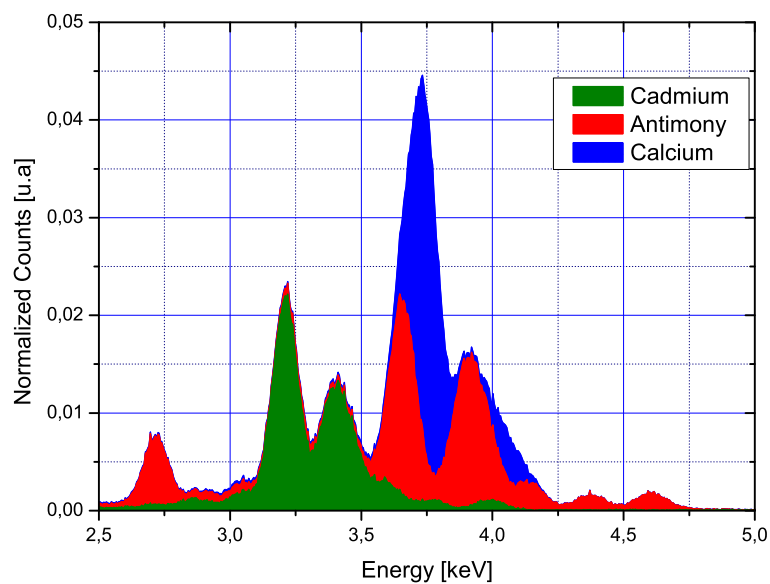


Figura 4.3: Superposición de Cadmio (verde), Antimonio (rojo) y Calcio (azul) en el ROI considerado

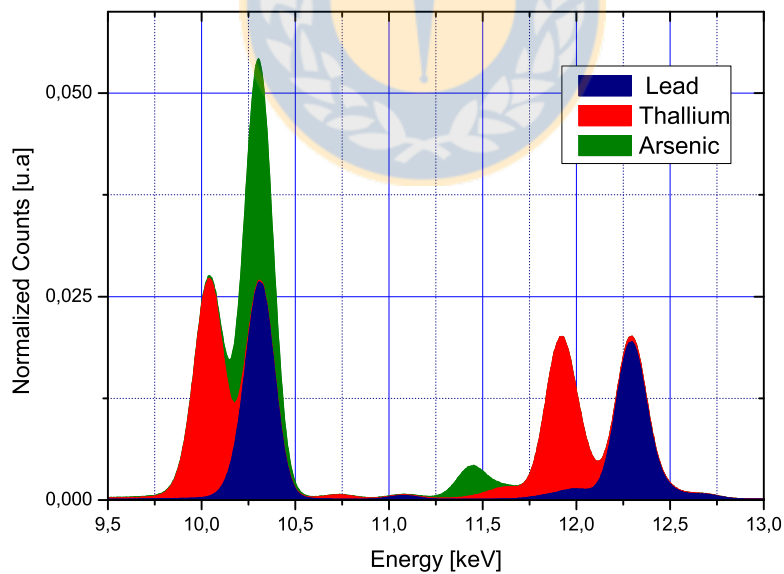


Figura 4.4: Superposición de Arsénico (verde), Talio (rojo) y Plomo (azul) en el ROI considerado

$\phi = C_{Pb}/C_{As}$	$\hat{\alpha}_N \pm \Delta\alpha_N$	$\hat{\alpha}_N^{As} \pm \Delta\alpha_N^{As}$	$\hat{\alpha}_N^{Pb} \pm \Delta\alpha_N^{Pb}$
41,53	0,9953 ± 0,0016	0,1792 ± 0,0007	0,9930 ± 0,0016
16,85	0,9900 ± 0,0004	0,2958 ± 0,0002	0,9818 ± 0,0004
9,489	0,9951 ± 0,0012	0,3596 ± 0,0007	0,9780 ± 0,0012
4,901	0,9946 ± 0,0013	0,4738 ± 0,0009	0,9557 ± 0,0013
3,378	0,9943 ± 0,0014	0,5308 ± 0,0010	0,9310 ± 0,0013
3,076	0,9886 ± 0,0018	0,5401 ± 0,0013	0,9170 ± 0,0017
2,138	0,9931 ± 0,0017	0,6057 ± 0,0013	0,8833 ± 0,0016
1,820	0,9923 ± 0,0019	0,6299 ± 0,0015	0,8597 ± 0,0018
1,281	0,9941 ± 0,0013	0,6862 ± 0,0011	0,8003 ± 0,0012
1,171	0,9864 ± 0,0032	0,6966 ± 0,0027	0,7777 ± 0,0028
0,802	0,9929 ± 0,0012	0,7546 ± 0,0010	0,6928 ± 0,0010
0,778	0,9916 ± 0,0016	0,7577 ± 0,0014	0,6838 ± 0,0013
0,753	0,9944 ± 0,0007	0,7647 ± 0,0006	0,6774 ± 0,0006
0,612	0,9900 ± 0,0016	0,7893 ± 0,0015	0,6196 ± 0,0013
0,339	0,9891 ± 0,0016	0,8565 ± 0,0015	0,4544 ± 0,0011
0,284	0,9931 ± 0,0018	0,8776 ± 0,0017	0,4111 ± 0,0012
0,279	0,9815 ± 0,0038	0,8697 ± 0,0035	0,4025 ± 0,0024
0,212	0,9845 ± 0,0023	0,8936 ± 0,0022	0,3327 ± 0,0013
0,029	0,9885 ± 0,0015	0,9729 ± 0,0015	0,0663 ± 0,0004

Cuadro 4.2: Valores obtenidos para el factor $\hat{\alpha}_N$ al utilizar como función característica de respuesta del detector una señal de Arsénico pura, una señal de Plomo pura y una señal compuesta de Arsénico y Plomo, para cada una de las muestras del set experimental clasificadas por su valor de concentración relativa ϕ .

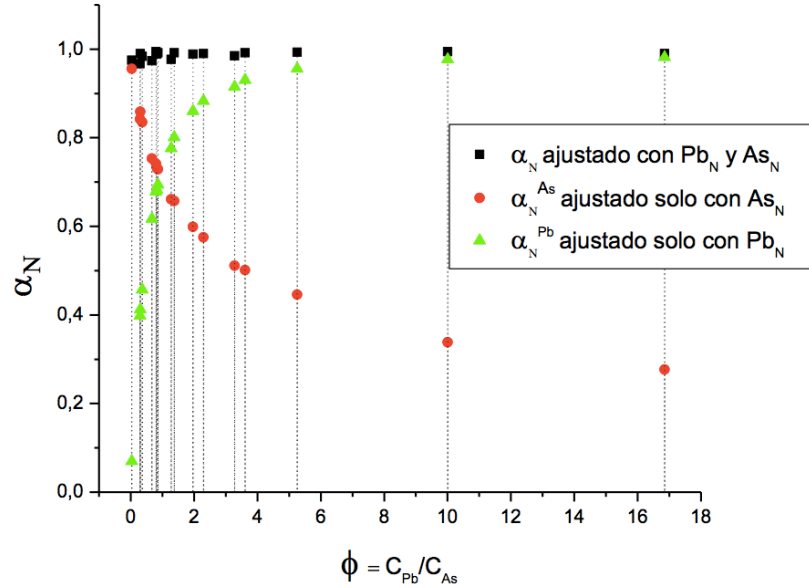


Figura 4.5: Límites observados en función de la concentración relativa ϕ , para los ajustes con función características de un solo elemento, respecto a un ajuste con ambas funciones presentes en la muestra

4.4.2. Concentraciones Relativas Obtenidas para Muestras Certificadas

La determinación de la concentración relativa de arsénico respecto a talio y plomo, y calcio respecto al antimonio y cadmio se realizó mediante la maximización del coeficiente alfa normalizado, descrito en la Ec.[3.24]. Los coeficientes K_1 , K_2 , y K_3 , que maximizan el parámetro α_N , se muestran en la Tabla [??,4.4].

A partir de dichos coeficientes (k_1 , k_2 , k_3) es posible obtener las correspondientes concentraciones relativas de los elementos buscados (talio/arsénico, plomo/arsénico, cadmio/calcio, antimonio/calcio) por medio de la Ec.[3.29] y conociendo previamente la sensibilidad relativa respectiva obtenida experimentalmente como fue descrita en el método experimental. Los resultados obtenidos por el método propuesto y por los programas Spectra y AXIL, fueron comparadas con los valores certificados, informados por el productor de los estándar, en las Tablas [4.5,4.6].

Merck XVI Arsénico-Talio-Plomo			
Coefficientes	Muestra I	Muestra II	Muestra III
k1	0,3738	0,3799	0,3747
k2	0,2298	0,2266	0,2274
k3	0,3965	0,3934	0,3979
$\hat{\alpha}_N$	0,9998	0,9998	0,9998
Merck XVI Calcio-Antimonio-cadmio			
Coefficientes	Muestra I	Muestra II	Muestra III
k1	0.2274	0.2265	0.2233
k2	0.3607	0.3638	0.3632
k3	0.4119	0.4098	0.4134
$\hat{\alpha}_N$	0.9889	0.9886	0.9893

Cuadro 4.3: Coeficientes K1, K2, K3 promedios que maximizan el factor $\hat{\alpha}_N$ y los valores obtenidos por este factor en el método propuesto, cuando es aplicado a muestras certificadas para las regiones de superposición Arsénico-Plomo-Talio y Calcio-Cadmio-Antimonio

Merck X Arsénico-Talio-Plomo			
Coefficientes	Muestra I	Muestra II	Muestra III
k1	0.3039	0.2838	0.2708
k2	0.1017	0.0903	0.1058
k3	0.5944	0.6258	0.6234
$\hat{\alpha}_N$	0.9750	0.9405	0.9520

Cuadro 4.4: Coeficientes K1, K2, K3 promedios que maximizan el factor $\hat{\alpha}_N$ y los valores obtenidos por este factor en el método propuesto, cuando es aplicado a muestras certificadas para la región de superposición Arsénico-Plomo-Talio

ϕ Cadmio/Calcio				
	Valor Certificado	Método Propuesto	Método Spectra	Método AXIL
Muestra I	1.000	1,069 \pm 0,013	0,553 \pm 0,014	0,502 \pm 0,043
Muestra II	1.000	1,070 \pm 0,013	0,534 \pm 0,014	0,360 \pm 0,030
muestra III	1.000	1,045 \pm 0,013	0,485 \pm 0,013	0,342 \pm 0,035
Promedio	1.000	1,061 \pm 0,013	0,524 \pm 0,014	0,402 \pm 0,036
ϕ Antimonio/Calcio				
	Valor Certificado	Método Propuesto	Método Spectra	Método AXIL
Muestra I	1.000	0,986 \pm 0,012	1,059 \pm 0,014	0,589 \pm 0,016
Muestra II	1.000	0,999 \pm 0,012	1,076 \pm 0,013	0,718 \pm 0,018
muestra III	1.000	0,989 \pm 0,013	1,047 \pm 0,013	0,722 \pm 0,018
Promedio	1.000	0,991 \pm 0,012	1,061 \pm 0,013	0,676 \pm 0,017

Cuadro 4.5: Comparativa de la capacidad para determinar la concentración relativa en un espectro superpuesto de Calcio-Antimonio-Cadmio en muestras de estándar certificado Merck XVI, por el método propuesto y por los métodos de los softwares Spectra and AXIL

ϕ Talio/Arsénico				
	Valor Certificado	Método Propuesto	Método Spectra	Método AXIL
Muestra I	1.000	0,992 \pm 0,001	0,969 \pm 0,004	0,669 \pm 0,003
Muestra II	1.000	0,986 \pm 0,001	0,954 \pm 0,004	0,656 \pm 0,003
muestra III	1.000	0,978 \pm 0,001	0,952 \pm 0,004	0,653 \pm 0,003
Promedio	1.000	0,986 \pm 0,001	0,958 \pm 0,004	0,659 \pm 0,003
ϕ Plomo/Arsénico				
	Valor Certificado	Método Propuesto	Método Spectra	Método AXIL
Muestra I	1.000	0,982 \pm 0,001	1,022 \pm 0,004	40,698 \pm 0,003
Muestra II	1.000	1,006 \pm 0,001	1,027 \pm 0,004	0,730 \pm 0,004
muestra III	1.000	0,981 \pm 0,001	1,013 \pm 0,004	0,802 \pm 0,003
Promedio	1.000	0,990 \pm 0,001	1,021 \pm 0,004	0,734 \pm 0,003

Cuadro 4.6: Comparativa de la capacidad para determinar la concentración relativa en un espectro superpuesto de Arsénico-Talio-Plomo, en muestras de estándar certificado Merck XVI, por el método propuesto y por los métodos de los softwares Spectra and AXIL

Los valores obtenidos muestran que el método propuesto calcula de mejor manera la proporción correcta en estos escenarios específicos de medición, respecto a otra formulación de deconvolución basada típicamente en modelos teóricos para las señales de fluorescencia. Además, los resultados obtenidos son muy precisos respecto a los valores reportados por el estándar certificado. La Fig.[4.6] muestra una comparación para el ajuste obtenido de la deconvolución de uno de los elementos que presenta mayor dificultad en su análisis por TXRF, como lo es el cadmio, mediante el método formulado y los software tradicionales.

Con el objetivo de evaluar el método, en el caso general en que los elementos no se encuentran en igual proporción ϕ y la concentración de los elementos buscado se encuentra en el rango de los ppb, la formulación fue aplicada a los datos obtenidos en la medición del estándar de agua certificada Merck X. Los valores obtenidos por la formulación y por los softwares anteriormente utilizados, son mostrados en la Tabla[4.7].

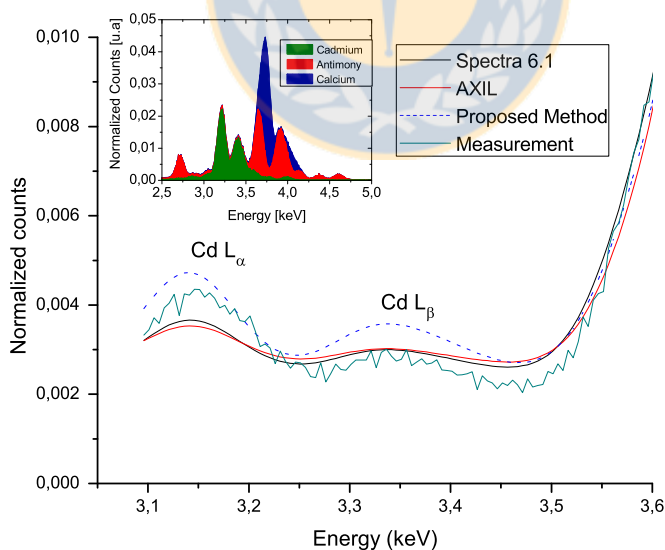


Figura 4.6: Comparación del ajuste obtenido para la cuantificación del Cadmio en la deconvolución de la superposición Cadmio-Antimonio-Calcio, por el método propuesto y por el método de los softwares Spectra y AXIL.

La información obtenida muestra como, en el caso de la deconvolución arsénico-plomo, es posible obtener pequeñas mejoras que para las estrictas normativas actualmente existentes en el mundo, pueden marcar claras diferencias para los valores de concentración estudiados. Por otro lado, para la deconvolución del talio, en general, no fue posible obtener resultados mucho mejores que los ya obtenidos por los softwares tradicionales, debido a que las concentraciones de talio estudiadas se encuentran en los límites de detección que la técnica era capaz de diferenciar de la señal de arsénico. Sin embargo, las mejoras obtenidas para las concentraciones mayores, motivan a que sí es posible obtener mejoras para valores comprendidos entre estos dos rangos.

ϕ Talio/Arsénico				
	Valor Certificado	Método Propuesto	Método Spectra	Método AXIL
Muestra I	0.200	0,293 \pm 0,010	0,159 \pm 0,025	0,177 \pm 0,025
Muestra II	0.200	0,291 \pm 0,011	0,167 \pm 0,035	0,154 \pm 0,026
muestra III	0.200	0,247 \pm 0,010	0,106 \pm 0,017	0,151 \pm 0,026
Promedio	0.200	0,277 \pm 0,010	0,144 \pm 0,026	0,162 \pm 0,026
ϕ Plomo/Arsénico				
	Valor Certificado	Método Propuesto	Método Spectra	Método AXIL
Muestra I	0.500	0,533 \pm 0,013	0,378 \pm 0,025	0,436 \pm 0,049
Muestra II	0.500	0,453 \pm 0,010	0,348 \pm 0,052	0,482 \pm 0,055
muestra III	0.500	0,472 \pm 0,013	0,243 \pm 0,026	0,406 \pm 0,054
Promedio	0.500	0,486 \pm 0,012	0,323 \pm 0,034	0,446 \pm 0,053

Cuadro 4.7: Comparativa de la capacidad para determinar la concentración relativa, en el rango de ultra-trazas, un espectro superpuesto de Arsénico-Talio-Plomo, en muestras de estándar de agua certificada (Merck X), por el método propuesto y por los métodos de los softwares Spectra and AXIL

4.4.3. Concentraciones Absolutas Obtenidas en Muestras Certificadas

Para la aplicación de una cuantificación absoluta por medio de una calibración externa, se realizó un ajuste lineal entre los valores de una respecto a la masa absoluta depositada. Para ello, se midieron grupos de muestras con sólo los elementos de la superposición a diferentes concentraciones. La Fig.[4.7] muestra la respuesta lineal obtenida. Las muestras medidas se obtuvieron mediante un proceso de dilución donde se evaluó el contenido en masa absoluta de los elementos en la zona de superposición. En la superposición de arsénico-talio y plomo, la respuesta lineal obtenida fue 0,2 a 200ng. Por otro lado, para la superposición de calcio-cadmio-antimonio, el rango de linealidad encontrado fue de 2 – 2000ng.

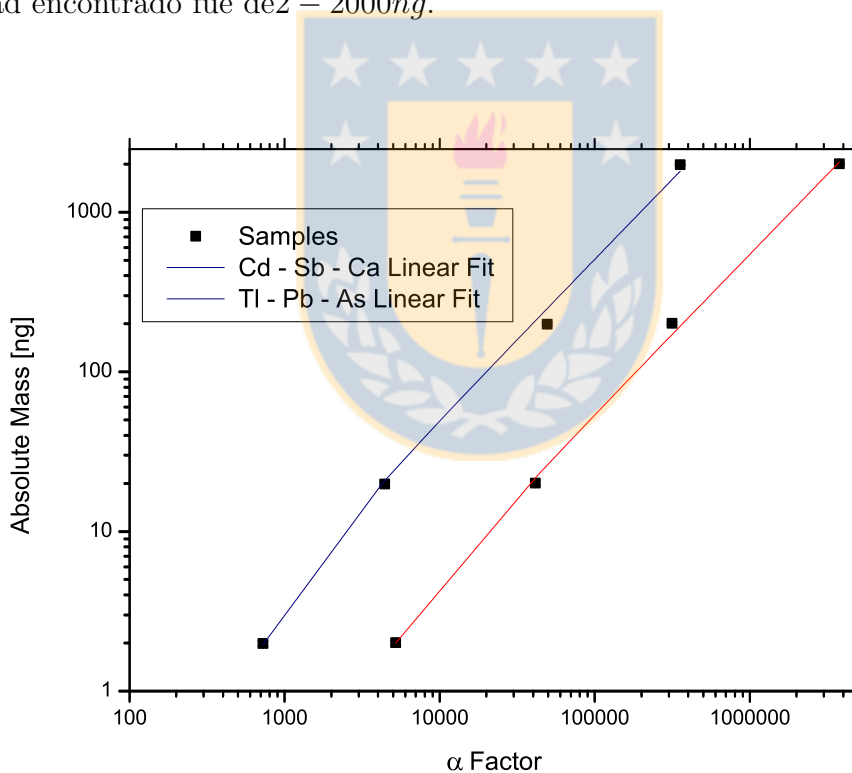


Figura 4.7: Calibración externa para la cuantificación absoluta de la cantidad de masa depositada en el portamuestras utilizando el factor $\hat{\alpha}$ para las superposiciones Calcio-Antimonio-Cadmio y Arsénico-Talio-Plomo

En el intervalo de respuesta lineal, el valor obtenido para el factor alfa, como la

función de la unidad de masa, en muestras de plomo-talio-arsénico, en el intervalo de 0,2 a 200ng, está dada por:

$$w(\alpha) = (0,000269 \pm 0,000016)\alpha + (0,00484 \pm 0,03782) \quad (4.1)$$

De igual forma, el parámetro α como función de la masa, para la calibración cadmio-antimonio-calcio, está dado por:

$$w(\alpha) = (0,00483 \pm 0,00031)\alpha + (0,13887 \pm 0,58399) \quad (4.2)$$

Si conocemos el volumen original de la muestra utilizada, las relaciones expresadas anteriormente se puede expresar en términos de concentraciones absolutas. El estándar de calibración externo se llevó a cabo para la cuantificación de ultra-trazas de arsénico, talio y plomo en muestras certificadas de agua, para estudiar su capacidad de ser utilizada en las actuales normativas vigentes, respecto a las restricciones de su concentración en las aguas para uso humano. Además, esta formulación se implementó en la cuantificación de altas concentraciones, típicamente presentes en aguas de desechos industriales. Los resultados obtenidos por la formulación de estas mediciones se muestran en las Tablas[4.8,4.9]. Estos valores muestran cómo el parámetro $\hat{\alpha}$ produce muy buenos valores utilizando el proceso de calibración implementado en el rango lineal estudiado.

Elemento	Muestra I [ppb]	Muestra II [ppb]	Muestra III [ppb]	Promedio [ppb]	valor Certificado [ppb]
Arsénico	51,2 ± 0,4	54,7 ± 0,4	42,8 ± 0,4	49,6 ± 0,4	50
Talio	14,9 ± 0,4	13,5 ± 0,4	12,5 ± 0,4	13,6 ± 0,4	10
Plomo	23,2 ± 0,4	25,8 ± 0,4	22,8 ± 0,4	23,9 ± 0,4	25

Cuadro 4.8: Cuantificación absoluta por medio del parámetro $\hat{\alpha}$ para elementos en la superposición de Arsénico-Talio-Plomo en muestras de aguas certificadas en el rango de ultra-trazas

Elemento	Muestra I [ppm]	Muestra II [ppm]	Muestra III [ppm]	Promedio [ppm]	Valor Certificado [ppm]
Calcio	96,37 ± 0,6	96,12 ± 0,6	94,51 ± 0,6	95,67 ± 0,6	100
Antimonio	95,03 ± 0,6	96,07 ± 0,6	93,48 ± 0,6	94,86 ± 0,6	100
Cadmio	103,88 ± 0,6	102,88 ± 0,6	98,85 ± 0,6	101,59 ± 0,6	100

Cuadro 4.9: Cuantificación absoluta por medio del parámetro $\hat{\alpha}$ para elementos en la superposición de Calcio-Antimonio-Cadmio en muestras líquidas a alta concentración

4.5. Conclusiones

En este trabajo se ha propuesto un procedimiento que permite una mejora en la deconvolución de la proporción relativa de elementos en regiones específicas de espectros superpuestos, respecto de los valores típicamente obtenidos por los softwares tradicionales de análisis de datos de rayos X. Estas formulaciones permitieron obtener muy buenos resultados para la identificación de metales pesados específicos tales como: cadmio con una mejora de hasta un 41 % respecto de las formulaciones que utilizan para modelar dicha señal fluorescente, una función analítica, y para el antimonio fue posible obtener mejoras de hasta un 5,2 %. En el caso de la superposición arsénico-talio-plomo, se lograron mejoras en la detección de plomo en bajas concentraciones (rango de pocos ppb) de hasta un 3,1 %. En el caso del talio, mejoras de hasta 2,9 % fueron obtenidas en muestras líquidas con una alta concentración de dichos metales pesados, pero para ultra bajas concentraciones, no fue posible obtener mejores resultados debido a las incertezas asociadas al ser medidas en rangos muy cercanos al límite de detección instrumental.

De igual forma, el procedimiento desarrollado permitió obtener curvas de calibración para una estandarización externa de cuantificación. Los resultados muestran una alta calidad en los valores obtenidos y una respuesta lineal que fue establecida, en varios órdenes de magnitud, en función de la masa depositada en el portamuestra. Esta estandarización externa para la cuantificación fue aplicada a muestras certificadas para el

análisis de agua (Merck X), donde los elementos se encuentran presentes en el rango de unos pocos ppb. Adicionalmente, fue aplicado a muestras de estándar certificado Merck XVI, para la determinación de elementos en rango de cientos de ppm. Con ambos tipos de muestras analizadas, se pudo obtener muy buenos resultados, considerando que las muestras no tuvieron que ser interferidas introduciendo un estándar interno, que pueden dificultar la detección de trazas de baja señal.

Existen algunas problemáticas que enfrenta esta formulación, respecto a los métodos tradicionales de deconvolución, ya que que el método de estandarización interna es mucho mas rápido que los métodos de estandarización externa, los cuales requieren una calibración para todos los elementos de forma independiente. Esto podría jugar en contra, al volver los análisis por TXRF mucho mas largos pero, en situaciones específicas, los beneficios en los resultados pueden ser relevantes y el costo-beneficio ser favorable. De igual forma, la deconvolución por ajuste de funciones teóricas utiliza funciones analíticas típicas como gaussianas, a diferencia del método propuesto que requiere medir con gran precisión cada elemento para determinar su función respuesta experimental antes de ser implementado. Sin embargo, utilizando las técnicas de ajuste por funciones experimentales de respuesta del detector, se pronostica que tendrán un fuerte impacto en el futuro para el control de calidad en TXRF.

Capítulo 5

Caracterización y Cuantificación de los constituyentes del Hormigón por Métodos No Destructivos.

5.1. Introducción

La combinación adecuada de cemento, agua, arena y agregados o piedras, produce el material denominado hormigón. La evaluación no destructiva de este material, se ha vuelto en el último tiempo de suma importancia para la industria constructora, ya que son requeridos, cada vez más, hormigones de alta resistencia con propiedades específicas y que estarán sometidos a ambientes agresivos. En este requerimiento, los distintos constituyentes principales y secundarios del hormigón junto con la proporción agua/cemento han demostrado jugar un rol sumamente importante en estas propiedades del producto final [43].

El rol que juega la proporción de agua/cemento durante la elaboración de la mezcla, y su posterior evolución durante el curado y la vida útil de la estructura, por el ingreso o remoción adicional por medio del ambiente, han sido ampliamente estudiados [43,91]. El agua necesaria para hacer la mezcla trabajable genera una red de poros, los cuales se llenan con una fase líquida que tiene un pH muy alcalino y que es rico en diferentes

iones. Esta fase líquida, además, se encuentra en equilibrio con diferentes fases sólidas, algunas de ellas es el gel CSH. Esta red de poros hace que grandes zonas del material estén en contacto directo con el medio ambiente, favoreciendo su ataque por agentes agresivos (físicos o químicos), que originan el deterioro del hormigón [92]. Cuando la pasta de cemento se pone en contacto con el agua, las fases sólidas, que son estables en el pH alcalino del hormigón, se disuelven. La alteración en la disolución inducida se considera que es uno de los principales factores que alteran las propiedades físicas del concreto [93, 94]. De igual forma, junto con el agua ingresan un conjunto variado de iones y complejos, siendo una de las formas más frecuentes de ataque químico al concreto el de la acción de los sulfatos [95].

Tradicionalmente, el calcio se ha utilizado como un indicador del deterioro químico del hormigón, ya que es el elemento principal de los hidratos y desempeña un papel esencial en las reacciones químicas [44, 96]. Investigaciones más recientes han reportado el importante rol que jugarían otros elementos y compuestos secundarios, tales como Mg, Al, sulfatos y Fe en las características y propiedades de la estructura final [97]. Sin embargo, en el complejo problema de la durabilidad del hormigón, y más concretamente en el de su resistencia, intervienen tantos factores variables que es muy difícil establecer cuál o cuáles de los posibles mecanismos químicos de ataque a la pasta de cemento son los que operan de forma preferente y decisiva en cada caso, y si otros elementos secundarios juegan también roles claves en este proceso. Esto principalmente por una falta de conocimiento fundamental en el comportamiento de estas especies secundarias, debido a la dificultad en la identificación, cuantificación y el continuo seguimiento de su evolución, por medio de las técnicas analíticas utilizadas tradicionalmente.

La determinación de los constituyentes del hormigón es realizada típicamente por técnicas destructivas utilizando métodos espectroscópicos tradicionales (ICP-OES, AAS, etc.) o la utilización de técnicas no destructivas que muchas veces sólo son capaces de determinar fases de estructuras, siendo ineficaces para elementos en estados amorfos [98]. Recientemente, han sido estudiadas e implementadas, de forma preliminar, algunas al-

alternativas a estas técnicas tradicionales, tales como: análisis por *Scattering* inelástico de neutrones y Transmisión de neutrones, que son capaces de estudiar muestras de tamaños considerables y realizar estudios más profundos de la estructura, siendo capaces de determinar concentraciones de hidrógeno asociados al contenido de agua utilizado en la mezcla [99]. Otras técnicas de tipo no destructivas, pero con la factibilidad de identificar un amplio espectro de elementos, son las llamadas técnicas por análisis de haz de Iones, destacándose las técnicas PIXE y RBS, donde trabajos recientes han mostrado la capacidad de poder realizar análisis *in situ* de muestras de gran volumen, inalcanzables para técnicas analíticas tradicionales, junto con realizar barridos a lo largo de la muestra [45].

La introducción de las técnicas de análisis de haz de iones están fundamentadas en el conocimiento de la interacción de un haz de partículas cargadas con los átomos del material que se desea analizar. Esta técnica se basa en el uso de aceleradores de partículas, generalmente de baja y media energía (entre 0,5 y 4MeV). La detección de los productos de dicha interacción da lugar a diferentes técnicas de espectroscopía (Fig.[5.1]).

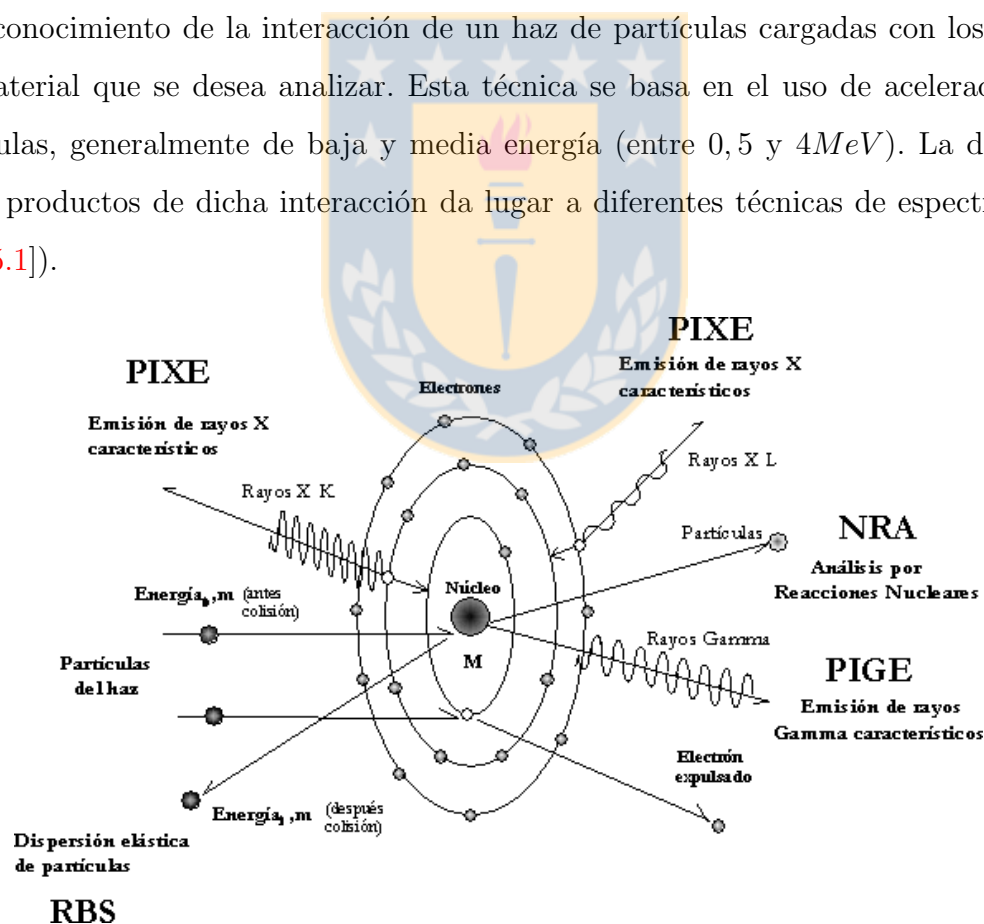


Figura 5.1: Posibles técnicas de análisis obtenidas de la interacción de un haz de iones con la materia

Por lo anterior, es fundamental conocer los procesos que ocurren durante la interacción del haz con la muestra, entre ellos: cómo pierden energía los iones al penetrar en el material, cuál es su dispersión espacial y en energía dentro del material, cómo es la dispersión de las partículas del haz al incidir en el material y la probabilidad de que ésta ocurra (sección eficaz de dispersión).

Las técnicas PIXE y RBS se encuentran entre las más explotadas, debido a que proporcionan resultados confiables para la identificación y cuantificación de elementos químicos desde $C < Z < U$, incluyendo todos los elementos metálicos [19]. Estas técnicas han sido recientemente utilizadas para la cuantificación directa de los principales constituyentes del hormigón como son el calcio y el silicio, junto con estudios preliminares de la evolución de elementos como el aluminio, hierro, magnesio y carbono; y sus variaciones a lo largo de la estructura por ataques externos [45]. Sin embargo, los demás elementos secundarios y en especial los elementos a nivel de trazas no han sido identificados ni inter-comparados por técnicas que permitan entregar información confiable de su concentración en la muestra, típicamente por no haber sido detectados por los límites de detección de los instrumentos complementarios utilizados.

5.2. Formulación del Estudio Propuesto

La capacidad de las técnicas PIXE/RBS de realizar un análisis no destructivo directo en la muestra determinando simultáneamente un gran número de elementos constituyentes y de realizar barridos a lo largo de la muestra, la impulsan como un gran candidato a mejorar y complementar los actuales métodos normativos respecto a la concentración de los distintos constituyentes cuando éstos son preparados en distintas proporciones.

Una pequeña ventaja/desventaja de estas técnicas es producida por el tamaño del haz incidente. Al ser de sólo cientos a unos pocos miles de micrómetros, es capaz de hacer barridos exactos de constituyentes en zonas específicas de las muestras en estu-

dio, pero a la vez sus resultados pueden verse fuertemente influenciados al incidir sobre segmentos macroscópicos, propios de los agregados de la mezcla, dando información solo de los constituyentes y no de la mezcla completa [46]. Esta dificultad genera la necesidad de medir y promediar en varias regiones de la muestra a modo de descartar estas influencias. La necesidad de asegurar la calidad de los resultados entregados, conllevan necesariamente a verificar y comparar los resultados obtenidos respecto a un análisis analítico total y homogéneo de la muestra en estudio. Para esto, es requerido que los resultados sean comparados con técnicas analíticas capaces de determinar el mismo número de elementos en estudio y con mejores límites de detección y resolución. La inter-comparación de estos resultados entrega valiosa información a fin de establecer la validez de estas técnicas de análisis no destructivo.

Una técnica que ofrece un sinnúmero de ventajas a la hora de analizar mediciones multi-elementales en poco tiempo y en un rango de detección amplio es la técnica TXRF. En los últimos 30 años ha sido reportada la calidad de sus resultados en muchas aplicaciones [100], lo cual la vuelve una técnica de gran utilidad a la hora de inter-comparar y calibrar los resultados obtenidos por técnicas como PIXE y RBS. La desventaja principal de TXRF, a la hora de ser implementado para la medición de muestras de hormigón, es la incapacidad de medir directamente fragmentos o bloques de gran tamaño, por lo que cualquier implementación requiere un estudio previo de los distintos métodos de homogenización posibles, evaluando las distintas ventajas y desventajas que ofrece cada una.

En este trabajo, se estudió la factibilidad de caracterizar y cuantificar la mayor cantidad de elementos principales, secundarios y trazas constituyentes del hormigón de forma simultánea, directa y no destructiva, por medio de las técnicas PIXE/RBS. Las muestras estudiadas fueron preparadas en proporciones de agua/cemento variable, utilizando cemento puzolánico resistente al ataque de agentes sulfurantes, a fin de analizar muestras en las distintas configuraciones utilizadas por la industria. Con el objetivo de verificar la validez de los datos obtenidos y mejorar la exactitud en la cuantificación, se

estudiaron inter-comparaciones con TXRF, donde se probaron distintos mecanismos de homogenización de las muestras, para establecer un método que permitiese comparar los resultados en iguales condiciones, y de esta forma establecer muestras que sirvan como patrones de referencia para futuras mediciones. La calidad de los resultados obtenidos jugará un rol de gran importancia al verificar las futuras potencialidades de las técnicas por análisis de iones en este campo de acción.

5.3. Descripción del Proceso Experimental

5.3.1. Instrumental Utilizado para PIXE y RBS

Las mediciones por las técnicas de análisis de haz de iones PIXE y RBS se realizaron en las instalaciones del Laboratorio de Colisiones Atómicas ubicado en el Centro Atómico Bariloche. PIXE y RBS fueron simultáneamente implementadas utilizando haces de partículas alfa y protones, de 2mm de diámetro, a una energía de $2,0\text{MeV}$, generados por un acelerador Tandem de 2MV . Un detector Sirius SSD, de resolución $< 140\text{eV}$, es ubicado a 45° respecto a la dirección del haz incidente para la detección de rayos X, producida por el proceso de fluorescencia en la interacción alfa/protón-materia. Para mejorar la detección de elementos pesados, el detector puede ser equipado con filtros Mayler de $100\mu\text{m}$ de espesor, con una energía de corte a los $1,7\text{keV}$. Este control en la transmitancia de regiones de energía específicas hacia los detectores, puede mejorar considerablemente el poder de resolución y el límite de detección de elementos de interés específico. En la misma línea de prueba y en la misma cámara de vacío fueron realizadas las mediciones por *backscattering* de las partículas alfa (RBS). El sistema de detección consistió de un sistema de detección comercial y ubicado en geometría Cornell para la detección (ángulo de 170°).

La cuantificación absoluta fue realizada por medio de la utilización, como estándar externo certificado, un sedimento del río Búfalo NIST *SRM* – 8704, que posee información certificada de las concentraciones a nivel de porcentaje en masa de los elementos: Al, Ca, C, Fe, Mg, K, Na, Ti, e información de la concentración a nivel de trazas de

los elementos: Sb, Ba, Cd, Ce, Cs, Cr, Co, Eu, Hf, Pb, Mn, Ni, Sc, Th, U, V, y Zn. El tiempo de medición se definió en función de una cantidad de carga acumulada, producto del haz incidente de algunos mC, y la evaluación e interpretación de los datos adquiridos durante el proceso de medición fue almacenada y procesada por medio del software GUPIX para el caso del análisis por espectroscopia PIXE [101], y por el software SIMRA para los datos obtenidos por espectroscopía RBS [102]. Estos softwares han sido ampliamente utilizados en la literatura y cuentan con una base de datos actualizada respecto a las posiciones de los *peak* e intensidades relativas y bibliotecas con las secciones eficaces de interacción de los elementos en estudio.

5.3.2. Preparación de las Muestras Originales

Para una evaluación de la capacidad de identificación de forma directa los elementos constituyentes a nivel de trazas por las técnicas de PIXE/RBS, y realizar una comparación preliminar de los resultados obtenidos por TXRF, fueron preparadas muestras de probetas de hormigón normadas por parte de la división de control de calidad de Cementos Polpaico (Filial de Holcim Chile), diseñadas con cemento puzolánico (IP) según Nch 158/60, en relaciones de agua/cemento de 0,3 a 0,6. Los tamaños de las probetas utilizadas es: $4 \times 3,5 \text{ cm}^2$ de sección transversal y 15 cm de largo. Además, una muestra del cemento utilizado en la elaboración del Hormigón se analizó, para tener un control de los elementos presentes en él. La Tabla[5.1] muestra las proporciones de cemento, árido y agua utilizada en la confección de cada una.

Cemento [g]	500	500	500	500
Arena normal [g]	150	1500	1500	1500
Agua [g]	150	200	250	300
Razón A/C	0,3	0,4	0,5	0,6

Cuadro 5.1: Proporciones de cemento, árido y agua con las que fueron diseñadas las probetas de hormigón

Para la medición directa, por medio de PIXE/RBS, fueron realizados cortes trans-

versales de 1cm de espesor debido a requerimientos geométricos, para su montaje en la cámara de medición de la línea de haz utilizada. Fueron seleccionaron cortes externos e internos para observar posibles variaciones en la composición a lo largo de las muestras.

5.3.3. Preparación de Muestras Homogéneas

Para una comparación inicial entre los valores obtenidos por medio de TXRF, respecto de los valores obtenidos directamente por PIXE/RBS, fueron cortadas secciones de 1cm de espesor de caras internas y externas de las probetas de hormigón y, posteriormente, fragmentadas finamente por medio de molinos de carburo de tungsteno y agitadas en recipientes de recolección a fin de homogenizar la molienda obtenida.

Una porción de las muestras pulverizadas se comprimió en prensas hidráulicas automáticas, para producir pequeñas muestras homogéneas de tipo *Pellets* comprimidos, para ser medidos directamente por las técnicas de PIXE/RBS. De igual forma, a una pequeña porción de $0,05\text{g}$ de la muestra pulverizada, se le aplicó un procedimiento químico para obtener su disolución ácida. Este procedimiento consistió en aplicar a la muestra pesada 4ml de una solución de agua regia (ácido nítrico con ácido clorhídrico) y posteriormente una solución de 3ml de ácido fluorhídrico, para obtener la disolución de los elementos desde el aluminio hacia adelante. La solución obtenida fue mezclada con 1g de ácido bórico para neutralizar la acción del ácido fluorhídrico que podría dañar los portamuestras utilizados para la posterior medición. La solución obtenida fue enrasada con agua nanopure a 25ml de solución total. A esta solución preparada, le fue adherido un estándar de selenio 10ppm en estado químico de SeO en ácido nítrico a partir de una concentración original de 1000ppm marca MERCK.

Para una inter-comparación definitiva entre las técnicas, es necesario generar un tipo de muestra que sea completamente homogénea a partir de las muestras originales y que sea factible de ser medida por ambas técnicas. Para este requerimiento, fracciones de muestra pulverizada de $0,5\text{g}$ fueron pesadas y sometidas a un proceso fusión con 5g de tetraborato de litio en un crisol de platino a una temperatura de 1200°C , para

obtener las perlas homogéneas que serán medidas.

La fusión consiste en disolver la muestra en un solvente, generalmente un fundente como el borato de litio. Por lo tanto, la temperatura requerida para preparar las muestras debería ser levemente superior al punto de fusión de los fundentes, pero no puede exceder los 1200°C . El metaborato de litio (LiBO_2 , p.f. 850°C) reacciona con óxidos ácidos (ejemplo: SiO_2), y el tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, p.f. 920°C) reacciona con óxidos básicos (ejemplo: CaO). En la práctica, el fundente puede estar constituido por diferentes proporciones de éstas dos sales. El resultado de esta preparación se cristaliza rápidamente durante la fase de enfriamiento, permitiendo que la mezcla fusionada produzca discos vítreos homogéneos y estables. Este proceso fue realizado por duplicado, a fin de generar las muestras que serían medidas por las técnicas de PIXE/RBS y las que serían medidas por TXRF que requerirán un procedimiento adicional.

Para las muestras a ser medidas por TXRF, se procedió a una de disolución ácida similar a la usada para obtener la disolución de las muestras originales. Para esto, un fragmento de aproximadamente 1g de las perlas de fusión generadas fue atacada con agua regia y ácido fluorhídrico, y posteriormente se neutralizó por medio de ácido bórico. Para la cuantificación absoluta fue necesario la adición de un estándar interno de arsénico 10ppm en estado químico de $\text{As}(\text{NO}_3)$ en ácido nítrico a partir de una concentración original de 1000ppm marca MERCK.

5.4. Resultados y Análisis de las Mediciones

5.4.1. Análisis Directo de Muestras de Hormigón por PIXE/RBS

Para comparar las posibles fluctuaciones generadas por la heterogeneidad de la muestra, el haz de partículas alfa fue incidido en dos posiciones diferentes, en tiempos de adquisición equivalentes (5mC de carga acumulada, equivalentes a 50min aproximadamente) para muestras internas y externas de una misma probeta de hormigón. Los valores promedios obtenidos para muestras internas y externas son mostrados en las

Tablas[5.2,5.3]. En la medición fue posible identificar la totalidad de los elementos principales asociados a los compuestos Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , SO_3 , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , como también los elementos secundarios asociados a los compuestos P_2O_5 , TiO_2 , junto con trazas de Cloro.

Principales	0,3 I [%]	0,4 I [%]	0,5 I [%]	0,6 I [%]
Sodio	$1,974 \pm 0,017$	$1,883 \pm 0,017$	$1,109 \pm 0,012$	$1,431 \pm 0,015$
Magnesio	$0,490 \pm 0,008$	$0,519 \pm 0,008$	$0,559 \pm 0,009$	$0,597 \pm 0,008$
Aluminio	$2,01 \pm 0,043$	$2,401 \pm 0,050$	$2,468 \pm 0,065$	$1,625 \pm 0,036$
Silicio	$20,91 \pm 0,06$	$24,22 \pm 0,08$	$25,16 \pm 0,07$	$24,67 \pm 0,07$
Azufre	$0,189 \pm 0,034$	$0,31 \pm 0,15$	$0,216 \pm 0,074$	$0,133 \pm 0,010$
Potasio	$1,406 \pm 0,045$	$1,210 \pm 0,044$	$1,442 \pm 0,059$	$1,366 \pm 0,045$
Calcio	$13,15 \pm 0,62$	$9,56 \pm 0,52$	$11,18 \pm 0,59$	$8,15 \pm 0,49$
Hierro	$0,94 \pm 0,23$	$0,96 \pm 0,23$	$1,04 \pm 0,24$	$0,60 \pm 0,22$
Secundarios	0,3 I [%]	0,4 I [%]	0,5 I [%]	0,6 I [%]
Fosforo	N/D	$0,23 \pm 0,41$	$2,95 \pm 0,44$	$1,58 \pm 0,37$
Titanio	$0,113 \pm 0,098$	$0,125 \pm 0,050$	N/D	N/D
Trazas	0,3 I [ppm]	0,4 I [ppm]	0,5 I [ppm]	0,6 I [ppm]
Cloro	614 ± 152	262 ± 97	434 ± 87	308 ± 77

Cuadro 5.2: Medición por PIXE de muestras originales internas

Principales	0,3E [%]	0,4 E [%]	0,5 E [%]	0,6 E [%]
Sodio	1,693 ± 0,014	1,655 ± 0,017	1,469 ± 0,013	1,518 ± 0,016
Magnesio	0,453 ± 0,007	0,485 ± 0,008	0,8110 ± 0,010	0,635 ± 0,009
Aluminio	1,989 ± 0,018	2,592 ± 0,073	0,943 ± 0,028	1,247 ± 0,035
Silicio	20,062 ± 0,052	26,15 ± 0,07	9,610 ± 0,045	22,19 ± 0,07
Azufre	0,232 ± 0,028	0,53 ± 0,15	N/D	0,11 ± 0,12
Potasio	1,283 ± 0,044	0,567 ± 0,031	1,105 ± 0,040	0,602 ± 0,036
Calcio	10,59 ± 0,54	8,40 ± 0,49	19,82 ± 0,78	10,80 ± 0,62
Hierro	1,02 ± 0,25	0,80 ± 0,25	0,62 ± 0,19	1,06 ± 0,24
Secundarios	0,3E [%]	0,4 E [%]	0,5 E [%]	0,6 E [%]
Fosforo	1,854 ± 0,340	2,28 ± 0,50	1,235 ± 0,250	0,52 ± 0,37
Titanio	0,36 ± 0,22	0,35 ± 0,26	0,39 ± 0,31	N/D
Trazas	0,3E [ppm]	0,4 E [ppm]	0,5 E [ppm]	0,6 E [ppm]
Cloro	578 ± 120	509 ± 87	404 ± 82	451 ± 93

Cuadro 5.3: Medición por PIXE de muestras originales externas

Debido a que las muestras de hormigón fueron preparadas sólo en cantidades variables de agua (se mantuvo fija la cantidad de cemento y árido utilizado en cada probeta), es de esperar valores constantes en la concentración de los elementos principales como calcio, silicio, aluminio, potasio, hierro y magnesio en las muestras internas de hormigón, así como algunas fluctuaciones en las muestras externas por su interacción con el ambiente al estar en contacto con distintos elementos, además su interacción directa con el agua, que a través de transporte capilar en su superficie, puede ingresar iones desde el exterior. La ligera variación en la densidad de las probetas diseñadas, a medida que la concentración relativa de agua/cemento se incrementa, provoca el esperar observar una ligera caída en la concentración total de calcio desde las muestras de cociente agua/cemento 0,3 hacia las con cociente 0,6.

Las mediciones por RBS entregan información de la proporción estequiométrica de la muestra (proporción relativa de átomos presentes) permitiendo comparar sus resul-

tados con los obtenidos en el ajuste por PIXE. Adicionalmente, sirve de guía a la hora de buscar y ajustar los elementos presentes en el espectro, ya que entrega dos fuentes de identificación que se complementan en función de las capacidades para obtener una mejor sensibilidad espectral para distintos elementos, en distintos rangos de energía. Los resultados obtenidos se muestran en detalle en las Tablas[5.4,5.3].

Elementos	0,3 I	0,4 I	0,5 I	0,6 I
Sodio	0,0283	0,0293	0,0136	0,0258
Magnesio	0,0116	0,0123	0,0118	0,0109
Aluminio	0,0276	0,0281	0,0285	0,0273
Silicio	0,0361	0,1045	0,0923	0,0881
Cloro	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Potasio	0,0015	0,0016	0,0037	0,0040
Calcio	0,0650	0,0449	0,0501	0,0446
Titanio	0,0012	0,0011	0,0004	0,0012
Hierro	0,0023	0,0018	0,0030	0,0300

Cuadro 5.4: Medición por RBS de muestras originales internas

Elementos	0,3 I	0,4 I	0,5 I	0,6 I
Sodio	0,0264	0,0292	0,0029	0,0144
Magnesio	0,0112	0,0120	0,0012	0,0122
Aluminio	0,0264	0,0279	0,0077	0,0278
Silicio	0,0360	0,1102	0,0803	0,078
Cloro	0,0005	0,0005	0,0133	0,0005
Potasio	0,0016	0,0015	0,0140	0,004
Calcio	0,0655	0,0428	0,0742	0,0524
Titanio	0,0012	0,0011	0,0000	0,0009
Hierro	0,0026	0,0020	0,0044	0,0033

Cuadro 5.5: Medición por RBS de muestras originales externas

5.4.2. Análisis por PIXE/RBS/TXRF de Muestras Homogeneizadas por Pellets Prensados y Ataque Ácido

La medición preliminar de muestras homogeneizadas, obtenidas por medio de *Pellets* comprimidos para PIXE y por un proceso de disolución ácida para TXRF, muestran la factibilidad de identificar por PIXE e inter-comparar con TXRF la totalidad de los elementos principales: Mg, Al, K, Ca, Fe (excepto silicio, por ser el mismo material de los porta muestras usados), junto con elementos secundarios como Ti, y trazas de Cl. Sin embargo, TXRF adicionalmente puede detectar los elementos secundarios P, Cr, Mn, Zn y Sr. Los resultados en detalle son mostrados en las Tablas[5.6,5.9].

Los resultados obtenidos por PIXE para este tipo de muestras homogeneizadas muestran una gran similitud con las concentraciones promedio encontradas para los elementos principales en las muestras de hormigón medidas directamente. Si comparamos las concentraciones obtenidas por la estandarización externa en PIXE respecto a las obtenidas por una estandarización interna en TXRF para los elementos principales, podemos observar que para elementos como el hierro, potasio y calcio, se obtuvieron diferencias en el rango de un 15 % – 20 %, los cuales son excelentes valores considerando las fluctuaciones asociadas al medir directamente una muestra e implementar como patrón de cuantificación un material de matriz distinta a la estudiada.

Para los elementos mas livianos como el aluminio las discrepancias se incrementan hasta un 34 % e incluso en algunas muestras son mayores para elementos como el magnesio, posiblemente influenciado debido a que la eficiencia de detección para esos rangos de energía se reduce. Por otro lado, elementos a nivel de trazas, tales como el titanio y el cloro, muestran una similitud muy alta en los valores obtenidos por ambas técnicas, siendo las discrepancias promedios menores que un 15 %.

Principales	0,3E [%]	0,4 E [%]	0,5 E [%]	0,6 E [%]
Sodio	1,645 ± 0,014	1,740 ± 0,016	0,88 ± 0,14	1,503 ± 0,014
Magnesio	0,406 ± 0,006	0,480 ± 0,007	0,455 ± 0,006	0,623 ± 0,012
Aluminio	2,110 ± 0,011	2,670 ± 0,015	2,340 ± 0,013	3,310 ± 0,015
Silicio	18,20 ± 0,04	22,41 ± 0,04	19,90 ± 0,04	24,81 ± 0,05
Potasio	1,476 ± 0,039	1,229 ± 0,055	1,310 ± 0,044	1,592 ± 0,022
Calcio	12,97 ± 0,37	12,66 ± 0,44	12,99 ± 0,44	12,46 ± 0,04
Hierro	1,03 ± 0,19	0,89 ± 0,24	0,88 ± 0,19	0,50 ± 0,22
Secundarios	0,3I [ppm]	0,4 I [ppm]	0,5 I [ppm]	0,6 I [ppm]
Titanio	254 ± 100	1750 ± 160	983 ± 120	870 ± 350
Trazas	0,3I [ppm]	0,4 I [ppm]	0,5 I [ppm]	0,6 I [ppm]
Cloro	594 ± 99	137 ± 39	261 ± 73	240 ± 76

Cuadro 5.6: Medición por PIXE de muestras internas homogenizadas en Pellets

Principales	0,3E [%]	0,4 E [%]	0,5 E [%]	0,6 E [%]
Sodio	1,819 ± 0,013	1,68 ± 0,23	1,132 ± 0,008	1,270 ± 0,011
Magnesio	0,463 ± 0,007	0,478 ± 0,045	0,612 ± 0,006	0,534 ± 0,007
Aluminio	2,489 ± 0,014	2,344 ± 0,33	1,399 ± 0,010	2,240 ± 0,012
Silicio	20,23 ± 0,04	25,59 ± 0,99	17,20 ± 0,06	18,52 ± 0,04
Potasio	1,493 ± 0,039	0,661 ± 0,085	1,084 ± 0,034	0,657 ± 0,029
Calcio	16,33 ± 0,57	12,76 ± 0,90	21,58 ± 0,57	13,75 ± 0,48
Hierro	0,97 ± 0,20	0,88 ± 0,20	0,56 ± 0,19	40,85 ± 0,18
Secundarios	0,3E [ppm]	0,4 E [ppm]	0,5 E [ppm]	0,6 E [ppm]
Titanio	297 ± 90	710 ± 270	680 ± 260	720 ± 270
Trazas	0,3E [ppm]	0,4 E [ppm]	0,5 E [ppm]	0,6 E [ppm]
Cloro	677 ± 109	298 ± 32	350 ± 64	349 ± 80

Cuadro 5.7: Medición por PIXE de muestras externas homogenizadas en Pellets

Principales	0,3E [%]	0,4 E [%]	0,5 E [%]	0,6 E [%]
Sodio	$3,0 \pm 1,5$	N/D	$2,8 \pm 1,2$	N/D
Magnesio	$1,49 \pm 0,55$	$0,89 \pm 0,36$	$1,30 \pm 0,55$	$0,70 \pm 0,35$
Aluminio	$3,493 \pm 0,091$	$3,024 \pm 0,093$	$3,59 \pm 0,10$	$3,895 \pm 0,096$
Azufre	$0,288 \pm 0,011$	$0,184 \pm 0,012$	$0,204 \pm 0,012$	$0,242 \pm 0,011$
Potasio	$1,695 \pm 0,009$	$1,445 \pm 0,009$	$1,723 \pm 0,010$	$1,662 \pm 0,008$
Calcio	$11,997 \pm 0,024$	$10,01 \pm 0,02$	$9,587 \pm 0,019$	$8,764 \pm 0,018$
Hierro	$0,764 \pm 0,002$	$0,637 \pm 0,002$	$0,743 \pm 0,002$	$0,676 \pm 0,002$
Secundarios	0,3 I [ppm]	0,4 I [ppm]	0,5 I [ppm]	0,6 I [ppm]
Fósforo	N/D	612 ± 250	N/D	474 ± 190
Titanio	620 ± 12	529 ± 11	620 ± 13	539 ± 11
Cromo	86 ± 5	15 ± 4	10 ± 4	21 ± 6
Manganeso	180 ± 5	150 ± 5	136 ± 6	117 ± 5
Zinc	28 ± 2	29 ± 2	28 ± 2	26 ± 2
Estroncio	196 ± 2	163 ± 2	163 ± 2	156 ± 2
Trazas	0,3I [ppm]	0,4 I [ppm]	0,5 I [ppm]	0,6 I [ppm]
Cloro	214 ± 60	236 ± 68	204 ± 68	182 ± 61
Bario	629 ± 21	528 ± 21	761 ± 25	695 ± 21

Cuadro 5.8: Medición por TXRF de muestras internas luego de ser disueltas en ácido

5.4.3. Análisis por PIXE/RBS/TXRF de Muestras Homogeneizadas por Fundente

La producción de muestras homogéneas permitió realizar una evaluación directa de la capacidad de caracterizar y cuantificar los elementos principales, secundarios y trazas constituyentes del hormigón por las técnicas de PIXE/RBS. Al igual que en las mediciones anteriores, la técnica PIXE fue capaz de identificar la totalidad de los elementos principales (Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe), mostrando una concentración constante en las distintas muestras, dado que el proceso de fusión eliminó elementos volátiles como el azufre y cualquier forma de agua presente en las muestras.

Principales	0,3E [%]	0,4 E [%]	0,5 E [%]	0,6 E [%]
Sodio	N/D	N/D	N/D	N/D
Magnesio	N/D	N/D	N/D	N/D
Aluminio	3,266 ± 0,099	3,05 ± 0,17	2,825 ± 0,085	2,80 ± 0,13
Azufre	0,269 ± 0,011	0,217 ± 0,018	0,188 ± 0,010	0,133 ± 0,014
Potasio	1,612 ± 0,009	1,390 ± 0,012	1,589 ± 0,008	1,528 ± 0,010
Calcio	11,32 ± 0,02	9,613 ± 0,029	8,130 ± 0,016	9,865 ± 0,023
Hierro	0,673 ± 0,002	0,662 ± 0,003	0,608 ± 0,002	0,647 ± 0,002
Secundarios	0,3 E [ppm]	0,4 E [ppm]	0,5 E [ppm]	0,6 E [ppm]
Fósforo	N/D	577 ± 230	N/D	N/D
Titanio	560 ± 11	635 ± 18	469 ± 10	629 ± 15
Cromo	12 ± 5	N/D	14 ± 4	20 ± 5
Manganeso	168 ± 5	134 ± 9	127 ± 5	140 ± 6
Zinc	41 ± 2	34 ± 3	25 ± 2	41 ± 2
Estroncio	185 ± 6	165 ± 3	148 ± 2	169 ± 2
Trazas	0,3E [ppm]	0,4 E [ppm]	0,5 E [ppm]	0,6 E [ppm]
Cloro	265 ± 68	240 ± 12	185 ± 62	275 ± 65
Bario	660 ± 22	503 ± 35	499 ± 19	613 ± 26

Cuadro 5.9: Medición por TXRF de muestras externas luego de ser disueltas en ácido

Entre los elementos secundarios fue posible identificar titanio y manganeso, junto con la detección de cromo en algunas muestras, todos estos elementos en concentraciones cercanas al límite de detección del equipo. Entre los elementos trazas detectados, fue posible identificar mínimas trazas de cloro, que muestran una tendencia a incrementarse en las muestras que fueron elaboradas en una proporción agua/cemento mayor, lo cual es de esperar, producto que el ingreso del cloro al hormigón solo es posible por encontrarse presente en el agua con la que es elaborada o por el ingreso externo de ella a través de la red de poros. De igual forma, fue posible detectar trazas de elementos mas pesados como el bario. Un resumen de los valores obtenidos para cada elemento en cada muestra son mostrados por las Tablas[5.10] y [5.9].

Principales	0,3I TXRF	0,3I PIXE	0,4I TXRF	0,4I PIXE	0,5I TXRF	0,5I PIXE	0,6I TXRF	0,6I PIXE
Sodio	7705 ± 1300	1112 ± 20	N/D	730 ± 23	N/D	783 ± 28	N/D	1320 ± 30
Magnesio	N/D	97 ± 6	N/D	94 ± 6	N/D	106 ± 14	N/D	114 ± 15
Aluminio	684 ± 61	545 ± 4	399 ± 130	479 ± 4	338 ± 130	659 ± 9	490 ± 110	685 ± 9
Potasio	412 ± 4	1070 ± 10	958 ± 9	1020 ± 10	495 ± 8	1220 ± 30	610 ± 7	1640 ± 30
Calcio	5641 ± 11	5530 ± 70	5947 ± 18	5470 ± 70	4023 ± 20	5502 ± 150	4674 ± 14	5630 ± 160
Hierro	439 ± 1	332 ± 15	526 ± 3	359 ± 14	486 ± 3	370 ± 33	506 ± 3	406 ± 44
Secundarios	0,3I TXRF	0,3I PIXE	0,4I TXRF	0,4I PIXE	0,5I TXRF	0,5I PIXE	0,6I TXRF	0,6I PIXE
Titanio	37 ± 1	110 ± 7	50 ± 2	65 ± 6	30 ± 2	58 ± 8	40 ± 1	88 ± 26
Cromo	2 ± 1	3 ± 1	N/D	3 ± 1	N/D	N/D	N/D	N/D
Manganeso	11 ± 1	7 ± 3	10 ± 1	10 ± 4	9 ± 1	6 ± 9	11 ± 1	N/D
Trazas	0,3I TXRF	0,3I PIXE	0,4I TXRF	0,4I PIXE	0,5I TXRF	0,5I PIXE	0,6I TXRF	0,6I PIXE
Cloro	N/D	7 ± 5	N/D	13 ± 5	N/D	6 ± 10	N/D	69 ± 11
Bario	17 ± 1	150 ± 40	14 ± 3	143 ± 35	19 ± 3	N/D	28 ± 3	151 ± 70

Cuadro 5.10: Medición por PIXE y TXRF de muestras internas de hormigón luego de ser homogenizadas por fusión con tetraborato de Litio (todas las concentraciones se encuentran en ppm)

Principales	0,3E TXRF	0,3E PIXE	0,4E TXRF	0,4E PIXE	0,5E TXRF	0,5E PIXE	0,6E TXRF	0,6E PIXE
Sodio	N/D	947 ± 14	N/D	946 ± 27	N/D	1430 ± 30	N/D	924 ± 23
Magnesio	N/D	90 ± 5	N/D	123 ± 16	N/D	112 ± 14	N/D	108 ± 12
Aluminio	279 ± 13	538 ± 4	302 ± 11	575 ± 9	550 ± 80	639 ± 10	697 ± 81	621 ± 10
Potasio	750 ± 8	1120 ± 10	327 ± 6	1190 ± 30	453 ± 5	1410 ± 30	618 ± 6	1370 ± 30
Calcio	5092 ± 20	5710 ± 70	3396 ± 14	6020 ± 160	4903 ± 15	5720 ± 160	4936 ± 15	5340 ± 160
Hierro	528 ± 3	382 ± 15	464 ± 2	516 ± 41	514 ± 2	387 ± 33	501 ± 2	339 ± 32
Secundarios	0,3E TXRF	0,3E PIXE	0,4E TXRF	0,4E PIXE	0,5E TXRF	0,5E PIXE	0,6E TXRF	0,6E PIXE
Titanio	42 ± 2	70 ± 6	22 ± 1	64 ± 17	32 ± 1	67 ± 34	32 ± 1	50 ± 15
Cromo	N/D	7 ± 2	2 ± 1	3 ± 1	5 ± 1	N/D	N/D	N/D
Manganeso	11 ± 1	16 ± 13	9 ± 1	12 ± 9	13 ± 1	13 ± 20	9 ± 1	N/D
Trazas	0,3E TXRF	0,3E PIXE	0,4E TXRF	0,4E PIXE	0,5E TXRF	0,5E PIXE	0,6E TXRF	0,6E PIXE
Cloro	N/D	16 ± 5	N/D	13 ± 4	N/D	5, 9 ± 0,2	N/D	69 ± 27
Bario	22 ± 3	79 ± 32	12 ± 3	143 ± 98	13 ± 2	N/D	31 ± 3	151 ± 61

Cuadro 5.11: Medición por PIXE y TXRF de muestras externas de hormigón luego de ser homogeneizadas por fusión con tetraborato de Litio (todas las concentraciones se encuentran en ppm)

Debido a que TXRF requiere que las perlas vítreas sean disueltas en un proceso

químico (disolviendo en total la muestra cerca de 500 veces), algunos elementos livianos no pudieron ser detectados por estar por debajo del límite de detección, tales como el sodio y magnesio. De todas formas, las mejoras en los límites de detección que es capaz de alcanzar TXRF, junto con las optimizaciones en el análisis de datos, permiten alcanzar excelentes límites de detección (unos pocos ppb) para elementos más pesados, haciendo posible obtener buenos valores para los elementos secundarios y trazas, detectándose la presencia de elementos que no fue posible detectar por PIXE, tales como níquel, cobre, rubidio y plomo.

Como las muestras vitrificadas son fuertemente resistentes a hidrataciones futuras, su tiempo de vida, donde pueden ser utilizadas para futuras mediciones, es considerablemente grande. Esta característica, junto con el proceso de inter-comparación, las vuelve fuertes candidatas a ser consideradas patrones de calibración para futuras mediciones de muestras directas por medio de PIXE/RBS. Sin embargo, una inter-comparación adicional con técnicas de grados de precisión mayores (pero mucho más costosas y lentas), como es análisis por activación neutrónica, son requeridos para certificar la real precisión de estos patrones.

5.5. Conclusiones

Se estudió la caracterización y cuantificación de los elementos principales, secundarios y trazas constituyentes del hormigón; por medio de un análisis directo y no destructivo, a fin de tener información precisa y detallada de los distintos componentes que pueden jugar roles en las propiedades de este material. El estudio permitió evaluar la capacidad de introducir las técnicas de análisis por haz de iones tales como PIXE/RBS, como técnicas complementarias para el control de calidad, según las actuales normativas, y permitiendo entregar a futuro información que pueda introducir nuevas reglamentaciones.

Las técnicas estudiadas mostraron la capacidad de realizar un análisis directo y no

destrutivo a lo largo de la superficie de las muestras, lo que permitiría evaluar la evolución en el tiempo, tanto de los constituyentes claves en la formación de la estructura interna, así como el ingreso de los distintos agentes químicos que pueden interactuar de forma negativa con los demás constituyentes. Adicionalmente, la posibilidad de obtener información de otros elementos secundarios y trazas que no han sido reportados con precisión hasta ahora, permitirá estudiar posibles mecanismos de interacción secundarios que jueguen algún rol en la pérdida o estabilidad de la calidad del material cuando esté sometido en ambientes agresivos.

TXRF mostró ser una excelente herramienta de verificación y complementación para el análisis por PIXE/RBS. A pesar de las ya reportadas normativas respecto a procedimientos para implementar y utilizar XRF como técnica analítica para la industria del cemento (medición directa de perlas vítreas), TXRF no había sido considerada debido al requerimiento adicional de disolución (cerca de 500 veces), perdiendo capacidad de detección de elementos en bajas concentraciones. Los nuevos límites de detección alcanzados por TXRF y la optimización en los procesos de análisis de datos, han logrado superar estas problemáticas, permitiendo obtener resultados para elementos en el rango de las trazas a pesar de la disolución.

Los mecanismos de homogenización estudiados mostraron ser capaces de entregar información precisa de la composición total de la muestra en estudio, eliminando fluctuaciones por heterogeneidades, sin embargo, algunas diferencias se pueden apreciar entre el procedimiento químico aplicado directamente a la muestra, respecto al procedimiento de fusión y generación de perlas vítreas. Esto es producto de la posible pérdida de una parte de los elementos durante el proceso de fusión, obteniéndose valores mucho más cercanos a los reales por medio del procedimiento de ataque químico directo. De todas formas, el mecanismo de fusión permitió realizar una inter-comparación directa entre las técnicas, permitiendo la generación de muestras completamente caracterizadas, factibles de ser utilizadas como patrones de cuantificación. Sin embargo, para una integración real de estas técnicas como mecanismo de análisis normados, requieren análisis

complementarios por medio de técnicas de reconocida precisión como lo es el análisis por activación neutrónica.





Bibliografía

- [1] M. West, A.T. Ellis, P.J. Potts, C. Strelí, C. Vanhoof, D. Wegrzynek and P. Wobrauschek, J. Anal. At. Spectrom, (2010), 25, 1503-1545.
- [2] Y. Yamini, N. Amirib, and M. Karimi, X-Ray Spectrom. (2010), 38, 474.
- [3] S.J. Hill, T.A. Arowolo, O.T. Butler, J.M. Cook, M.S. Cresser, C. Harringtone, D.L. Miles. J. Anal. At. Spectrom 2003;18:170-202.
- [4] X. D. Hou, H. L. Peters, Z. Yang, K. A. Wagner, J. D. Bachelor, M. M. Danial, and B. T. Jonem, Appl. Spectrosc. (2010), 57, 338.
- [5] E. S. Heiden, D. B. Gorea, and S. C. Starkb, X-Ray Spectrom.(2010), 39, 176.
- [6] L. Borgese, A. Zacco, E. Bontempi, M. Pellegatta, L. Vigna, L. Patrini, L. Riboldi, F.M. Rubino, L.E. Depero, Use of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) for the evaluation of heavy metal poisoning due to the improper use of a traditional ayurvedic drug, J. Pharm. Biomed. Anal. 52 (2010) 787-790.
- [7] F.J. Antosz, Y. Xiang, A.R. Diaz, A.J. Jensen, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 62 (2012) 17, 22.
- [8] R. Klockenkamper, *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, Wiley & Sons: New York. (1997).
- [9] P. Kregsamer, C. Strelí, and P. Wobrauschek, *Total reflection X-ray fluorescence analysis. In Handbook of X-Ray Spectrometry*, Van Grieken, R. and Markowicz, A. (eds.); Marcel Dekker: New York. (2002) 559-602.
- [10] P. Wobrauschek and C. Strelí, *Total reflection X-ray fluorescence analysis. In Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Meyers, R.A. (ed.); Wiley & Sons: New York. (2000) 13384-13414.
- [11] C. Strelí, *Recent Advances in TXRF*, *Applied Spectroscopy Reviews.*, **41** (2006) 473-489.

- [12] Lab Report XRF 426, *S2 PICOFOX Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy - Working Principles*, Bruker Scientific Instruments.
- [13] S. Pahlke, *Quo vadis total reflection X-ray fluorescence*, *Spectrochim. Acta.*, **58B** (2003) 2025-2038.
- [14] L. Fabry, S. Pahlke, L. Kotz and G. Tolg, *Trace-analytical methods for monitoring contaminations in semiconductor-grade Si manufacturing*, *Fresenius 28 Zeitschrift für Analytische Chemie.*, **349** (1994) 260-270.
- [15] J. Knoth, H. Schwenke and U. Weisbrod, *Total reflection X-ray fluorescence spectrometry for surface analysis*, *Spectrochim. Acta.*, **44B** (1989) 477-481.
- [16] D.K.G. De Boer, *X-ray standing waves and the critical sample thickness for total-reflection X-ray fluorescence analysis*, *Spectrochim. Acta.*, **46B** (1991) 1433-1436.
- [17] H. Dahlmann, Q. Fazly, H. Mommsen, A. Weber, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, (1984), 1, 41-44.
- [18] J. Miranda, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1996, 4, 346-351
- [19] Chu, W.-K., Liu, J., Zhang, Z. and Ma, K. B. 2006. High Energy Ion Beam Analysis Techniques. *Materials Science and Technology*. DOI: 10.1002/9783527603978.mst0026
- [20] S. Limandri, G. Bernardi, S. Suárez, *X-Ray Spectrometry*, DOI: 10.1002/xrs.2508.
- [21] Mandò, P. A. and Przybyowicz, W. J. 2009. Particle-Induced X-Ray Emission (PIXE). *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. DOI: 10.1002/9780470027318.a6210.pub2.
- [22] J.R. Tesmer and M. Nastasi, Eds. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1995.
- [23] C. Anicki et al., *Nucl. Instr. and Meth.* B34 (1988) 483.
- [24] S. Rubin, T.O. Passell and E. Bailey, *Analytical Chemistry* 29 (1957) 736.
- [25] Wagner, W., Rauch, F., Jeschkowski, U. and Bange, K. *phys. stat. sol.* (1994) 145, 619-623.
- [26] G. Amsel, *Nucl. Instr. Meth.* B118 (1996) 52.
- [27] B. Vekemans, K. Janssens, L. Vincze, F. Adams and P. Van Espen, *X-Ray Spectrom.*, 1994, 23, 278.

- [28] [http : //www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8 - PDF - Docs/X - rayDiffractionElementalAnalysis/TXRF/LabReports/LRs2_picofox_xrf_78HEM_DetectionLimits_Rev1-1_lowres.pdf](http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8_PDF_Docs/X-rayDiffractionElementalAnalysis/TXRF/LabReports/LRs2_picofox_xrf_78HEM_DetectionLimits_Rev1-1_lowres.pdf)
- [29] P.F. Dunn, Measurement and data analysis for engineering and science. Mc Graw-Hill. New York, 2005, ISBN 0-07-28253383.
- [30] M. Brandstein, J. Acoust. Soc. Am. (1999), 105, 2914-2919.
- [31] C.H. Knapp and G.C. Carter, IEEE Trans. Acoust., Speech and Audio Process, (1976), 24, 320-327.
- [32] A. Grossmann, J. Morlet, SIAM J. Math. Anal. (1984), 15, 723-736.
- [33] S.P. Kothari and J. Shanken, J. Financ. Econ, (1992), 31, 177-210
- [34] L.K. Zhang, D. Rempel, B.N. Pramanik and M.L. Gross, Mass Spectrometry Reviews, (2005), 24, 286-309
- [35] D. Barache, J.P. Antonie, J.M. Dereppe, J. Magn. Reson. (1997), 128, 1-11.
- [36] B. Walczak, E. Bouveresse, D.L. Massart, Chemom. Intell. Lab. Syst. (1997), 36, 41-51.
- [37] H. Fang, Y.H. Chen, Anal. Chim. Acta 1997, 346, 319-325.
- [38] X.G. Shao, H.B. Zhong, M.S. Zhang, G.W. Zhao, Spectr. Anal. 1997, 17, 85-88.
- [39] R. Jansson, G. R. Farrar. Journal of Cosmology and Astroparticle Physics, 2008, 6, 1-17.
- [40] S. Kuttatharmmakul, J. Smeyers-Verbeke, D. L. Massart, D. Coomans, S. Noack. Trends in Analytical Chemistry 2000, 19, 215-222.
- [41] L. Bennun, V. H. Gillette, E. D. Greaves. Spectrochim. Acta Part B 1999, 54, 1291-1301.
- [42] L. Bennun, E.D. Greaves, J.J. Blostein, X-Ray Spectrom., **31** (2002) 289.
- [43] D.A. Abrams, Design of Concrete Mixture (Bulletin N-1, Structural materials research laboratory. Lewis Institute, Chicago, Estados Unidos. 1918) 495p.
- [44] F.H. Heukamp, F.J. Ulm, J.T. Germaine, Cem. Concr. Res. 31 (2001) 5.
- [45] I. Llorente et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267 (2009) 3670-3674.
- [46] F. Weritz, D. Schaurich, A. Taffe, G. Wilsch, Anal Bioanal Chem (2006) 385, 248-255.

- [47] R. Jenkins, (2007) X-Ray Fluorescence Analysis, in X-ray Characterization of Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany. doi: 10.1002/9783527613748.ch3
- [48] Instituto Balseiro, División de protección radiológica, apudes de Interacción de la Radiación con la Materia, 29 de marzo 2007. pag 1-19.
- [49] E. Lifshin (Ed.), (1999) *X-ray Characterization of Materials*, Wiley-VCH.
- [50] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff (Eds.), *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springerlink (2006)
- [51] J. A. Bearden, X-Ray Wavelengths,? Rev. Mod. Phys. 39, 78 (1967).
- [52] G. Budak, A. Karabulut, O.V. SRimsRek, M. Ertugrul, *Measurement of total atomic attenuation, total atomic photoelectric and total atomic scattering cross sections in the range $40 \leq Z \leq 52$* , Nucl.Instrum. Methods A. 149 (1999) 379-382.
- [53] R. Durak, *Physica scripta*, 58 (1998) 111-115.
- [54] J.H. Scodell, *Report UCRL 51326, Lawrence Livermore Lab. Livermore, CA* (1973).
- [55] C. Poehn, J. Wernisch, W. Hanke, X-Ray Spectrom. (1985) 14, 120-124.
- [56] J.H. Hubbell, et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23 (1994) 339.
- [57] O. Sogut, E. Bayda, E. Buyukkasap, A. Kucukonder, and Y. Sahin, *Eur. Phys. J. D*, 22 (2003) 13-16.
- [58] A. Tartari, E. Casnati, C. Baraldi, C. Bonifazzi, *Radiat. Phys. Chem.* (1998) 53, 445-448.
- [59] J.H. Hubbell, S.M. Seltzer, (1995) Tables of X-ray mass- attenuation coefficients 1 keV to 20 MeV for elements $Z = 1-92$ and 48 additional substances of dosimetric interest. NISTIR 5632.
- [60] E.D. Greaves, G. Bernasconi, P. Wobrauschek, C. Streli, *Spectrochimica Acta Part B*, 52 (1997) 923-933.
- [61] Y. Yoneda and T. Horiuchi, *Rev. Sci. Instrum.*, 42 (1971) 1069.
- [62] A. A. Markowicz. In Handbook of X-Ray Spectrometry, R. E. Van Grieken, A. A. Markowicz (eds). Marcel Dekker, New York, 1993; p. 30.
- [63] [http : //www - pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/IAEA - CMS - 21CDweb/PDF/CMS21.pdf](http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/IAEA-CMS-21CDweb/PDF/CMS21.pdf).

- [64] V.A. Solea, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, J. Susini, *Spectrochim. Acta Part B*. 2007, 62, 63.
- [65] E. L. Torres, M. V. Fuentes, E. D. Greaves, *X Ray Spectrom.* 1998, 27, 161-165.
- [66] B. Beckhoff, R. Fliegauf, G. Ulm, G. Pepponi, C. Strel, P. Wobrauschek, L. Fabry, S. Pahlke. *Spectrochim. Acta Part B*. 2001, 56, 2073-2083.
- [67] A. Moya-Riffo, L. Bennun, V. Sanhueza, M. Santibanez. *X-Ray Spectrom.* 2013, 42, 93-99.
- [68] S. K. Schreyer, M. Bidinosti, P. D. Wentzell. *Applied Spectroscopy* 2002, 56, 789-796.
- [69] U. S. Park, M. Ikeda. *Automatica* 2009, 45, 1265-1271.
- [70] T. S. Rao, K. C. Indukumar. *J. Frankl. Inst.-Eng. Appl. Math.* 1996, 333, 425-452.
- [71] P. M. T. Broersen. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2002, 51, 211-216.
- [72] S. Zucker. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2003, 342, 1291-1298.
- [73] A. B. Dose, P. A. Delaney, L. C. Schooley, *Acoustics, Speech, and Signal Processing*, 1996. ICASSP-96. Conference Proceedings., 1996, IEEE International Conference on 7-10 May 1996.
- [74] R. Klockenkamper, A. Von Bohlen. *Spectrochim. Acta, Part B* 1989, 44, 461-469.
- [75] D. Hellin, W. Fyen, J. Rip, T. Deland, P. W. Mertens, S. De Gendt, C. Vinckier. *J. Anal. At. Spectrom.* 2004, 19, 1517-1523.
- [76] U. E. A. Fittschen, S. Hauschild, M. A. Amberger, G. Lammel, C. Strel, S. Förster, P. Wobrauschek, C. Jokubonis, G. Pepponi, G. Falkenberg, J. A. C. Broekaert. *Spectrochim. Acta Part B* 2006, 61, 1098-1104.
- [77] P. Wobrauschek. *X-Ray Spectrom* 2007, 36, 289-300.
- [78] A. Prange, H. Schwenke. *Adv X-Ray Anal* 1992, 35, 899-923.
- [79] C. Horntrich, S. Smolek, A. Maderitsch, R. Simon, P. Kregsamer, C. Strel. *Anal Bioanal Chem* 2011, 400, 2649-2654.
- [80] C. Horntrich, P. Kregsamer, J. Prost, F. Stadlbauer, P. Wobrauschek, C. Strel. *Spectrochim. Acta, Part B* 2012, 77, 31-34.
- [81] C. Horntrich, P. Kregsamer, P. Wobrauschek, C. Strel. *Spectrochim. Acta, Part B* 2011, 66, 815-821.

- [82] N. Tsoufanidis, Measurement and Detection of Radiation, Taylor and Francis, New York, 1995; Chapt. 2.
- [83] http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8_PDF_Docs/X-rayDiffractionElementalAnalysis/TXRF/Brochures/bros2_picofox_en_rev3-2_lowres.pdf
- [84] R. D. Deslattes, E. G. Kessler, P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth, J. Anton. Rev. Mod. Phys. 2003, 75, 1.
- [85] N. Nagata, P. G. Peralta-Zamora, R. J. Poppi, C. A. Perez, M. I. M. S. Bueno. X-Ray Spectrom. 2006, 35, 79.
- [86] M. Santibanez L. Bennun and L. M. Marcó-Parra. X-Ray Spectrom., DOI 10.1002/xrs.2501.
- [87] H. Barros, L-M Marco-Parra, L. Bennun, and E. Greaves, Spectrochim. Acta Part B.(2010), 65, 489.
- [88] S. Dhara, N.L. Misra, S.K. Aggarwal, V. Venugopal, Spectrochimica Acta Part B 65 (2010) 461-465.
- [89] E. Margui, C. Fontàs, K. Van Meel, M. Hidalgo, I. Queralt. Spectrosc. Eur. 2008, 20, 11.
- [90] J. Ombaba. Microchem. J. 1996; 53: 195.
- [91] ACI: American Concrete Intitute, Guia para la durabilidad del hormigon (Reporte ACI Comite 201.2R, Estados Unidos 2010) 59p.
- [92] H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, second ed., Thomas Telford, London, 1997.
- [93] J.J. Thomasa, J.J. Chenb, A.J. Allenc, H.M. Jennings, Cement and Concrete Research 34 (2004) 2297-2307.
- [94] N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, Cement and Concrete Composites 32 (2010) 563-570.
- [95] J. Calleja, Cemento Hormigon, 1981, 566, 1.
- [96] J.M. Torrenti, O. Didry, J.P. Ollivier, F. Plas, in: The Degradation of the Concrete: Couplings between Cracking and Chemical Degradation. Hermes Science Press, Paris, 1999.
- [97] W. Mullauer, R.E. Beddoe, D. Heinz, Cement and Concrete Composites 34 (2012) 618-626.
- [98] N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, D. Damidot, Cement and Concrete Research 41 (2011) 1177-1184.

- [99] L. Bennun, M. Santibañez, J. Gomez, J.R. Santisteban, *Appl. Phys. A* (2011) 105, 775-780.
- [100] M. West, A.T. Ellis, P.J. Potts, C. Streltsov, C. Vanhoof, D. Wegrzynek and P. Wobrowski, *J. Anal. At. Spectrom.* (2013) DOI: 10.1039/C3JA90046K
- [101] J.A. Maxwell, J.L. Campbell, W.J. Teesdale, *Nucl. Instrum. Methods B* 43 (1989) 218.
- [102] M. Mayer, SIMNRA Users Guide, Technical Report IPP 9/113 (Max-Planck- Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997).

