



Universidad Central de Venezuela

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

**Análisis FRX de elementos de Tierras Raras en minerales del Cerro
impacto, usando una fuente radioactiva de ^{241}Am .**

Br. Sanber Vizcaya

Dr. Carlos Rojas, Tutor

Dr. Eduardo Greaves, Tutor

Caracas, 15 de Mayo del año 2015

Análisis FRX de elementos de Tierras Raras en minerales del Cerro Impacto, usando una fuente radioactiva de ^{241}Am .

Copyright © 2015

Universidad Central de Venezuela

Br. Sanber Vizcaya

Análisis FRX de elementos de Tierras Raras en minerales del Cerro Impacto, usando una fuente radioactiva de ^{241}Am .

Br. Sanber Vizcaya

*Trabajo Especial de Grado presentado ante la
ilustre Universidad Central de Venezuela como
requisito parcial para optar al título de
Licenciado en Física.*

Dr. Carlos Rojas, Tutor

Fecha: 15/05/2015

Dr. Eduardo Greaves, Tutor

Fecha: 15/05/2015

Quienes suscriben, miembros del Jurado que examinó el trabajo presentado por el Br. Sanber Vizcaya, titulado: “**Análisis FRX de elementos de Tierras Raras en minerales del Cerro Impacto, usando una fuente radioactiva de $^{241}\text{Am.}$** ” para optar al título de Licenciado en Física, consideramos que dicho trabajo cumple con los requisitos exigidos por los reglamentos respectivos y por lo tanto lo declaramos APROBADO en nombre de la Universidad Central de Venezuela.

Carlos Rojas, Tutor

Fecha: 15/05/2015

Eduardo Greaves, Tutor

Fecha: 15/05/2015

Humberto Rojas

Fecha: 15/05/2015

Heidi Martínez

Fecha: 15/05/2015

Caracas, 15 de Mayo del año 2015

Agradecimiento

A mi familia porque de forma indirecta siempre estuvieron ayudándome día a día.

A mis tutores, los profesores Carlos Rojas y Eduardo Greaves por ayudarme en todo lo requerido para la realización de este trabajo.

A mi compañero Manuel Gutiérrez por su apoyo y aporte.

A los técnicos de los Talleres mecánico de la Facultad de Ciencias de la UCV y de la USB por su ayuda en la realización de las piezas necesarias para la construcción del espectrómetro utilizado en la investigación.

Al personal del Laboratorio de Física Nuclear de la USB por prestar sus instalaciones, equipos y conocimientos.

A FONACIT por el financiamiento del proyecto No: 2011001367, "Procesamiento y extracción de metales a partir de minerales estratégicos Venezolanos".

Índice General

Contenido

Índice General	vi
Índice de Tabla y Figuras	viii
Resumen	1
1. Planteamiento del problema	2
1.1 Objetivos	3
1.2 Justificación de la investigación	4
1.3 Alcance y limitaciones de la investigación	5
1.4 Antecedentes.....	6
2. Fluorescencia de Rayos - X	7
2.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	7
2.1.1 Teoría y conceptos.....	7
2.1.2 Espectro de líneas de rayos- X.....	10
2.2 Relaciones fundamentales entre la intensidad de la fluorescencia y concentración.11	
2.2.3 Efectos de auto absorción	18
2.2.4 Efectos de excitación secundaria.....	18
2.2.5 Clasificación de las muestras según su espesor	19
2.3 Espectrómetro	21
2.3.1 Modos de excitación para FRX	21
2.3.2 Geometrías típicas utilizadas en FRX	22
2.3.3 Sistema de detección	23
2.3.4 Resolución del detector	26
2.3.5 Límites de Detección.....	28
2.3.6 Sistema de enfriamiento.....	29
2.3.7 Eficiencia intrínseca de los detectores.....	30
2.4 Partes que componen un espectro típico obtenido por Fluorescencia de Rayos – X.	31
2.4.1 Picos característicos.....	31

2.4.2 Fondo	32
2.4.3 Pico de escape	32
2.4.4 Pico Suma.....	32
3. Metodología propuesta para el diseño, construcción y selección del espectrómetro destinado al análisis de elementos de Tierras Raras.	34
3.1 Configuración 1	34
3.1.1 Fuente circular de ²⁴¹ Am	34
3.1.2 Sistema de Detección.....	36
3.1.3 Diseño del sistema fuente - porta muestra.....	37
3.2 Configuración Experimental 2	42
3.2.1 Fuente anular de ²⁴¹ Am.....	42
3.3 Selección de la configuración más apropiada para el análisis y caracterización de los minerales de interés.	44
4. Presentación y análisis de Resultados	45
4.1 Configuración 1	45
4.1.2 Sistema fuente – porta muestra.....	45
4.1.2 Optimización de la distancia entre Fuente circular de ²⁴¹ Am y muestra a analizar	46
4.1.3 Optimización de la distancia: muestra – detector de GeHp.	48
4.1.4 Límites de detección.....	49
4.1.4 Curva de Sensibilidad para la configuración 1.....	50
4.2 Configuración 2.....	52
4.2.1 límites de detección.....	52
4.2.2 Curva de sensibilidad para la Configuración 2	53
4.3 Obtención de espectros para muestras preparadas con material proveniente del Cerro Impacto, Edo. Bolívar.	56
5. Conclusión	61
Referencias.....	62
Índice de Conceptos	64

Índice de Tabla y Figuras

Figuras

Figura 1. Variación de precios en el mercado para ciertas tierras raras según “datos de Thompson Reuters Data stream”.....	5
Figura 2. Transiciones correspondientes a series $K\alpha$ y series $L\alpha$	9
Figura 3. Diagrama de los niveles de energía para líneas K, L, M.....	10
Figura 4. Muestra considerada para la obtención de la relación entre concentración e intensidad.	11
Figura 5. Esquema sobre el elemento de muestra irradiado.	13
Figura 6. Camino tomado por la radiación de excitación y fluorescente de una muestra en el efecto de auto absorción.	18
Figura 7. Solución gráfica a la condición 32 que permite definir una muestra delgada o gruesa....	20
Figura 8. Geometrías típicas utilizadas en FRX.....	23
Figura 9. Procesamiento de pulsos para registrar fotones característicos.....	25
Figura 10. Bosquejo de un cristal de detector semiconductor con dimensiones típicas.....	26
Figura 11. Pico $K\alpha$ de Mn y su resolución energética.	27
Figura 12. Curvas típicas para detectores de Si (Li) y GeHP.	31
Figura 13. Espectro típico obtenido en FRX.....	33
Figura 14. Dimensiones del contenedor y de la fuente circular de ^{241}Am	35
Figura 15. Curva de eficiencia para el detector GeHP ofrecida por el fabricante.....	36
Figura 16. Diagrama sobre los componentes del sistema de detección utilizado.....	37
Figura 17. Detalles de la pieza contenedora de la muestra.	38
Figura 18. Detalle de sistema fuente – porta muestra.	39
Figura 19. Montaje utilizado para lograr el área irradiada deseada.....	39
Figura 20. Dimensiones de la fuente anular ^{241}Am utilizada.....	42
Figura 21. Corte de la Geometría típica para fuente anular, utilizada en la configuración 2.....	43
Figura 22. Fotografía del sistema fuente-porta muestra acoplado al detector utilizado en la configuración 2.	43
Figura 23. Sistema Fuente – porta muestra finalizado con la fuente radioactiva circular de ^{241}Am	45
Figura 24. Vista lateral del sistema fuente – portamuestra para la configuración 1.	45
Figura 25. Sección irradiada para una distancia de 4.0 cm entre muestra y fuente.....	46
Figura 26. Sección irradiada para una distancia de 4.5 cm entre muestra y fuente.....	46
Figura 27. Giro realizado para lograr enfrentar la fuente con la muestra.	47
Figura 28. Película Fotográfica para una distancia de 4.5 cm luego de corregida la desviación en el haz de la fuente de ^{241}Am	48
Figura 29. Curva de sensibilidad para la configuración 1.....	50
Figura 30. Espectro tomado bajo la configuración 1 para estándar de La, durante 500 s.....	51
Figura 31. Espectro tomado bajo la configuración 1 para estándar de Eu, durante 500 s.	52
Figura 32. Espectro tomado bajo la configuración 2 para estándar de La, durante 100 s.....	54

Figura 33. Gráfica de la Curva de Sensibilidad para la configuración 2.	55
Figura 34. Espectro obtenido para la muestra mineral 1, proveniente del Cerro Impacto, Edo. Bolívar	57
Figura 35. Espectro obtenido para la muestra mineral 2, proveniente del Cerro Impacto sometida a proceso químico de purificación.....	59
Figura 36. Espectro obtenido para la muestra mineral 3, proveniente de Cerro Impacto, Edo. Bolívar	60

Tablas

Tabla 1. Notación espectroscópica para las transiciones electrónicas	11
Tabla 2. Radioisótopos más comunes utilizados como fuentes de excitación primaria.....	22
Tabla 3. Propiedades de los Semiconductores	28
Tabla 4. Energía de ionización y energía de fotones característico K_{α} en los elementos de Tierras Raras	35
Tabla 5. Estándares utilizados para la calibración del espectrómetro.....	41
Tabla 6. Muestras minerales de Cerro Impacto	44
Tabla 7. Resultados obtenidos para los límites de detección en la optimización de la distancia muestra - detector	48
Tabla 8. Límites de detección para la configuración experimental 1	49
Tabla 9. Sensibilidades experimentales y sensibilidades calculadas	51
Tabla 10. Límites de detección para la configuración experimental 2	52
Tabla 11. Sensibilidades calculadas y experimentales	54
Tabla 12. Resultados obtenidos por el programa Axil para la muestra mineral 1.....	56
Tabla 13. Resultados obtenidos por el programa Axil para la muestra mineral 2.....	58
Tabla 14. Resultados obtenidos por el programa Axil para la muestra mineral 3.....	60

Resumen

En este trabajo se desarrolla un estudio sobre la construcción de un Espectrómetro por Fluorescencia de Rayos-X, destinado a ser utilizado en el análisis elemental de minerales que contengan elementos de Tierras Raras. Los elementos de Tierras Raras son un conjunto de 17 elementos químicos compuestos por toda la serie de los lantánidos más el ytrio (Y) y el escandio (Sc). Estos elementos tienen una gran aplicabilidad en las tecnologías actuales que van desde la creación de imanes permanentes utilizados en computadores y autos híbridos hasta pantallas LCD. Los minerales a analizar provienen del Cerro Impacto, Edo Bolívar, Venezuela, habiéndose comprobado en estudios anteriores la existencia en ellos de varios elementos de Tierras Raras.

En el inicio de la investigación fue necesario evaluar los distintos elementos de los que se disponía en el laboratorio de Física Nuclear de la Universidad Simón Bolívar para la construcción del espectrómetro. Entre los elementos más importantes de los que se disponían se encuentran: Fuente central de ^{241}Am con actividad desconocida, Fuente anular de ^{241}Am con actividad de 25 mCi, detector de Germanio Híper-puro, marca: Camberra, modelo: Low Energie, piezas de un sistema fuente – porta muestra utilizado en geometría adecuada para fuente anular. Se diseñó un sistema fuente – porta muestra que permitiera acoplar la fuente circular de ^{241}Am con el detector y garantizar la geometría para fuente circular en posición lateral obteniéndose espectros de elementos estándares, con los cuales se evaluó las condiciones de espectrómetro. Luego se acoplo la fuente anular de ^{241}Am al sistema fuente – porta muestra existente aprovechando que éste se adaptaba fácilmente al detector. Al igual que en el espectrómetro anterior se tomaron espectros de elementos estándares con el mismo fin. Una vez decidido cuál de los espectrómetros construidos ofrecía mayores ventajas para el análisis de los minerales se procedió a tomar espectros en tres muestras minerales proveniente del Cerro Impacto, Edo. Bolívar, realizándose un análisis cualitativo de los elementos presentes en el mineral con el programa Axil, encontrándose 8 de los 17 elementos de Tierras Raras.

Capítulo I

1. Planteamiento del problema

Las Tierras Raras forman un conjunto de 17 elementos en la tabla periódica incluyendo toda la serie de los lantánidos más el Escandio e Ytrio; estos elementos tienen una gran cantidad de aplicaciones en las tecnologías utilizadas actualmente, entre las más importantes están por ejemplo: a) imanes permanentes gracias a su capacidad para resistirse a la desmagnetización, en estos se encuentran Nd, Pr, Sm, Dy, siendo esta una de las características que ha revolucionado el diseño de imanes en los últimos años, b) en almacenamiento de energía donde los compuestos de La y Ni son utilizados para producir celdas de baterías, c) en Fluorescencia ya que los compuestos de Tb, Eu o Y, pueden emitir luz visible cuando los electrones de sus capas electrónicas son excitados, utilizándose en pantallas LCD, Plasma o diodos emisores de luz, aditivos para vidrio y tecnología láser entre muchas otras.

En Venezuela, Estado Bolívar, en un lugar llamado Cerro Impacto, existen minerales que pueden contener varios de estos elementos y por lo mencionado anteriormente sería de gran importancia para la nación tener la certeza de ello [1]. La Fluorescencia de Rayos-X es una técnica no destructiva que consiste en el análisis de la emisión secundaria de un átomo que ha sido excitado con fotones de alta energía. Esta técnica permite realizar un análisis elemental de la muestra en cuestión. En el laboratorio de Física Nuclear de La Universidad Simón Bolívar existen fuentes de ^{241}Am ; una de geometría circular de actividad desconocida y otra anular con actividad de 25mC. El ^{241}Am emite un fotón con energía de 59.5 keV que sería apropiado para ionizar las capas K electrones cuya transiciones emiten los fotones que componen la serie K para 14 de los 17 elementos de tierras raras. También se tiene en el Laboratorio un Detector de Germanio Híper-puro (GeHp), por lo que sí es posible ensamblar un sistema que permita acoplar la fuente

radioactiva, el detector de GeHP y la muestra se tendría un espectrómetro que permitiría analizar los mencionados minerales.

El objeto de este trabajo luego de lo mencionado anteriormente es el Diseño y construcción de un espectrómetro por Fluorescencia de Rayos- X, con una fuente radioactiva de ^{241}Am y un Detector GeHp para analizar elementos de Tierras Raras. Este espectrómetro debe ser capaz de registrar pequeñas concentraciones ya que la cantidad presente de los elementos de tierras raras en las muestra minerales suelen ser pequeña. También debe poder distinguir claramente entre la señal proveniente de la muestra y la señal provenientes de objetos que componen el espectrómetro o señales inherentes a la electrónica del detección, a estas dos señales se les considera como ruido y deben ser notablemente menores que la radiación característica emitida por la muestra. Lo dicho anteriormente nos genera interrogantes como: ¿Qué material conviene utilizar en los sistemas de porta muestra del espectrómetro?, ¿Cómo estimar el límites de detección?, ¿Cómo mejorar el límite de detección?.

1.1 Objetivos

Objetivo General:

Diseño y construcción de un espectrómetro por Fluorescencia de Rayos-X, para la detección de elementos de Tierras Raras compuesto de una fuente radioactiva de ^{241}Am y de un sistema de detección de Germanio Híper puro.

Objetivos Específicos:

- Diseño y construcción de un sistema fuente – Porta muestras que garantice una geometría de fuente en posición lateral.
- Obtención de curva de sensibilidad para elementos estándares cuyo números atómicos van desde el 23 al 66 (V hasta Dy) bajo la geometría con la fuente en posición lateral.
- Cálculo de los límites de detección para elementos cuyos números atómicos van desde el 23 al 66 (V hasta Dy) bajo la geometría de la fuente en posición lateral.

- Obtención de la curva de sensibilidad para estándares de elementos con número atómico que van desde el 23 al 66 (V hasta Dy) para el espectrómetro con geometría típica para fuente anular.
- Cálculo de límites de detección para elementos con números atómicos que van desde el 23 al 66 (V hasta Dy) para el espectrómetro con geometría adecuada para fuente anular.
- Evaluación y selección del espectrómetro más adecuado para el análisis de minerales que contengan elementos de Tierras Raras.
- Obtención de espectros y realización de un análisis cualitativo en muestras preparadas con minerales provenientes del Cerro Impacto, Estado Bolívar, Venezuela.

1.2 Justificación de la investigación

Además de las muchas aplicaciones que tienen estos elementos ya mencionadas al comienzo del capítulo otro motivo relevante para la justificación del presente estudio es que la extracción de los minerales que contienen elementos de tierras raras está prácticamente limitada a un país, ya que actualmente la oferta mundial de óxidos de tierras raras en el mundo está dominada por China con más del 80% y además posee más del 40% de las reservas globales, por lo que será de gran importancia saber si Venezuela cuenta con reservas importantes. En la Figura (1) se muestra la variación en el precio de algunos de estos elementos desde el año 2005 hasta 2014 según datos de Thomson Reuters Data Stream[2]. A mediados del año 2011 China impuso restricciones en las exportaciones de tierras raras haciendo que los precios de estos elementos tuvieran un incremento de precios excepcional en el mercado internacional, incremento que se observa en la figura (1) entre los años 2011 y 2012. Una vez concluida la investigación será posible tener la completa certeza de los elementos de Tierras Raras que se encuentran en los minerales del Cerro Impacto y en investigaciones posteriores se podrán realizar

análisis más cuidadosos que permitirán conocer la relación de concentración de estos elementos en el mineral.

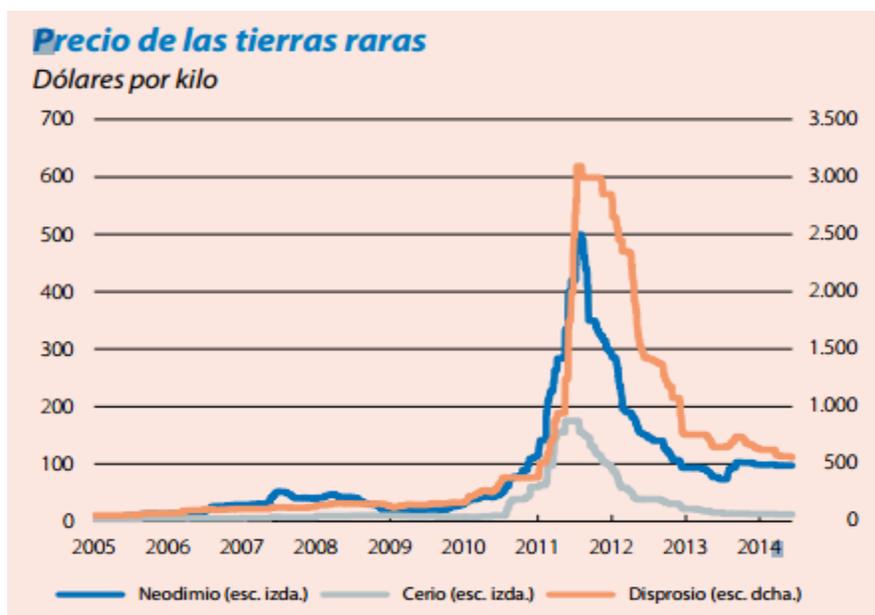


Figura 1. Variación de precios en el mercado para ciertas tierras raras según “datos de Thompson Reuters Data stream”.

1.3 Alcance y limitaciones de la investigación

La presente investigación sólo pretende probar que el espectrómetro construido es adecuado para la obtención de espectros que posteriormente serán utilizados para realizar un análisis elemental de los minerales. Por otra parte el programa Axil versión 3.6 [3], para el análisis de los espectros no contenía en su bases de datos parámetros necesarios como las energía correspondiente a la series K e intensidades de la mayoría de los elementos de tierras raras, siendo estos necesario para realizar el ajuste por mínimos cuadrados de los espectros. Por ello hubo la necesidad de modificar la librería del programa. También ocurría lo mismo con los coeficientes de atenuación para los elementos del 57 en adelante en este caso fue imposible modificar la base de datos del programa, esto imposibilito la utilización del programa para la obtención de las curvas de sensibilidades de los espectrómetros. Algunos de los estándares utilizados como el Mo y V

tenían formas irregulares que dificultaba su colocación en el porta muestra construido para la configuración de fuente lateral.

1.4 Antecedentes

Existe el trabajo: Determinación simultanea de elementos de tierras raras por Fluorescencia de Rayos – X usando el método de parámetros fundamentales por: L.M. Marco Parra, E.D. Greaves, J.L. Paz, L. Saho-Bohus, 1993[1].

En este trabajo se realizó un análisis elemental por fluorescencia de Rayos – X de los minerales de Cerro Impacto, para ello utilizaron un espectrómetro compuesto de una fuente anular de ^{109}Cd y utilizaron el fotón de 22.1 keV perteneciente a la línea K_{α} de Ag con una actividad estimada de 6 mCi y un detector Si(Li). Las muestras utilizadas en este trabajo fueron tratadas químicamente de manera de eliminar la presencia de hierro y manganeso debido a que la gran cantidad presente de estos elementos dificultaba el análisis ya que la serie de líneas K del hierro estaban muy cerca del conjunto de líneas L de algunos de los elementos de Tierras Raras, haciendo difícil el análisis. Los espectros obtenidos fueron analizados con el programa Axil; el cual tiene una eficiente rutina para la deconvolución de los espectros. Los resultados obtenidos para la mayoría de los óxidos de tierras raras estuvieron por arriba de 5 %.

Capítulo II

2. Fluorescencia de Rayos - X

2.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Es una técnica analítica, no destructiva, utilizada para realizar análisis multi- elemental de muestras en estado sólido, líquidos, polvo u otros, con una alta sensibilidad, incluso en condiciones donde se dispone de poca cantidad de muestra. La Fluorescencia de Rayos-X ocurre cuando una muestra es irradiada con fotones que tienen suficiente energía para producir ionización en las capas electrónicas de los átomos y la vacancia generada en la capa es ocupada por un electrón de capas superiores. Para que esto ocurra el electrón debe perder una porción de su energía. Existen varias formas en que el electrón puede perder esta energía; una de ellas es la emisión de fotones donde la energía es básicamente igual a la diferencia de energías entre los niveles involucrados, siendo además característica para cada átomo. Este proceso es el que se conoce como Fluorescencia de Rayos-X. Una vez que los fotones emitidos son registrados en un sistema de detección es posible identificar por la longitud de onda o la energía de los Rayos-X emitidos el conjunto de átomos que componen la muestra y su concentración se encuentra relacionando la intensidad de las señales detectadas.

2.1.1 Teoría y conceptos

De acuerdo a la teoría cuántica todos los electrones en un átomo se mueven en orbitales los cuales están caracterizados por cuatro números cuánticos [4]:

- **Orbital atómico:** es una determinada solución particular a la ecuación de Schrödinger para electrones sometidos a potenciales de Coulombianos. La elección de cuatro números cuánticos en la solución general señalan unívocamente un estado electrónico posible.

- **Numero cuántico principal (n):** Este número relaciona la energía de ligadura entre en electrón y el núcleo; siendo esta energía proporcional a $\frac{1}{n^2}$, donde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, y cada valor corresponde a las capas K, L, M, N respectivamente.
- **Número cuántico acimutal (l):** Es una medida del momento angular orbital; el cual de acuerdo a Sommerfeld designa la existencia de un orbital circular o elíptico, l puede tomar valores enteros entre 0 y $(n - 1)$.
- **Número cuántico magnético (m_l):** Es el número asociado para determinar la orientación espacial del momento magnético. No tiene efecto en la energía del electrón y puede tomar valores enteros desde $-l$ hasta l incluyendo el 0. El número cuántico magnético describe los subniveles internos de los orbitales así para un valor dado de l se tienen $(2l + 1)$ diferentes valores de " m_l ".
- **Numero cuántico de Spin (s):** este número indica que el electrón solo puede tomar 2 valores posibles $+1/2$ y $-1/2$, según el principio de exclusión de Pauli donde solo dos electrones con spin opuestos puedan estar en un orbital.
- El conjunto de electrones en estados cuyo número cuántico n es común se le conoce como **capa** y el número de orbitales en una capa está dado por el cuadrado del número cuántico principal n . Una subcapa está definida como el conjunto de posibles estados de m para cierto n y l dados. Cada orbital puede contener dos electrones con número cuántico de spin contrarios, o sea ($s = +1/2$, $s = -1/2$), mientras que la capacidad de una subcapa está dado por $2(2l + 1)$. La configuración electrónica en un estado de energía se designa entonces por símbolos que contienen letras y números, por ejemplo: $3d^6$, donde el número 3 representa el número cuántico (n) mientras que la letra **d** representa el valor 2 del número cuántico l y el superíndice 6 representa el número de electrones en esta sub capa. El número de electrones está limitado por el principio de exclusión de Pauli, según el cual dos electrones con la misma combinación de números cuánticos no pueden estar en el mismo orbital.
- Los diferentes subniveles de energías están representados por la notación $1s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, como observamos en la figura 1, en tales estados el primer número

significa el número cuántico (n), la letras representan (l) y el subíndice representa $j = l \pm s$, en función de j el número total de electrones en una subcapa está dado por $(2j + 1)$.

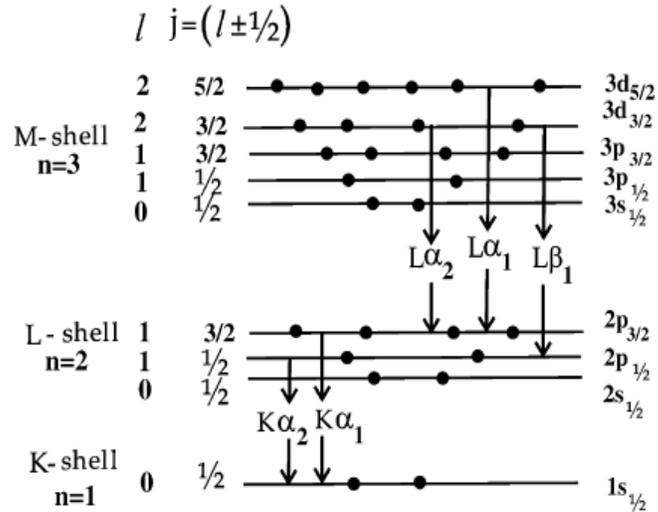


Figura 2. Transiciones correspondientes a series K_{α} y series L_{α} .

Los espectros obtenidos mediante fluorescencia de rayos-X vienen dados, por ejemplo, luego de la pérdida de electrones en 1s o 2s. Las transiciones que permite llenar 1s ocurren cuando esta vacancia es ocupada por electrones de las subcapas $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ que a su vez dejan vacancias en las subcapas 2p, el efecto neto de cada paso; es que la vacancia va saltando a niveles de energía menos negativa y cuando la vacancia logra llegar hasta la subcapa más externa ésta se llena con algún otro electrón quedando el átomo en estado neutro.

Todos los electrones del átomo no pueden ocupar las vacancias debido a que es requerido un cambio en el momento angular cuántico definido, por lo que existe un conjunto de reglas para el cambio en números cuánticos de la vacancia, las cuales son:

$$\Delta n \geq 1 \tag{1}$$

$$\Delta l = \pm 1 \tag{2}$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (3)$$

2.1.2 Espectro de líneas de rayos- X

Los niveles de energía también se identifican por una notación muy comúnmente utilizada en el estudio de espectros de Rayos-X. De acuerdo con esta notación el número cuántico (n) se especifica por una letra mayúscula (K, L, M, N, O...) para $n = (1, 2, 3, 4, 5...)$. Los niveles de energía con igual n se identifican con subíndices en números romanos por ejemplo: para $n = 2$ se tienen los niveles L_I, L_{II}, L_{III} , donde los números romanos que aparecen como subíndices, indican los niveles de energías en orden decreciente respectivamente y cada uno corresponde a las subcapas $2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$, mientras que para $M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V$ las sub-capas correspondientes son: $3s_{1/2}, 3p_{1/2}, 3p_{3/2}, 3d_{3/2}, 3d_{5/2}$.

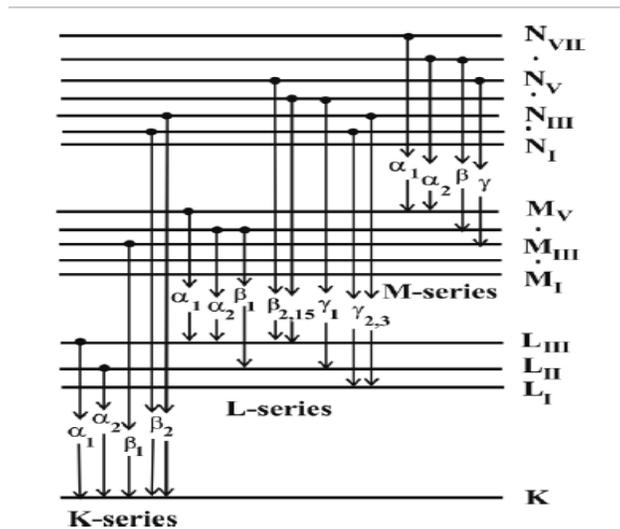


Figura 3. Diagrama de los niveles de energía para líneas K, L, M

En la figura 3 se observan los niveles de energía bajo la notación mencionada, además de las posibles transiciones que componen un espectro de líneas de rayos-x según las reglas de selección 1, 2,3 expresadas en flechas que van desde la subcapa de mayor energía. Las transiciones que llenan vacancias en la capa K producen la llamada *serie K* ($K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, K_{\beta 1}$,

$K_{\beta 2}$), mientras todas las transiciones que llenan vacancias de la capa L producen la llamada *serie L* y así sucesivamente.

Serie K	Serie L	
$K\alpha_1$ (K-LIII)	$L\alpha_{1,2}$ (LIII-MIV,V)	$L\gamma_2$ (LI-NII)
$K\alpha_2$ (K-LII)	$L\beta_1$ (LII-MIV)	$L\gamma_3$ (LI-NIII)
$K\beta_1$ (K-MIII)	$L\beta_{12}$ (LIII-NV)	$L\gamma_4$ (LI-OIII)
$K\beta_2$ (K-NII, NIII)	$L\beta_3$ (LI-MIII)	$L\gamma_6$ (LII-OIV)
$K\beta_3$ (K-MII)	$L\gamma_1$ (LII-NIV)	

Tabla 1. Notación espectroscópica para las transiciones electrónicas

2.2 Relaciones fundamentales entre la intensidad de la fluorescencia y concentración.

Aquí estudiaremos el caso donde se utiliza una fuente radioactiva mono-energética y la muestra tiene un espesor uniforme (D). Se consideraran sólo muestras homogéneas despreciando efectos de reforzamiento, la intensidad calculada sólo será producto de los fotones que componen la serie de líneas K de cierto elemento químico (i), estos son originados en un estrato ubicada a la profundidad (x) de la muestra. Para ello es necesario primero definir una serie conceptos y parámetros [5].

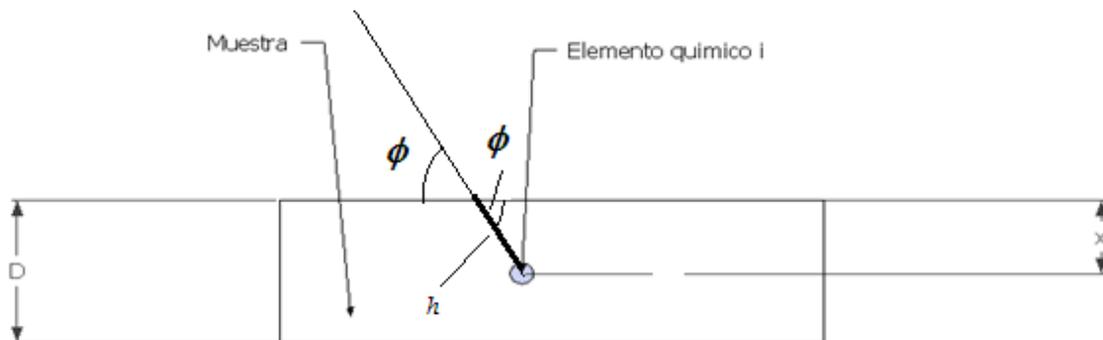


Figura 4. Muestra considerada para la obtención de la relación entre concentración e intensidad.

La atenuación de un haz de fotones con un ángulo ϕ por una capa de átomos de espesor (x) en (cm) y densidad (ρ) en (g/cm^3) viene descrita por la ley de Beer – Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu_M(E_0)\rho_M \frac{x}{\text{Sen}\phi}}, \quad \text{Sen}\phi = \frac{x}{h}, \quad h = \frac{x}{\text{Sen}\phi} \quad (4)$$

El coeficiente de atenuación de la muestra es la suma de todas las posibles interacciones que puede tener el fotón con la materia. Este coeficiente es una función de la energía incidente E_0 .

$$\mu_M = \mu_M(E_0) \quad (5)$$

Para fotones con energías por debajo de la necesaria para la producción de pares electrón-positrón (<1022 keV) hay tres tipos de procesos por los cuales interacciona el fotón: efecto fotoeléctrico, dispersión coherente y dispersión incoherente, por lo que podemos expresarlo de la siguiente forma:

$$\mu_M = \zeta_M + \sigma_{coh} + \sigma_{incoh} \quad (6)$$

Donde la σ_{coh} y σ_{incoh} son las contribuciones debido a las interacciones elásticas e inelásticas (Compton) expresadas en (cm²/g).

La probabilidad de que ocurra el efecto fotoeléctrico en un átomo está caracterizada por una cantidad llamada sección transversal de ionización (ζ) y esta expresada en Barn.

$$1 \text{ Barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Uno puede suponer una muestra con espesor infinitesimal y composición monoatómica, donde a cada átomo se le puede ionizar su capa K con una sección transversal que llamaremos ζ^k (**Barns/átomo**). La suposición del espesor infinitesimal es necesaria ya que de esta manera se desprecian efectos de interferencia o reforzamientos que eventualmente disminuyen la sección transversal de ionización. La sección transversal de ionización para la capa sería entonces:

$$n\zeta^k \quad (7)$$

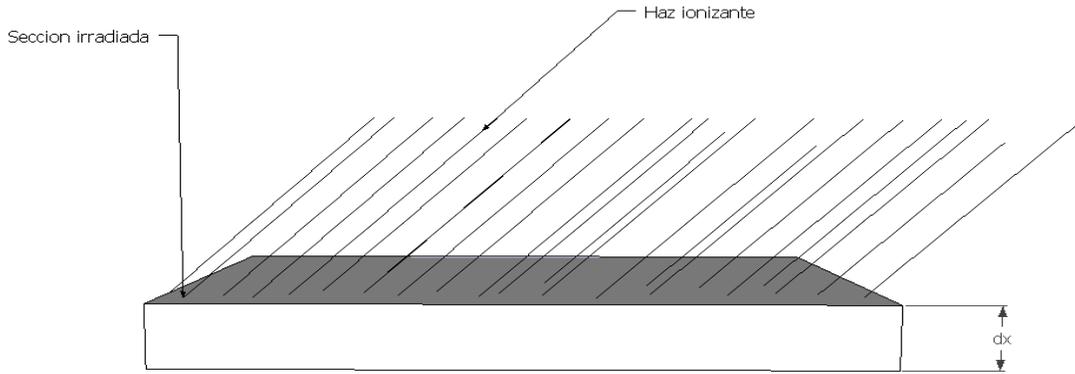


Figura 5. Esquema sobre el elemento de muestra irradiado.

Donde n es el número de átomos en la superficie infinitesimal iluminada por el haz incidente. La sección transversal de ionización expresada en (cm^2/g) se obtiene multiplicando la sección total de ionización por el factor 10^{24} y dividiendo por la masa total de los átomos que componen la muestra.

$$\zeta_m^k = 10^{24} \frac{n\zeta^k}{m} \quad (8)$$

El coeficiente total para la sección transversal de ionización es la suma de la contribución individual de cada capa en la muestra:

$$\zeta_m = \zeta_m^k + \zeta_m^{L_I} + \zeta_m^{L_{II}} + \zeta_m^{L_{III}} \dots \dots \dots \quad (9)$$

Para tener presente que la sección transversal de ionización depende de la energía de los fotones lo denotaremos de la siguiente manera:

$$\zeta_m = \zeta_m(E) \quad (10)$$

Los valores de la sección trasversal de ionización se pueden encontrar en la literatura; en algunos casos estos valores pueden ser estimados con la ayuda de un coeficiente llamado **“salto de absorción fotoeléctrica”**. Este coeficiente es calculado como un cociente de la sección transversal de ionización para una energía ligeramente mayor a la energía de absorción ($E' = E_K + \delta E$) y la sección transversal de ionización para la energía de absorción E_K .

$$J_{K=} \frac{\zeta_m(E^{\vee})}{\zeta_m(E^{\vee\vee})} = \frac{\zeta_m^K(E^{\vee}) + \zeta_m^{LI}(E^{\vee}) + \zeta_m^{LII} + \zeta_m^{LIII} \dots}{\zeta_m^{LI}(E^{\vee\vee}) + \zeta_m^{LII}(E^{\vee\vee}) + \zeta_m^{LIII}(E^{\vee\vee}) \dots} \approx \frac{\zeta_m(E^{\vee})}{\zeta_m(E^{\vee}) + \zeta_m^K(E^{\vee})} \quad (11)$$

$$1 - \frac{1}{J_K} = \frac{\zeta_m^K(E^{\vee})}{\zeta_m(E^{\vee})} \quad (12)$$

El valor definido en la ecuación **12** nos da la contribución fraccional de cada capa con respecto al valor total de la sección total de ionización. Esta proporción se mantiene incluso cuando la energía E^{\vee} es significativamente mayor a la energía de ionización o sea $E^{\vee} > E_k$. La contribución de la capa puede ser expresada en términos de la sección transversal de ionización y del salto de absorción fotoeléctrico de la siguiente forma:

$$\zeta_m^K = \zeta_m(E)[1 - \frac{1}{J_K}] \quad (13)$$

Como mencionamos antes, la fluorescencia no es el único proceso mediante el cual el átomo puede volver a su estado de equilibrio energético, por lo tanto sólo una fracción de los átomos ionizados tomará esta vía para desexcitarse; a esta fracción se le asignará un valor llamado Rendimiento de Fluorescencia (Fluorescence Yield) que estará dado para cada capa y para la emisión de Rayos-X de la serie K se designa como ω_k . Uno de los procesos que compite con la fluorescencia como vía de relajación es el llamado efecto Auger. En este proceso el átomo ionizado reduce su energía transfiriéndola a otro electrón de las capas superiores (L_{III} si la vacancia está en la capa K), electrón que es expedido del átomo. La fracción de átomos que toman este proceso como vía de relajación se designa como a_k , teniéndose que $\omega_k + a_k = 1$.

El coeficiente de rendimiento de fluorescencia es uno de los que más incidencia tiene en la intensidad de un espectro de Rayos-X. Para cada estado de un átomo aislado el rendimiento de fluorescencia está definido como: $\omega_x = \frac{\Gamma_x}{\Gamma_{total}}$, en términos de la probabilidad de transición de un estado en particular " Γ " y el número de vacancias formadas (Γ_{total}).

El rendimiento de fluorescencia (ω_k), por ejemplo, está relacionado con el número de fotones emitidos en una unidad de tiempo dividido por el número de vacancias formadas en ese tiempo.

$$\omega_K = \frac{nK_{\alpha_1} + nK_{\alpha_2} + nK_{\beta} \dots \dots \dots}{N_K} \quad (14)$$

Los valores del rendimiento de fluorescencia incrementan con el número atómico y también difieren significativamente de una capa electrónica a otra; ω_K es más grande que ω_L y ω_L es más grande que ω_M . Los valores de ω_K se conocen con más precisión que los de ω_L debido a que en el primer caso está relacionado con un solo nivel en la capa mientras en el otro caso para tres niveles, L_I , L_{II} y L_{III} .

La probabilidad de que la radiación de excitación con energía E penetre una profundidad x es:

$$e^{[-\mu_M(E)\rho_M \frac{x}{\text{sen}\theta}]} \quad (15)$$

Donde $\mu_M(E)$ es el coeficiente de atenuación de la muestra para fotones de energía E , ρ_M es la densidad de la muestra y θ el ángulo de incidencia.

Una vez definidos los parámetros anteriores tenemos que la probabilidad de que se produzca una ionización en los átomos i de la capa localizada entre x y $x+dx$ y que estos átomos emitan un Rayo-X perteneciente a la serie K_{α} , es:

$$\zeta_i(E)\omega_K(1 - \frac{1}{J_K})f_i\rho_i dx \quad (16)$$

Donde $\rho_i dx$ es la masa por unidad de área (g/cm^2) del elemento i en la capa dx y f_i , siendo esta la fracción de fotones K emitidos como K_{α} . Agrupando todos los términos fundamentales como la variable K_i , la ecuación **16** se convierten en:

$$K_i \rho_i dx \quad (17)$$

$$K_i = \zeta_i(E) \omega_K \left(1 - \frac{1}{J_K}\right) f_i \quad (18)$$

La probabilidad de que la fluorescencia sea registrada por el sistema detector es:

$$\xi(E_i) e^{[-\mu_M(E_i) \rho_M \frac{X}{\text{sen}\phi_2}]} \quad (19)$$

Donde $\xi(E_i)$ es la eficiencia relativa del detector, $\mu_M(E_i)$ es el coeficiente de atenuación para la muestra, ambos para la energía de la fluorescencia, y ϕ_2 es el ángulo de salida.

Definiremos el coeficiente total de atenuación como:

$$\chi_i = \frac{\mu_M(E_0)}{\text{sen}\phi} + \frac{\mu_M(E_i)}{\text{sen}\phi_2} \quad (20)$$

Entonces la intensidad de la fluorescencia para el elemento i en la capa dx puede ser escrita como:

$$dI_i = G \xi(E_i) K_i e^{(-\chi_i \rho_M X)} \rho_i dx \quad (21)$$

Siendo G una constante de proporcionalidad que depende de la geometría del instrumento, de la fuente, pero no del elemento analizado. Integrando sobre todo el espesor de la muestra tenemos:

$$I_i = G \xi(E_i) K_i \rho_i \frac{1}{\chi_i \rho_i} [1 - e^{-\chi_i \rho_M D}] \quad (22)$$

El cociente $w_i \frac{\rho_i}{\rho_M}$ es la fracción en peso del elemento i y la llamamos w_i , quedando así la ecuación (19) como:

$$I_i = G \xi(E_i) K_i \rho_i \frac{w_i}{\chi_i} [1 - e^{-\chi_i \rho_M D}] \quad (23)$$

Si hacemos el siguiente cambio $S_i = G\xi(E_i)K_i$, la ecuación **23** queda de la siguiente forma:

$$I_i = S_i w_i \frac{1 - e^{[-\chi_i \rho_M D]}}{\chi_i} \quad (24)$$

Si I_i está expresado en conteos por segundos, S_i tiene dimensiones de: [conteos.cm².g⁻¹.s⁻¹] y $\rho_M D$ la masa por unidad de área en la muestra, se conoce como la sensibilidad del elemento i . La sensibilidad del elemento no depende de la muestra analizada y puede ser establecida midiendo estándares con una concentración conocida.

Para muestras muy delgadas la expresión $\chi_i \rho_M D$, será muy pequeña, así que puede utilizarse el siguiente desarrollo:

$$e^{-x} \approx 1 - x \quad (25)$$

Sustituyendo el desarrollo en la expresión **(21)** tenemos:

$$I_i = S_i w_i \rho_i D \quad (26)$$

Mientras que para muestras infinitamente gruesas la expresión $\chi_i \rho_M D \rightarrow \infty$ y la expresión **(21)** se convierte en:

$$I_i = S_i \frac{w_i}{\chi_i} \quad (27)$$

Observando las expresiones anteriores notamos que la relación directa entre concentración e intensidad sólo se cumple en el caso donde la muestra es infinitamente delgada; para muestras de espesor finito la intensidad es afectada por efectos de auto absorción y efectos de excitación secundaria (reforzamiento), así que por lo general la intensidad es una función no lineal de la concentración del elemento de interés y de todos los elementos presentes en la muestra. La auto absorción es tratada con un factor de corrección y en pocas ocasiones es de gran importancia mientras que la excitación secundaria puede ser tratada matemáticamente y es importante sólo en ciertos casos.

2.2.3 Efectos de auto absorción

Este efecto depende del camino que sigue el fotón emitido por un átomo, a través de la muestra hasta llegar al sistema de detección. La atenuación está caracterizada en principio por el coeficiente de atenuación mencionado anteriormente para la energía E_0 del fotón. Comparando la expresión para la relación general entre la intensidad y la concentración (24) con la expresión para muestras delgadas (26) tenemos que ambas difieren en un factor:

$$I_i = S_i w_i \frac{1 - e^{-\chi_i \rho_M D}}{\chi_i} = S_i w_i A_i \quad ; \quad I_i = S_i w_i \rho_i D$$

El factor que denotamos A_i , incluye el coeficiente de atenuación de la muestra, el espesor, la densidad, el ángulo de incidencia a la muestra y el ángulo de incidencia al detector. Este factor se llama factor de absorción.

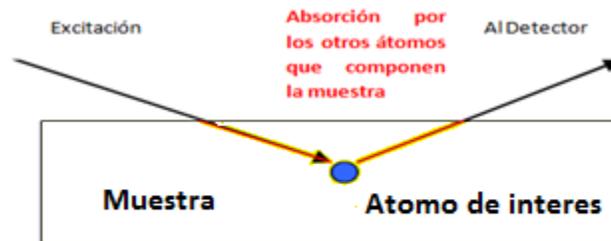


Figura 6. Camino tomado por la radiación de excitación y fluorescente de una muestra en el efecto de auto absorción.

2.2.4 Efectos de excitación secundaria

En algunos casos los fotones emitidos producto de la fluorescencia tienen la energía suficiente para ionizar átomos de otros elementos presentes en la muestra lo que tiene influencia en la relación entre intensidad y concentración. Este efecto usualmente es más notable en elementos cuya diferencia entre números atómicos es de dos unidades. Por

ejemplo en metales como el (Cr-Fe-Ni). La contribución por este efecto es de un 5 a 10%, siendo pocas veces superior.

La intensidad de un pico característico para el elemento i en una muestra excitada por un haz de fotones poli-energético puede ser expresada según [5] como:

$$I_i = G c_i \xi_i \sum_n \{ I_n(E_0) f_0 Q_i A_i (1 + H_{xi}(c_x, c_i, c_{Matriz oscura})) \} \quad (28)$$

Donde G es una constante geométrica, ξ_i es la eficiencia del detector f_0 y f_x son factores de corrección por absorción de la radiación de excitación producida por aire y otros elementos. El índice n toma en cuenta que el espectro de energías no depende de una energía única sino que tiene un continuo. Q_i Es un factor producto del método de parámetros fundamentales. A_i es el factor de corrección por absorción y el término H_i es un mejoramiento de esta corrección que toma en cuenta la excitación secundaria[5].

2.2.5 Clasificación de las muestras según su espesor

Las consideraciones realizadas para obtener las expresiones 26 y 27 no son muy prácticas o específicas, una definición más útil usada en el laboratorio para obtener la condición de muestras delgadas; es suponer una excitación monocromática y despreciando en la expresión (28) el término de corrección H_i ya que para este tipo de muestras no existe auto absorción, ni excitación secundaria:

$$I_i = (G \xi_i f_i \sum_n \{ I_n(E_0) f_0 Q_i \}) c \frac{m}{F} = S_i c_i \frac{m}{F} \quad (29)$$

Donde $\frac{m}{F} = \rho D$ es la masa por unidad de área de la muestra; siendo (m) la masa en gramos de la muestra y (F) el área sobre la cual incide la radiación de excitación.

Entonces si el error entre las expresiones 28 y 29 es menor que el 5 % se considera que la muestra es delgada. La definición es equivalente a la siguiente condición:

$$\frac{A_i}{\rho D} = \frac{1 - e^{-\chi_i \rho_M D}}{\chi_i \rho_M D} > \frac{1}{1.05} \quad (30)$$

Una solución grafica a la condición anterior es la presentada en la figura siguiente (7):

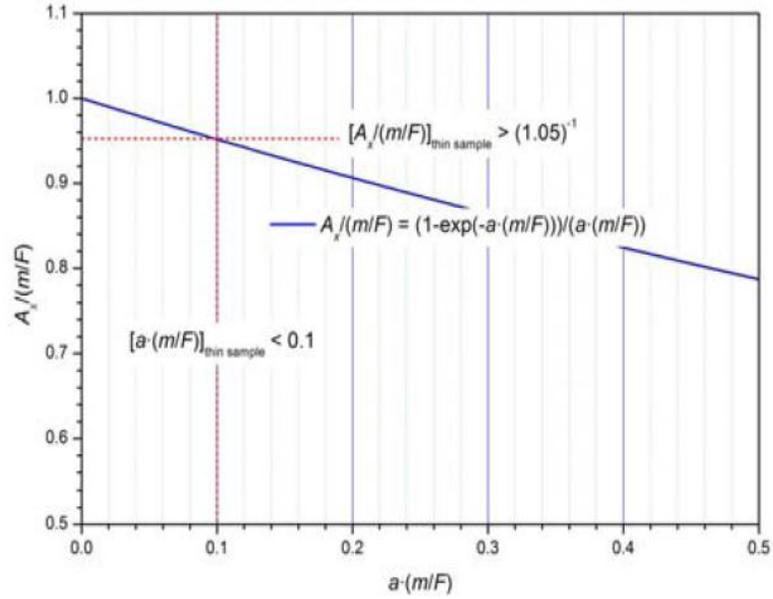


Figura 7. Solución gráfica a la condición 32 que permite definir una muestra delgada o gruesa.

Para muestras gruesas mencionamos anteriormente que la condición implicaba que $\chi_i \rho_M D \rightarrow \infty$ por lo tanto $e^{-\chi_i \rho_M D} \approx 0$, si ahora tomamos estas consideraciones para la expresión (28) tendríamos que:

$$I_i = GC_i \xi_i f_i \sum_n \left\{ I_n(E_0) f_0 Q_i \frac{1}{\chi_i} (1 + H_{ip}) \right\} \quad (31)$$

$$H_{ip} = \frac{1}{2\zeta_m^i(E_0)} \sum_p \{ c_p Q_p Y_{ip} \} \quad (32)$$

$$Y_{ip} = \frac{\text{sen}\Phi}{\mu_M(E_0)} \ln \left[1 + \frac{\mu_M(E_0)}{\mu_M(E_p) \text{sen}\Phi} \right] + \frac{\text{sen}\Phi_2}{\mu_M(E_i)} + \ln \left[1 + \frac{\mu_M(E_i)}{\mu_M(E_p) \text{sen}\Phi_2} \right] \quad (33)$$

El término de corrección H_{ip} está dado por las expresiones 32 y 33; es posible notar en la expresión 31 que no existe ninguna dependencia con $\frac{m}{F}$; esto implica que para una muestra gruesa la intensidad de los picos característicos no aumenta con la masa de la muestra, sin embargo la intensidad de los picos característicos depende de una relación no lineal con la concentración de todos los elementos presentes en la muestra. Una manera práctica para la definición de muestras gruesas es la consideración de que existe un error menor al 1% entre las ecuaciones 31 y 28, lo cual es equivalente a:

$$\chi \frac{m}{F} > \ln 101 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{m}{F} > \frac{4.615}{\chi} \quad (34)$$

Las muestras que cumplan con una condición intermedia con respecto a 30 y 34 se les denominan muestras de espesor intermedio, para este caso la intensidad del pico característico es una función no lineal con respecto a las concentraciones de todos los elementos en la muestra.

2.3 Espectrómetro

2.3.1 Modos de excitación para FRX

Una fuente radioactiva puede ser utilizada para excitar y obtener un espectro por fluorescencia de rayos-x. Entre las fuentes más comunes utilizadas se pueden mencionar ^{55}Fe , ^{109}Cd y ^{241}Am de unos pocos (mCi) de actividad. Unos de los principales problemas al utilizar una fuente radioactiva es la definición del ángulo de incidencia respecto a la superficie de la muestra, ya que los fotones inciden con diferentes ángulos sobre esta. [6] [7].

La vida media, la energía de los fotones emitidos y el rango de elementos que pueden ser analizados se muestran en la tabla 2. El rango de elementos está determinado, en el límite inferior por la capacidad del detector de determinar energías bajas. El límite superior por el borde de absorción del elemento, el cual deber ser menor que la energía de excitación del radioisótopo.

Isotopo	Tiempo de vida media	Energía (Kev)	Rango de Elementos analizables
⁵⁵ Fe	2.7 años	5,9, 6,4	Al al Cr por líneas K
¹⁰⁹ Cd	470 días	22.16 , 24.94 , 88.03	Ti al Ru por líneas K Ta al U por líneas L
²⁴¹ Am	433 años	59,6	Fe al Tm por líneas K

Tabla 2. Radioisótopos más comunes utilizados como fuentes de excitación primaria

2.3.2 Geometrías típicas utilizadas en FRX

La geometría utilizada para esta técnica depende esencialmente del tipo de detector y la fuente utilizada, por ejemplo si se cuenta con una fuente anular la geometría usualmente utilizada se muestra en la figura 8(8.a), donde se observa cómo se utiliza un blindaje para reducir la cantidad de fotones que llegan al detector provenientes de la fuente. El material utilizado para el blindaje depende del tipo de muestras que se pretende analizar y la energía de los fotones emitidos por la fuente radioactiva. El segundo caso (8.b) se utiliza cuando se dispone de una fuente central y la sección del detector que recibe la fluorescencia es relativamente mayor que la sección de la fuente central. El material utilizado para el blindaje depende de las mismas condiciones que en el caso anterior. El tercer caso y más importante para nosotros; es el observado en la figura (8.c).

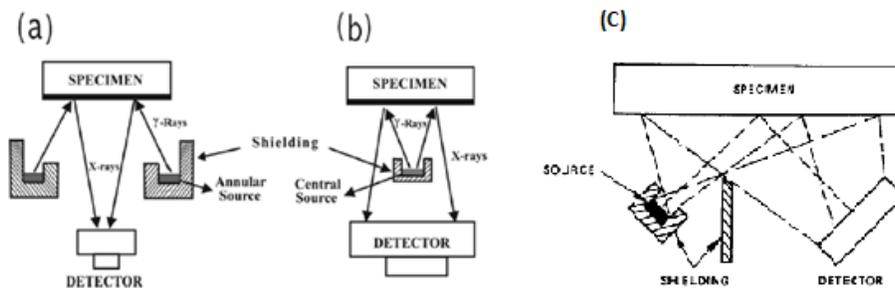


Figura 8. Geometrías típicas utilizadas en FRX

Esta última configuración también utiliza un blindaje que protege al detector de los fotones provenientes de la fuente y además ofrece ventajas en cuanto a las anteriores, por ejemplo si se compara con la (8.a), ya que los fotones que interactúan de forma inelástica con la muestra tienen menor posibilidad de ser detectados cuando el ángulo de incidencia y detección es de 45° y con respecto a la (8.b) ya que para esta configuración no es necesario tener un detector de sección grande. Una discusión sobre las geometrías usuales utilizadas en XRF cuando se utiliza una fuente radioactiva como excitador ha sido reportada por (Jenkins, 1981) [8].

2.3.3 Sistema de detección

En el caso de un espectrómetro por discriminación de energía los espectros de Rayos-X (EDXRF) se obtienen con un detector que mide directamente la energía del fotón. La señal obtenida es proporcional a la energía del fotón incidente siendo el detector capaz de detectar al mismo tiempo fotones de diferentes energías.

Estos detectores constan de un cristal analizador (Si (Li), Ge, entre otros) con estructuras p-i-n o p-n-p. Cuando un fotón entra al volumen activo de estos cristales se generan las diferentes interacciones posibles (efecto fotoeléctrico, efecto Compton, producción de pares Electrón-Positrón, etc), teniendo esto como resultado que electrones ubicados en la banda de valencia adquieran la suficiente energía para superar la banda prohibida y pasar a la banda de conducción, aumentando la carga en esta banda y dejando una cantidad de huecos en la banda de valencia, siendo esta carga directamente proporcional a la energía del fotón incidente. Un alto voltaje colocado entre los contactos del cristal

atrae a los electrones a un extremo y repele a los huecos al otro manteniendo así la carga hasta que el sistema la procese para convertirla en un pulso de voltaje. En todo el tiempo en que el sistema procesa la carga almacenada, no acepta la entrada de otra señal. Este tiempo es conocido como tiempo muerto y está definido como una serie de señales escalón que representan la carga registrada durante cada evento.

$$\textit{T tiempo muerto} (\%) = \frac{RT-LT}{RT} 100 \quad (40)$$

Donde RT (Real Time); es el tiempo real referido al intervalo en que se procesa la señal y termina cuando la señal es convertida en un conteo almacenado en el espectro. LT o tiempo vivo (Live Time) es el tiempo en el cual el sistema está listo para recibir señales. El intervalo del tiempo real siempre es mayor que el intervalo de tiempo vivo. En el próximo paso tenemos que esta señal amplificada ahora debe ser convertida en un número digital; esto se realiza mediante el uso de un Convertidor Analógico-Digital (ADC) para luego ser almacenado de acuerdo a su energía en una posición de memoria llamada canal. A cada canal le corresponde un rango restringido de energía, que aumenta de uno en uno, en un arreglo de posiciones de memorias conocido como multicanal. Este proceso se repite para todos los pulsos. Como resultado final se obtiene un histograma, el número de cuentas en cada canal es proporcional a la cantidad de fotones de ese intervalo de energía que llega al detector. Un histograma es un resumen gráfico de los valores producidos por las variaciones de una determinada característica representada, representando la frecuencia con que se presentan distintas categorías. Este permite analizar datos de un esquema de comportamientos y pautas de variación que son difíciles de captar en una tabla numérica. Todo el proceso descrito se muestra en la figura 9.

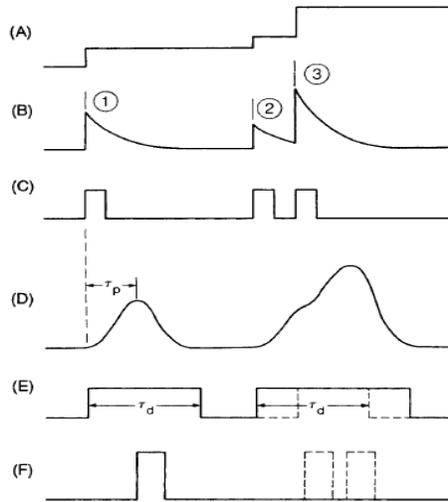


Figura 9. Procesamiento de pulsos para registrar fotones característicos; (A) La salida del preamplificador se representa con la carga registrada durante cada evento. (B) La salida del amplificador; (C) derivación de los pulsos mostrados en la figura B; (D) La salida del pulso luego del procesamiento en B y C; (E) tiempo muertos durante el procesamiento de los pulsos; (F) forma final del pulso.

Para altos conteos hay un incremento de la probabilidad de que fotones de cierta energía con alta intensidad sean absorbidos por el detector en un tiempo muy corto por lo cual no son procesadas como dos señales independientes sino como una sola. A este efecto se le conoce como “picos suma” [12].

La respuesta de estos detectores a fotones de una energía específica es cercana a una curva Gaussiana. El número de conteos N_{ij} en el espectro, de un pico aislado ubicado entre los canales (i,j) . Entonces el número de conteos viene descrito por:

$$N_{ij} = A \frac{GANANCIA}{\sqrt{2\pi} S(E_i)} e^{-\left\{ \frac{(E_j - E_i)^2}{2S^2(E_i)} \right\}} \quad (35)$$

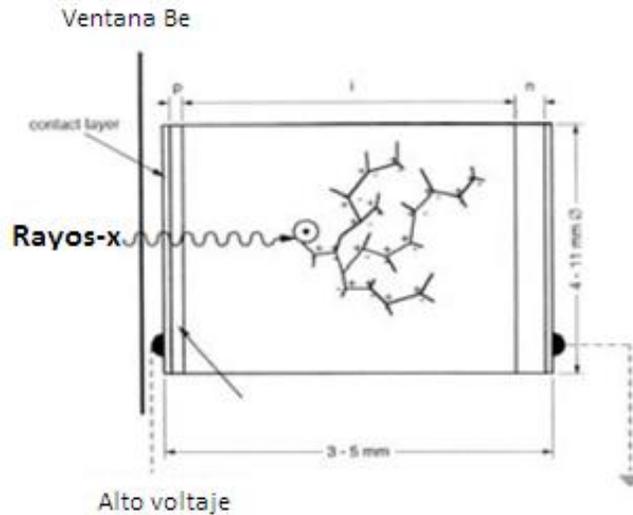


Figura 10. Bosquejo de un cristal de detector semiconductor con dimensiones típicas.

EL factor A es el área del pico, siendo equivalente al número de conteos totales debajo del pico. E_i Y E_j son las energías correspondientes a los canales j e i respectivamente. La relación entre el número de canales y la energía es lineal. El factor GANANCIA está dado en: (eV/canales o keV/canales) y es uno de los dos parámetros de calibración para la energía. La calibración es la correlación que existe entre el canal y la energía del fotón contado. Esta calibración es necesaria para poder realizar los análisis cualitativos y cuantitativos [9].

2.3.4 Resolución del detector

Una de las características importantes del detector y que está relacionada directamente con el ancho de los picos en el espectro es su resolución. Éste depende del ruido electrónico en el sistema y de las fluctuaciones estadísticas. La resolución del detector se define como: la capacidad del detector para discriminar energías y se mide como el ancho a media altura del pico en cuestión. Una selección conveniente para obtener la resolución del equipo es medir las líneas MnK_{α} ; estas líneas tienen energías que están muy cercanas entre sí ($K_{\alpha 1} = 5.898$ y $K_{\alpha 2} = 5.887$) y el ancho intrínseco de ambas líneas por separado puede ser despreciado, lo que no ocurre para picos característicos de altas energías donde si debe tomarse en consideración el ancho intrínseco de cada línea.

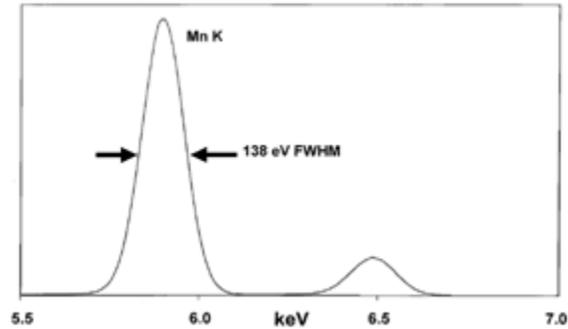


Figura 11. Pico $K\alpha$ de Mn y su resolución energética.

Si se desprecia el ancho natural de los picos la resolución instrumental del detector sería una función de dos factores independientes; uno de ellos está determinado por las propiedades de detección y el otro depende de los procesos electrónicos empleados para generar o tratar los pulsos. Entonces la resolución (FWHM) es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados debido a los dos factores mencionados anteriormente, es decir, forma de detección y los procesos electrónicos.

$$\Delta E_{Total} = \sqrt{\Delta E_{Det}^2 + \Delta E_{Elec}^2} \quad (36)$$

El término ΔE_{Det} está determinado por la estadística de la producción de electrones libres y huecos. El número promedio de pares electrón-hueco producidos por un fotón incidente puede ser calculado como la energía total del fotón (E) dividida entre la energía promedio para producir un solo par electrón-hueco (ξ). Si la fluctuación del promedio es gobernada por la estadística de Poisson la desviación estándar será:

$$\sigma = \sqrt{n} = \sqrt{\frac{E}{\xi}} \quad (37)$$

Donde σ es el promedio del número de pares electrón-hueco producido. En un semiconductor los detalles de la pérdida de energía hacen que la suposición inicial de que la estadística está gobernada por el modelo de Poisson no es cierta completamente ya

que cada evento no es completamente independiente por lo que se debe agregar un factor para tomar esto en cuenta; a este factor se le denomina factor de Fano,[10].

$$\sigma = \sqrt{Fn} = \sqrt{\frac{FE}{\xi}}$$

$$\frac{\sigma(E)}{E} = \sqrt{\frac{F}{\xi}} \quad (38)$$

Propiedad del detector	Si	Ge
Numero Atómico	14	32
Peso atómico	28,09	72,6
Densidad (300 K) g/cm ³	2,33	5,33
Energía promedio para generar un par hueco-electrón (77Kv) (eV)	3,86	2,96
Banda prohibida (300 K) (eV)	1,115	0,665

Tabla 3. Propiedades de Semiconductores

2.3.5 Límites de Detección

El límite de detección se define como la mínima cantidad de elemento que el espectrómetro puede detectar, esto no es necesariamente concluyente y puede variar según sea la matriz de la muestra. Su definición más frecuente viene dada por:

$$DL = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_{bgd}}{t}} C \quad (39)$$

Donde I_{bgd} es la intensidad del Ruido en el pico característico, t es el tiempo durante el cual se adquirió el espectro, C es la concentración de la muestra y m viene dada por la diferencia entre la intensidad del pico característico y la intensidad del Ruido. Las unidades del límite de detección vienen dadas en unidades de concentración [11].

2.3.6 Sistema de enfriamiento

La necesidad de minimizar el ruido en el sistema de detección es de suma importancia para obtener la mejor resolución energética. La fuente principal de ruido es producto de la generación de carga en el cristal en ausencia de fotones característicos; esto ocurre debido a que electrones adquieren la suficiente energía térmica como para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Por lo que reducir la temperatura de operación es una necesidad primordial a la hora de diseñar. El punto de licuefacción del nitrógeno es una temperatura típica utilizada para detectores de cristales.

Una forma relativamente simple de enfriar el sistema es utilizar un “dedo frío” el cual está en contacto con el cristal del detector y con un recipiente que contiene nitrógeno líquido. Lo simple de este sistema hace que se encuentren comúnmente en los sistemas de detección de EDXRF, los contenedores de nitrógeno líquidos tienen un volumen aproximado de 7-15 Litros e inclusive más grandes. Es inevitable que el nitrógeno líquido se evapore aproximadamente un litro por día por lo que es necesario reemplazarlo con regularidad. Es esencial que estos tipos de detectores estén enfriados ya que tienen aplicado un alto voltaje y si esto no se hace existe la posibilidad de dañar el cristal, por la migración de los iones de Li bajo la influencia del campo eléctrico aplicado, en el caso de detectores Si(Li).

Una vez generada la carga en la banda de conducción existen diferentes etapas que se encargan de convertir esa carga generada en la banda de conducción en una señal que puede ser medida u almacenada en una tarjeta multicanal de conteos estadísticos. Comenzando con estas etapas tenemos la pre- amplificación: ésta se encarga de convertir la carga en una señal analógica con un voltaje que es proporcional a esta carga. Luego esta señal debe ser amplificada para que pueda ser distinguida de las medidas de poco voltaje relacionadas con el ruido producido con excitaciones térmicas. Esto se logra dándole una forma adecuada al pulso tal como se muestra en la figura 6.

2.3.7 Eficiencia intrínseca de los detectores

La eficiencia de un detector tiene que ver con la cantidad de fotones que entran en el mismo y la cantidad de estos fotones que al final son registrados. En un detector ideal toda la carga es colectada y el sistema responde generando un pico bien definido ya que debería contener conteos de una sola energía y no de otras. En la realidad esto no ocurre así, siendo algunas de las razones las siguientes: recolección incompleta de la carga resultado en una especie de “cola” para las bajas energías formándose una cola en el extremo izquierdo del espectro (low energy tail), la cual depende del diseño del cristal y de la electrónica del sistema.

La eficiencia de un detector a bajas energías está dominada por el espesor de la ventana de entrada (berilio o algún tipo de polímero) ya que la mayoría de los fotones con esta energía son atenuados por esta ventana. Mientras que a altas energías la eficiencia está dominada por el espesor del cristal analizador, ya que fotones de alta energía tienen menor posibilidad de ser detectados ya que pueden atravesar el cristal sin generar ningún tipo de interacción.

La eficiencia intrínseca de los semiconductores puede ser aproximada por un simple modelo, en el cual la probabilidad de detección de un fotón de Rayos-X incidente, se asume como la probabilidad de absorción del volumen del semiconductor y puede ser expresado de la siguiente manera [13] [14]:

$$\varepsilon(E) = e^{-\mu t} (1 - e^{-\sigma d}) \quad (41)$$

Donde $\varepsilon(E)$ es la eficiencia del detector dependiente de la energía, t es la distancia entre la muestra y el detector, $\mu = \mu(E)$ es el coeficiente de absorción del material que se encuentre entre la muestra y el detector, $\sigma = \sigma(E)$ es el coeficiente de absorción de masa del material que compone el cristal detector y d es el espesor del cristal detector. En la

siguiente figura se muestran curvas típicas para detectores de Si (Li) con 3 mm de espesor y Ge HP con 5mm de espesor.

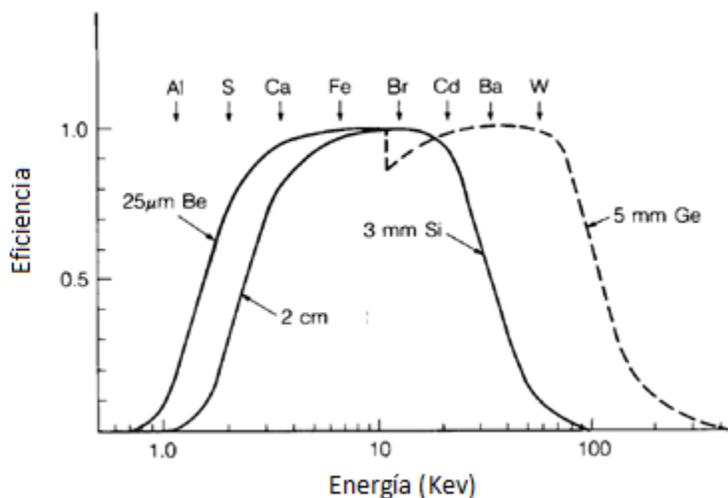


Figura 12. Curvas típicas para detectores de Si (Li) y GeHP.

2.4 Partes que componen un espectro típico obtenido por Fluorescencia de Rayos – X.

Para evaluar correctamente un espectro obtenido por Fluorescencia de Rayos-X es necesario conocer todos los fenómenos que contribuyen a la apariencia final de éste. Las más importantes contribuciones en el espectro son el continuo y las líneas características, aunque también hay otros fenómenos que aportan su contribución [12] [15].

2.4.1 Picos característicos

Estos picos son generados por los fotones provenientes de emisiones producto de las transiciones luego de la ionización y tienen una distribución energética tipo Lorentz, aunque cuando estos picos son obtenidos utilizando un detector compuesto con un semiconductor la distribución energética es muy cercana a una Gaussiana, debido a la función de respuesta del detector [11]. Sólo para picos K_{α} de elementos como el U y el Th es necesario utilizar una función de Lorentz para aproximarlos [16].

2.4.2 Fondo

El fondo encontrado en un espectro es producto de diversos procesos, principalmente a interacciones de tipo coherente e incoherente, el primero encontrado en el extremo de altas energías y el segundo según la expresión de Compton $\left(E' = \frac{E_0}{1 + \frac{E}{m_e c^2}(1 - \cos\theta)}\right)$, donde E' es la energía del fotón dispersado, E es la energía del fotón incidente, θ es la diferencia entre el ángulo de incidencia y el del fotón dispersado, m_e es la masa del electron y c es la velocidad de la luz. La forma y las intensidades de este continuo en el espectro depende de la fuente de excitación, de la geometría de excitación y de la muestra. También la electrónica asociada al sistema de detección contribuye con el continuo ya que fluctuaciones en la temperatura pueden generar colecciones de cargas en el detector que pueden ser procesadas por los sistemas de pre amplificación y amplificación [16] [17].

2.4.3 Pico de escape

El pico de escape es el resultado de la ionización en los semiconductores (Si o Ge) que forman parte del detector, estos semiconductores emiten un fotón el cual puede salir (escapar) del detector lo que hace que la carga colectada por el sistema producto de un fotón característico sea menor de lo que en realidad debería ser. El pico de escape para detectores de Si(Li) es de 1.742 keV menos que el picos(Li) en cuestión y para los detectores de Ge es de 9.786 keV menos que el pico en cuestión [17].

2.4.4 Pico Suma

Este fenómeno ocurre cuando la radiación característica de un pico es muy intensa y de distintos fotones entra con un tiempo muy corto de diferencia entre uno y otro (100 ns) según [14], el detector colecta una carga que es proporcional a la suma de la energía de los fotones por lo tanto el sistema registrará una energía equivalente al doble de la energía inicial. Existen métodos que pretenden realizar un ajuste por mínimos cuadrados para corregir este efecto por ejemplo el propuesto por Johansson.

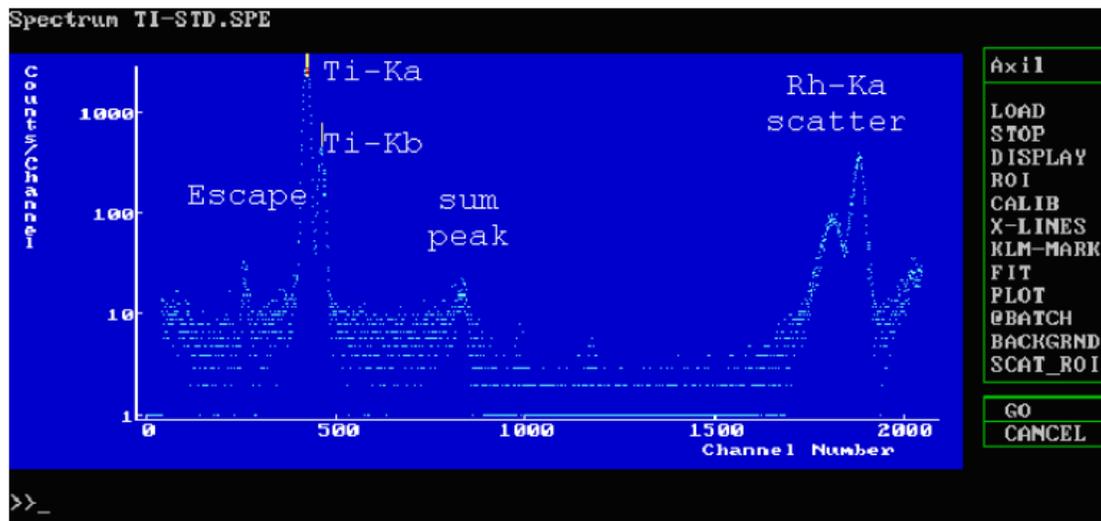


Figura 13. Espectro típico obtenido en XRF, mostrando el pico de escape y el pico suma debido a la alta intensidad del pico de Ti

Capítulo III

3. Metodología propuesta para el diseño, construcción y selección del espectrómetro destinado al análisis de elementos de Tierras Raras.

Para lograr los objetivos planteados es necesario construir espectrómetros en las diferentes configuraciones conocidas según las posibilidades que se tienen en el laboratorio. Como ya se mencionó anteriormente en él se cuenta con un detector de GeHp puro marca Camberra, modelo LEGe, una fuente radioactiva anular de ^{241}Am de 25mCi y una fuente central de ^{241}Am de actividad desconocida pero presumiblemente alta. Las geometrías utilizadas serán:

1. Geometría con fuente en posición Lateral, como se observa en la figura (6) utilizando una fuente circular de ^{241}Am como excitador y 90° para la detección. El sistema de detección utilizado es un cristal de GeHp.
2. Geometría adecuada para fuente anular como se observa en la figura (6), utilizando una fuente anular de 25mCi como excitador. El sistema de detección utilizado es un cristal de GeHp.

3.1 Configuración 1

3.1.1 Fuente circular de ^{241}Am

En el laboratorio se cuenta con una fuente circular de ^{241}Am con una actividad presumiblemente alta (según valores del dosímetro) pero de actividad desconocida, esta tiene las dimensiones que se observan en la figura 14 mostrada abajo. La fuente es un cilindro de acrílico que en su parte superior contiene el material radiactivo, teniendo esta una sección de 8.04 cm^2 , esta fuente está dentro de un contenedor de plomo con las dimensiones mostradas en la figuras 14.

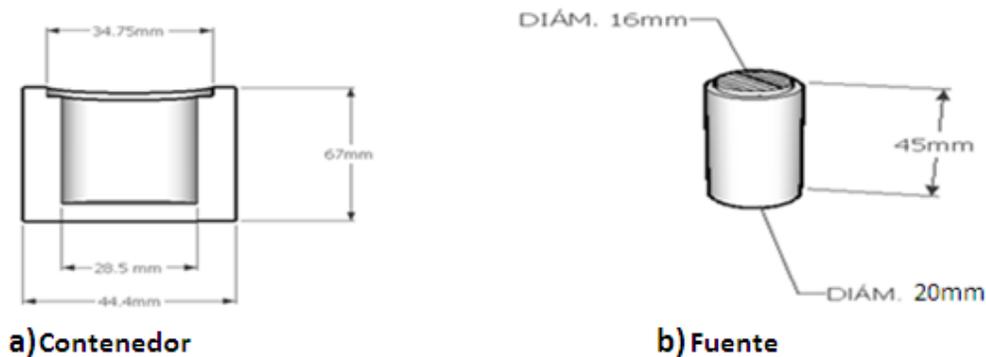


Figura 14 . a) Dimensiones del contenedor. b) de la fuente circular de ^{241}Am

Como se mencionó en el capítulo anterior en la tabla 2, el ^{241}Am emite un fotón con energía de 59.5 Kev, Revisando la energías necesarias para ionizar de los elementos de Tierras Raras observamos que sería posible identificar 14 de los 17 elementos por la emisión de fotones de la serie K, hecho que haría más fácil el reconocimiento de los elementos existente en la muestra debido a la separación entre picos que se obtendría en el espectro. En la tabla 4 observamos la energía necesaria (bordes de absorción) para ionizar las capas internas que emiten los fotones de la serie K y la energía de éstos.

Número atómico	Elemento	Energía del Fotón característico K_{α} (keV)	Energía de de Ionización para la Capa K (keV)
21	Escandio	4,09	4,50
39	Ytrio	14,96	17,04
57	Lantano	33,44	38,93
58	Cerio	34,72	40,45
59	Praseodimio	36,02	42,00
60	Neodimio	37,36	43,57
61	Prometio	38,65	45,21
62	Samario	40,12	46,85
63	Europio	41,53	48,52
64	Gadolinio	42,98	50,23
65	Terbio	44,47	52,00
66	Disproso	45,99	53,79
67	Holmio	47,53	55,62
68	Erbio	49,10	57,48
69	Tulio	50,73	59,34
70	Yterbio	52,36	61,30
71	Lutecio	54,06	63,30

Tabla 4. Energía de ionización y energía de fotón característico K_{α} en los elementos de Tierras Raras

3.1.2 Sistema de Detección

EL sistema de detección utilizado es un detector compuesto por un cristal de Germanio hiper puro de marca Camberra modelo LEGe, con una sección activa de 50 mm^2 , espesor de 5 mm, con ventana de berilio de espesor 0.05 mm. Utiliza un sistema de enfriamiento mediante un contenedor de Nitrógeno líquido de 20 L. El sistema de pre-amplificación utilizado es el I-TRP Camberra, el cual es recomendado por Camberra para los detectores LEGe.

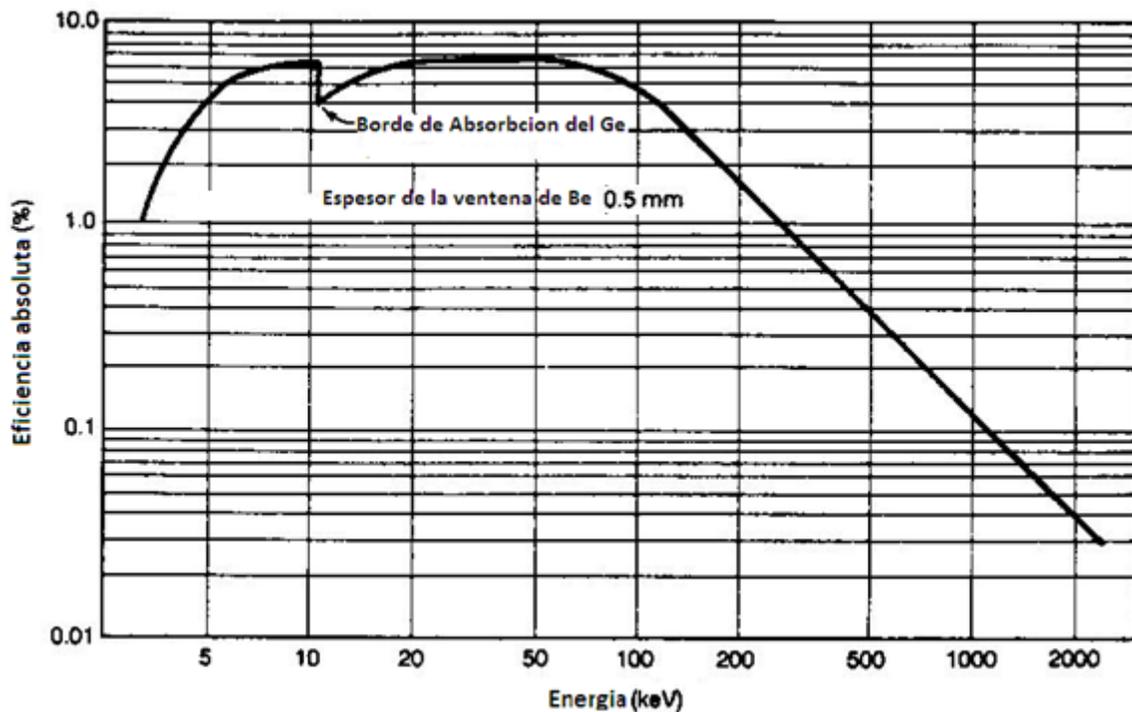


Figura 15. Curva de eficiencia para el detector GeHP ofrecida por el fabricante

La curva de eficiencia típica ofrecida por el fabricante, mostrada en la Figura 15 se corresponde al detector utilizado. En esta se observa la respuesta prácticamente independiente que tiene con respecto a las energías de interés para nosotros (57 – 69 keV). El detector estaba conectado a un sistema NIM que consta de una fuente de alto voltaje, amplificador, una tarjeta multicanal como se observa en la figura 16.

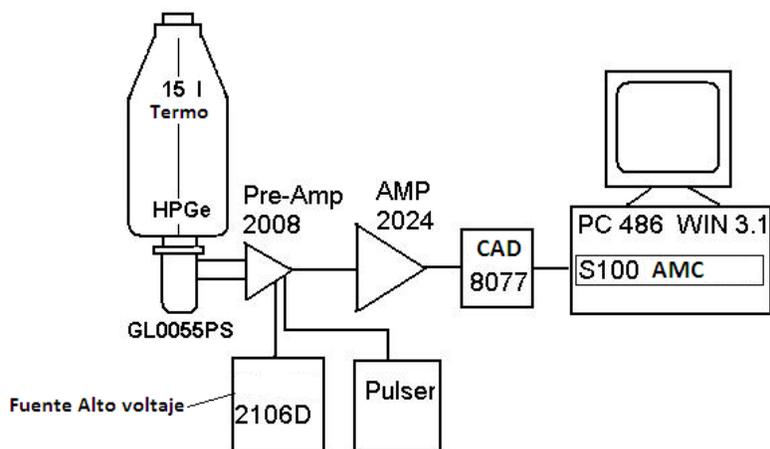


Figura 16. Diagrama sobre los componentes del sistema de detección utilizado (Los números dentro de los bloques corresponden a los modelos marca Camberra)

3.1.3 Diseño del sistema fuente - porta muestra

Para la configuración 1 fue necesario el diseño de un sistema fuente - porta muestra que permitiera realizar la experimentación, siendo necesario tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- Materiales a utilizar
- Diseño que permita la fácil adaptación del sistema a la fuente radioactiva de ^{241}Am y al detector disponible en el laboratorio.
- El área efectiva adecuada, optimizada por la distancia (fuente – muestra)
- Angulo sólido para la detección de la radiación característica, optimizado por la Distancia (muestra – detector).

De manera que los materiales que componen el sistema fuente – porta muestra no contaminen los espectros obtenidos se seleccionaron materiales cuya radiación característica sea de difícil detección para nuestro sistema. Los materiales cuyos componentes elementales tiene numero atómico bajo como lo son: (O, N, H, F.....) son convenientes ya que tienen menor probabilidad de emitir fluorescencia y además de que los valores de radiación característica están en el rango donde nuestro sistema de detección es poco eficiente como se observa en la curva mostrada en la figura 15.

Los materiales utilizados son:

Nylon: $(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$

Acrílico: Polimetil metacrilato (PMMA) de formula molecular $(C_5O_2H_8)_n$

Estos materiales además tienen la suficiente rigidez para no sufrir ninguna deformación durante la manipulación normal de la experimentación, así que garantiza la reproducibilidad de las mediciones realizadas.

Ahora mostraremos un bosquejo del diseño de las piezas construidas para lograr garantizar la configuración 1.

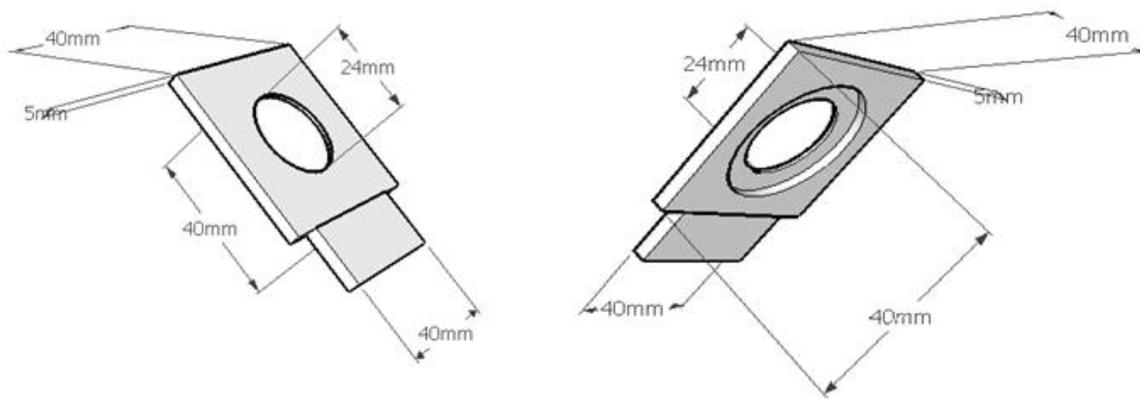


Figura 17. Detalles de la pieza contenedora de la muestra.

En la figura 17 observamos un bosquejo de la pieza encargada de contener las muestras analizadas, confeccionada en acrílico tal que se pueden utilizar muestras en forma de pastillas o láminas de diferentes espesores.

En la figura 18, se muestra el sistema fuente – porta muestra completo, donde resalta el contenedor de la fuente de ^{241}Am hecho de acrílico, la pieza encargada de acoplar todo el sistema con el detector hecha con Nylon. Donde la distancia (d) y (t) podrán variar de manera de poder optimizarlas.

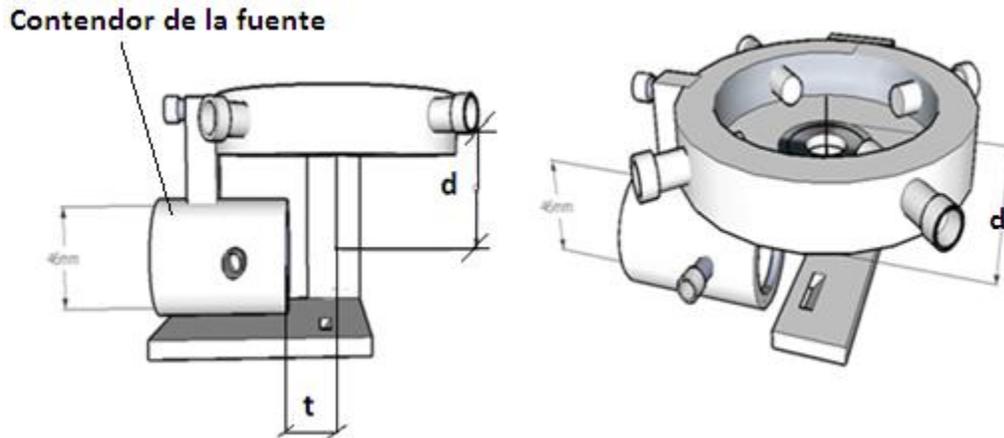


Figura 18. Detalle de sistema fuente – porta muestra.

Para obtener la sección adecuada irradiada por la fuente, se procedió con un montaje parecido al mostrado en la figura 19. En este montaje se coloca una película fotográfica en el lugar donde estará colocada la muestra a analizar, una vez transcurrido el tiempo necesario (de aproximadamente 10h), se procede a revelar la película fotográfica. Una vez hecho esto en la película se observara un cambio de tonalidad en el lugar donde incidió la radiación (volviéndose más oscura), esto nos mostrara exactamente el lugar donde incide la radiación. Si la sección irradiada era más grande que la ocupada por la muestra entonces se procede a disminuir la distancia t , si ocurría lo contrario se aumentaba esta distancia hasta encontrar una sección considerada adecuada para el análisis.

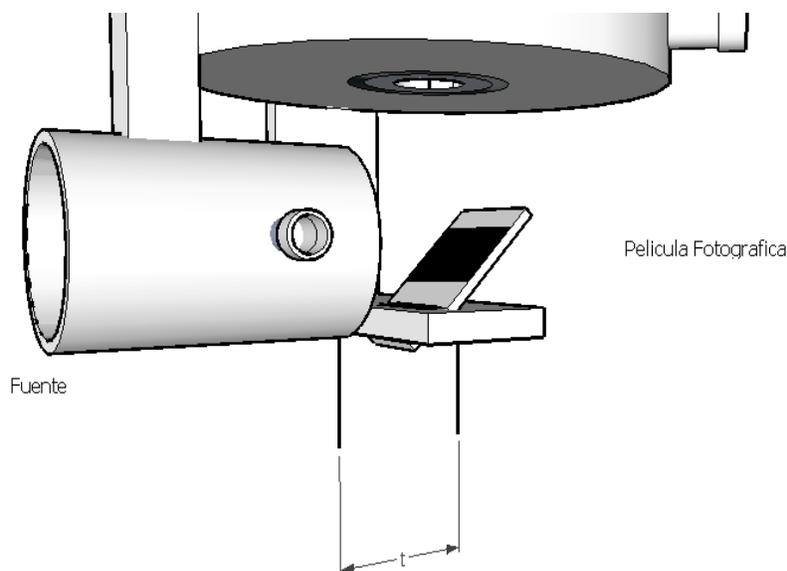


Figura 19. Montaje utilizado para lograr el área irradiada deseada.

Luego de ajustar el área de la muestra a irradiar se procedió a optimizar la distancia entre la muestra y el detector con el fin de conseguir límites de detección que permitan analizar minerales cuyos elementos de interés estén en bajas concentraciones. Se tomaron espectros con estándares que incluyen elementos con números atómicos que van desde el 57 hasta 64 para distancias muestra – detector de 5 cm y 2.5 cm, durante 500 s, calculándose los límites de detección para cada elemento y seleccionando la distancia más conveniente.

Una vez definida la configuración final se procedió a calcular la sensibilidad para la línea K_{α} de los estándares mencionado en la tabla 5 mediante la expresión 24 del capítulo anterior, esto se hace con el fin de realizar una curva de sensibilidad vs Número atómico de manera que se pueda obtener una ajuste polinomial que tenga la siguiente forma:

$$S_i = a_0 + a_1S_i + a_2S_i^2 + \dots \dots a_nS_i^n$$

La idea detrás de este proceso es que una vez obtenida la expresión que relacione la sensibilidad con los números atómicos se puedan obtener mediante interpolación la sensibilidad de elementos que no fueron medidos, ya que en nuestro caso como se muestra en la tabla 1 no se posee todos los estándares del 23 al 67. Los coeficientes $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$ se obtendrán del ajuste polinomial, al igual que n , recordando que la sensibilidad de cada elemento es unas de las variables necesarias para obtener la concentración de los elementos en la muestra.

La incertidumbre en la sensibilidad experimental está basada en el conteo estadístico y la incertidumbre en la concentración de los elementos utilizados la cual se asumirá de 2%, viene dada por la siguiente expresión según [18].

$$\sigma_{K_i} = S_i \left[\left(\frac{\sigma_{I_i}}{I_i} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{w_i}}{w_i} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Donde σ_{I_i} es la desviación estándar de los conteos para el pico I_i obtenido del análisis del espectro y $\frac{\sigma_{w_i}}{w_i} = 0.02$ o (2%). Para las sensibilidades calculadas con el ajuste polinomial la incertidumbre expresada en porcentaje vendrá dada por: $\% \Delta = 100 \left| \frac{S_i - S_{fit}}{S_i} \right|$ [18].

Los estándares utilizados para la calibración del espectrómetro se mencionan en la siguiente tabla:

Elemento	Símbolo Químico	Z	Composición	Preparación	Concentración (%)
Vanadio	V	23	V	pastilla	100
Hierro	Fe	26	Fe	Pastilla	100
Zinc	Zn	30	Zn	Lamina	100
Niobio	Nb	41	Nb	Pastilla	100
Molibdeno	Mo	42	Mo	Pastilla	100
Cadmio	Cd	48	Cd	Pastilla	100
Indio	In	49	In	Pastilla	100
Estaño	Sn	50	Sn	Lamina	100
Lantano	La	57	La ₂ O ₃	Polvo	5
Cerio	Ce	58	CeO ₂	Polvo*	5
Praseodimio	Pr	59	Pr ₆ O ₁₁	Polvo*	5
Neodimio	Nd	60	Nd ₂ O ₃	Polvo*	5
Samario	Sm	62	Sm ₂ O ₃	Polvo*	5
Europio	Eu	63	Eu ₂ O ₃	Polvo*	5
Gadolinio	Gd	64	Gd ₂ O ₃	Polvo*	5
Disprosio	Dy	66	Dy ₂ O ₃	Polvo*	5
Holmio	Ho	67	Ho ₂ O ₃	Polvo*	5

Tabla 5. Estándares utilizados para la calibración del espectrómetro

* Estándares de tierras raras en forma de polvo del compuesto en CELULOSA (Midro-Analysis Consultants Ltd. St.Ives, Cambridgeshire, UK)

3.2 Configuración Experimental 2

3.2.1 Fuente anular de ^{241}Am

En el laboratorio de Física Nuclear de La Universidad Simón Bolívar se cuenta con una fuente anular de ^{241}Am con una actividad de 25 mCi con dimensiones mostradas en la Figura 20.

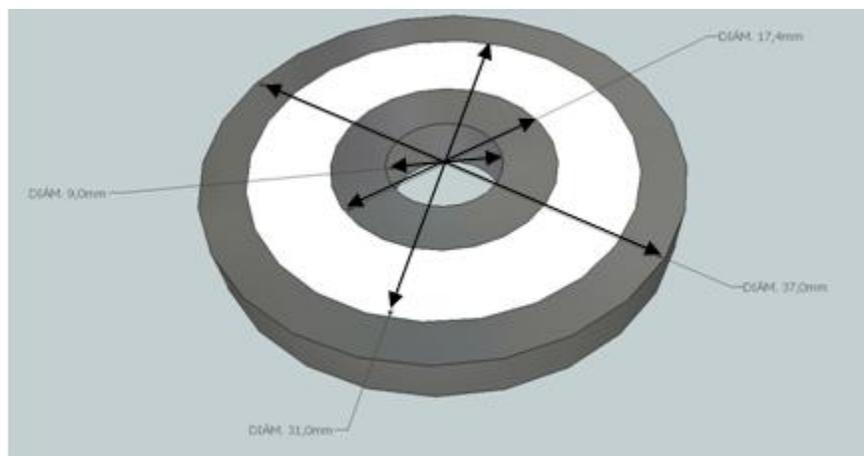


Figura 20. Dimensiones de la fuente anular ^{241}Am utilizada

Además se tiene un sistema fuente - porta muestra que garantiza la geometría típica utilizada con fuentes anulares. Este sistema está compuesto de piezas hechas con aluminio y acrílico de manera que la radiación característica emitida por estos materiales es difícil de detectar por el sistema utilizado ya que sus energías están en un rango de poca eficiencia. En el caso del aluminio quizás la radiación característica emitida puede ser detectada pero este tiene una energía significativamente menor con respecto a los elementos que se desea analizar, esto hace que los picos de sus energías estén bastante alejados en el espectro con respecto a los picos de interés no representando una dificultad en el momento de realizar el análisis respectivo. Un bosquejo del montaje utilizado bajo esta configuración experimental es mostrado en la figura 21 donde resaltan las distancias: muestra - detector (24 mm), fuente – muestra (19 mm), el diámetro de las muestras analizadas 25 mm.

De igual manera que en la configuración anterior se tomaron espectros que permitieron calcular los límites de detección para cada elemento de la Tabla 2 mediante la expresión 24 y obtener la curva de sensibilidad empírica que permita realizar un ajuste con la intención de obtener la sensibilidad de elementos que no fueron medidos pero que estén presentes en la muestra de los minerales a analizar.

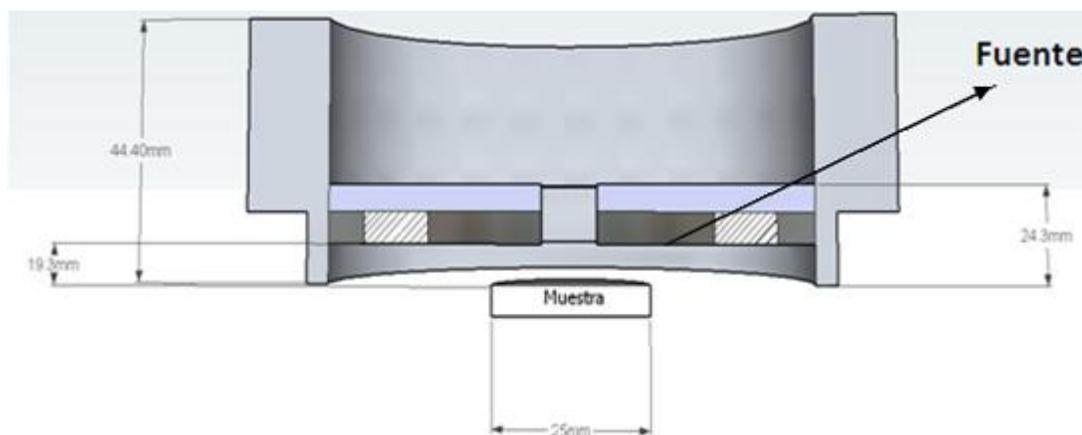


Figura 21. Corte de la Geometría típica para fuente anular, utilizada en la configuración 2

Se tomaron espectros para elementos con número atómico que van desde el 23 al 67 mostrados en la tabla 5, obteniéndose la curva de sensibilidad correspondiente y los límites de detección para las líneas de la $K_{\alpha 1}$ de los elementos en cuestión.

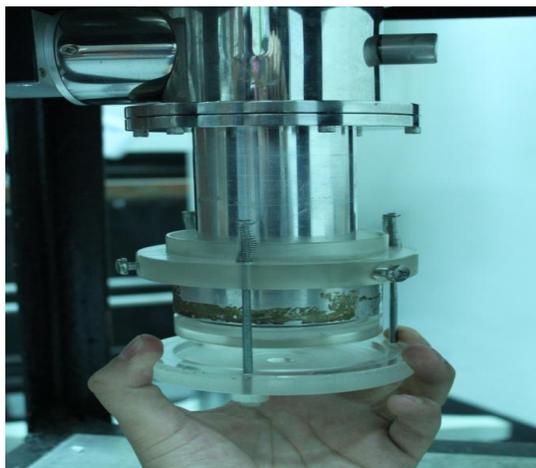


Figura 22. Fotografía del sistema fuente-porta muestra acoplado al detector utilizado en la configuración 2.

3.3 Selección de la configuración más apropiada para el análisis y caracterización de los minerales de interés.

Una vez evaluados los resultados obtenidos para la sensibilidad y límites de detección se seleccionara la configuración que ofrezca mayores ventajas para el análisis de los minerales. Básicamente será la configuración que permita registrar la menor cantidad para los elementos de tierras raras esto, debido a que presumiblemente la concentración de estos elementos es baja en los minerales estudiados. Además será considerada aquella configuración que permita realizar un mejor ajuste en la curva de sensibilidad empírica ya que esto aumentaría la fiabilidad en los resultados en el caso donde no se cuente con la sensibilidad experimental de cierto elemento. Se tomaron espectros de los minerales de Cerro Impacto, las muestras tenían forma de pastillas con diámetro de 25 mm y espesor variable, estas muestras fueron tomadas a diferentes profundidades de suelo y alguna de ellas fueron tratadas químicamente para reducir la cantidad de hierro y manganeso presente en ellas, el proceso es el explicado en [1].

Código de la muestra	Tipo de muestra	Diámetro de la muestra (cm)	Profundidad en el yacimiento (m)
1	No purificada		180
2	Purificada	2,5	86
3	No purificada		86

Tabla 6. Muestras minerales de Cerro Impacto

Una vez obtenidos los espectros se realizó un análisis cualitativo para obtener los elementos que componen la muestra y se extrajeron los datos sobre la intensidad de los picos para las líneas K_{α} y su respectiva desviación estándar.

Capítulo IV

4. Presentación y análisis de Resultados

4.1 Configuración 1

4.1.2 Sistema fuente – porta muestra

En las siguientes imágenes (23 y 24) se muestra el sistema fuente – porta muestra ya terminado, este tiene pequeñas diferencias con el propuesto inicialmente, debido a que estas diferencias facilitaron su construcción, pero no tendría ninguna consecuencia en la geometría propuesta ni en el funcionamiento del sistema.

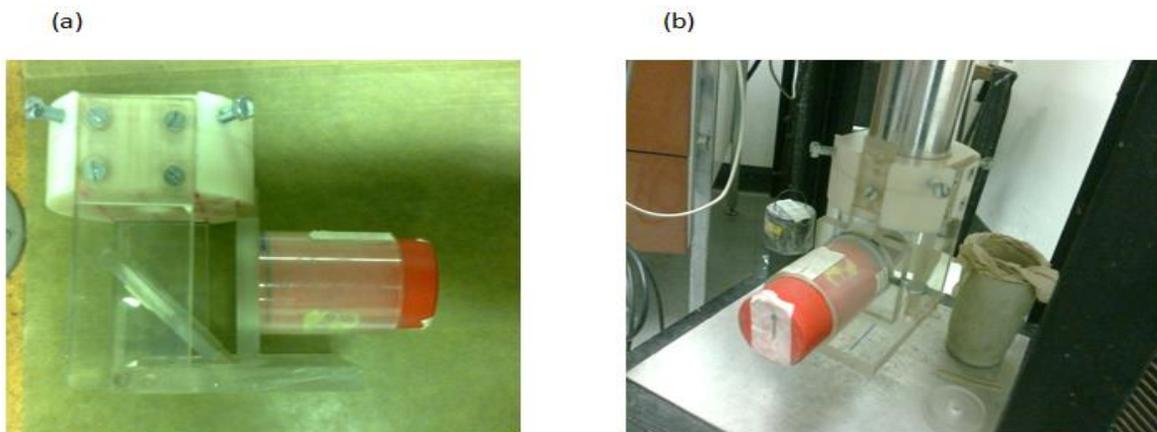


Figura 23. (a) Sistema Fuente – porta muestra finalizado con la fuente radioactiva ^{241}Am circular. (b) En esta Imagen se muestra ya el sistema – porta muestra acoplado al Detector de Ge Hp.

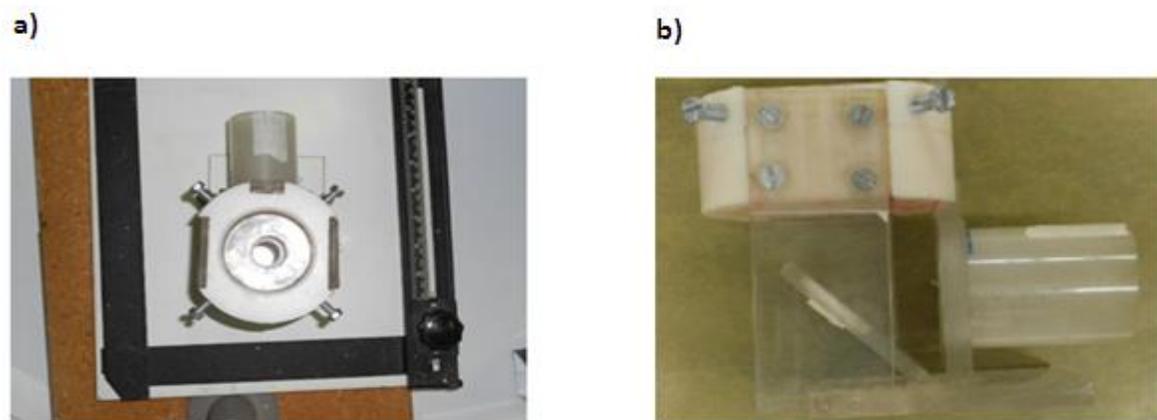


Figura 24. a) En esta imagen se muestra el colimador utilizado en el sistema. b) una imagen lateral del sistema.

4.1.2 Optimización de la distancia entre Fuente circular de ^{241}Am y muestra a analizar

En las siguientes figuras mostraremos las películas fotográficas reveladas, marcando con un círculo azul la sección donde estará colocada las muestras a analizar. La sección deseada es una sección circular con diámetro de 24 mm.

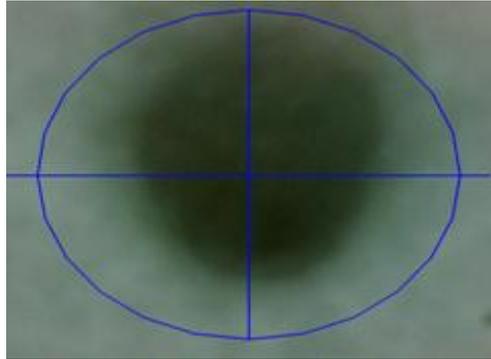


Figura 25. Sección irradiada para una distancia de 4.0 cm entre muestra y fuente

En la figura 25 observamos que se está irradiando una sección menor a la deseada por lo que debemos aumentarla, haciendo más grande la distancia entre la fuente y la muestra.

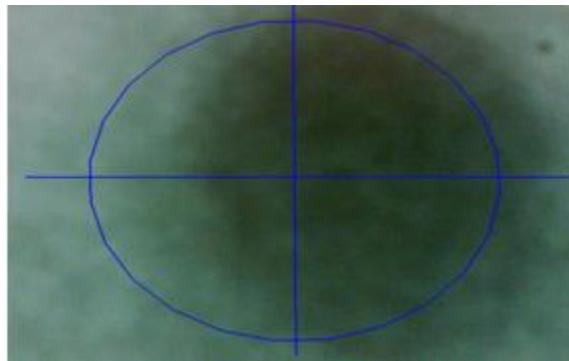


Figura 26. Sección irradiada a una distancia de 4.5 cm entre muestra y fuente

En la figura 26 se observa la zona irradiada cuando se colocó la fuente a una distancia de 4.5 cm de la muestra y se observa claramente la desviación de la radiación hacia la parte derecha de la película fotográfica, esto es producto de que la actividad en la sección central de fuente radiactiva no tiene una distribución uniforme. Fue posible asegurar, debido a la inspección realizada al sistema fuente – porta muestra, que la desviación no es producto de la mala precisión a la hora de enfrenar la fuente con la muestra. La

sección irradiada es aproximadamente la sección de la muestra por lo que se alineo el sistema y se mantuvo la misma distancia fuente – muestra para la siguiente prueba.

Para lograr alinear la sección irradiada con la sección de la muestra se procedió a aprovechar un pequeño juego que tenía el cilindro donde iba incrustado la fuente de ^{241}Am , haciendo que este girara un poco a la derecha y manteniendo la fuente colocada en la posición exacta que en los experimentos mencionada anteriormente. En la figura 27 se ilustra lo que acabamos de explicar.

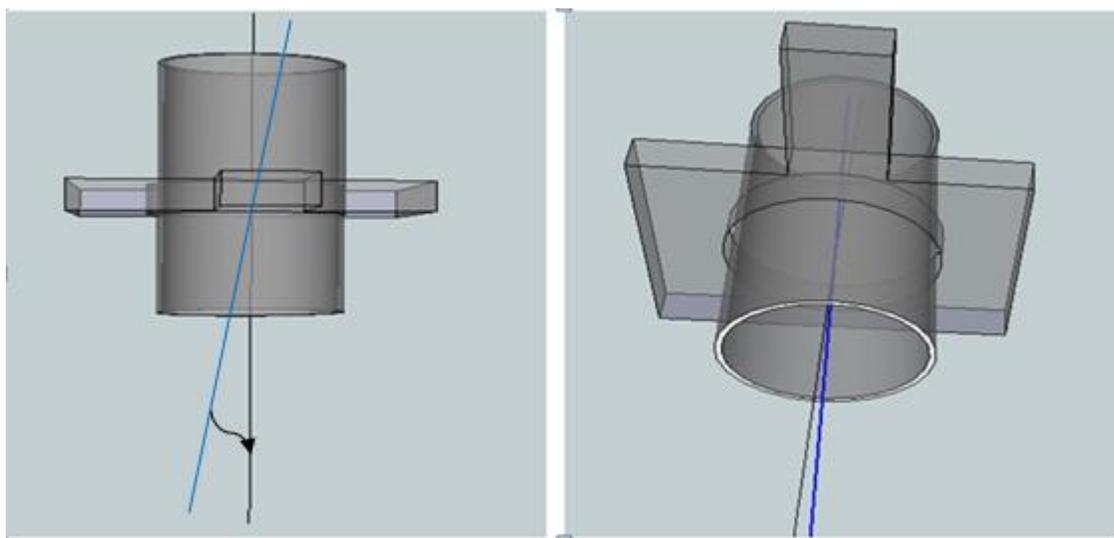


Figura 27. En las figuras se intenta mostrar el pequeño giro hecho para lograr enfrentar la fuente con la muestra.

Una vez realizada la alineación se procedió a irradiar la película fotográfica obteniéndose como resultado la sección mostrada en la figura 28, donde se observa una huella que está centrada con respecto a la película y cuyo diámetro es muy cercano al requerido. Aunque en algunas zonas la huella es un poco mayor que la sección a analizar se considera apropiada ya que es muy pequeño el solapamiento y además en ese sector existe muy poco material en el porta – muestra que pueda contribuir al ruido en los espectros a tomar.

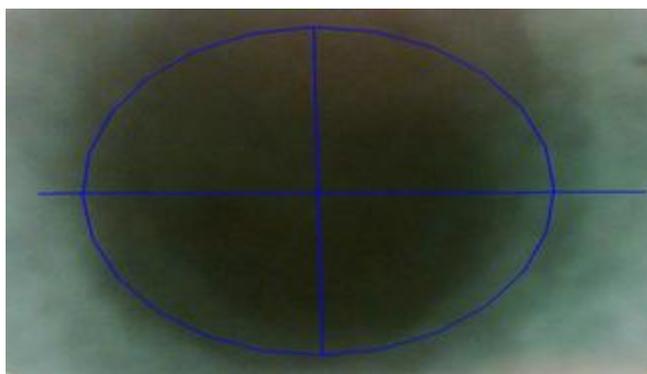


Figura 28. Película Fotográfica para una distancia de 4.5 cm luego de corregida la desviación en el haz de la fuente de ^{241}Am .

4.1.3 Optimización de la distancia: muestra – detector de GeHp.

Una vez definida la distancia entre la muestra y la fuente radioactiva de ^{241}Am se procedió a buscar una distancia adecuada entre la muestra y la ventana del detector, para ello se tomaron espectros y se obtuvieron los límites de detección para elementos con números atómicos que van desde 59 hasta 67, las distancias utilizadas son de 5 cm y 2.5 cm, los resultados obtenidos para ambas distancias los mostramos en la tabla 7.

Distancias muestra - detector (4,5cm)			Distancia muestra - detector (2,5cm)		
Numero atómico	Elemento	Límites de detección (ppm)	Numero atómico	Elemento	Límites de detección (ppm)
57	La	120	57	La	21
58	Ce	125	58	Ce	19
59	Pr	94	59	Pr	23
60	Nd	122	60	Nd	23
62	Sm	311	62	Sm	38
63	Eu	247	63	Eu	41
64	Gd	110	64	Gd	205
66	Dy	107	66	Dy	81

Tabla 7. Resultados obtenidos para los límites de detección en la optimización de la distancia muestra - detector

En la tabla anterior 7 se observa claramente cómo los límites de detección son menores para la distancia muestra-detector de 2.5 cm, es por ello que se decidió utilizar esta distancia para configuración 1, asumiendo que la concentración de elementos de tierras raras en la muestra del mineral pueden estar en muy bajas concentraciones.

En resumen tenemos que nuestro espectrómetro para la configuración 1 tiene una distancia Fuente - Detector de 4.5 cm y de Muestra- Detector de 2.5 cm

4.1.4 Límites de detección

Número Atómico	Elemento	Símbolo	Concentración (%)	ppm
23	Vanadio	V	0,099	995
26	Hierro	Fe	0,105	1050
30	Zinc	Zn	0,033	330
42	Molibdeno	Mo	0,022	222
48	Cadmio	Cd	0,024	236
49	Indio	In	0,022	215
50	Estaño	Sn	0,020	199
57	Lantano	La	0,002	21
58	Cerio	Ce	0,002	19
59	Praseodimio	Pr	0,002	23
60	Neodimio	Nd	0,002	23
62	Samario	Sm	0,004	38
63	Europio	Eu	0,004	41
64	Gadolinio	Gd	0,021	205
66	Disprosio	Dy	0,008	81

Tabla 8. Límites de detección para la configuración 1

Una vez definida la configuración final del espectrometro se procedió a realizar el análisis de los elementos estándares y extraer las intensidades reportadas por el programa Axil para los picos K_{α} , calculándose luego las sensibilidades y construir la gráfica de sensibilidad vs números atómico para la posterior realización de un ajuste por mínimos cuadrados con el fin de obtener una expresión empírica para las sensibilidades como se menciono en el capítulo anterior.

4.1.4 Curva de Sensibilidad para la configuración 1

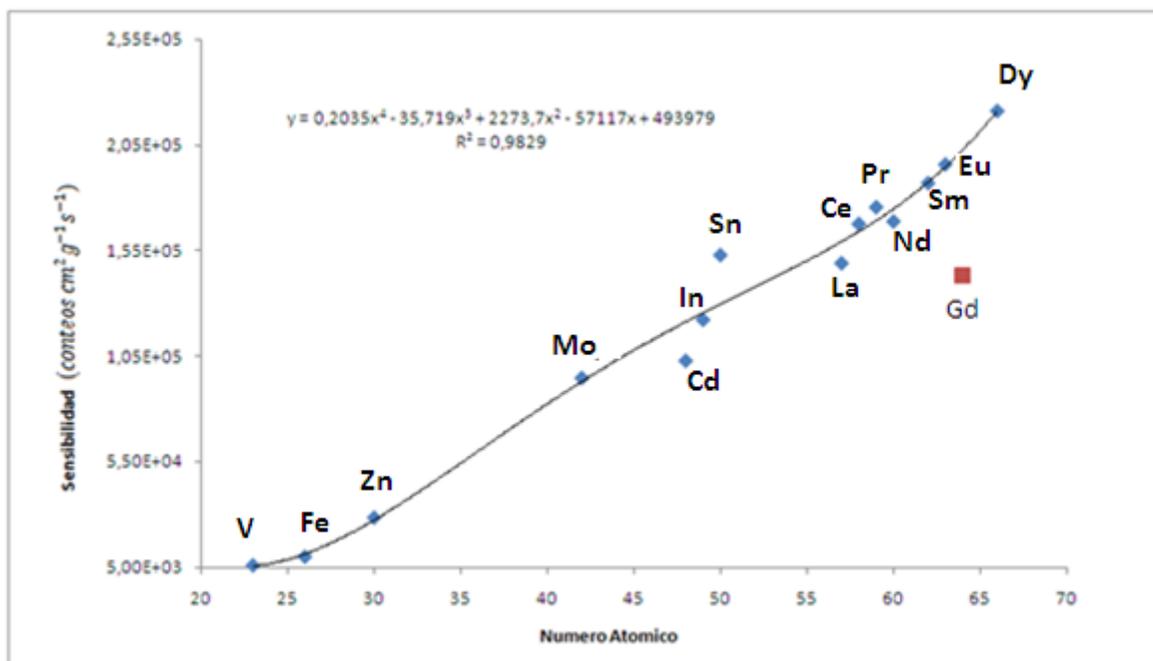


Figura 29. Curva de sensibilidad para la configuración 1.

En la curva de la figura 29 se observa como aumenta la sensibilidad de los elementos a medida que lo hace su número atómico, la sensibilidad de los elementos Fe y V están un orden de magnitud más bajo que los demás elementos medidos. La línea continua representa el ajuste polinómico y los puntos obtenidos experimentalmente.

En general existe una tendencia que se puede aproximar con una curva polinómica, siendo la expresión que define la sensibilidad empírica la siguiente: $S_i = 0.235 S_i^4 - 35.719 S_i^3 + 2273,7 S_i^2 - 57117 S_i + 493979$, con un $R^2 = 0.9829$, teniéndose en principio una gran diferencia entre la sensibilidad experimental y la calculada en el elemento Gd por lo que se decidió realizar el ajuste polinomial excluyendo este dato. Los elementos con mayor error en su sensibilidad calculada fueron Cd con 21.23 % y estaño con 14.17 %. La diferencia promedio entre la sensibilidad calculada y la obtenida experimentalmente es de 7.54 %. En la tabla 9 mostramos al detalle las diferencias entre

las sensibilidades en todos los elementos medidos. En las figuras 30 y 31 se muestran espectros para los estándares de los elementos La y Eu.

Numero Atómico	Elemento	Sensibilidad experimental (conteos.cm ² .g ⁻¹ .s ⁻¹).	Error sensibilidad experimental (%)	Sensibilidad Calculada (conteos.cm ² .g ⁻¹ .s ⁻¹).	Error sensibilidad calculada (%)
23	Vanadio	5,81E+03	2,24	5,43E+03	6,57
26	Hierro	9,95E+03	0,84	1,12E+04	12,07
30	Zinc	2,84E+04	1,36	2,72E+04	4,21
42	Molibdeno	9,47E+04	1,11	9,28E+04	2,01
48	Cadmio	9,98E+04	1,24	1,21E+05	21,23
49	Indio	1,22E+05	1,18	1,25E+05	2,42
50	Estaño	1,53E+05	1,08	1,29E+05	15,42
57	Lantano	1,15E+05	1,50	1,59E+05	38,46
58	Cerio	1,68E+05	1,40	1,64E+05	2,44
59	Praseodimio	1,76E+05	1,36	1,69E+05	3,93
60	Neodimio	1,69E+05	1,42	1,74E+05	3,22
62	Samario	1,87E+05	1,45	1,87E+05	0,07
63	Europio	1,96E+05	1,43	1,94E+05	0,89
64	Gadolinio	1,43E+05	1,30	-	-
66	Diprosio	2,21E+05	1,45	2,21E+05	0,23
Diferencia Promedio (%)					7,54

Tabla 9. Sensibilidades experimentales y calculadas para la configuración 1.

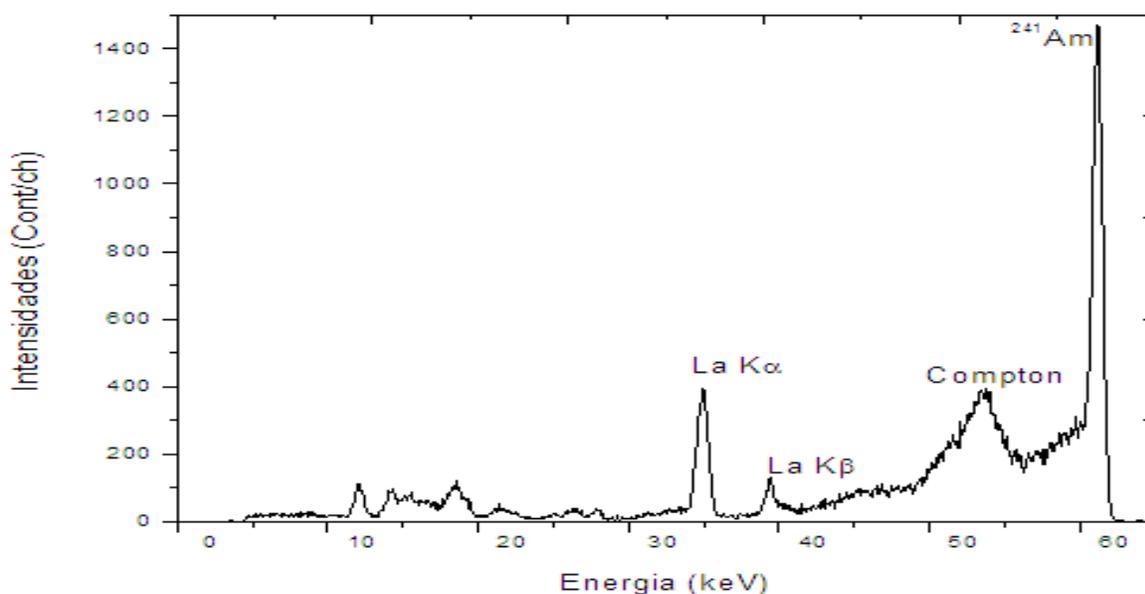


Figura 30. Espectro tomado bajo la configuración 1 para estándar de La, durante 500 s.

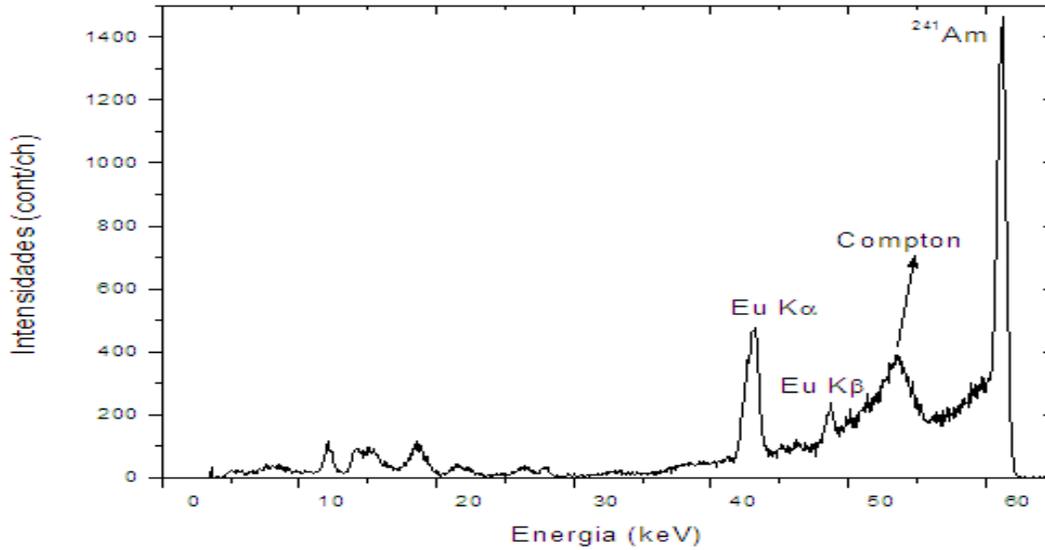


Figura 31. Espectro tomado bajo la configuración 1 para estándar de Eu, durante 500 s.

4.2 Configuración 2

4.2.1 límites de detección

Al igual que en la configuración anterior se tomaron los espectros de la muestras estándares con el fin de obtener los límites de detección para elementos que van desde 23 a 69. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10.

Numero Atómico	Elemento	Símbolo	Concentración (%)	ppm
23	Vanadio	V	0,6642	6642
26	Hierro	Fe	0,1512	1512
30	Zinc	Zn	0,0712	712
42	Molibdeno	Mo	0,0054	54
48	Cadmio	Cd	0,0054	54
49	Indio	In	0,0051	51
50	Estaño	Sn	0,0072	72
57	Lantano	La	0,0007	7
58	Cerio	Ce	0,0007	7
59	Praseodimio	Pr	0,0006	6
60	Neodimio	Nd	0,0008	8
62	Samario	Sm	0,0008	8
63	Europio	Eu	0,0010	10
64	Gadolinio	Gd	0,0013	13
66	Disprosio	Dy	0,0014	14

Tabla 10. Límites de detección para la configuración típica anular

Para esta configuración se tiene que la menor cantidad de los elementos de tierras raras que se puede detectar está en el orden de las unidades o decenas de ppm, mientras que para elementos como el Fe, V, Zn la concentración mínima detectada es más alta estando en el orden de 10^{-1} % o cientos de ppm.

4.2.2 Curva de sensibilidad para la Configuración 2

En la curva mostrada en la Figura 33, se puede observar como tendencia general que la sensibilidad de los elementos aumenta a medida que lo hace el número atómico, excepto para un elemento en particular (Gd). Para esta configuración los valores de sensibilidad aumentaron para la mayoría de los elementos en un orden de magnitud, en comparación con la configuración anterior (10^5 y 10^6), lo cual se atribuye a que la actividad de la Fuente central de ^{241}Am es bastante menor de lo esperado y en comparación con los 25 mCi de la fuente anular, recordando que la sensibilidad representa (*conteos $\text{cm}^2\text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$*). Para este caso volvemos a obtener una gran dispersión en la sensibilidad del Gd por lo que no fue tomado en cuenta en la realización del ajuste polinomial, observando lo alejado que está el punto del resto en ambas configuraciones con respecto a los demás elementos decimos que puede existir la posibilidad de tener algún problema con la concentración manejada para este elemento, siendo posible que sea menor a (5%). Mientras que la mayoría de los elementos tiene una incertidumbre debajo del 5 % excepto el hierro y el estaño respectivamente.

En la tabla 11 se muestran los valores de las sensibilidades experimentales y calculadas para cada uno de los elementos analizados junto con sus incertidumbres expresadas en porcentajes. En la figura 32 se observa el espectro tomado para el estándar del elemento Lantano (La).

Numero Atómico	Elemento	Sensibilidad experimental (conteos.cm ² .g ⁻¹ s ⁻¹)	Error sensibilidad experimental (%)	Sensibilidad calculada (conteos.cm ² .g ⁻¹ s ⁻¹)	Error sensibilidad calculada (%)
23	Vanadio	1,23E+05	4,56	7,90E+04	35,80
26	Hierro	3,89E+05	1,87	4,54E+05	16,62
30	Zinc	8,20E+05	1,23	8,34E+05	1,68
42	Molibdeno	3,04E+06	0,56	3,20E+06	5,23
48	Cadmio	5,02E+06	0,42	4,80E+06	4,30
49	Indio	5,07E+06	0,47	5,16E+06	1,73
50	Estaño	5,04E+06	0,42	5,53E+06	9,68
57	Lantano	8,16E+06	0,72	7,98E+06	2,11
58	Cerio	8,38E+06	0,55	8,27E+06	1,31
59	Praseodimio	8,86E+06	0,50	8,52E+06	3,84
60	Neodimio	8,65E+06	0,83	8,74E+06	0,99
62	Samario	8,73E+06	0,68	9,04E+06	3,57
63	Europio	9,02E+06	0,91	9,11E+06	0,93
64	Gadolinio	6,23E+06	0,64	-	-
66	Diprosio	9,01E+06	0,68	8,92E+06	1,06
Error Promedio (%)					5,92

Tabla 11. Sensibilidades calculadas y experimentales para configuración 2.

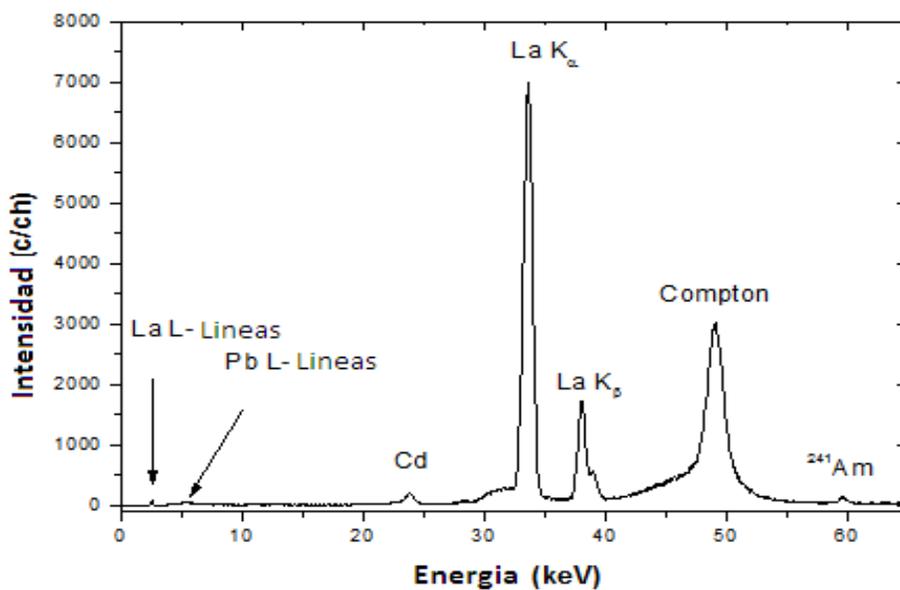


Figura 32. Espectro tomado bajo la configuración 2 para el estándar de La, durante 100 s.

La función que mejor ajustó los datos experimentales fue una polinómica de grado 4 con la siguiente expresión: $S_i = -12.477 Z_i^4 + 1984.3 Z_i^3 - 108989 Z_i^2 + 3E^6 Z_i - 2E^7$ con un $R^2 = 0.9961$, como se observa en la Figura 33.

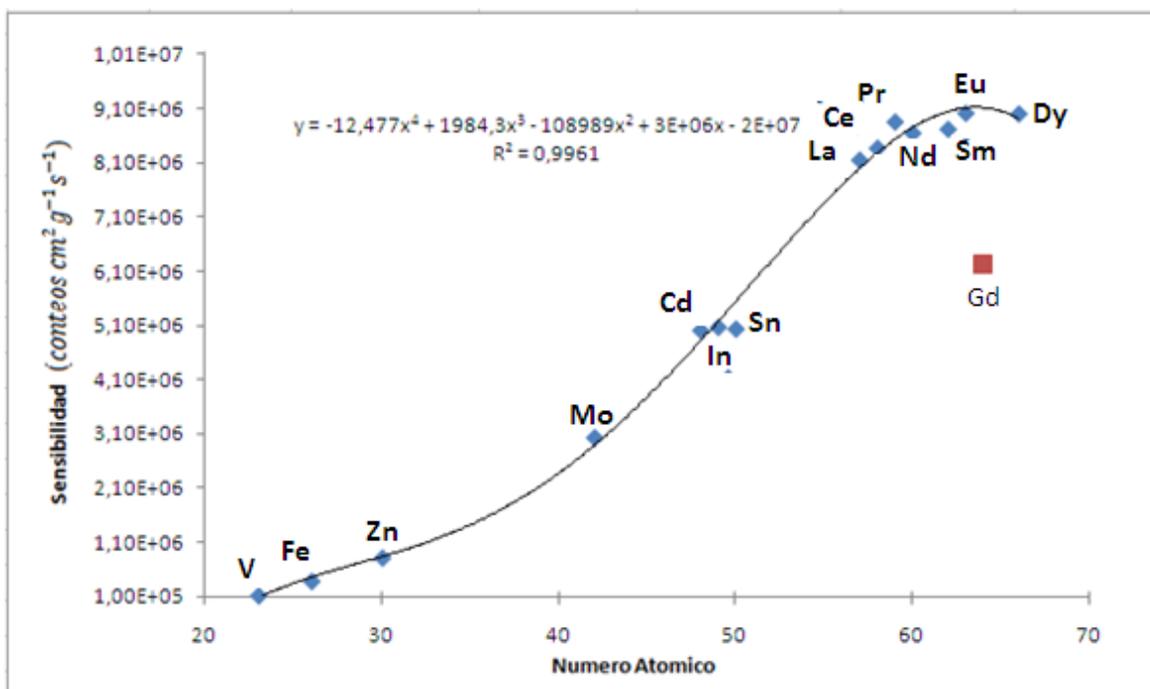


Figura 33. Gráfica de la Curva de Sensibilidad para la configuración 2.

Una vez evaluados los resultados sobre los límites de detección y sensibilidad obtenidos para la configuraciones experimentales 1 y 2 es posible observar claramente que existe una mayor posibilidad de registrar menores cantidad de elementos de tierras raras con la configuración 2 en aproximadamente un orden de magnitud para la mayoría de los elementos de tierras raras, hecho que se atribuye a que la actividad radioactiva en la fuente anular es bastante mayor a la de la fuente central cuya actividad es desconocida, haciendo esto que se obtengan picos característicos con menor intensidad teniendo el fondo en el espectro una mayor incidencia en la expresión 39 utilizada para calcular los límites de detección. En general también es de notar que la curva para la sensibilidad empírica en la configuración 2 ajustó mejor los datos experimentales obtenidos, lo que aportaría mayor confianza en el caso que existan elementos en las muestras minerales

para los que no se disponga de la sensibilidad experimental. Siendo las razones mencionadas anteriormente suficientes para decidir utilizar la configuración 2 en el análisis de los minerales del Cerro Impacto.

4.3 Obtención de espectros para muestras preparadas con material proveniente del Cerro Impacto, Edo. Bolívar.

Con el espectrómetro seleccionado se tomaron espectros para las 3 muestras mencionadas en la proposición experimental para realizar un ajuste por mínimos cuadrados y un análisis cualitativo de éstas.

Muestra:1	Elemento	Intensidad Línea $K\alpha_1$ (conteos)	desviación estándar (conteos)	χ^2	Desviación estándar (%)
No purificada	V	1042	28	1,26	2,69
	Mn	1593	46	2,27	2,89
	Fe	4323	58	5,12	1,34
	Y	344	15	1,73	4,36
	Cd	362	16	7,45	4,42
	Te	173	14	1,98	8,09
	La	13774	92	1,58	0,67
	Ce	9534	80	1,45	0,84
	Pr	2688	51	1,47	1,90
	Nd	10728	90	1,27	0,84
	Sm	891	46	1,81	5,16
	Gd	1452	61	2,41	4,20
Dy	432	36	1,26	8,33	

Tabla 12. Resultados reportados por el programa Axil para la muestra 1

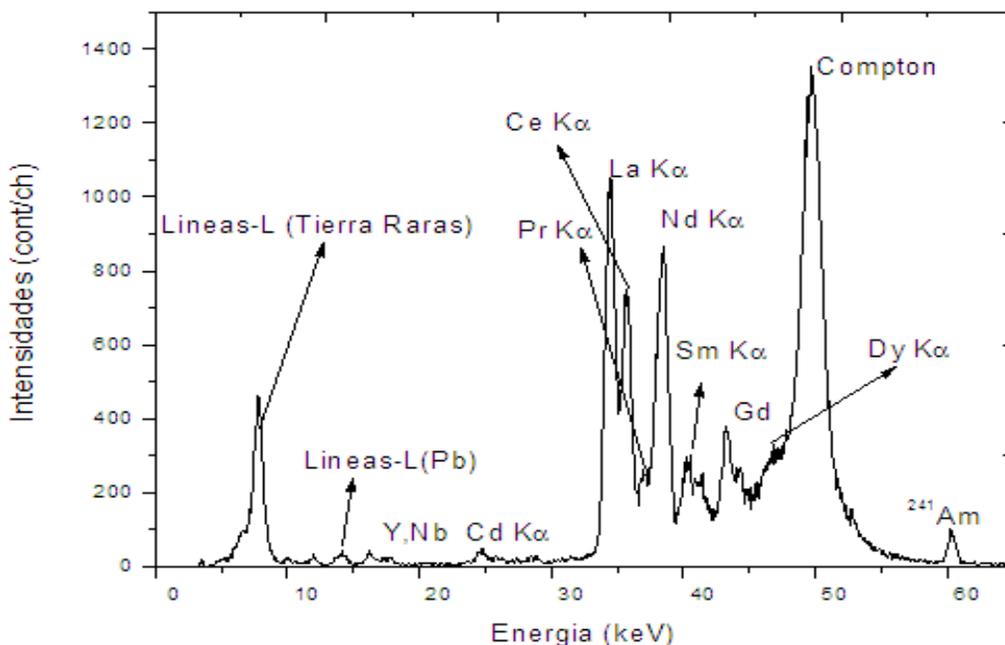


Figura 34. Espectro obtenido para la muestra mineral 1, proveniente del Cerro Impacto, Edo. Bolívar

En la tabla 12 se observan los resultados arrojados por el programa Axil una vez realizado el ajuste por mínimos cuadrados, en ella se tiene que es posible identificar por sus línea K_{α} a 8 elementos de 17 que componen el grupo de elementos de tierras raras (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). Revisando el ajuste por mínimos cuadrado podemos destacar la pequeña desviación estándar que reporta el programa Axil para la intensidad de los picos K_{α} entre el 0.6% y 5.16% para la mayoría de los elementos encontrados en el espectro excepto para Dy y Te con 8.33% y 5% respectivamente. También es posible observar las líneas K de otros elementos como Cd, V, Fe y la serie de líneas L del elemento Pb. El espectro se observa en la figura 34.

Para la segunda muestra en el espectro de la figura 35 observamos la desaparición del pico del pico de Fe ya que ésta es una de las muestras tratadas químicamente, aunque se observa el pico de manganeso prácticamente con la misma intensidad que en la muestra 1. En cuanto a los elementos de tierras raras se encontraron los mismo 8 elementos que en la muestra 1 (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). El ajuste por mínimos cuadrados nos muestra que la desviación estándar en la intensidad de los picos en los elementos de

tierras raras están entre 1% y 2%, excepto en el caso de Dy con 5.58%. También es notoria la disminución en la intensidad del pico Compton y del fondo, en general atribuible al hecho de que la muestra posee menos elementos que puedan producir dispersión inelástica debido a la eliminación de Fe que se realizó en la muestra, habiendo inclusive aumentado la intensidad en los picos de ciertos elementos como (La, Sm, Nd, Pr).

Muestra:2	Elemento	Intensidad Línea $K\alpha_1$ (conteos)	desviación estándar (conteos)	χ^2	Desviación estándar (%)
Purificada	V	2988	61	5,04	2,04
	Mn	1206	46	1,77	3,81
	Y	859	30	1,12	3,49
	Cd	810	32	2,36	3,95
	te	523	21	14,24	4,02
	La	41111	210	1,06	0,51
	Ce	5401	95	2,04	1,76
	Pr	8148	110	1,80	1,35
	Nd	29888	219	1,24	0,73
	Sm	3192	96	1,43	3,01
	Gd	4855	128	5,18	2,64
	Dy	269	15	5,19	5,58

Tabla 13. Resultados reportados por el programa Axil para la muestra 2

Al comparar los resultados con la muestra 1 se observa la diferencia en la intensidad del pico del elemento cerio el cual se redujo casi a la mitad, esto puede ser debido a que las muestras fueron obtenidas a diferentes profundidades del suelo, por lo que existe la posibilidad de que la concentración de este elemento sea menor en ese estrato de suelo. El espectro se puede observar en la figura 35.

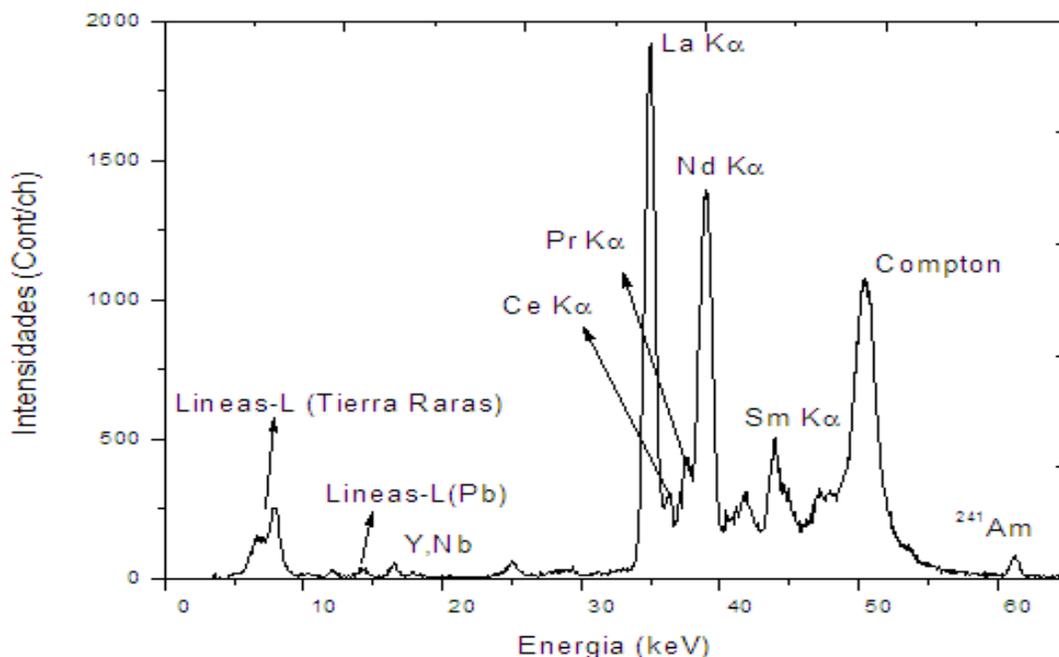


Figura 35. Espectro obtenido para la muestra mineral 2, sometida a proceso químico de purificación

La muestra 3 no es purificada, se observan en su espectro también el conjunto de 8 elementos de tierras raras encontrados en las dos muestras anteriores, al igual que en la muestra 2 la intensidad de Ce disminuyó con respecto a la muestra 1. En este espectro se observa una mayor incertidumbre en elementos como Fe, V, Mn producto de que en esa zona existe muchas líneas por ejemplo las líneas L de La y Ce que aunque no son lo suficientemente intensas para considerarlas en el análisis, complican el proceso de deconvolución del programa Axil en esa zona del espectro. Para este caso al igual que en las muestras anteriores la incertidumbre en los elementos de tierras raras estuvo por debajo del 3% excepto en el elemento Dy (6.87 %). Los resultados obtenidos del programa Axil se pueden observar en la tabla 14 y el espectro puede observarse en la figura 36.

Evaluando la incertidumbre en las intensidades obtenidas en los espectros de las muestras; es posible decir que se pueden obtener intensidades con incertidumbres menores al 3% para el conjunto de elementos de tierras raras y en pocos casos como en la muestra 3, esta incertidumbre aumenta para elementos de número atómico más bajo como el Fe, Mn, V.

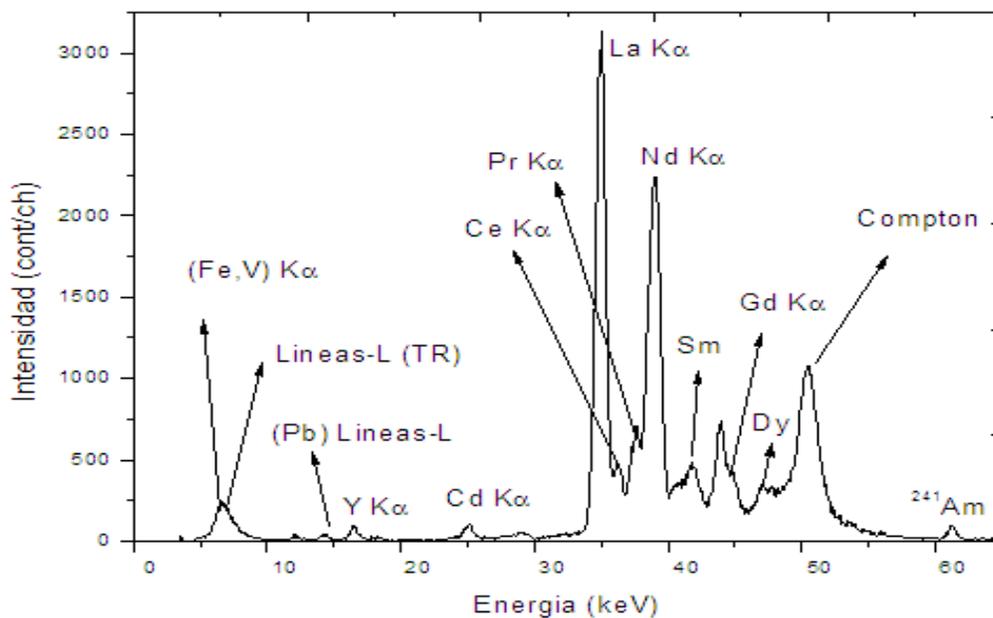


Figura 36. Espectro tomado para la muestra mineral 3, proveniente de Cerro Impacto, Edo. Bolívar

Muestra:3	Elemento	Intensidad Línea $K\alpha_1$ (conteos)	desviación estándar (conteos)	χ^2	Desviación estándar (%)
No purificada	V	3056	61	4,74	2,00
	Mn	907	57	2,30	6,28
	Fe	320	41	1,95	12,81
	Y	859	30	2,18	3,49
	Cd	811	31	13,05	3,82
	te	524	29	1,05	5,53
	La	41460	95	2,18	0,23
	Ce	5441	95	1,83	1,75
	pr	8179	101	1,24	1,23
	Nd	29906	219	1,55	0,73
	Sm	3182	96	5,24	3,02
	Gd	4838	128	5,33	2,65
	Dy	1281	88	2,28	6,87

Tabla 14. Resultados reportados por el programa Axil para la muestra 3.

Capítulo V

5. Conclusión

Una vez evaluadas ambas configuraciones experimentales; es posible decir que la configuración adecuada para la fuente anular ofrece mayores ventajas en cuanto a límites de detección ya que puede detectar concentraciones en el orden de ppm para la mayoría de elementos de tierras raras, mientras que para la configuración con la fuente en posición Lateral los límites de detección estaban en el orden de decenas de ppm, siendo esto producto de la alta actividad radioactiva de la fuente anular de ^{241}Am en comparación con la fuente central ^{241}Am . De igual manera se obtuvieron ventajas en cuanto a la obtención de la curva de sensibilidad empírica teniéndose un ajuste que arrojaba menos errores en cuanto a la sensibilidad medida experimentalmente brindando más confianza en caso de que se tenga que utilizar la sensibilidad de algún elemento del cual no se posean su sensibilidad experimental.

En cuanto a los espectros obtenidos del mineral proveniente de Cerro Impacto fue posible identificar claramente por sus líneas $K\alpha$ a 8 de los elementos de Tierras Raras. El ajuste por mínimos cuadrados realizado a los espectros mostro que la incertidumbre promedio en las intensidades de los picos $K\alpha$ es menor al 3% para los elementos de tierras raras y para elementos con número atómico menor como Fe, Mn, V, esta incertidumbre aumentaba, solo en el caso de la muestra mineral 3 la incertidumbre llego a alcanzar valores mayores al 10 % para el caso del Fe (12.81%).

En síntesis se puede concluir que el trabajo reportado resulto en la construcción de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X excitado por un radioisótopo de ^{241}Am que demostró su capacidad de detectar y medir elementos de tierras raras en muestras minerales de Cerro Impacto con una sensibilidad y límites de detección en el orden de las partes por millón. Esta sensibilidad es adecuada para el análisis de muestras producto de estudios de procesamiento de minerales del yacimiento de Cerro Impacto que se planifican dentro del proyecto de FONACIT No. Proyecto No 2011001367, "Procesamiento y extracción de metales a partir de minerales estratégicos Venezolanos".

Referencias

- [1] L.M. Marco Parra, (1991), Determinación simultánea de elementos de tierras raras por fluorescencia de Rayos – X usando el método de parámetros fundamentales. Trabajo no publicado, Tesis Licenciatura en química, USB, Caracas.
- [2] Claudia Canals, (2014), El curioso caso de las Tierras Raras: la crisis que no será;(2), La Caixa, España.
- [3] Group IAEA Laboratories (2006), Quantitative X-Ray Analysis System (QXAS) user`s manual, Viena.
- [4] H.R Verne, (2007), Atomic and Nuclear Analytical methods, Capítulo I, (4-7), Springer, Berlin.
- [5] XRF Group IAEA Laboratories, (2006), Quantitative X-Ray Analysis System (QXAS) user`s manual, Capítulo II, (33-41), Viena.
- [6] H.R Verne, (2007), Atomic and Nuclear Analytical methods, Capítulo I, (12), Springer, Berlin.
- [7] Rene E. Van Grieken, Andrzej A. Markowickz, (1992), Handbook of X-Ray spectrometry, Capítulo VII; (435), Marcel Dekker, New York.
- [8] Ron Jenkins, (1981), X- Ray spectrometry, (60), New York.
- [9] Group IAEA Laboratories, (2006), Quantitative X-Ray Analysis System (QXAS), Capítulo III (42-43), Viena.
- [10] Rene E. Van Grieken, Andrzej A. Markowickz, (1992), Handbook of X-Ray spectrometry, Capítulo III; (219), Marcel Dekker, New York.
- [11] Rene E. Van Grieken, Andrzej A. Markowickz,(1992), Handbook of X-Ray spectrometry, Capítulo II; (164), Marcel Dekker, New York.
- [12] Group IAEA Laboratories, (2006), Quantitative X ray Analysis System (QXAS), Capítulo III (44), Viena.

[13] Rene E. Van Greiken, Andrzej A. Markowickz, (1992), Handbook of X-Ray spectrometry, Capítulo III; (227-229), Marcel Dekker, New York.

[14] Group IAEA Laboratories, (2006), Quantitative X-Ray Analysis System (QXAS) (44-46), New York.

[15]] Rene E. Van Greiken, Andrzej A. Markowickz, (1992), Handbook of X-Ray spectrometry, Capítulo III; (221-225), Marcel Dekker, New York.

[16] Rene E. Van Greiken, Andrzej A. Markowickz, (1992), Handbook of X-Ray spectrometry, Capítulo IV; (242-246), Marcel Dekker, New York.

[17] H.R Verne, (2007), Atomic and Nuclear Analytical methods, Capítulo I; (66-67), Springers, Berlin.

[18] Group IAEA Laboratories, (1986), (QXAS) Experiences, Capítulo II; (15-21), Viena.

Índice de Conceptos

Actividad fuente central, 38

Alineación la sección irradiada, 51

Calibración, 29

Clasificación de las muestras según su espesor, 24

Coeficiente de atenuación de la muestra, 17, 23

Coeficiente total de atenuación, 21

Coeficiente total para la sección transversal de ionización, 18

Configuración Experimental 2, 45

Curva de eficiencia, 40

Curva de Sensibilidad 2, 57

Curva de Sensibilidad 2, 54

Curva de sensibilidad vs Número atómico, 44

Dedo frío, 32

Dimensiones fuente anular, 46

Diseño del sistema fuente - porta muestra, 41

Efecto Auger, 19

Efectos de auto absorción, 23

Efectos de excitación secundaria, 24

Eficiencia intrínseca de los detectores, 34

Energía de de Ionización, 39

espectro típico, 36

Espectrómetro, 26

Espectros para muestras del mineral, 60

Factor de Fano, 31

Fluorescence Yield, 19

Fluorescencia de Rayos X, 13

Fondo, 36

Fracción en peso del elemento, 22

Fuente anular de ^{241}Am , 45

Fuente central de ^{241}Am , 38

(G) Constante de proporcionalidad, 21
Geometrías típicas utilizadas en XRF, 27
Incertidumbre en la sensibilidad experimental, 44
Geometría típica para fuente anular, 47
Masa por unidad de área, 21
Las Tierras Raras, 8
Ley de Beer – Lambert, 18
Límites de Detección, 32
Límites de detección 1, 53
Límites de detección 2, 56
Materiales utilizados, 41
Modos de excitación para XRF, 26
Muestras infinitamente gruesas, 22
Muestras minerales del Cerro Impacto, 48
Muestras delgadas, 22
Notación espectroscópica, 16
Número cuántico acimutal, 13
Número cuántico de Spin, 14
Número cuántico magnético, 13
Número cuántico principal, 13
Número de conteos, 29
Número de orbitales, 14
Objetivos, 9
Optimización de la distancia
 muestra-detector, 52
Optimización de la distancia fuente-muestra, 50
Photoelectric absorcion jump, 19
Pico de escape, 37
Pico Raman, 37
Pico Suma, 37
Picos característicos, 36
Pre amplificación, 33

Probabilidad de absorción del volumen, 35

Promedio de pares electrón-hueco producidos, 31

Radioisótopos más comunes, 27

Reglas para el cambio en números cuánticos, 15

Relaciones fundamentales entre la Intensidad de la fluorescencia y concentración., 17

Resolución del detector, 30

Resolución instrumental, 30

Sección adecuada irradiada, 42

Sección irradiada 4.5cm final, 52

Sección irradiada a una distancia de 4.5 cm, 50

Sección irradiada para una distancia de 4.0 cm, 50

Sección transversal de ionización, 18

Selección de la configuración más apropiada, 48

Sensibilidad del elemento, 22

Sensibilidad empírica, 44

Sensibilidad empírica (Expresión 1), 54

Sensibilidad empírica (Expresión 2), 59

Sensibilidades experimentales y calculadas, 55

Sistema de detección, 28

Sistema de Detección utilizado, 40

Sistema de enfriamiento, 32

Teoría y conceptos, 13

Tiempo muerto, 33

Ventana de berilio, 40