

ESTUDIO ELEMENTAL Y ESTRUCTURAL DE MATERIALES POR ESPECTROMETRIA POR FLUORESCENCIA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

CURSO DE POSTGRADO NO ESTRUCTURADO

PROFESORES RESPONSABLES: Dra. S. Cuffini y Dr. R. Daniel Perez.

FECHA: Segundo cuatrimestre del año 2009

REQUERIMIENTOS: Título de grado en ciencias físicas, químicas, geología, biología e ingenierías.

CARGA HORARIA: 60 horas total. 40 horas de teórico y 20 horas de práctico, distribuidos en quince semanas con una carga semanal de 4 horas.

OBJETIVO: En este curso el alumno adquirirá la formación y conocimientos necesarios para el estudio de la composición elemental y estructural de la materia en general.

CONCEPTOS TEORICOS

ESPECTROMETRIA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Introducción

Estructura de la materia – Fuentes de rayos x – Interacción de electrones con la materia (radiación de frenado, excitaciones e ionizaciones) – Interacción de rayos x con la materia (dispersión y efecto fotoeléctrico) – Comparación de los procesos de interacción – Desexcitación del átomo (fluorescencia de rayos x (FRX), efecto Auger y decaimientos Coster-Kronig) – Emisión de FRX – Atenuación de rayos x monocromáticos (dependencia con la energía y el número atómico) – Atenuación de rayos x policromáticos – Protección radiológica – Espectro de emisión de un tubo de rayos x – Filtración de espectros.

Fluorescencia de Rayos X

Intensidad primaria de FRX – Intensidad de órdenes superiores de FRX – Excitación optimizada - Identificación de elementos en muestras multicomponentes - Efectos de matriz y reforzamiento – Cuantificación por FRX usando métodos experimentales (normalización con la dispersión, adición de estándar, estándar interno, dilución) – Cuantificación por métodos matemáticos (método de parámetros fundamentales y métodos de coeficientes de influencia) – Influencia del tamaño de grano en la intensidad de FRX.

Espectrometría por FRX dispersiva en energía

Arreglo experimental básico – Fuentes de rayos x – Detectores de estado sólido: características principales – Análisis espectral (picos de escape, picos suma, superposición de picos, contaminación) – Métodos ajuste de picos y fondo – Descripción y uso de programas de cuantificación elemental.

Espectrometría por FRX dispersiva en longitud de onda

Arreglo experimental básico – Fundamentos del sistema de detección: la ley de Bragg – Fuentes de rayos x – Colimadores y máscaras – Goniómetro - Cristales analizadores - Detectores de flujo y centelleo: características

principales – Análisis espectral – Descripción y uso de programas de cuantificación elemental - Comparación con la espectrometría por FRX dispersiva en energía: ventajas y desventajas.

Fuentes de error en la Espectrometría por FRX

Error estadístico o de conteo - Error instrumental - Deriva instrumental - Error operacional - Error de preparación de muestra – Errores sistemáticos - Error por interferencia de líneas espectrales – Errores de cuantificación – Efectos de tamaño de grano – Límites de detección.

Preparación de muestras

Muestreo representativo - Preparación y presentación de muestras para FRX: polvos, líquidos y sólidos – Método de pastilla prensada para muestras pulverizadas (rocas, suelos, cementos, harinas, excipientes farmacéuticos, fertilizantes, etc.) – Influencia del efecto de tamaño de partícula, grado de compactación y tiempos de prensado - Preparación de muestras líquidas y soluciones (aceites, combustibles, fertilizantes líquidos, etc.) – Métodos de preconcentración física y química de muestras líquidas – Análisis de muestras sólidas no pulverizables (aleaciones, plásticos, prótesis, envases, etc.) – Análisis de películas y filtros (recubrimiento de pinturas, galvanizados, filtros ambientales, etc.).

TEORÍA DE LA DIFRACCIÓN PARA MATERIALES MONO Y POLICRISTALINOS.

Introducción a la Difracción: Diferentes fuentes (Rayos X, neutrones, electrones). Propiedades de los rayos X. Producción y detección de Rayos X. Fuentes de Rayos X convencionales y radiación sincrotron. Diferentes tipos de difractómetros: monocristales y polvo. Interpretación de la Ley de Bragg y condición de difracción de Laue. Equivalencia entre las condiciones de Bragg y Laue.

Introducción a la Simetría de cristales. Clasificación de cristales. Elementos de simetría. Grupos espaciales cristalográficos. Tablas Internacionales de Cristalografía. Concepto de Red Recíproca.

Fundamentos teóricos para la determinación de estructuras cristalinas. Comparación entre materiales mono y policristalinos. Determinación del grupo espacial. Factor de Estructura. Método ó Síntesis de Fourier. Métodos Directos y Patterson (Átomo pesado) Procedimientos de Refinamiento de la estructura cristalina. Errores sistemáticos. Método de Rietveld. Aplicaciones en la base de datos CCDC. Información cristalográfica (CIF. Crystallographic Information File). Análisis y evaluación de los resultados de la estructura cristalina.

Métodos de preparación de muestras. Crecimiento de monocristales. Evaluación de monocristales. Método de preparación de muestras para

medidas por DRX en polvo. Orientación preferencial. Flat plate, capilar, transmisión.

Patrones de Difracción en polvo: Indexado (test cúbico, tetragonal y sistemas hexagonales, ortorrómbico). Elección de la celda unidad. Identificación de fases. Utilización de bases de datos PDF, CCDC. Cuantificación de fases.

TRABAJOS PRÁCTICOS

1-Cada alumno deberá realizar un análisis por FRX de una muestra a elección. Podrá además elegir entre un espectrómetro dispersivo en energía o uno dispersivo en longitud de ondas. Para realizar el análisis el alumno aplicará los conceptos recibidos previamente relacionados con la preparación de muestras, calibración del espectrómetro, métodos de cuantificación, análisis de errores y programas de cálculo. Al final de la tarea el alumno deberá presentar un informe describiendo las distintas etapas implementadas y los resultados conseguidos.

2-Se realizarán colectas por DRX de materiales inorgánicos y orgánicos conocidos. Identificación de fases con bases de datos. Uso de bases de datos (PDF y CCDC).

A cada alumno se le entregará un problema a resolver. El tratamiento del mismo será presentado mediante un informe y exposición oral, describiendo las distintas etapas realizadas y los resultados obtenidos del problema propuesto.

Infraestructura de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba y de la Subsecretaría CEPROCOR dependiente del Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Provincia de Córdoba.

BIBLIOGRAFIA

- Jenkins R., An Introduction To X-Ray Spectrometry, Plenum Press, 1972.
- Tertian R., Claisse F., Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Wiley, New York, 1982.
- Buhrke V., Jenkins R., Smith D.K., Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis, Wiley, New York, 1998.
- B. Beckhoff, B. Kanngieber, N. Langhoff, R. Wedell y H. Wolf (Eds.). Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006.
- Van Grieken R., Markowicz A. (Eds.), Handbook of X-Ray Spectrometry Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc., New York, 2002.
- Fundamentals of Crystallography. C. Giacovazzo. IUCr. Oxford Univ. Press (1994)
- X Ray Structure Determination. A Practical Guide. G.H. Stout and L. H. Jensen McMillan Publishing Co. (1965)
- Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. Wiley (1996)
- Structure Determination from Powder Diffraction Data. K. Shankland, L.M. McCusker, C. Baerlocher Oxford Univ. Press (2002)