

**ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X:
IMPLEMENTACION DE GUIAS DE HACES EN
REFLEXION TOTAL**

por María Cecilia Valentinuzzi

**Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física como
parte de los requerimientos para la obtención del grado de Doctora en
Física de la**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA

Marzo, 2008

©FaMAF-UNC 2008

Director: Héctor Jorge Sánchez

*A mi madre, por su amistad y apoyo
A mi padre, por su ejemplo*

Resumen

En este trabajo se lleva a cabo un estudio sobre técnicas por fluorescencia de rayos X no convencionales. Se estudia el análisis mediante la reflexión total de rayos X, dadas sus ventajas respecto a las técnicas convencionales; para ello se construye un dispositivo, denominado guía de haz, el cual asegura la irradiación de la muestra en condiciones de reflexión total.

Como primera etapa, se caracterizó este dispositivo teniendo en cuenta distintas configuraciones con el propósito de agilizar luego el trabajo en el laboratorio. Se desarrolló un modelo matemático y en base a los resultados obtenidos, se determinaron las configuraciones más convenientes para el análisis por reflexión total.

Una vez caracterizadas las guías de haces, se las utilizó para estudiar dos tipos de muestras: ambientales y biológicas. Las muestras ambientales consistieron en muestras de agua tomadas a lo largo del Río Suquía para determinar posibles fuentes de contaminación. Las muestras biológicas consistieron en muestras de saliva y fluido gingival de pacientes diagnosticadas con osteoporosis con el objetivo de establecer correlación entre los elementos presentes en saliva y fluido y el grado de enfermedad.

Por último, se analizó un fenómeno que se da en espectroscopía de rayos X: la dispersión Raman resonante (RRS). Este proceso contribuye al fondo de las líneas fluorescentes y es importante tenerlo en cuenta ya que afecta a la cuantificación. La dispersión Raman limita la aplicación de la técnica de reflexión total para medir concentraciones bajas de elementos livianos en substratos de Si. Está demostrado que el límite de detección para Al en láminas de Si es afectado por la presencia de picos Raman en el espectro. Por estas razones se estudió este fenómeno para distintas muestras puras y óxidos utilizando radiación de sincrotrón monocromática.

Abstract

In this work non conventional X ray fluorescence techniques are studied. The X ray total reflection technique is fully analyzed, describing its advantages with respect to conventional techniques; a compact device called beam guide was constructed to excite samples under total reflection conditions and to condense X ray beams in small regions of space.

At a first stage, beam guides were characterized taking into account different conditions to make agile the experimental work. A mathematical model based on actual experimental parameters is presented; different kinds of beam guides in several configurations were analyzed, determining the most suitable configurations for total reflection analysis.

Once characterized, beam guides were used to study environmental and biological samples. The environmental samples consisted on water samples taken in the stream of the Suquia river to determine possible sources of pollution. Biological samples consisted on saliva and gingival fluid crevice samples from patients with osteoporosis; the purpose is to relate mineral concentration with the stage of the disease.

Finally, the resonant Raman scattering (RRS) was analyzed. This process contributes to the background of the fluorescent lines and must be considered since it affects quantification. The RRS process sets the limits for application of the total reflection technique for measuring low concentrations of light elements on Si wafers. It has been shown that the detection limit of Al on Si wafers is limited by the presence of RRS peaks. Because of these reasons this scattering process was studied on pure samples and oxides using monochromatic synchrotron radiation.

Índice

Capítulo 1. Introducción

Introducción	12
Referencias	14

Capítulo 2. Física de Rayos X

2.1 PROPIEDADES DE LOS RAYOS X	15
2.2 EMISION DE LA RADIACION CONTINUA	16
2.3 EMISION DE LA RADIACION CARACTERISTICA	16
2.4 OTRAS FORMAS DE EMITIR ENERGIA	18
2.5 PRODUCCION DE FLUORESCENCIA	19
2.6 ATENUACION DE LA RADIACION EN LA MATERIA	19
2.6.1 Dispersión Coherente (Rayleigh)	20
2.6.2 Dispersión Incoherente (Efecto Compton)	20
2.6.3 Absorción Fotoeléctrica	21
2.7 PRINCIPIOS DEL ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X	22
2.7.1 Descripción del Proceso de Fluorescencia	24
2.7.2 Descripción de Espectros Fluorescentes	26
2.7.3 Componentes del Espectro	27
2.8 CUANTIFICACION	28
2.8.1 Métodos Matemáticos Para Análisis Cuantitativo	30
2.8.1.a Método de Coeficientes Empíricos	30
2.8.1.b Método de Parámetros Fundamentales	30
Referencias	32

Capítulo 3. Análisis por Reflexión Total de Rayos X

3.1 DESARROLLO DE LA TECNICA	33
3.2 PARAMETROS CARACTERISTICOS	34
3.2.1 Angulo Crítico	34
3.2.2 Reflectividad	35
3.2.3 Profundidad de Penetración	36
3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL	37
3.4 LIMITE DE DETECCION	37
3.5 CARACTERISTICAS DEL SUBSTRATO Y DE LA MUESTRA	39
3.5.1 Características del Substrato	39
3.5.2 Características de la Muestra	40
3.6 CUANTIFICACION	41
3.7 VENTAJAS Y APLICACIONES DE LA TECNICA DE REFLEXION TOTAL	42
Referencias	44

Capítulo 4. Guías de Haces

4.1 ANTECEDENTES Y DESCRIPCION DE LAS GUIAS DE HACES	45
4.1.1 Descripción de las Guías de Haces	46
4.1.2. Principio de Funcionamiento	47
4.2 MODELO MATEMATICO PARA EL ESTUDIO DE LAS GUIAS DE HACES	48
4.2.1 Simulación y Resultados	52
4.3 CARACTERIZACION EXPERIMENTAL DE LAS GUIAS DE HACES	55
4.3.1 Resultados	56
4.4 LIMITES DE DETECCION. COMPARACION CON TECNICAS CONVENCIONALES	58
Referencias	61

Capítulo 5. Aplicaciones de TXRF con Guías de Haces: Análisis de Muestras Ambientales

5.1 ANALISIS DE MUESTRAS DE AGUA TOMADAS A LO LARGO DEL RIO SUQUIA	62
5.2 ARMADO EXPERIMENTAL	63
5.3 TOMA Y PREPARACION DE LAS MUESTRAS	64
5.4 ANALISIS DE DATOS	64
5.5 COMENTARIOS DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES	67
Referencias	68

Capítulo 6. Aplicaciones de TXRF con Guías de Haces: Análisis de Muestras Biológicas

6.1 OSTEOPOROSIS: INFORMACION GENERAL	69
6.1.1 Definición	69
6.1.2 Síntomas	70
6.1.3 Métodos de Diagnóstico	71
6.1.4 Factores de Riesgo	71
6.2 IMPORTANCIA DEL ESTUDIO DE OSTEOPOROSIS	72
6.3 ENFERMEDAD PERIODONTAL: UNA CONSECUENCIA DE LA OSTEOPOROSIS	72
6.4 SELECCION DE PACIENTES Y TOMA DE MUESTRAS	73
6.5 MEDICIONES Y RESULTADOS	75
6.6 COMENTARIOS Y CONCLUSIONES	78
Referencias	80

Capítulo 7. Análisis de la Dispersión Raman

7.1 COMO COMIENZA A ESTUDIARSE EL EFECTO RAMAN	81
7.1.1 Importancia del Estudio del Efecto Raman	82
7.2 DESCRIPCION DEL EFECTO RAMAN	84
7.3 DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL	86
7.4 ANALISIS DE DATOS	87
7.4.1 Método Para Determinar las Secciones Eficaces Raman	91

7.4.2	Función de Ajuste de los Picos Raman	93
7.4.3	Cálculo de las Secciones Eficaces Raman	93
7.4.4	Relación Entre Secciones Eficaces y Energía Incidente	96
7.5	ESTUDIO DE LA DISPERSION RAMAN EN OXIDOS Y COMPARACION CON PUROS	99
7.5.1	Muestras Estudiadas	99
7.5.2	Condiciones Experimentales	100
7.5.3	Resultados	100
7.6	CONCLUSIONES	106
	Referencias	107
	Conclusiones Generales	109
	Agradecimientos	111

Lista de Tablas

2.1 Números cuánticos	17
4.1 Posiciones de la fuente y correspondientes ángulos de incidencia de los fotones a la guía	50
5.1 Concentraciones en $\mu\text{g/ml}$ para los elementos encontrados en las treinta y dos muestras de agua	65
7.1 Energías de borde de absorción K para las muestras analizadas	88
7.2 Secciones eficaces Raman tipo KL para la muestra de Mn	94
7.3 Secciones eficaces Raman tipo KL para la muestra de Fe	94
7.4 Secciones eficaces Raman tipo KL para la muestra de Cu	95
7.5 Secciones eficaces Raman tipo KL para la muestra de Zn	95
7.6 Parámetros de ajuste obtenidos para las cuatro muestras analizadas	96
7.7 Comparación de secciones eficaces radiativas obtenidas en este trabajo con valores informados por otros autores	99
7.8 Energías de borde de absorción	100
7.9 Secciones eficaces Raman tipo KL para Mn_2O_3	101
7.10 Secciones eficaces Raman tipo KL para Fe_2O_3	101
7.11 Secciones eficaces Raman tipo KL para CuO	102
7.12 Secciones eficaces Raman tipo KL para Cu_2O	102
7.13 Parámetros de ajuste obtenidos para óxidos y muestras puras	103

Lista de Figuras

2.1 Diagrama parcial de niveles atómicos de energía y transiciones asociadas a las líneas de emisión K y L	18
2.2 Disposición para la atenuación de la radiación en la materia	20
2.3 Representación del Efecto Compton	21
2.4 Geometría de excitación de la muestra y detección de la radiación característica	23
2.5 Esquemización del proceso de fluorescencia	24
2.6 Espectro correspondiente al análisis de una pieza postal por fluorescencia de rayos X	26
2.7 Ejemplos de curvas de calibración	29
3.1 Reflectividad en función del ángulo de incidencia para Si y GaAs con rayos X de 17.5 keV	36
3.2 Profundidad de penetración en función del ángulo de incidencia calculada para GaAs con energía incidente de 8 keV y 17.5 keV	36
3.3 Arreglo experimental correspondiente a la técnica TXRF	37
3.4 Espectro para una muestra estándar de suelo analizada mediante XRF convencional	42
3.5 Espectro para una muestra estándar de suelo analizada mediante TXRF	43
4.1 Esquema de múltiples reflexiones sufridas por la radiación al atravesar el colimador de doble reflector	45
4.2 Cómo se arma una guía de haz	46
4.3 Guía de haz armada con la muestra lista para analizar	47
4.4 Arreglo experimental utilizando una guía de haz	47
4.5 Guía de haz con soporte	47
4.6 Guía de haz montada en el espectrómetro	48
4.7 Esquema de la disposición simulada	49
4.8 Esquema del proceso de cálculo	51
4.9 Intensidad total de los fotones en el área de la muestra en función del ángulo de incidencia de los fotones para los cuatro tipos de guías	53
4.10 Distribución espacial de los fotones en el área de la muestra para la guía plana de 15 μm a dos ángulos de incidencia	53
4.11 Espectro de energía transmitido para tubo de rayos X con ánodo de Mo a 45 keV. La configuración analizada corresponde a la guía plana de 15 μm	54
4.12 Distribución angular de los fotones que inciden sobre el área de la muestra para la guía plana de 15 μm para los ángulos de 0 mrad y 3.3 mrad	54
4.13 Intensidad de la línea K_{α} de Ca en función del ángulo con el que los fotones ingresan a la guía. Las líneas continuas representan las simulaciones	56
4.14 Intensidades medidas de las líneas K_{α} de Ca y Sr utilizando tubo de rayos X y comparación con valores calculados. La guía considerada es plana de 15 μm y 8.5 cm de largo	57
4.15 Intensidad de la línea K_{α} de Ni y los correspondientes valores calculados para la guía plana de 15 μm utilizando radiación de sincrotrón	57
4.16 Intensidad medida de la línea K_{α} de Zn para una guía de acrílico de 7.5 cm de largo con radiación monocromática de sincrotrón. La línea continua representa las simulaciones	58
4.17 Límites de detección obtenidos con guía de haz y con técnica convencional. A los valores obtenidos se les realizó un ajuste de segundo orden	59
4.18 Límites de detección obtenidos con guía de haz y radiación de sincrotrón. A los valores obtenidos se les realizó un ajuste de segundo orden	59
4.19 Comparación de espectros de líneas K_{α} y K_{β} de Zn medidos con guía de haz y con reflexión total convencional	60
5.1 Vista satelital de la ciudad de Córdoba y alrededores y el río Suquía que la atraviesa. Están señalados los lugares en donde se tomaron las muestras	63
5.2 Espectros obtenidos para las muestras del Lago San Roque y de La Calera	64
5.3 Concentraciones encontradas de Ca, Cl, K y S a lo largo del río Suquía	66
5.4 Concentraciones encontradas de Fe, Zn, Br y Sr a lo largo del río Suquía	66

6.1 Estructura de la masa ósea normal y con osteoporosis	70
6.2 Pérdida de altura como consecuencia de las fracturas en las vértebras	71
6.3 Enfermedad periodontal en estado inicial y avanzado	73
6.4 Toma de una muestra de fluido gingival	74
6.5 Colocación de la muestra en el cristal reflector	74
6.6 Espectro obtenido para una muestra de fluido gingival	75
6.7 Límites de detección. A los valores obtenidos se les realizó un ajuste de segundo orden	75
6.8 Concentraciones en muestras de saliva de elementos $15 < Z < 20$	76
6.9 Concentraciones en muestras de fluido gingival de elementos $15 < Z < 20$	76
6.10 Concentraciones en muestras de saliva de elementos $24 < Z < 30$	77
6.11 Concentraciones en muestras de fluido gingival de elementos $24 < Z < 30$	77
6.12 Concentración promedio de Ca y Zn en muestras de fluido gingival en función del CPI	79
7.1 Espectro TXRF de una lámina de Si contaminada con Al obtenido excitando con radiación monocromática de sincrotrón de 1730 eV	83
7.2 Esquema del proceso de dispersión Raman resonante	84
7.3 Representación esquemática del arreglo experimental para análisis de dispersión Raman	86
7.4 Intensidad de la línea K_{α} de Zn sobre el borde de absorción	87
7.5 Espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Zn con energía incidente de 8844 eV	88
7.6 Espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Zn con energía incidente de 9144 eV	89
7.7 Espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Zn con energía incidente de 9594 eV	89
7.8 Espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Cu con energía incidente de 8365 eV	90
7.9 Espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Cu con energía incidente de 8665 eV	90
7.10 Espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Cu con energía incidente de 8815 eV	91
7.11 Secciones eficaces Raman tipo KL obtenidas para la muestra de Mn y correspondiente ajuste	97
7.12 Secciones eficaces Raman tipo KL obtenidas para la muestra de Fe y correspondiente ajuste	97
7.13 Secciones eficaces Raman tipo KL obtenidas para la muestra de Cu y correspondiente ajuste	98
7.14 Secciones eficaces Raman tipo KL obtenidas para la muestra de Zn y correspondiente ajuste	98
7.15 Secciones eficaces Raman tipo KL para Mn y Mn_2O_3 y ajuste no lineal para Mn	104
7.16 Secciones eficaces Raman tipo KL para Fe y Fe_2O_3 y ajuste no lineal para Fe	105
7.17 Secciones eficaces Raman tipo KL para Cu, CuO y Cu_2O y ajuste no lineal para Cu	105

“Hay una imagen que usamos a menudo y que es la que mejor define nuestro trabajo: el juego del rompecabezas ¿A qué se parecen nuestras investigaciones, sino a la paciente búsqueda de una verdad escondida? Juntamos las piezas una por una, buscando que las imágenes o las formas nos recuerden a otras imágenes o formas; cuando parece que estamos perdidos, de pronto encontramos la pieza correcta, que nos devuelve un atisbo de la imagen real ¿Quién de nosotros no jugó de niño al rompecabezas?...Sólo que el tablero se ha extendido y complicado...”

Pablo De Santis
El enigma de París

Capítulo 1

INTRODUCCION

La técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) se utiliza para determinar concentraciones de elementos químicos en diversos tipos de muestras [1.1, 1.2, 1.3]. El análisis de la composición de la muestra mediante la medición de un espectro de XRF se lleva a cabo en diversas áreas de investigación como biología, medicina, control ambiental, geología, arte por nombrar algunas [1.4, 1.5, 1.6]. Es un método analítico de alta precisión, con la ventaja de ser no destructivo en la mayoría de las aplicaciones y de poder preparar la muestra de manera simple.

Sin embargo, las técnicas de análisis por fluorescencia de rayos X convencionales no resultan adecuadas para campos de aplicación que requieren métodos analíticos de alta sensibilidad. Uno de sus puntos débiles es el límite de detección, siendo de varios ppm. Por esta razón, surgen las técnicas no convencionales que buscan principalmente confinar el volumen de excitación del haz de rayos X incidente en la muestra.

Una de estas técnicas no convencionales es el análisis por reflexión total de rayos X (TXRF). Mediante esta técnica se irradia una superficie ópticamente plana y suave (que puede cumplir la función de porta muestra o bien ser el objeto a analizar) con ángulos de incidencia rasantes, menores al ángulo crítico para el cual se produce reflexión total en la superficie. De esta manera, se logra excitar a la muestra con el haz incidente y el reflejado, prácticamente duplicando la intensidad de la radiación incidente. Además, hay una baja profundidad de penetración de los rayos X incidentes en el sustrato, por lo cual el mismo prácticamente no contribuye al fondo del espectro. La técnica de reflexión total tiene una notable aplicación para análisis multielemental de trazas en soluciones líquidas [1.7], contando con la ventaja de la fácil preparación de las muestras. También resulta adecuada para análisis superficial directamente sobre una muestra sólida [1.8]. Permite medidas de densidad, rugosidad y espesores de láminas [1.9, 1.10]. Una reciente aplicación de la radiación de sincrotrón en TXRF es el estudio no destructivo del perfil de concentraciones en profundidad [1.11]. Este procedimiento se basa en el estudio de la emisión fluorescente realizando un barrido angular alrededor del ángulo crítico.

En el Capítulo 2 presento las nociones básicas de la Física de rayos X y del análisis por XRF para introducir los principios y características del análisis por TXRF en el Capítulo 3. Me dediqué a construir y caracterizar un dispositivo que permita llevar a cabo análisis por reflexión total de rayos X en nuestro laboratorio (Laboratorio de Técnicas por Fluorescencia No Convencionales, Grupo de Espectroscopía Atómica y Nuclear, FaMAF, UNC), utilizando como fuente un tubo de rayos X; de esta manera

surgieron las guías de haces, estando el Capítulo 4 dedicado a su descripción y caracterización. Una vez estandarizadas para ser utilizadas en condiciones de reflexión total, analicé muestras de tipo ambiental y biológico, describiendo estas aplicaciones en los Capítulos 5 y 6.

Las guías de haces resultan dispositivos eficientes para el análisis por reflexión total de rayos X, logrando resultados similares a los obtenidos mediante arreglos estándares con la ventaja de facilitar notablemente la alineación.

Otra fuente de excitación es la radiación de sincrotrón [1.12] con las características de alto grado de colimación y alta intensidad. La utilización de la radiación de sincrotrón para realizar experimentos de reflexión total presenta importantes ventajas respecto al uso de un tubo convencional: la relación señal-ruido mejora notablemente, la colimación de la radiación es apropiada para excitaciones a ángulos pequeños, la radiación dispersada residual disminuye debido a la polarización. Mediante el empleo de TXRF con radiación de sincrotrón pueden reducirse los límites de detección en dos órdenes de magnitud respecto a XRF convencional [1.13], alcanzando valores del orden de 0.5 ppb en términos de concentraciones o de 1 pg en cantidades absolutas.

Por otra parte, explotando las características de la radiación de sincrotrón, la técnica TXRF es utilizada para detectar bajas concentraciones de impurezas en sustratos de Si. Esto es importante, ya que generalmente se emplea este material como porta muestras en el análisis por reflexión total. La detección de elementos de bajo número atómico supone un desafío ya que la producción de fluorescencia es baja en comparación con la de los metales de transición. Por otra parte, la detección por ejemplo de Al en láminas de Si es complicada ya que la señal correspondiente al Si tiende a dominar el espectro. Esto podría resolverse sin inconveniente, ya que la radiación de sincrotrón permite monocromatizar, seleccionando la energía de excitación por encima del borde de absorción de Al y por debajo del borde de absorción de Si. Sin embargo, se observa un fondo de radiación importante que empieza aproximadamente 100 eV por debajo de la energía de excitación y se extiende varios cientos de eV hacia la zona de bajas energías. Esta contribución se debe a un proceso de dispersión inelástica, denominado efecto Raman [1.14].

Este proceso de dispersión limita la aplicación de la técnica TXRF para la determinación de bajas concentraciones en láminas de Si, especialmente al emplear una fuente intensa como la radiación de sincrotrón [1.14].

Por otra parte, la dispersión Raman también afecta al proceso de cuantificación cuando se estudian muestras compuestas por elementos de número atómico próximo [1.15].

Actualmente no se cuenta con una base de datos completa que permita predecir la probabilidad de este fenómeno de dispersión. Por ello, en el Capítulo 7 presento un método para cuantificar el efecto Raman, es decir, para obtener valores de secciones eficaces en función de la energía incidente.

Referencias

- [1.1] B. M. Gordon, A. L. Hanson, K. W. Jones, J. G. Pounds, M. L. Rivers, G. Schidlovsky, P. Spanne, S. R. Sutton, *Nucl Instrum Meth Phys Res Part B*, **45** 527 (1990)
- [1.2] K. Janssens, L. Vincze, B. Vekemans, A. Aerts, F. Adams, K.W. Jones, A. Knochel, *Mikrochim Acta* **13** 87 (1996)
- [1.3] K. Janssens, L. Vincze, F. Adams, K.W. Jones, *Anal Chim Acta* **283** 98 (1993)
- [1.4] H.J. Sánchez, M.C. Valentinuzzi, *X Ray Spectrom*, **35** 379 (2006)
- [1.5] M.C. Valentinuzzi, H.J. Sánchez, J. Abraham, *Spectrochim Acta Part B*, **61** 1175 (2006)
- [1.6] E.D. Greaves, L.M. Marcó Parra, A. Rojas, L. Sajo-Bohus, *X Ray Spectrom*, **29** 349 (2000)
- [1.7] P. Kump, M. Necemer, M. Veber, *X Ray Spectrom*, **26** 232 (1997)
- [1.8] R. Klockenkämper, A. von Bohlen, *X Ray Spectrom*, **25** 156 (1996)
- [1.9] U. Weisbord, R. Gutschke, J. Knoth, H. Schwenke, *Appl Phys* **A53** 449 (1991)
- [1.10] D.K.G. de Boer, *Phys Rev B*, **44** 498 (1991)
- [1.11] Y. Gohshi, *Nucl Instrum and Meth*, **A303** 544 (1991)
- [1.12] W. Brefeld, P. Gurtler, Handbook of Synchrotron Radiation, Vol 4, Elsevier Science Publisher (1991)
- [1.13] H.J. Sánchez, *X Ray Spectrom*, **28** 51 (1999)
- [1.14] H.J. Sánchez, M.C. Valentinuzzi, C. Pérez, *J Phys B: At Mol Opt Phys*, **39** 4317 (2006)
- [1.15] A. G. Karydas and T. Paradellis, *J Phys B At Mol Opt Phys* **30**, 1893 (1997)

Capítulo 2

FISICA DE RAYOS X

2.1. PROPIEDADES DE LOS RAYOS X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen en la Universidad de Würzburg, Bavaria. Él observó que ciertos cristales de Ba, estando completamente sellados con papel negro, eran luminiscentes cuando cerca de ellos se producía una descarga generada por un tubo de rayos catódicos. Gracias a este trabajo, Röntgen recibió en 1901 el primer premio Nobel de Física.

Dadas sus similitudes con la luz, Röntgen realizó pruebas para verificar si satisfacían las propiedades ondulatorias: polarización, difracción, reflexión y refracción. Con facilidades experimentales limitadas, Röntgen y sus contemporáneos no encontraron evidencia de esto y por lo tanto, estos rayos fueron designados con la letra X (desconocidos).

La naturaleza de los rayos X generó controversias. En 1906, Barkla encontró evidencias en experimentos de dispersión de que los rayos X podían ser polarizados y por lo tanto, debían ser ondas. Por otra parte, estudios de Bragg indicaban que tenían comportamiento corpuscular. En 1912 Laue, Friedrich y Knipping mostraron que los rayos X podían ser difractados por un cristal, señalando su naturaleza ondulatoria, encontrando luego Bragg la ley de reflexión. En 1908 Barkla y Sadler dedujeron, a través de experimentos de dispersión, que los rayos X contenían componentes características del material analizado; dichas componentes fueron denominadas K y L.

De esta manera, gracias a importantes aportes teóricos y experimentales, los rayos X fueron clasificados como radiación electromagnética de baja longitud de onda, es decir, alta energía. La energía de los fotones de rayos X (E) y su frecuencia (ν) están relacionadas mediante la conocida expresión $E = h\nu$, siendo h la constante de Planck. Como la frecuencia es inversamente proporcional a la longitud de onda λ ($\nu = c/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz), se puede relacionar la energía de un fotón con su longitud de onda (expresada en Å) mediante la relación

$$E(\text{keV}) = \frac{12.4}{\lambda} \quad (2.1)$$

De esta forma, un fotón de longitud de onda de 100 Å tiene una energía de 0.124 keV y un fotón de 0.05 Å tiene una energía de 24.8 keV .

Entre sus propiedades pueden mencionarse:

- Son invisibles
- Se propagan en línea recta a la velocidad de la luz
- No son afectados por campos eléctricos o magnéticos
- Pueden ser reflejados, difractados, reflejados y polarizados
- Pueden afectar propiedades eléctricas de líquidos y sólidos
- Pueden liberar electrones de capas profundas de los átomos
- Pueden producir reacciones biológicas, como por ejemplo dañar o matar células vivas o producir mutaciones genéticas
- Son emitidos con espectros característicos de elementos químicos, por lo cual pueden ser utilizados para la caracterización de materiales

2.2. EMISION DE RADIACION CONTINUA

Los rayos X continuos se producen cuando electrones u otras partículas cargadas de alta energía, como protones o partículas α , pierden energía al interactuar con el campo coulombiano de un núcleo; esa energía recibe el nombre de Bremsstrahlung. Los electrones presentan una producción de Bremsstrahlung mayor dado que su masa es pequeña y pueden ser deflectados fácilmente.

El espectro continuo de rayos X generado por electrones en un tubo de rayos X está caracterizado por una longitud de onda mínima (λ_{\min}), correspondiente a la máxima energía de los electrones de excitación:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV_0} \quad (2.2)$$

siendo h la constante de Plank, c la velocidad de la luz, e la carga del electrón y V_0 la diferencia de potencial aplicada al tubo.

Otra fuente de rayos X es aquella generada por deflexión, con campos magnéticos muy intensos, de haces de electrones moviéndose con velocidades próximas a la de la luz. Esta es precisamente la radiación de sincrotrón, la cual posee un alto grado de colimación y una gran intensidad en la región de los rayos X y fuera de ella [2.1].

2.3. EMISION DE RADIACION CARACTERISTICA

El espectro de líneas características consiste en una serie de líneas espectrales características del elemento emisor que se originan cuando los electrones de capas internas son expulsados del átomo y electrones de capas superiores llenan la vacancia producida. En cada una de esas transiciones hay una pérdida de energía que aparece como un fotón de rayos X característico. Este proceso se puede producir mediante excitación por rayos X y por otras fuentes de radiación externa como decaimientos alfa, beta y gamma.

Para comprender el origen de las líneas características, es necesario conocer la estructura del átomo. Según el modelo de Bohr, el átomo consiste en un núcleo conteniendo a sus Z protones y a sus $M-Z$ neutrones, estando los Z electrones alrededor del mismo (Z y M son el número atómico y el número másico, respectivamente). Los electrones se encuentran en capas designadas K, L, M, N, etc siendo K la más cercana al núcleo. Los electrones en cada capa se clasifican de acuerdo al momento angular y dirección de spin, designándose a cada parámetro un número cuántico obedeciendo el principio de exclusión de Pauli: dos electrones en un átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos; los mismos están en la Tabla 2.1 [2.2].

SIMBOLO	NOMBRE	SIGNIFICADO	VALORES PERMITIDOS	REGLAS
n	Principal	Indica capa atómica	1, 2,, n K, L, M, N,....	$\Delta n \neq 0$
l	Azimutal	Determina orbital	0, 1,, (n-1) s, p, d, f,	$\Delta l = \pm 1$
m	Magnético	Orientación del orbital en campo magnético	-1,, 0, ..., +1	-
s	Spin	Dirección de spin	$\pm \frac{1}{2}$	-
j	Precesión Interna	Vector suma de l y s	$l \pm \frac{1}{2}$ salvo $j \neq 0 - \frac{1}{2}$	$\Delta j = \pm 1$ o 0

Tabla 2.1. Números Cuánticos

A cada una de las capas le corresponde lo que se denomina energía del borde de absorción (o energía de ligadura), la cual es la mínima energía (o máxima longitud de onda) que debe tener un fotón para expulsar un electrón de un dado nivel en un átomo de un elemento en particular [2.2]. Para cada elemento, la energía del borde de absorción de cada nivel es mayor cuanto más cerca del núcleo se encuentre. Para cada nivel, la energía del borde de absorción aumenta al aumentar el número atómico.

De esta manera, si un fotón de rayos X incide con una energía tal que puede arrancar un electrón de un dado nivel, se produce una vacancia que será llenada por un electrón de una capa superior. En esa transición se libera energía que puede salir como un fotón de rayos X característico. Como la transición corresponde a la diferencia en energía entre los dos orbitales atómicos involucrados, el fotón emitido tiene una energía característica de esa diferencia y por lo tanto, del átomo.

En la Figura 2.1 se muestra un diagrama de los niveles atómicos K y L. Las flechas indican posibles transiciones electrónicas asociadas a las líneas de emisión K y L que responden a las reglas de selección, indicadas en la última columna de la Tabla 2.1.

Considerando un haz de rayos X monocromático de energía E que incide sobre un blanco de número atómico Z con energía de borde de absorción K_{α} para el nivel K, se tiene que:

- Si $E < K_{\alpha}$, los fotones no tienen suficiente energía para arrancar electrones de la capa K y por lo tanto, no aparecen líneas K. Al aumentar E los fotones se vuelven más energéticos y disminuye el coeficiente de absorción [2.2]

- Si $E = K_{\alpha}$, los fotones tienen exactamente la energía necesaria para expulsar electrones K y por consiguiente la absorción aumenta abruptamente. Los fotones absorbidos expulsan electrones K y por consiguiente aparecen líneas K; este proceso se llama absorción fotoeléctrica. Cuando E apenas supera a K_{α} , la expulsión de electrones y la emisión de líneas K son más eficientes
- Si $E \gg K_{\alpha}$, los fotones son tan energéticos que no pueden ser absorbidos o si lo son, penetran a una profundidad tal que la radiación fluorescente no puede emerger

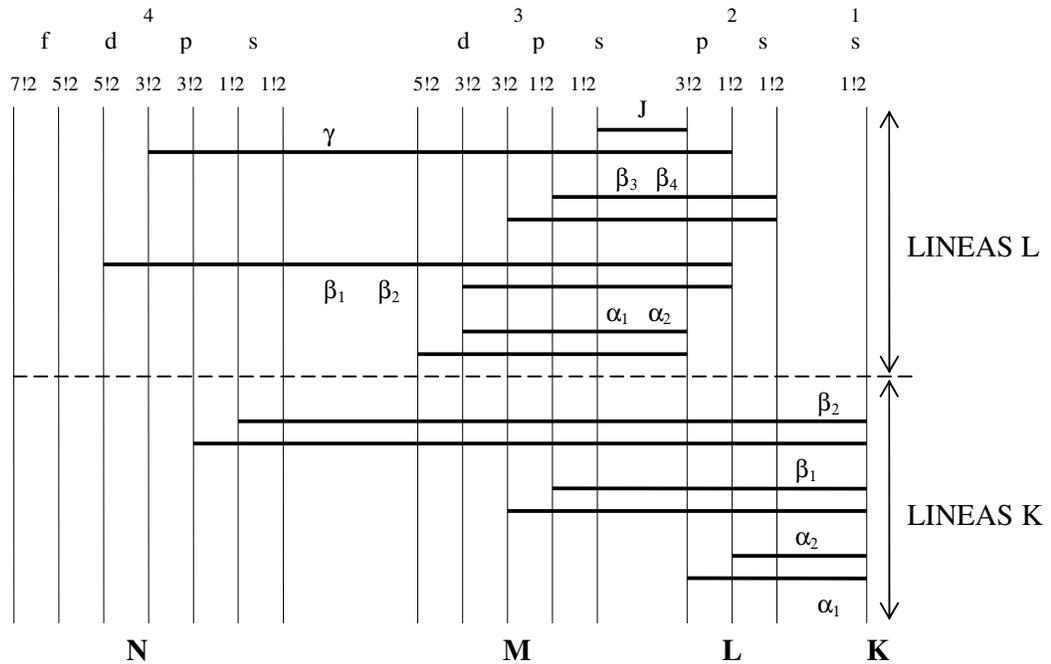


Figura 2.1. Diagrama parcial de niveles atómicos de energía y transiciones asociadas a las líneas de emisión K y L.

2.4. OTRAS FORMAS DE EMITIR ENERGIA

Una vez que se produce una vacancia, por cualquier medio de excitación, el átomo queda con un exceso de energía que puede ser liberado en forma de fotón, dando origen a los fotones característicos. Pero también el átomo excitado puede volver a un estado de energía más baja mediante una transición no radiativa expulsando otro electrón de una capa superior [2.2]. Es decir, se produce una vacancia, por ejemplo en la capa K y es llenada por un electrón de la capa L; puede emitirse un fotón K_{α} o bien puede expulsarse un electrón de una capa con menor energía de ligadura. Este fenómeno se conoce como efecto Auger.

Generalmente, la probabilidad de efecto Auger aumenta al disminuir la diferencia entre los correspondientes niveles de energía y es mayor para elementos de bajo número atómico.

Como consecuencia del efecto Auger, el átomo queda en un estado doblemente ionizado, le faltan dos electrones. Este átomo puede retornar a su estado normal mediante un salto electrónico simple o doble, dando lugar a la emisión de líneas satélites [2.2]. Luego de la ionización, se emite un fotón con energía mayor a la de los rayos X característicos; la mayoría ocurre en las series K_{α} . La probabilidad de que una transición multi electrónica resulte en la emisión de líneas satélites es mayor para los elementos de número atómico bajo

2.5. PRODUCCION DE FLUORESCENCIA

Una consecuencia importante del efecto Auger es que el número de fotones fluorescentes emitidos es menor al esperado, dado que una vacancia se puede llenar por una transición no radiativa. La probabilidad de que una vacancia en una capa atómica sea llenada por una transición radiativa se denomina producción de fluorescencia y se define como el cociente entre el número de fotones emitidos y el número de vacancias [2.2].

En el caso de la capa K es simple, pero para capas superiores es más complejo por dos razones:

- Las capas superiores a la K (L, M, N, etc) están compuestas por subcapas; por lo tanto, la producción de fluorescencia depende de cómo se ioniza la capa
- Entre las subcapas de una capa atómica con el mismo número cuántico principal puede haber transiciones no radiativas conocidas como Coster-Kronig [2.3]

2.6. ATENUACION DE LA RADIACION EN LA MATERIA

Si un haz de rayos X monocromático con intensidad I_0 incide sobre un material de espesor uniforme t (en cm) y densidad ρ (en g/cm^3) tal como se muestra en la Figura 2.2, el haz emergente tendrá una intensidad I menor que I_0 , indicando que los rayos X se atenúan al atravesar la materia; tienen lugar procesos de absorción y de dispersión. De esta manera, la pérdida de intensidad está dada por:

$$\frac{dI}{I} = -\mu dt \quad (2.3)$$

siendo μ una constante de proporcionalidad conocida como el coeficiente de atenuación lineal del material a la energía considerada; sus unidades son cm^{-1} .

Integrando la expresión (2.3) se obtiene

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.4)$$

ya que μ es independiente de t .

El coeficiente de atenuación lineal representa la fracción de intensidad atenuada por centímetro del material atravesado. En general, resulta más conveniente trabajar con

la atenuación por gramo del material, utilizándose el coeficiente de atenuación másico total definido como:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.5)$$

cuyas unidades son cm^2/g . Este coeficiente es una propiedad de cada elemento, es función únicamente de la energía y del número atómico, es independiente de la densidad y del estado físico del material. Es una medida de la fracción de intensidad no transmitida en la misma dirección del haz.

Esta pérdida de intensidad se debe a procesos de dispersión (coherente e incoherente) y de absorción que se describen brevemente a continuación.

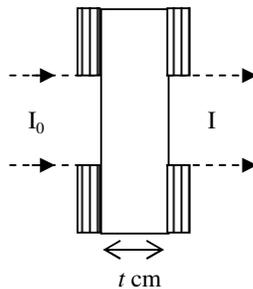


Figura 2.2. Disposición para atenuación de la radiación en la materia

2.6.1. Dispersión Coherente (Rayleigh)

Este tipo de dispersión es un proceso por el cual los fotones son dispersados por electrones atómicos y en el cual el átomo no es ionizado ni excitado. El fotón incidente es dispersado sin cambiar su frecuencia; la intensidad de la radiación dispersada por un átomo se determina sumando las amplitudes de la radiación dispersada de manera coherente por cada uno de los electrones del átomo.

La dispersión Rayleigh se da a bajas energías y en materiales de número atómico alto.

2.6.2. Dispersión Incoherente (Efecto Compton)

Cuando la radiación pasa por una región en la que hay electrones libres, además de la radiación incidente, se observa otra radiación de frecuencia distinta. Esta nueva radiación se interpreta como la radiación dispersada por los electrones libres. La frecuencia de la radiación dispersada (ν) es menor que la de la incidente (ν_0) y en consecuencia su longitud de onda es mayor (es decir, tiene menor energía). La longitud de onda de la radiación dispersada es diferente para cada dirección de dispersión. Este fenómeno se conoce como efecto Compton.

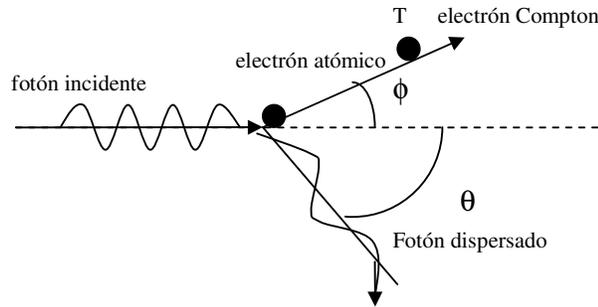


Figura 2.3. Representación del efecto Compton.

En la Figura 2.3 se representa el efecto Compton con el fotón dispersado un ángulo θ y con el electrón que sale dispersado un ángulo ϕ con momento p y energía cinética T . Los caminos de los fotones incidente y dispersado definen el plano de dispersión. Por conservación del momento angular, siendo c la velocidad de la luz, se tiene:

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu}{c} \cos \theta + p \cos \phi \quad (2.6)$$

Y para la dirección normal al plano de dispersión:

$$0 = \frac{h\nu}{c} \sin \theta - p \sin \phi \quad (2.7)$$

Por otra parte, la conservación de la energía exige que:

$$h\nu_0 = h\nu + T \quad (2.8)$$

Utilizando la expresión relativista

$$pc = \sqrt{T(T + 2m_0c^2)} \quad (2.9)$$

con $m_0c^2 = 0.51$ MeV y las ecuaciones anteriores, se llega a la relación entre la longitud de onda incidente (λ_0) y la dispersada (λ):

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos \theta) \quad (2.10)$$

Cuando la energía del fotón incidente es comparable a la energía de ligadura de los electrones atómicos, tiene lugar el efecto fotoeléctrico.

2.6.3. Absorción Fotoeléctrica

Tal como se explicó en el efecto Compton, un fotón no puede ser totalmente absorbido por un electrón libre según la conservación de momento y energía. La absorción total puede tener lugar si el electrón se encuentra inicialmente ligado en el

átomo, conservándose el momento en el átomo residual. Aquellos electrones más ligados, tienen mayor probabilidad de absorber un fotón incidente.

Dado que participa todo el átomo, este efecto puede verse como una interacción entre el fotón incidente y toda la nube electrónica en la cual el fotón de energía $h\nu$ es absorbido y un electrón (generalmente de la capa K o L) es eyectado del átomo con una energía T dada por:

$$T = h\nu - B_e \quad (2.11)$$

siendo B_e la energía de ligadura del electrón.

El resto de la energía aparece en la forma de rayos X característicos o electrones Auger, al ser llenada la vacancia por un electrón de una capa superior.

De esta manera, el coeficiente de atenuación másico total se escribe como:

$$\mu_m = \sigma_c + \sigma_i + \tau \quad (2.12)$$

donde σ_c y σ_i son los coeficientes másicos de dispersión coherente e incoherente respectivamente y τ es el coeficiente másico de absorción fotoeléctrica.

2.7. PRINCIPIOS DEL ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Cuando una muestra es irradiada con rayos X, puede ocurrir que la radiación sea dispersada sin pérdida de energía (Rayleigh) o con pérdida de energía (Compton) o bien puede crearse una vacancia en una capa atómica (efecto fotoeléctrico). En este último caso, el estado atómico excitado decae al llenarse la vacancia por un electrón de una capa más externa y se libera una cantidad de energía de dos maneras posibles:

- Como un fotón de rayos X, cuya probabilidad de ocurrencia se representa mediante la producción de fluorescencia
- Transfiriéndose a otro electrón de una capa más externa (por ejemplo, de la L_{III}) el cual es eyectado del átomo quedando el mismo con dos vacancias (efecto Auger)

La fluorescencia de rayos X se dedica al estudio del primer proceso, identificando y caracterizando las líneas fluorescentes. En la década del 50 se presentaron expresiones teóricas para calcular la intensidad fluorescente emitida por un elemento presente en una muestra extensa [2.4], considerando un haz de rayos X monocromático y las líneas de emisión estudiadas fueron las líneas K. Se presentaron complicaciones debidas a efectos de reforzamiento que se producen en muestras multi componentes, en las cuales la radiación fluorescente emitida por un elemento puede tener la energía suficiente para excitar a otro de los elementos presentes.

Posteriormente, en la década del 60 se realizaron estudios considerando un haz de excitación policromático y niveles de emisión diferentes al K [2.5].

A continuación se describe el análisis por fluorescencia de rayos X para excitación con radiación monocromática y policromática.

Se tienen en cuenta las siguientes consideraciones generales:

- Los haces incidentes y emergentes son paralelos, uniformes y de sección transversal infinita, es decir, el haz tiene una sección mucho mayor que el espesor de penetración de la radiación en la muestra.
- La superficie de la muestra es pulida, extensa, homogénea y de espesor infinito.
- Siendo $\mu_i(\lambda)$ el coeficiente de absorción de un elemento en particular para una longitud de onda λ , para una muestra multi componente el coeficiente de absorción total será $\mu_M(\lambda) = \sum_i \mu_i(\lambda)C_i$ donde C_i es la fracción en peso del elemento i .

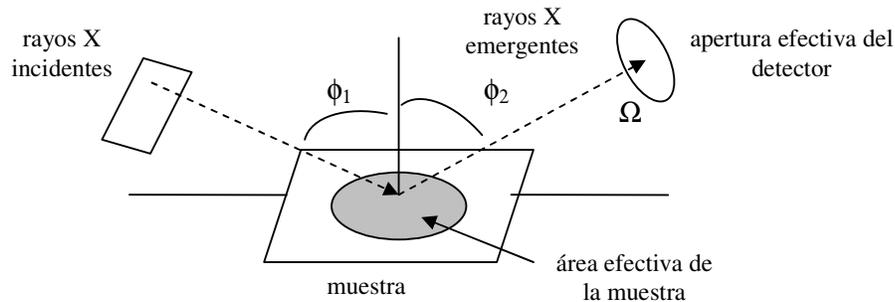


Figura 2.4. Geometría de excitación de la muestra y detección de la radiación característica

En la Figura 2.4 se muestra la geometría de la excitación y detección en el análisis por fluorescencia de rayos X y a continuación se detalla la notación utilizada en las ecuaciones del proceso de fluorescencia.

Ω es el ángulo sólido efectivo subtendido por el detector

ϕ_1 es el ángulo formado por el haz de radiación incidente y la dirección normal al plano de la muestra

ϕ_2 es el ángulo formado por el haz de radiación emergente y la dirección normal al plano de la muestra

λ es la longitud de onda de la radiación monocromática incidente

l es la línea l excitada del elemento i

λ_{\min} es la menor longitud de onda presente en el haz policromático incidente

λ_{\max} es la mayor longitud de onda presente en el haz policromático incidente

$\mu_i/\rho(\lambda)$ es el coeficiente de absorción total del elemento i para una longitud de onda λ

C_i es la concentración del elemento i en la muestra

$\mu_M/\rho(\lambda) = \sum_i \mu_i/\rho(\lambda)C_i$ es el coeficiente de absorción total para la muestra multicomponente para la longitud de onda λ

$\tau_i(\lambda)$ es el coeficiente de absorción fotoeléctrico del elemento i para la longitud de onda λ ; es decir, probabilidad de que los fotones incidentes produzcan vacancias

ω_{il} es el coeficiente de producción de fluorescencia de la línea l del elemento i ; es decir, la probabilidad de emisión de fotones fluorescentes

κ_{il} es la proporción de fotones absorbidos únicamente en la capa considerada

Γ_{il} es la fracción de intensidad que corresponde sólo a la línea considerada en la capa, ya que la emisión característica de cada capa está formada por varias sub líneas (como las K_α y K_β en el caso de la capa K).

2.7.1. Descripción del Proceso de Fluorescencia

El proceso de fluorescencia puede comprenderse más fácilmente en el caso de excitación monocromática, planteando luego la excitación policromática, que es la correspondiente al tubo de rayos X.

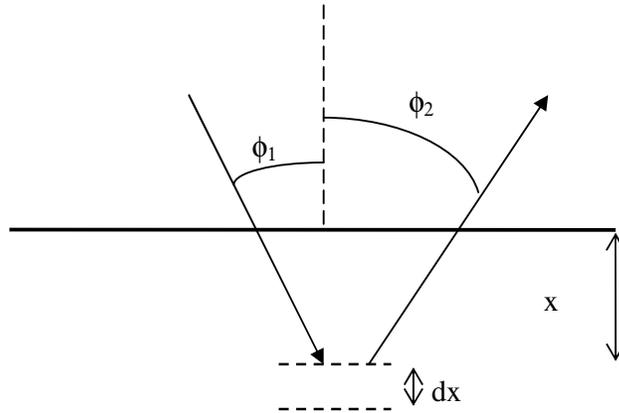


Figura 2.5. Esquematación del proceso de fluorescencia.

Según el esquema de la Figura 2.5, se considera un espesor dx que se encuentra a una profundidad x de la superficie de la muestra de densidad ρ y una radiación incidente con intensidad I_0 y longitud de onda λ . La radiación que llega a esa profundidad y puede excitar al elemento dx es aquella que sobrevivió al atravesar la distancia x , es decir:

$$I_0 \exp \left[- \left(\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_M (\lambda) \frac{\rho x}{\cos \phi_1} \right) \right] \quad (2.13)$$

Y la radiación fluorescente emitida por el elemento i en el espesor dx es

$$I_0 C_i \tau_i(\lambda) \omega_{ip} \Gamma_{ip} \kappa_{ip} \exp \left[- \left(\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_M (\lambda) \frac{\rho x}{\cos \phi_1} \right) \right] \frac{dx}{\cos \phi_1} \quad (2.14)$$

Esos fotones fluorescentes viajan desde la profundidad x hasta la superficie de la muestra; en este trayecto sufren absorción

$$\exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M(ip)\frac{\rho x}{\cos\phi_2}\right] \quad (2.15)$$

luego se dirigen hacia el detector el cual recibe una fracción $\Omega/4\pi$.

Es decir, que la radiación fluorescente que llega al detector proveniente de un elemento dx de muestra a una profundidad x es:

$$I_0 C_i \tau_i(\lambda) \omega_{ip} \Gamma_{ip} \kappa_{ip} \exp\left[-\left(\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M(\lambda)\frac{x}{\cos\phi_1} + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M(ip)\frac{x}{\cos\phi_2}\right)\right] \rho \frac{dx}{\cos\phi_1} \frac{\Omega}{4\pi} \quad (2.16)$$

Para considerar la radiación fluorescente proveniente de toda la muestra debe integrarse la ecuación 2.16 en la variable x teniendo en cuenta una muestra de espesor infinito.

Generalizando para el caso de radiación policromática, corresponde sumar las radiaciones fluorescentes (ecuación 2.16) debidas a cada longitud de onda, es decir, integrar esa expresión en la variable λ .

Por lo tanto, la radiación fluorescente que llega al detector debida a radiación incidente policromática en una muestra multicomponente es:

$$\frac{\Omega}{4\pi} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \int_0^{\infty} I_0 C_i \tau_i(\lambda) \omega_{ip} \Gamma_{ip} \kappa_{ip} \exp\left[-\left(\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M(\lambda)\frac{x}{\cos\phi_1} + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M(ip)\frac{x}{\cos\phi_2}\right)\right] \rho \frac{dx}{\cos\phi_1} d\lambda \quad (2.17)$$

Integrando en x se obtiene la siguiente expresión para la radiación fluorescente que llega al detector:

$$\frac{\Omega}{4\pi} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_0 C_i \tau_i(\lambda) \omega_{ip} \Gamma_{ip} \kappa_{ip}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M(\lambda) + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M(ip) \frac{\cos\phi_1}{\cos\phi_2}} d\lambda \quad (2.18)$$

Esta expresión involucra la concentración del elemento estudiado en la muestra.

De esta manera, mediante la radiación fluorescente emitida por la muestra que llega al detector puede obtenerse información no sólo cualitativa de la muestra si no también cuantitativa. Es decir, se conoce qué elementos constituyen la muestra y además la concentración de los mismos.

2.7.2. Descripción de los Espectros Fluorescentes

La radiación fluorescente emitida por la muestra viaja hacia el detector; en el caso de que sea un semi conductor (de Si dopado con Li) los fotones fluorescentes que llegan a él causan ionizaciones y cada una de ellas es convertida a señal de voltaje con amplitud proporcional a la energía incidente.

Se obtiene de esta manera un espectro como el que se muestra en la Figura 2.6 correspondiente a un análisis de piezas postales realizado en nuestro laboratorio [2.6]. Se observan picos correspondientes a las líneas de emisión características (K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn; el pico de Ar corresponde a la absorción en el aire); el área bajo los picos representa el número de fotones fluorescentes que llegan al detector.

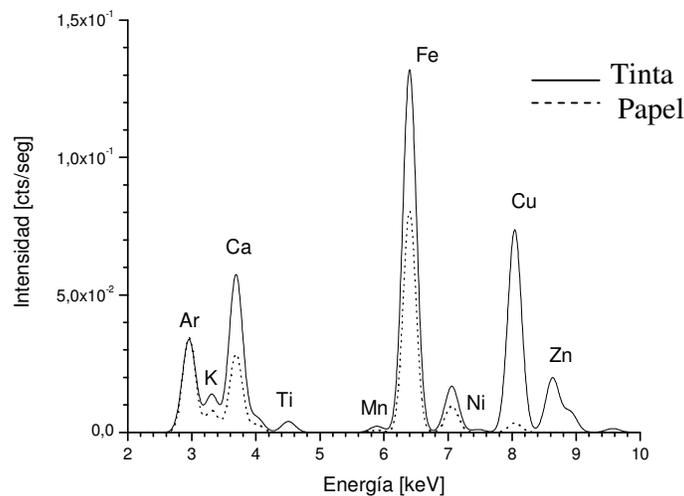


Figura 2.6. Espectro correspondiente al análisis de una pieza postal por fluorescencia de rayos X.

Se utilizan dispositivos electrónicos para mantener una relación lineal entre señal de voltaje y pulso de carga. Los datos espectrales están contaminados con ruido; para alcanzar una buena descripción cuantitativa es necesario entender toda la información contenida en el espectro y llevar a cabo métodos de procesamiento.

En los espectros hay dos contribuciones al ruido: en amplitud y en energía [2.7]. La primera se debe a la estadística en el proceso de conteo causando fluctuaciones en los canales. La segunda hace que las líneas características presenten un ancho mayor al que deberían tener que es de entre 5 eV y 10 eV.

Si estas dos contribuciones no estuviesen, la evaluación de un espectro sería trivial, ya que consistiría en líneas características bien definidas sobre un fondo también definido. Si bien el ruido no puede eliminarse, puede reducirse: el ruido en amplitud puede ser menor adquiriendo el espectro por un período de tiempo mayor o con un haz primario más intenso; el ruido en energía puede disminuirse mediante un detector y un sistema electrónico de buena calidad. El espectro fluorescente brinda importante información a cerca de la muestra, por lo tanto, es importante la adquisición de un buen espectro para luego llevar a cabo los procesos de evaluación.

2.7.3 Componentes del Espectro

Hay distintos fenómenos que contribuyen al espectro fluorescente y es necesario comprenderlos para evaluarlo correctamente [2.7]:

- **Líneas de Emisión Características**

La radiación característica de una línea tiene una distribución de Lorentz y al ser observada con un detector semi conductor es convolucionada con la función respuesta del mismo que es una Gaussiana, lo que da lugar a un perfil de Voight. Las líneas características pueden aproximarse en primer orden por una gaussiana ya que el ancho de Lorentz es de unos 10 eV para elementos con número atómico menor a 50 y el ancho de la función gaussiana del detector es de unos 160 eV.

- **Fondo**

En fluorescencia de rayos X el fondo se debe principalmente a procesos de dispersión coherente e incoherente sufridos por la radiación en la muestra; la forma del fondo puede ser muy compleja y depende de la forma del espectro de excitación y de la composición de la muestra. La colección incompleta de cargas de las líneas fluorescentes constituye una contribución importante al fondo.

- **Picos de escape**

Puede ocurrir que un fotón fluorescente que llegue al detector sea absorbido por la capa de Si del mismo mediante efecto fotoeléctrico, emitiéndose un fotón característico de Si. Debido a esto, la energía depositada en el detector corresponde a la del fotón fluorescente menos la energía del fotón característico de Si (1.742 keV).

De esta manera, el pico de escape se encuentra 1.742 keV a la izquierda del pico original, teniendo un ancho menor correspondiente a la resolución del espectrómetro para esa energía.

- **Picos suma**

Cuando las cuentas se producen a una rapidez considerable, dos fotones pueden impactar en el detector simultáneamente y se crea un pulso que corresponde a la suma de las energías de esos dos fotones.

Entre otras componentes pueden nombrarse:

Líneas de efecto Auger radiativo: el efecto Auger radiativo es una doble transición electrónica con la emisión simultánea de un fotón y de un electrón Auger; este proceso origina líneas con una distribución continua de energía que se encuentran a la izquierda de las líneas K_{α} y K_{β} separadas por una distancia de entre 10 eV y 100 eV. [2.8, 2.9].

Líneas satélites: son reajustes radiativos después de producirse dos vacancias en capas más externas; es decir, se produce una vacancia y como consecuencia de otro proceso, que puede ser efecto Auger, se origina una segunda vacancia y como resultado de las transiciones que se producen, aparecen las líneas satélites. Estas líneas tienen energía muy cercana a la de las líneas características.

Líneas hipersatélites: son reajustes radiativos luego de una ionización doble primaria.

Dispersión de la radiación de excitación: se observan el pico Rayleigh (dispersión coherente) y el pico Compton (dispersión incoherente).

Picos Raman: cuando los átomos son irradiados con una energía menor y próxima al borde de absorción tiene lugar un proceso de dispersión inelástico conocido como efecto Raman resonante y como consecuencia aparecen estos picos de dispersión. Este proceso contribuye considerablemente con el fondo del espectro y debe ser tenido en cuenta al determinar bajas concentraciones sobre todo en muestras formadas por elementos de número atómico próximo [2.10]. Este proceso de dispersión es explicado en el Capítulo 7.

2.8 CUANTIFICACION

Una vez obtenido el espectro fluorescente e identificadas las líneas características, se busca medir la intensidad de las mismas para así determinar la concentración de cada elemento. Como primera aproximación, puede esperarse que la relación entre intensidad y concentración sea lineal, es decir que cada átomo tenga la misma probabilidad de ser excitado y de emitir un fotón característico.

De esta forma la relación esperada es

$$I_i = K C_i \quad (2.19)$$

siendo I_i la intensidad de la línea fluorescente correspondiente al elemento i y C_i su concentración en la muestra; la constante K depende de factores como: intensidad y forma del haz primario, probabilidad de un átomo de emitir un fotón característico, probabilidad de que ese fotón sea detectado.

Si la intensidad medida no tiene en cuenta la substracción del fondo, la ecuación 2.19 puede escribirse como

$$I_i = K C_i + B \quad (2.20)$$

siendo B la intensidad medida cuando $C_i = 0$.

Como se busca concentración en función de intensidad, la ecuación anterior puede re escribirse:

$$C_i = \kappa I_i + \beta \quad (2.21)$$

La constante κ es llamada sensibilidad y se expresa en cuentas por segundo por concentración (por ejemplo, porcentaje o microgramos por litro).

Para obtener esta curva dada una muestra, se fabrican varias muestras de composición similar pero con diferentes concentraciones y se mide la intensidad de la línea característica del elemento de interés en cada una de ellas.

Pero debido a efectos de matriz, la curva que relaciona intensidad con concentración no siempre es una línea recta: la curva se ve afectada por efectos de auto absorción (la radiación emitida sufre absorción en la muestra) y de reforzamiento (cuando la radiación característica de un elemento tiene suficiente energía para excitar radiación característica de otros elementos presentes en la muestra) [2.7].

En la Figura 2.7 se muestran ejemplos de curvas de calibración teniendo en cuenta dichos efectos:

- La curva 1 representa el caso en que no hay efectos de matriz
- La curva 2 representa el caso en que la matriz absorbe la radiación emitida por el elemento de interés
- La curva 3 representa el caso de la denominada absorción negativa, cuando la matriz absorbe menos que el elemento de interés
- La curva 4 representa el caso de reforzamiento

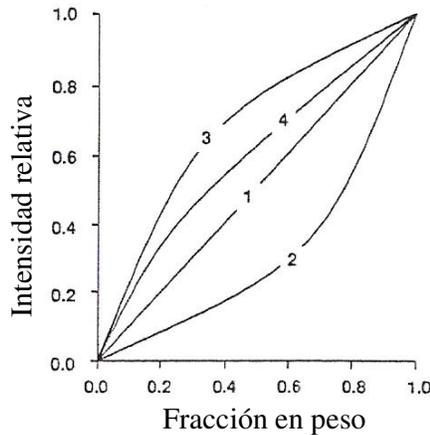


Figura 2.7. Ejemplos de curvas de calibración.

Otra manera de determinar concentraciones es mediante el uso de estándares internos: se agrega a la muestra una cantidad conocida de un dado elemento llamado patrón; el mismo debe cumplir ciertos requisitos:

- Deben usarse para determinar concentraciones de elementos que representan menos del 10% de la composición. La razón para este límite es que el estándar debe ser agregado en la misma proporción del elemento a estudiar y si se añade más del 10% se puede afectar la matriz de la muestra e inducir errores.
- Debe tener número atómico próximo al del elemento de interés. Si Z es el número atómico del elemento bajo análisis, elementos con $Z \pm 1$ tendrán casi los mismos coeficientes de absorción y de reforzamiento con respecto a la matriz.
- Por esta última razón, debe ser homogéneo en la muestra.

Cuando se añade un elemento j como estándar para un elemento i , su concentración C_i es:

$$\frac{C_i}{C_j} = \frac{I_i}{I_j} \quad (2.22)$$

si se midieron las mismas series de líneas (K o L) para los dos elementos.

2.8.1 Métodos Matemáticos Para Análisis Cuantitativo

Otra alternativa para determinar concentraciones es el empleo de métodos matemáticos: el Método de Coeficientes Empíricos y el Método de Parámetros Fundamentales.

2.8.1.a. Método de Coeficientes Empíricos

Supone que la radiación incidente es monocromática con alguna longitud de onda efectiva y utiliza coeficientes ya determinados empíricamente para representar los efectos de matriz. La intensidad de un elemento i en la muestra depende de la composición de su matriz:

$$R_i = f(C_1, C_2, C_3, \dots) \quad (2.23)$$

siendo C_j la concentración del elemento j y R_i es la intensidad del elemento i medida en la muestra compuesta dividida la intensidad del elemento i medida en una muestra pura.

Expresando el efecto de matriz del elemento j sobre el elemento i se tiene la relación [2.11]

$$R_i = \frac{C_i}{\sum_{ij} a_{ij} C_j} \quad (2.24)$$

donde se suma sobre todos los elementos de la muestra, incluido el i .

El número de estándares es igual al número de elementos de interés, es decir si se quieren analizar 5 elementos se necesitan 5 estándares para determinar los 25 coeficientes.

2.8.1.b Método de Parámetros Fundamentales

Este método asume que la muestra es homogénea, extensa y pulida. No considera a la radiación incidente como monocromática, sino que utiliza su distribución espectral para una dada muestra y determinado voltaje de operación. Los efectos de matriz son considerados y la composición se calcula por iteración. La ventaja de este método es que no se necesitan estándares ni coeficientes empíricos; la desventaja es la incerteza en los parámetros de producción de fluorescencia y de absorción.

De la ecuación (2.24) se tiene la relación entre intensidad y concentración:

$$C_i = \frac{I(ip)}{\frac{\Omega}{4\pi} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_0(\lambda) \tau_i(\lambda) \omega_{ip} \Gamma_{ip} \kappa_{ip}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M(\lambda) + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)(ip) \frac{\cos \phi_1}{\cos \phi_2}} d\lambda} \quad (2.25)$$

Para comenzar se propone una concentración y se calculan qué intensidades deberían observarse para esa concentración, se comparan con los valores medidos, de acuerdo a esto se ajusta la concentración y se calcula un nuevo conjunto de intensidades. Es un proceso iterativo que exige el uso de sistemas de computación.

Referencias

- [2.1] W. Brefeld, P. Gurtler, *Handbook of Synchrotron Radiation*, Vol 4, Elsevier Science (1991)
- [2.2] R. Jenkins, *An Introduction to X Ray Spectrometry*, Heyden, New York (1976)
- [2.3] R.W. Fink, *Handbook of Spectroscopy*, (J.W. Robinson, Ed), CRC Press, Cleveland (1974)
- [2.4] C.C. Barkla, A.J. Philpot, *Phil Mag*, **25** 832 (1913)
- [2.5] T. Shiraiwa, N. Fujino, *Jpn J App Phys*, **5** 886 (1966)
- [2.6] H.J. Sánchez, M.C. Valentinuzzi, *X Ray Spectrom*, **35** 379 (2006)
- [2.7] *Handbook of X Ray Spectrometry: Methods and Techniques*, editado por R. Van Grieken, New York: Dekker M (1993)
- [2.8] M.M. Bé, M.C. Lépy, J. Plagnard, B. Duchemin, *Appl Radiat Isot*, **49** 1367 (1998)
- [2.9] T. Aberg, *Phys Rev A* **4** (5), 1735 (1971)
- [2.10] H.J. Sánchez, M.C. Valentinuzzi, C.A. Pérez, *J Phys B: At Mol Opt Phys*, **39** 4317 (2006)
- [2.11] G.R. Lachance, R.J. Traill, *Can Spectrosc*, **11** 43 (1966)

Capítulo 3

ANÁLISIS POR REFLEXIÓN TOTAL DE RAYOS X

3.1. DESARROLLO DE LA TÉCNICA

La técnica de análisis por fluorescencia de rayos X convencional (XRF) resulta adecuada para el análisis de muestras sólidas en diversos campos (como la geología, el control ambiental) ya que es una técnica no destructiva y la preparación de las muestras es sencilla sin tener que dedicarle demasiado tiempo. Sin embargo no es adecuada para el análisis de elementos traza y presenta notables errores sistemáticos debidos a efectos de matriz.

Considerables esfuerzos se han realizado para superar estas dificultades, alcanzándose un notable progreso cuando en 1971 Yoneda y Horiuchi utilizaron en análisis por XRF el fenómeno de reflexión total (descubierto por Compton en 1930), dirigiendo un haz de rayos X sobre una superficie pulida de cuarzo con ángulos de incidencia menores al ángulo crítico. Cantidades del orden de los 10^{-9} gramos fueron detectadas por primera vez utilizando un detector dispersivo en energía [3.1].

Posteriormente surgieron nuevos trabajos, destacándose autores como Aiginger y Wobrauschek [3.2] quienes presentaron las primeras aplicaciones y describieron los principios físicos y considerables aportes como los de Klockenkämper, Schwenke, Prange y Knoth al desarrollar un equipo de alta estabilidad [3.3].

El análisis por reflexión total de rayos X (TXRF) difiere del análisis por fluorescencia convencional (XRF) en dos aspectos fundamentales [3.4]:

- El haz incide sobre una superficie plana y suave que cumple la función de porta muestras (substrato reflector) o bien es el objeto a analizar.
- El haz primario incide sobre la muestra con un ángulo rasante menor al ángulo crítico para el cual se produce la reflexión total en el substrato reflector (el ángulo se mide desde la interface).

Diferencias notables se observan en lo referente a la preparación y tipo de muestra, a la calibración, al análisis de datos y a la detección.

Hay componentes básicas que son comunes a ambas técnicas, como la fuente de rayos X, el detector dispersivo en energía y los dispositivos electrónicos para el análisis de los datos.

En este Capítulo describo la técnica de Reflexión Total, sus principales características, la disposición experimental necesaria, las características que deben cumplir la muestra a analizar y el substrato (porta muestras) y cómo se lleva a cabo el análisis de los datos obtenidos.

Como explicaré más adelante, la técnica de Reflexión Total permite analizar las muestras de manera sencilla y eficaz, con notables ventajas respecto al análisis convencional. En el próximo Capítulo presento dispositivos desarrollados para llevarla a cabo, los cuales condujeron a la construcción de las guías de haces, y gracias a ellas el análisis se torna simple y con excelentes resultados.

3.2. PARAMETROS CARACTERISTICOS

El efecto de la excitación en XRF utilizando la reflexión total se puede caracterizar mediante tres parámetros que siguen los principios de la radiación electromagnética: el ángulo crítico, la reflectividad y la profundidad de penetración [3.4].

3.2.1. Angulo Crítico

Al atravesar la interface que separa dos medios homogéneos distintos, los rayos X son refractados y reflejados así como lo hace la luz. La reflexión y la refracción están determinadas por el índice de refracción que en forma compleja es:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (3.1)$$

donde el término real δ representa la dispersión y el término imaginario β , la atenuación en la materia. δ depende principalmente de la densidad y β del coeficiente de absorción másico del medio; ambos parámetros dependen de la longitud de onda. Estos parámetros están dados por:

$$\beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi} \quad (3.2)$$

siendo μ el coeficiente de absorción lineal y λ la longitud de onda de la radiación

$$\delta = \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2} \quad (3.3)$$

siendo n la densidad de electrones, e la carga del electrón, m la masa del electrón y c la velocidad de la luz.

La densidad de electrones puede escribirse como

$$n = \frac{N_A\rho Z}{A} \quad (3.4)$$

con N_A el número de Avogadro, ρ la densidad, Z el número atómico y A el peso atómico.

Para los rayos X, δ y β tienen valores muy pequeños, δ es del orden de 10^{-6} y β es aun menor. Por lo tanto, la parte real de n es siempre menor que 1 y, ya que los rayos X inciden desde el vacío (o aire) y sufrirán refracción al atravesar la interface.

El ángulo crítico se define según la ley de Snell como:

$$\cos \phi_c = 1 - \delta \quad (3.5)$$

Mediante un desarrollo en serie del coseno se obtiene para valores pequeños de ϕ_c la siguiente expresión:

$$\phi_c = \sqrt{2\delta} \quad (3.6)$$

Combinando las ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.6 y reemplazando la longitud de onda λ (en Angstroms) por $12.4/E$ (en keV), el ángulo crítico puede escribirse como:

$$\phi_c = \frac{99.1}{E_c} \sqrt{\frac{Z\rho}{A}} \quad (3.7)$$

El ángulo crítico da un rango de ángulos de incidencia para los cuales se produce la reflexión total, esto es, solamente para ángulos menores al ángulo crítico. Según esta última definición, también establece un rango de energías: para energías mayores a E_c no hay reflexión total, el fenómeno tiene lugar para energías menores a E_c .

3.2.2. Reflectividad

La reflectividad se define como el cociente entre la intensidad reflejada y la intensidad incidente. La reflectividad de la superficie está dada aproximadamente por la expresión [3.5]:

$$R = \begin{cases} 1 & \text{si } \theta < \theta_c \\ \frac{\theta - (\theta^2 - \theta_c^2)^{1/2}}{\theta + (\theta^2 - \theta_c^2)^{1/2}} & \text{si } \theta > \theta_c \end{cases} \quad (3.8)$$

Esta expresión implica que para ángulos menores al ángulo crítico la energía es totalmente reflejada, aunque en el resultado exacto una pequeña parte es transmitida. Para ángulos mayores al ángulo crítico, la reflectividad tiende rápidamente a 0, por lo que la energía es mayormente transmitida.

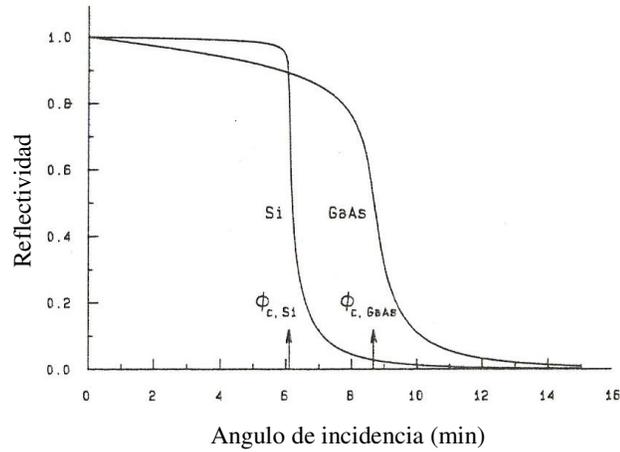


Figura 3.1. Reflectividad en función del ángulo de incidencia para Si y GaAs con rayos X de 17.5keV [3.4].

3.2.3. Profundidad de Penetración

La profundidad de penetración se define como la distancia normal medida desde la interface para la cual la intensidad disminuye en un factor de 1/e y está dada por la siguiente fórmula [3.4]:

$$z = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{\delta} \left\{ \left[(X^2 - 1)^2 + Y^2 \right]^{1/2} - (X^2 - 1) \right\}^{1/2}} \quad (3.9)$$

con $X = \theta/\theta_c$, $Y = \beta/\delta$

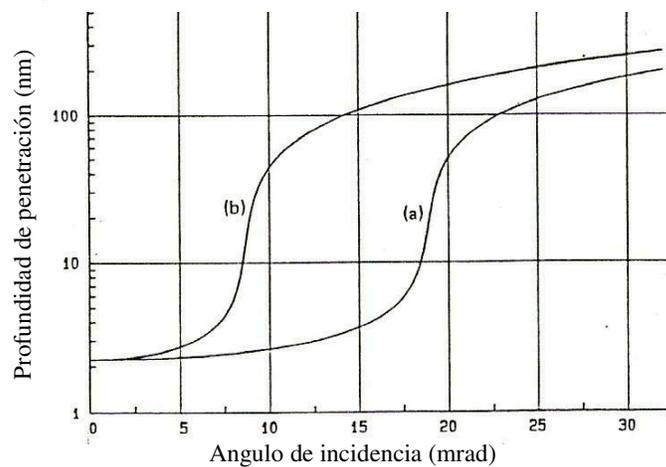


Figura 3.2. Profundidad de penetración en función del ángulo de incidencia calculada para GaAs con una energía incidente de 8 keV (a) y 17.5 keV (b) [3.4].

La reflectividad y la profundidad de penetración dependen del ángulo de incidencia, tal como se representa en las Figuras 3.1 y 3.2. Para ángulos mayores al ángulo crítico la reflectividad cae y la profundidad de penetración crece rápidamente.

3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

La técnica TXRF tiene una notable aplicación como método de análisis multielemental de trazas en soluciones líquidas [3.6, 3.7, 3.8]. El procedimiento usual consiste en secar una pequeña alícuota de solución sobre un medio homogéneo de superficie ópticamente plana, que constituye el sustrato. Posteriormente se excita la muestra con un haz de rayos X a incidencia rasante con un ángulo menor al ángulo crítico de reflexión total de la superficie, correspondiente a la máxima energía del espectro de excitación. Esta geometría se muestra en la Figura 3.3.

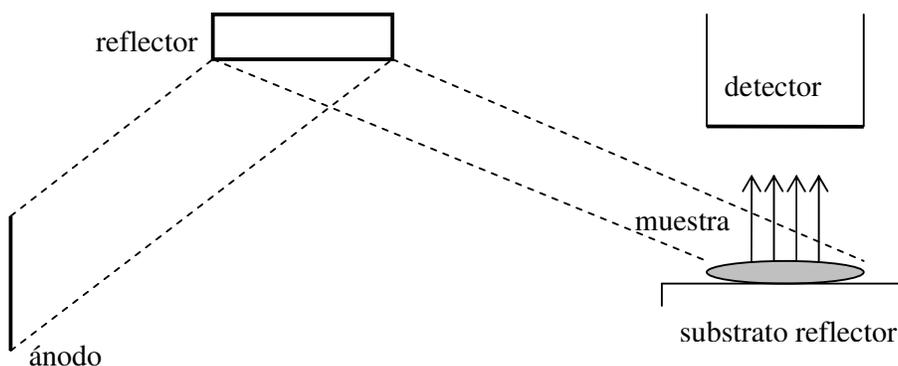


Figura 3.3. Arreglo experimental correspondiente a la técnica TXRF.

3.4. LIMITE DE DETECCION

Un parámetro que evidencia cuán buenos son la técnica empleada y el arreglo experimental es el límite de detección (LD) que es la mínima masa en gramos que se puede detectar y de acuerdo a la IUPAC se define como [3.9]:

$$LD = \frac{C}{A} 3\sqrt{F} \quad (3.10)$$

siendo C la concentración del elemento de interés, A el área del pico correspondiente y F el fondo bajo el mismo.

Para obtener buenos límites de detección es necesario maximizar el número de cuentas de la línea observada y reducir el fondo de radiación. Una disposición óptima para lograr esos objetivos es la mostrada en la Figura 3.3:

- La radiación primaria incide primero en el reflector (curvo o plano) y así los fotones de rayos X son dirigidos hacia la muestra. El reflector actúa como filtro de energías y permite la llegada de fotones a la muestra con ángulos menores al ángulo crítico, consiguiendo un valor de reflectividad próximo a 1 y baja profundidad de penetración (Figuras 3.1 y 3.2). La muestra es irradiada por el haz incidente y el reflejado y al lograr alta reflectividad, prácticamente se duplica la intensidad de la radiación incidente. Por otra parte, gracias a la baja profundidad de penetración se consigue una reducción en la radiación de fondo debida a la interacción de los fotones con el substrato a través de procesos de dispersión elástica e inelástica.

- El detector se coloca próximo a la muestra para lograr una gran aceptación de fotones y, en el caso de medición en el aire, reducir los efectos de la atenuación de los fotones en el aire. Se ubica de forma perpendicular a la muestra, siendo el ángulo entre la dirección de los fotones incidentes y de los fotones dispersados de casi 90°; así se reduce la intensidad de dispersión.

De esta manera, mediante la disposición representada en la Figura 3.3 se logra una eficiente excitación de la muestra y detección de la radiación característica emitida por la misma.

La intensidad del fondo en TXRF se puede calcular, aproximadamente, como [3.4]:

$$I = cI_0 \text{sen}\theta(1 - R) \quad (3.11)$$

donde c es una constante, $I_0 \text{sen}\theta$ representa la componente de la radiación incidente normal a la interface y $(1-R)$ es la fracción de la radiación incidente que no ha sido reflejada.

Por otro lado, en XRF convencional el fondo se puede estimar como [3.4]:

$$I' = cI_0 \text{sen}\theta \left[1 - \exp\left(-\frac{\mu d}{\text{sen}\theta}\right) \right] \quad (3.12)$$

donde μ es el coeficiente de absorción lineal del medio, d es el espesor del material y θ es el ángulo de incidencia.

Para comparar el fondo de ambos métodos, se reemplazan en las ecuaciones 3.11 y 3.12 valores típicos de los parámetros involucrados [3.4]:

En TXRF se obtiene para un substrato de cuarzo con $\theta = 3$ minutos de arco y $R = 0.9965$ (17.5 keV)

$$I = 3 \times 10^{-6} cI_0 \quad (3.13)$$

Para XRF convencional usando una lámina fina de mylar, se obtiene con $\theta = 45^\circ$, $\mu = 1 \text{cm}^{-1}$ (17.5 keV) y $d = 1 \mu\text{m}$

$$I' = 10^{-4} cI_0 \quad (3.14)$$

Comparado los resultados 3.13 y 3.14 se aprecia que en TXRF el fondo espectral es un factor 30 veces más pequeño que en XRF convencional sobre sustratos delgados y que el límite de detección, al variar como la raíz cuadrada del fondo, es menor en un factor 6 con respecto a XRF. Este resultado se obtiene con las aproximaciones anteriores, pero cálculos más precisos muestran que el límite de detección puede llegar a mejorar en dos y hasta tres órdenes de magnitud con respecto a XRF convencional [3.10].

3.5. CARACTERÍSTICAS DEL SUBSTRATO Y DE LA MUESTRA

3.5.1. Características del Substrato

Entre las características que debe tener un sustrato reflector para análisis por TXRF pueden mencionarse:

- Superficie plana y suave
- Resistente a las agresiones por químicos y al estrés mecánico
- Libre de líneas fluorescentes dentro del rango de energías de interés
- Libre de contaminación
- Hidrofóbico
- Alta reflectividad
- Costo accesible

En realidad, no se conoce material que satisfaga todos estos requisitos. De acuerdo a la experiencia a desarrollar puede elegirse el más conveniente, por ejemplo cuarzo y silicio son adecuados para elementos con número atómico mayor a 16. En la referencia 3.11 se encuentra un listado de valores de transferencia de energía para distintos materiales, información que es importante tener en cuenta ya que la transferencia de energía está ligada al fondo producido por el porta muestras.

La limpieza de los reflectores debe realizarse con cuidado para asegurar que se mantengan libres de impurezas y que conserven las características de su superficie. Para ello es conveniente seguir los siguientes pasos:

- Remover residuos de la muestra anterior con un papel tipo tissue
- Limpiar con agua o con acetona si se trata de residuos orgánicos
- Someterlo a un baño de detergente
- Limpiar con agua destilada y dejar secar

Los reflectores delgados son adecuados debido a que no es necesario hacer correcciones por efectos de reforzamiento o de auto absorción, la intensidad medida depende únicamente de la producción de fluorescencia, de parámetros geométricos y de la eficiencia del detector; estos parámetros son todos constantes o bien se mantienen estables por largos períodos.

3.5.2. Características de la Muestra

Los límites de detección en TXRF dependen considerablemente de las propiedades de la muestra: los límites de detección aumentan al aumentar la concentración de la matriz porque los átomos de la misma contribuyen al fondo de radiación [3.10]. Si los espectros fluorescentes son adquiridos con una tasa máxima de conteo (que se logra, por ejemplo, ajustando la corriente del tubo) y si el conteo de los elementos traza se mantiene bajo en relación al conteo total, hay una relación lineal entre concentración de matriz y límite de detección [3.4].

Mediante cálculos teóricos es posible determinar la intensidad fluorescente y de dispersión en función del espesor de la muestra, así como estudiar la intensidad de la radiación emitida por la muestra antes y después de la reflexión [3.10]. Estos cálculos revelan la importancia de trabajar con muestras delgadas, ya que al aumentar el espesor de la muestra aumenta la contribución de la radiación de dispersión y la intensidad de radiación emitida luego de la reflexión decae. También permiten determinar, según el tipo y composición de la muestra, cuál es el espesor máximo conveniente.

Por lo tanto, la preparación de la muestra es un paso importante en el análisis por reflexión total. La forma de preparación dependerá de la muestra a analizar [3.12], por ejemplo:

- Agua: el procedimiento consiste en coleccionar 1 litro y reducirlo a la décima parte por evaporación.
- Fluidos Orales: se deben tomar volúmenes del orden de los 100 nl y depositarlos directamente en el reflector sin preparación previa.
- Tejidos Orgánicos (biopsias de órganos): como hígado, riñón y pulmón; se toma un volumen de muestra menor a 1 ml y se corta a una temperatura de -20 °C en secciones de aproximadamente 15 µm de espesor y diámetro menor de 10 mm.
- Plantas: el método consiste en secar el material a 100 °C por dos horas y pulverizarlo; mezclar luego 250 mg con 2 ml de ácido nítrico y llevarlo a las condiciones de 260 °C y 13 MPa. Finalmente, la solución se diluye en 100 ml de agua destilada.

De esta manera, según la muestra a analizar, se tienen en cuenta las formas de preparación y las dimensiones de la misma. En el caso de soluciones líquidas una pequeña alícuota de un volumen del orden de los 20 µl es suficiente; es importante recalcar que el tamaño de la muestra debe ser tal que toda el área de la misma sea abarcada por el detector, con un diámetro de entre 6 mm y 8 mm.

Por último, para realizar un análisis cuantitativo es necesario agregar un estándar, que es una cantidad conocida de un dado elemento. La concentración del mismo debe ser del orden de la de los elementos presentes en la muestra (no mayor, para que el pico del estándar no tenga más conteo) y lo que es importante, no debe ser ninguno de los elementos presentes en la muestra; por esta razón, Ga y Ge resultan convenientes.

3.6. CUANTIFICACION

Una vez lista la muestra, se coloca sobre el substrato reflector una gota de aproximadamente 20 μl o una lámina delgada, según lo explicado en la sección anterior. De esta manera los efectos de reforzamiento son despreciables, de modo que la intensidad de fluorescencia total es aproximadamente igual a la intensidad de fluorescencia primaria. Además, en la mayoría de los casos el efecto de autoabsorción sobre los fotones característicos es despreciable debido al corto recorrido que tienen en el interior del material.

Dado que se reducen los efectos de reforzamiento y autoabsorción, las curvas de intensidad en función de la concentración son líneas rectas, cuya pendiente define la sensibilidad [3.13]:

$$S_{Xl}^i = \frac{I_{Xl}^i}{C_i} \quad (3.16)$$

siendo I_{Xl}^i la intensidad de la radiación fluorescente de la línea característica l generada en la capa atómica X del elemento i y C_i , la fracción en peso del elemento i en la muestra analizada.

Cada elemento tiene su correspondiente sensibilidad, la cual es independiente de la matriz y se obtiene mediante la expresión integral [3.13]:

$$S_{Xl}^i = G \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} D_X^i(E) \tau_X^i(E) \omega_X^i \Gamma_{Xl}^i d(1 + R(E)) I_0(E) dE \quad (3.17)$$

donde G es un factor geométrico, d es el espesor de la muestra, $\tau_X^i(E)$ es el coeficiente lineal de absorción fotoeléctrica en la capa X del elemento i a la energía E , ω_X^i es la producción de fluorescencia de la capa X del elemento i , Γ_{Xl}^i es la fracción de intensidad de la línea l en la serie de líneas características de la capa X del elemento i , E_{\max} y E_{\min} son las energías máxima y mínima de excitación respectivamente, el factor $D_X^i(E)$ se define como:

$$D_X^i(E) = \begin{cases} 0 & E < E_X^i \\ 1 & E_X^i \leq E \end{cases} \quad (3.18)$$

siendo E_X^i la energía de ligadura.

Mediante la expresión (3.16) se pueden cuantificar muestras desconocidas agregando un estándar, obteniendo para la concentración del elemento x de interés la siguiente expresión:

$$C_x = \frac{I_x}{I_e} \frac{S_e}{S_x} C_e \quad (3.19)$$

siendo I_x , I_e las intensidades de las líneas espectrales del elemento x y del estándar, S_x , S_e las sensibilidades del elemento x y del estándar y C_e la concentración de estándar.

La concentración del elemento x queda en función de las sensibilidades relativas, no dependiendo de factores geométricos.

3.7. VENTAJAS Y APLICACIONES DE LA TECNICA DE REFLEXION TOTAL

Lo expuesto en este Capítulo permite comprender las ventajas de la técnica de Reflexión Total de rayos X:

- Se logra una eficiente excitación de la muestra. Esto se debe a que en condiciones de reflexión total, la muestra es excitada por el haz incidente y el haz reflejado en el sustrato, prácticamente duplicando la intensidad de la radiación de excitación.
- Debido a la baja profundidad de penetración de los rayos X en el sustrato, hay una baja transferencia de energía y se reduce la intensidad de la radiación de dispersión.
- También se logra una eficiente detección de la radiación característica al colocar el detector próximo y perpendicular a la muestra.
- Esto permite obtener buenos límites de detección, del orden de los pico gramos.
- Al reducirse los efectos de reforzamiento y autoabsorción, el proceso de cuantificación es sencillo.

Como ejemplo, en las Figuras 3.4 y 3.5 se ven espectros obtenidos para una misma muestra estándar de suelo con XRF y con TXRF respectivamente. En los dos casos, se trabajó con tubo de rayos X de Mo a 40 kV y 20 mA y el tiempo de medición fue de 1000 segundos de tiempo vivo.

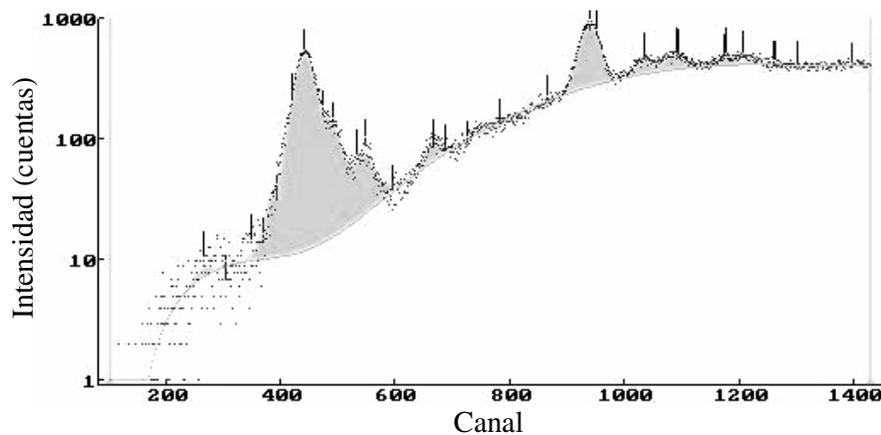


Figura 3.4. Espectro para una muestra estándar de suelo analizada mediante XRF convencional

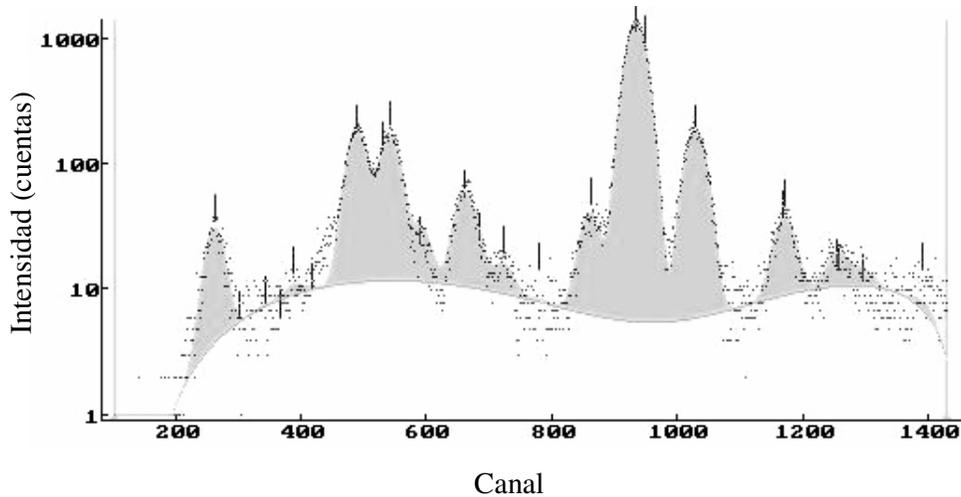


Figura 3.5. Espectro para una muestra estándar de suelo analizada mediante TXRF.

Debido a sus ventajas, la técnica de Reflexión Total de Rayos X es altamente eficiente para el análisis de trazas en distintos tipos de muestras [3.12], algunos ejemplos son:

- El análisis de muestras de agua permite estudiar su calidad. Se analiza agua de lluvia [3.14] y afluentes para control ambiental [3.15].
- El análisis de plantas se lleva a cabo para control de polución, caracterización de especies vegetales [3.16] y también para estudios nutricionales [3.17].
- El análisis de tejido orgánico es de importancia en el campo de la medicina laboral para estudiar por ejemplo los metales pesados que se depositan en los pulmones de ciertos trabajadores a través de la inhalación [3.18].

La técnica de Reflexión Total de Rayos X constituye un método simple de análisis, remarcando que insume poco tiempo y permite cuantificar de manera sencilla.

Referencias

- [3.1] Y. Yoneda, T. Horiuchi, *Rev Sci Instr*, **42** 1069 (1971)
- [3.2] H. Aiginger, P. Wobrauschek, *Adv in X RA*, **28** 1 (1984)
- [3.3] R. Klockenkämper, J. Knoth, A. Prange, H. Schwenke, *Analytical Chemistry*, **64** 1115 (1992)
- [3.4] Handbook of X Ray Spectrometry: Methods and Techniques; editado por René Van Grieken, Andrzej Markowicz, New York: M. Dekker (1993)
- [3.5] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, New York: Pergamon (1980)
- [3.6] W. Michaelis, J. Knoth, A. Prange, H. Schwenke, *Adv X-ray Anal* **28** 75 (1985)
- [3.7] W. Junge, J. Knoth, R.Rath, *N Jb Miner Abh* **147** 169 (1983)
- [3.8] A. Prange, K. Kremling, *Mar Chem* **16** 259 (1985)
- [3.9] Reprint of IUPAC document, *Spectrochim Acta Part B* **33** 241 (1978)
- [3.10] H.J. Sánchez, *X Ray Spectrom*, **28** 51 (1999)
- [3.11] Handbook of X Ray Spectrometry: Methods and Techniques; editado por René Van Grieken, Andrzej Markowicz, New York: M. Dekker (1993). Capítulo 9, página 464 Tabla 2.
- [3.12] R. Klockenkämper, A. von Bohlen, B. Wiecken, *Spectrochim Acta Part B*, **44** 511 (1989)
- [3.13] W. Ladisich, R. Rieder, P. Wobrauschek, *X Ray Spectrom*, **23** 173 (1994)
- [3.14] T. Sinner, P. Hoffmann, H.M. Ortner, *Spectrochim Acta Part B* **48** 255 (1993)
- [3.15] A. Prange, H. Böddeker, K Kramer, *Spectrochim Acta Part B* **48** 207 (1993)
- [3.16] W. Ahlf, A. Weber, *Environ Technol Lett* **2** 317 (1981)
- [3.17] K. Günther, A. von Bohlen, *Spectrochim Acta Part B* **46** 1413 (1991)
- [3.18] A. von Bohlen, R. Klockenkämper, H. Otto, G. Tölg, B. Wiecken, *Int Arch Occup Environ Health* **59** 403 (1987)

Capítulo 4

GUIAS DE HACES

4.1. ANTECEDENTES Y DESCRIPCION DE LAS GUIAS DE HACES

La técnica de Reflexión Total (TXRF) fue presentada en 1971 por Yoneda y Horiuchi [4.1], lo cual significó un importante progreso para el análisis por rayos X. Posteriormente, en 1974, Aiginger y Wobrauschek [4.2] presentaron el primer espectrómetro dedicado a TXRF, que consistía de dos reflectores: el primero actuaba como filtro de energías al sufrir la radiación reflexión total en él y en el segundo se encontraba la muestra a analizar.

Otra alternativa fue presentada en 1983 por Becker et al. [4.3], quienes propusieron cambiar los caminos de los haces de radiación dando lugar al análisis por XRF con emergencia rasante. Espectrómetros dedicados a esta técnica fueron presentados por Bokx y Urbach (1994) [4.4] y por Pérez y Sánchez (1997) [4.5].

En 1991 Wobrauschek y col. [4.6] presentaron un dispositivo de doble reflexión para colimar y a la vez funcionar como filtro de corte de altas energías; de este modo, se simplificaron los problemas experimentales de alineación reduciendo la distancia entre el filtro y el porta muestras (Figura 4.1).

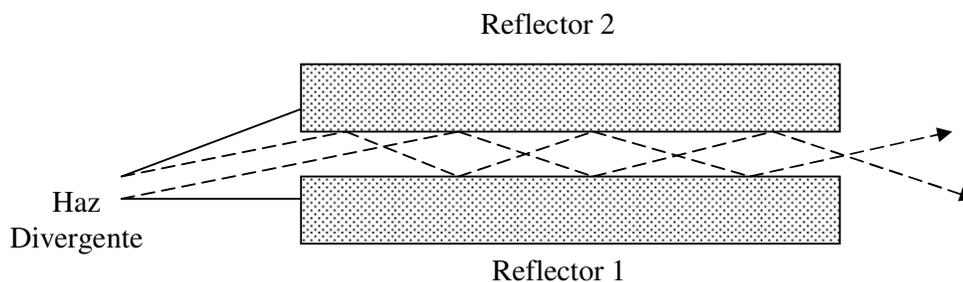


Figura 4.1. Esquema de múltiples reflexiones sufridas por la radiación al atravesar el colimador de doble reflector.

En 1996 Cheburkin y Shotykh [4.7] propusieron una modificación al dispositivo de Wobrauschek: eliminaron los espaciadores entre los reflectores y extendieron el reflector inferior de modo que actúe a la vez como portamuestras. De esta manera, los fotones arriban a la muestra (solidaria con el filtro reflector) atravesando el espacio intersticial entre los cristales.

La radiación de sincrotrón fue adoptada rápidamente como fuente de excitación, alcanzando una notable mejora en los límites de detección.

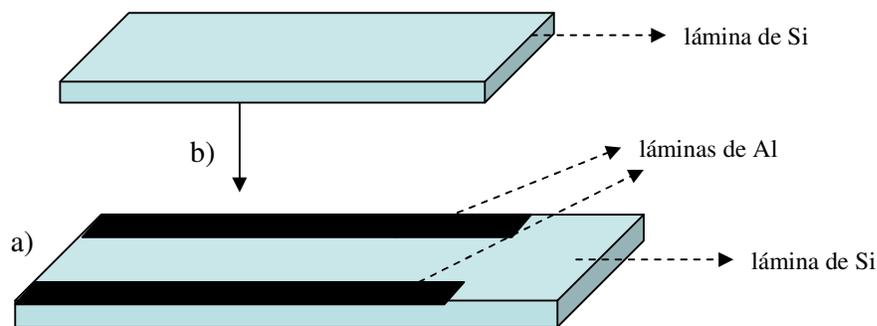
En los últimos años se han producido grandes avances en la óptica de rayos X, entre los cuales está el empleo de capilares y policapilares [4.8, 4.9], que permiten una alta intensidad del haz de rayos X concentrado en una pequeña porción de la muestra. Esto permite realizar análisis por microtomografía, analizando la muestra punto a punto.

Así es como siguiendo este camino, diseñé las guías de haces que permiten concentrar los rayos X en pequeñas regiones del espacio y, al mismo tiempo, irradiar la muestra en condiciones de reflexión total. Estos objetivos son logrados más fácilmente que con los sistemas tradicionales de reflexión total, obteniendo resultados similares, como muestro más adelante.

4.1.1. Descripción de las Guías de Haces

Una guía de haz está formada por dos placas reflectoras enfrentadas, generalmente de Si, por donde se transmiten los fotones en reflexión total, adoptando distintas geometrías. El espacio entre los reflectores es mayor que la longitud de coherencia de los rayos X, lo que asegura que no se produzcan ondas estáticas en el interior de la guía. El reflector inferior es 1 cm más largo que el superior, de modo tal de colocar la muestra inmediatamente a la salida de la guía. La construcción de las guías es bastante simple y pueden ser montadas con facilidad en cualquier tipo de espectrómetro. En cuanto a las dimensiones, se adoptan las que resulten convenientes según la disposición experimental, el ancho varía entre 1.5 cm y 2 cm y la longitud entre 7 cm y 9 cm; se debe señalar que no existe una única configuración, para cada experiencia debe determinarse cuál es la guía más conveniente.

La Figura 4.2 representa cómo se arma una guía de haz y la Figura 4.3 representa una guía de haz armada con la muestra lista para analizar.



- a) Sobre una placa de Si (de 0.5 mm de espesor) se colocan láminas de Al que determinan el espacio entre los reflectores.
- b) Se coloca la segunda placa de Si, que es 1 cm más corta

Figura 4.2. Cómo se arma una guía de haz

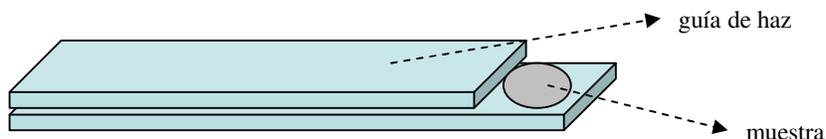


Figura 4.3. Guía de haz armada con la muestra lista para analizar

4.1.2. Principio de Funcionamiento

Los rayos X provenientes del tubo de rayos X inciden sobre la parte inferior de la placa superior a ángulos rasantes, dando así lugar al fenómeno de la reflexión total. Si el ángulo de incidencia es menor que el ángulo crítico del material reflector, el haz se refleja e incide sobre la placa inferior, repitiéndose el proceso de reflexión. De esta manera, los fotones se van reflejando en las paredes de la guía, y los que lo hacen un número impar de veces, llegan a la muestra.

Variando la inclinación de la guía se logra irradiar a la muestra con distintos ángulos de incidencia de acuerdo a la distribución angular de los fotones a la salida de la guía.

El objetivo es irradiar a la muestra en condiciones de reflexión total.

La Figura 4.4 representa el montaje experimental.

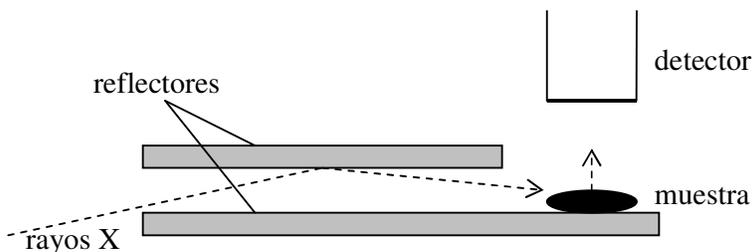


Figura 4.4. Arreglo experimental utilizando una guía de haz.

La guía ya armada es colocada en un soporte, como se muestra en la Figura 4.5, para asegurar estabilidad. Luego, se coloca a la salida del tubo de rayos X como se ve en la Figura 4.6.



Figura 4.5. Guía de haz con soporte

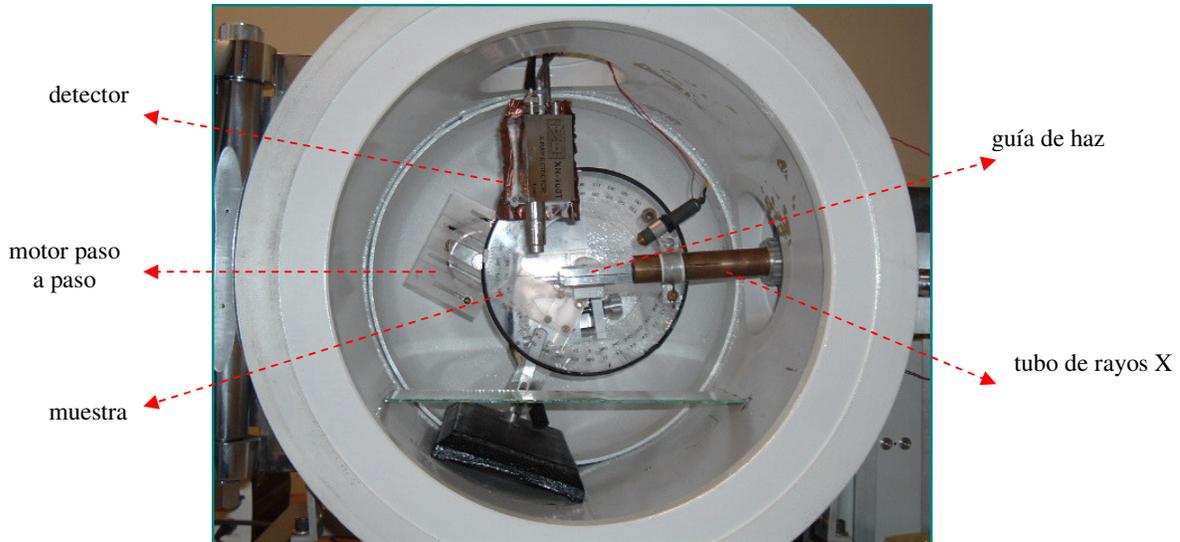


Figura 4.6 **Guía de haz montada en el espectrómetro**

La guía de haz es colocada a la salida del tubo de rayos X. Como se puede ver en la Figura 4.6, el detector es colocado próximo a la muestra y de manera perpendicular. Un motor paso a paso permite variar la inclinación de la guía, logrando distintos ángulos de incidencia para los fotones entrantes a la guía.

El propósito de desarrollar las guías de haces es contar con un dispositivo que permita en nuestro laboratorio realizar análisis por reflexión total de rayos X. Las guías pueden tener distintas dimensiones, según las condiciones experimentales y distintas configuraciones: distintos tamaños de las ventanas de ingreso y salida, distinta separación entre los reflectores, distintas inclinaciones, etc. Pretendo encontrar la más conveniente, pero armar distintos tipos de guías con distintas configuraciones supone mucho tiempo y esfuerzo. Por lo tanto, diseñé un modelo matemático que permite analizar distintos parámetros como intensidad de los fotones que llegan a la zona de la muestra, ángulo con el cual inciden los fotones, distribución espacial y de energía de los fotones transmitidos. En la próxima sección presento este modelo empleado para la caracterización de las guías de haces.

4.2. MODELO MATEMATICO PARA EL ESTUDIO DE LAS GUIAS DE HACES

El empleo de simulaciones numéricas (conocido como Método Monte Carlo) permite estudiar cómo se transmiten los fotones en el interior de la guía y cómo su transmisión depende de las dimensiones y de la forma del dispositivo, así como también conocer bajo qué condiciones es irradiada la muestra. Para geometrías y procesos complejos, el Método Monte Carlo resulta la técnica numérica más adecuada para obtener resultados confiables.

Debido a la geometría del problema, el modelo asume un sistema bidimensional con el eje x paralelo a la guía (es decir, paralelo al espacio entre los reflectores) y el eje y perpendicular a la misma. Considero guías formadas por el reflector inferior plano y el superior formado por distintas secciones de pendiente variable. De acuerdo a las

condiciones experimentales reales de nuestro laboratorio adopté valores para los distintos parámetros experimentales tales como las dimensiones de la fuente y de los reflectores. La Figura 4.7 muestra un esquema de la disposición simulada.

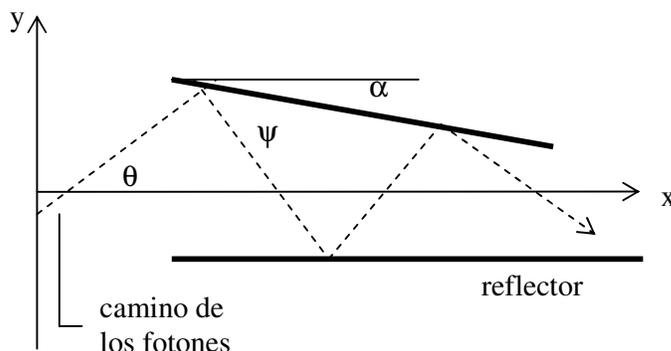


Figura 4.7. Esquema de la disposición simulada.

Empleando este modelo, varias variables pueden ser analizadas: la dependencia de la intensidad de los fotones sobre la muestra con la posición y dimensiones de la fuente, el tamaño de las ventanas de entrada y salida, la energía de la fuente, distribución espacial de los fotones a la salida de la guía, distribución angular y de energía de los fotones transmitidos. En todos los casos se tiene en cuenta la atenuación de los fotones en el aire.

Los reflectores están representados por funciones lineales: líneas rectas con pendiente nula para el reflector inferior y líneas rectas con pendiente variable para el reflector superior. Distintos ángulos de incidencia son simulados cambiando la posición vertical de la fuente.

Cuando la fuente de fotones es un tubo de rayos X, la distribución de energía de los fotones incidentes se simula según la siguiente expresión [4.10] que es la descripción matemática del espectro emitido por un tubo de rayos X con ánodo de Mo (Phillips PW2275/20) en el rango de energías entre 3 keV y 45 keV:

$$P(E) = \left(\frac{E_{\max}}{E} - 1 \right)^{0.8584} \exp[0.0546\mu(4, E) - 0.00525\mu(42, E)] + I_{\alpha}\delta(E - E_{\alpha}) + I_{\beta}(E - E_{\beta}) \quad (4.1)$$

donde E_{\max} es la máxima energía del espectro, $\mu(Z, E)$ es el coeficiente de absorción másico del elemento Z a la energía E , I_{α} , I_{β} son las intensidades de las líneas características de la muestra y E_{α} , E_{β} son las energías de las líneas características de la muestra.

El material de las guías es Si, que tiene una densidad de 2.2 g/cm^3 ; entonces, ya que la energía de excitación está entre 3 keV y 45 keV, el ángulo crítico está entre 0.7 mrad y 10 mrad. El ángulo de incidencia puede aproximarse mediante el cociente entre la posición vertical de la fuente y la distancia de la fuente a la ventana de ingreso a la guía. Las posiciones de la fuente y los correspondientes ángulos de incidencia se muestran en la Tabla 4.1:

Posición de la fuente (10^{-5} m)	Angulo de incidencia (mrad)
0	0
7	0.23
14	0.46
21	0.70
28	0.90
35	1.16
42	1.40
49	1.63
56	1.86
63	2.10
70	2.30

Tabla 4.1. Posiciones de la fuente y correspondientes ángulos de incidencia de los fotones a la guía.

El proceso de cálculo comienza cuando los fotones primarios son generados en la fuente de rayos X, que se considera un emisor lineal; en esta instancia, las energías y direcciones de propagación son generadas al azar.

Utilizando técnicas de reducción de varianza [4.11], los fotones son forzados a entrar a la guía y viajan a través de la misma sufriendo reflexiones en las paredes internas; en cada contacto con las paredes el fotón tiene una probabilidad de reflexión igual al coeficiente de reflectividad definido en el Capítulo 3 (ecuación 3.8). El número de reflexiones depende del ángulo de incidencia con el cual los fotones ingresan a la guía y cuantas más reflexiones sufran los fotones, menor será su probabilidad de escapar de la guía.

En el caso de guías planas, el ángulo de propagación se mantiene constante en todas las reflexiones, pero para las guías de pendiente variable, el ángulo de propagación aumenta con cada reflexión de acuerdo a [4.12]:

$$\tan(\gamma) = \frac{\tan(2\psi) - \tan(\alpha)}{1 + \tan(2\psi) \tan(\alpha)} \quad (4.2)$$

La atenuación de los fotones en el aire es tenida en cuenta usando la ley de atenuación; simulé la interacción fluorescente de los fotones que llegan al área de la muestra considerando la sección eficaz de foto absorción, la producción de fluorescencia, los saltos de borde y las probabilidades de transición. Finalmente considero la emisión característica actualizando la energía de los fotones.

El número de fotones que escapan de la guía y llegan al área de la muestra en el reflector inferior es contabilizado en función de la posición de la fuente y de la energía de los fotones primarios; además, como el objetivo es excitar la muestra en condiciones de reflexión total, analizo la posición de los fotones en el área a irradiar, así como su energía y ángulo de excitación.

La Figura 4.8 muestra un esquema del proceso de cálculo.

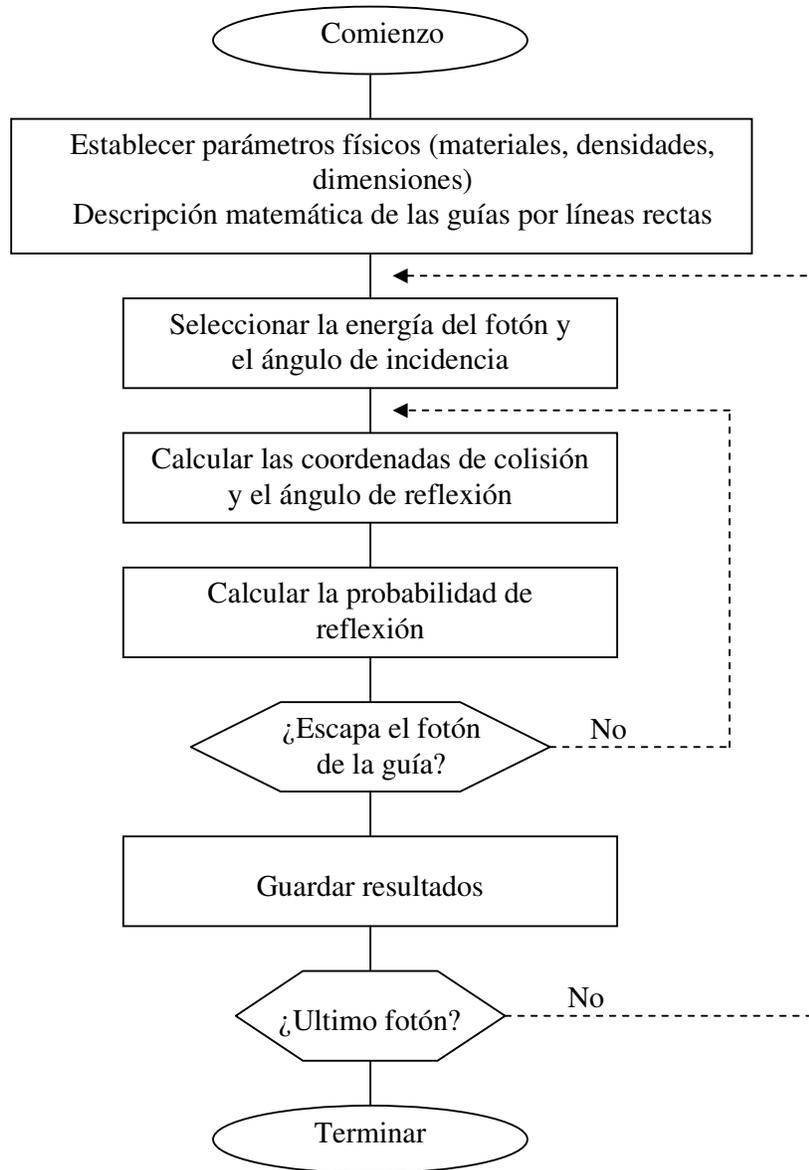


Figura 4.8. Esquema del proceso de cálculo.

4.2.1. Simulación y Resultados

Siguiendo el modelo matemático desarrollado, estudié diversos tipos de guías bidimensionales:

- Guías de haces planas con separación entre los reflectores de 15 μm y de 45 μm .
- Guía de haz con ventana de entrada de 45 μm y de salida de 15 μm .
- Guía de haz triangular con separación entre reflectores de 15 μm a la entrada y a la salida y separación de 45 μm en el centro

Para cada una de estas guías analicé:

- La intensidad de los fotones en el área de la muestra como función del ángulo de incidencia
- La distribución angular de los fotones transmitidos
- La posición de los fotones en el área de la muestra
- La energía de los fotones en el área de la muestra

Como las guías estudiadas tienen ventanas de ingreso de distintas dimensiones, debe tenerse en cuenta que la aceptación de fotones es mayor cuando la ventana de ingreso es más grande. Por este motivo, las intensidades transmitidas están normalizadas con respecto a la guía con ventana de ingreso menor.

Para realizar las simulaciones tuve en cuenta los siguientes parámetros: la fuente de fotones es un tubo de rayos X con ánodo de Mo que opera a 40 keV con un blanco de 0.4 mm ubicado a 22 cm de la entrada de la guía; las guías consisten en dos reflectores de Si enfrentados, siendo el reflector inferior 1 cm más largo para colocar allí la muestra. Los valores de los coeficientes de atenuación se obtuvieron de Hubbell y Seltzer [4.13], los valores de producción de fluorescencia de Hubbell et al [4.14], las probabilidades de transición de Scofield [4.15] y las energías características y de absorción de Birks [4.16].

La Figura 4.9 muestra la intensidad total de los fotones en el área de la muestra en función del ángulo de incidencia para las distintas guías de haces; es decir, representa el número de fotones que llegan a la muestra. En todos los casos tuve en cuenta un amplio rango de ángulos de incidencia, aproximadamente de 10 mrad.

Como puede apreciarse, de acuerdo a los cálculos, las configuraciones más eficientes son la guía triangular ($15 \times 45 \times 15 \mu\text{m}$) y la guía plana ($15 \times 15 \mu\text{m}$).

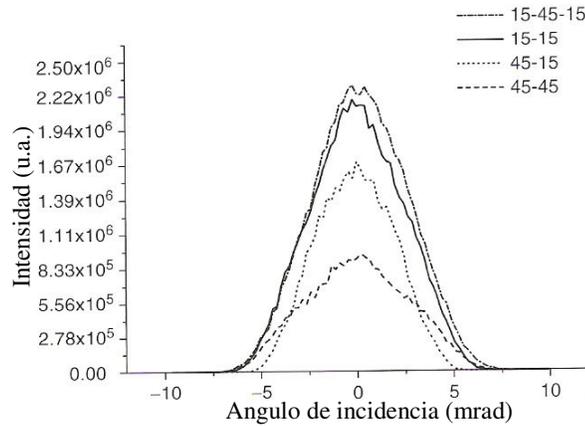


Figura 4.9. **Intensidad total de los fotones en el área de la muestra en función del ángulo de incidencia de los fotones para los cuatro tipos de guías.**

Ahora bien, la guía más conveniente en la práctica no es solamente la que asegure mayor intensidad, sino la que además resulte más fácil de construir y que permita trabajar manteniendo las mismas condiciones. Por lo tanto, la guía plana de 15 μm es una buena candidata. A continuación presento el análisis para este tipo de guía y dos ángulos de incidencia: 0 mrad y 3.3 mrad.

La Figura 4.10 muestra la distribución espacial de los fotones en el área de la muestra. Como puede verse, logra irradiarse toda la muestra de manera uniforme.

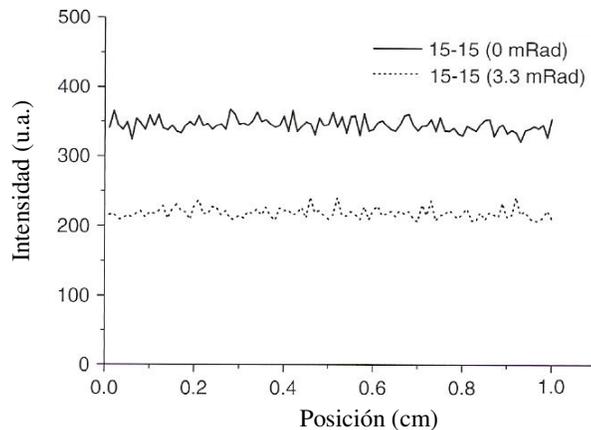


Figura 4.10. **Distribución espacial de los fotones en el área de la muestra para la guía plana de 15 μm a dos ángulos de incidencia.**

En la Figura 4.11 se observa el espectro de energía transmitido considerando un tubo de Mo a 45 keV; los espectros transmitidos conservan la distribución del espectro incidente pero evidencian un abrupto decaimiento en la zona de altas energías como consecuencia de la reflexión total sufrida en las paredes de la guía.

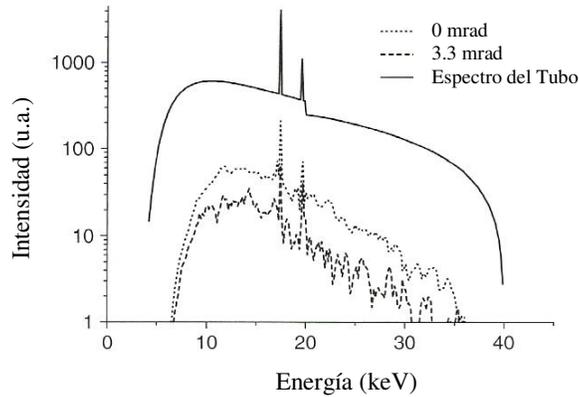


Figura 4.11. Espectro de energía transmitida para tubo de rayos X con ánodo de Mo a 45 keV. La configuración analizada corresponde a la guía plana de 15 μm .

La Figura 4.12 muestra la distribución angular de los fotones en el área de la muestra, es decir indica con qué ángulo inciden los fotones sobre la muestra. Analizando este gráfico con el correspondiente al espectro de energía (Figura 4.11) se puede ver que se logra trabajar en condiciones de reflexión total en un amplio rango. Considerando los ángulos críticos correspondientes a las energías de las líneas K_{α} y K_{β} de Mo (señalados en la Figura 4.12) es evidente que en un rango amplio llegan fotones con ángulos de incidencia menores a los ángulos críticos indicados.

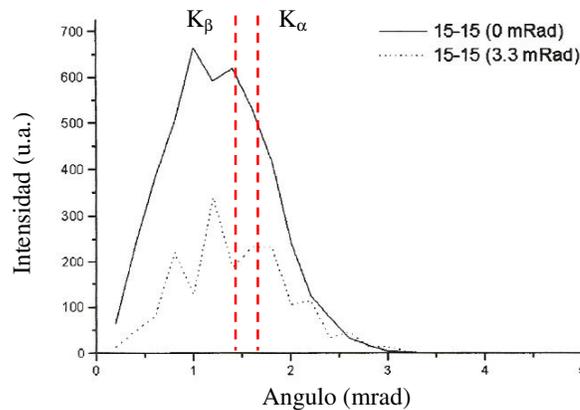


Figura 4.12. Distribución angular de los fotones que inciden sobre el área de la muestra para la guía plana de 15 μm para los ángulos de 0 mrad y 3.3 mrad.

De esta manera, según los resultados de las simulaciones, la guía más conveniente para trabajar en condiciones de reflexión total resulta la guía plana de 15 μm .

Para validar estos resultados llevé a cabo una caracterización experimental de las guías de haces para verificar los resultados obtenidos con las simulaciones utilizando una fuente convencional de rayos X y radiación de sincrotrón.

4.3. CARACTERIZACION EXPERIMENTAL DE LAS GUIAS DE HACES

Construí cuatro guías según las estudiadas en las simulaciones. Las guías fueron armadas con reflectores de Si y separadas por láminas de Al, con las siguientes dimensiones: reflectores superior e inferior de 8.5 cm y 9.5 cm respectivamente con un ancho igual a 1 cm y separación entre los reflectores de 15 μm . También trabajé con una guía de acrílico de 7.5 cm de longitud y separación de 15 μm .

Para sostener las guías utilicé un soporte que permite trabajar con distintas configuraciones de modo rápido y fácil.

Para las mediciones utilicé muestras estándares en forma de polvo de apatita, suelo, Ni y ZnSO_4 . Diluí algunos miligramos de muestra en agua destilada, depositando una pequeña alícuota de la solución en el extremo del reflector inferior y la dejé secar bajo lámpara. La cantidad de muestra depositada en cada caso fue aproximadamente de 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

A continuación se describen los modos de excitación empleados.

Excitación por tubo de rayos X

Las guías se montaron en un sistema de posicionamiento angular controlado por computadora formado por un motor paso a paso y un dispositivo de rotación. El dispositivo tiene una resolución angular de 0.2 mrad por paso del motor. Todo el dispositivo se instaló en una cámara experimental montada en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X con una fuente de rayos X de 3 kW y blanco de Mo. El sistema de detección consistió en un detector Amptek con cristal de Si, amplificador con salida triangular y tarjeta de multicanal de 16 kb y 12 μs de shaping time. La resolución de todo el sistema es de 200 eV para la línea K_α de Mn. El detector fue ubicado a una distancia de 3 mm sobre la muestra, con un ángulo aproximadamente de 90° con respecto a la dirección de incidencia. Para mantener el tiempo muerto por debajo del 15% se colocó un colimador frente al detector. Las mediciones de barrido angular se realizaron automáticamente mediante un sistema instalado en la computadora principal. Cada medición se realizó con la fuente de rayos X a 45 keV, 20 mA y con un tiempo vivo de 100 segundos por ángulo.

Radiación de sincrotrón monocromática

Las mediciones se realizaron en la estación de fluorescencia del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en la ciudad de Campinas, Brasil [4.17]. Se utilizó un monocromador de doble cristal con una resolución de 3×10^{-4} a 7 keV. Las guías fueron montadas en un sistema de rotación en el plano x-y con resolución de 1.5 μm por paso para los movimientos lineales y de 10 μrad para las rotaciones. La intensidad del haz incidente fue medida mediante una cámara de ionización. Los fotones fluorescentes fueron detectados con un detector de Si dopado con Li con 160 eV de resolución para la línea K_α de Mn. Para mantener bajos los niveles de tiempo muerto, se colocaron colimadores frente a las ventanas del detector. Las mediciones se realizaron en aire a 6, 8.6, 9 ó 10 keV dependiendo de la muestra analizada. Las mediciones consistieron en un

escaneo angular de aproximadamente 100 puntos con tiempo vivo de 10 segundos por punto para un rango total de 18 mrad.

4.3.1. Resultados

La Figura 4.13 muestra la intensidad de la línea K_{α} de Ca en función del ángulo con el cual los fotones ingresan a la guía para distintas configuraciones de guías de haces usando como fuente de excitación el tubo de rayos X. La intensidad de la línea es proporcional a la intensidad total de los fotones en el área de la muestra. En esta figura puede apreciarse que las configuraciones más convenientes son: la guía plana de 15 μm de Si y la guía triangular y también que en un amplio rango angular (del orden de 8 mrad) se consigue una buena intensidad de fotones sobre la muestra.

Las líneas continuas representan los resultados de las simulaciones y los puntos, los resultados obtenidos experimentalmente. Esto es así para todas las figuras presentadas.

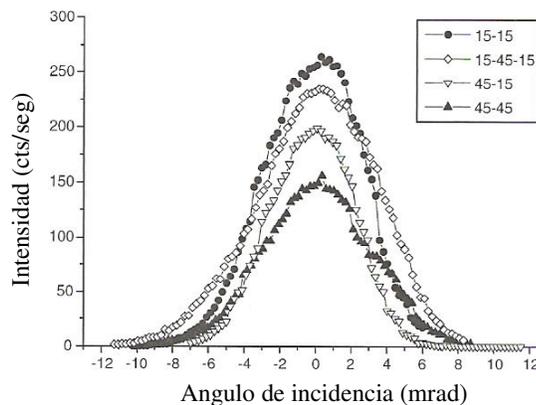


Figura 4.13. Intensidad de la línea K_{α} de Ca en función del ángulo con el que los fotones ingresan a la guía. Las líneas continuas representan las simulaciones.

En la Figura 4.14 se muestran las intensidades medidas de las líneas K_{α} de Ca y K_{α} de Sr y se comparan con las intensidades obtenidas a través de las simulaciones utilizando radiación policromática del tubo de rayos X para una guía plana de 15 μm de Si. A las intensidades experimentales las normalizo con el máximo de la intensidad teórica de la línea K_{α} de Ca. Como puede verse, los valores medidos están de acuerdo con las predicciones teóricas; una característica interesante es que la distribución angular de la línea K_{α} de Sr es más angosta que la distribución para la línea K_{α} de Ca, esto es una consecuencia del principio de funcionamiento de las guías de haces ya que la energía de excitación del Sr es mayor que la del Ca y por lo tanto el ángulo crítico es menor.

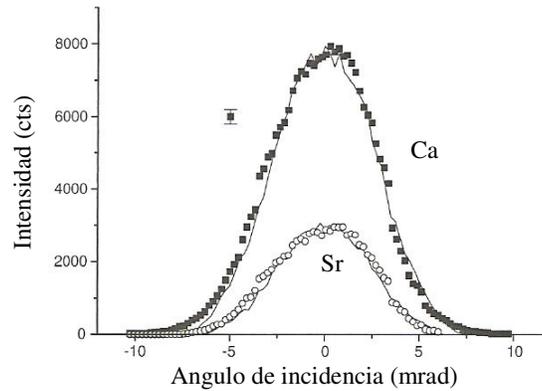


Figura 4.14. Intensidades medidas de las líneas K_{α} de Ca (puntos negros) y K_{α} de Sr (puntos blancos) utilizando tubo de rayos X y comparación con valores calculados (línea continua). La guía considerada es plana de $15 \mu\text{m}$ y 8.5 cm de largo.

La Figura 4.15 muestra la intensidad de la línea K_{α} de Ni y los correspondientes valores calculados cuando se excita con radiación monocromática de sincrotrón de 8.6 keV para una guía plana de $15 \mu\text{m}$ de Si. En este caso, nuevamente se ve que la intensidad medida coincide con los resultados de las simulaciones y además, se observa una intensidad constante en el rango $[-2.5, 2.5] \text{ mrad}$. En este caso se logra intensidad constante en un rango mayor porque se trabaja con radiación monocromática.

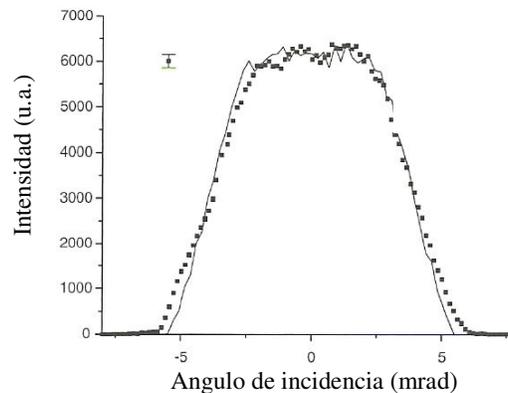


Figura 4.15. Intensidad de la línea K_{α} de Ni y los correspondientes valores calculados (línea continua) para guía plana de $15 \mu\text{m}$ utilizando radiación de sincrotrón.

La Figura 4.16 muestra la intensidad medida de la línea K_{α} de Zn para una guía de acrílico de 7.5 cm de largo con radiación monocromática de sincrotrón de 10 keV y la comparo con los resultados de las simulaciones, observándose que coinciden los valores medidos con los teóricos. Si bien la curva presenta un pico más pronunciado que en el caso de guías de mayor longitud, es importante destacar que no se observa el efecto de rugosidad del material, el cual es peor en el acrílico que en el Si.

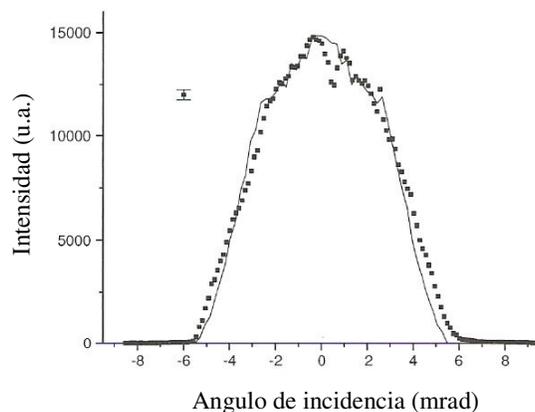


Figura 4.16. Intensidad medida (puntos) de la línea K_{α} de Zn para una guía de acrílico de 7.5 cm de largo con radiación monocromática de sincrotrón. La línea continua representa las simulaciones.

Mediante estas comparaciones puede verse que las predicciones teóricas son bastante acertadas, lo cual facilita y agiliza el trabajo en el laboratorio ya que pueden determinarse las condiciones experimentales bajo las cuales debe trabajarse para lograr un mejor análisis de la muestra. Los cálculos permiten determinar cuáles son las mejores condiciones para cada configuración, antes de empezar con el análisis de la muestra ya se sabe con qué inclinación colocarla respecto a la fuente de excitación para poder irradiar a la muestra en reflexión total y con buena intensidad.

4.4. LIMITES DE DETECCION. COMPARACION CON TECNICAS CONVENCIONALES.

Dado que se conoce la composición de las muestras utilizadas, se usan los espectros obtenidos para determinar los límites de detección de distintos elementos. En la Figura 4.17 se muestran los valores obtenidos con una guía plana de $15 \mu\text{m}$ utilizando un tubo de rayos X; en esta figura también se muestran los límites de detección para las mismas muestras pero utilizando fluorescencia de rayos X convencional. Como puede verse, el empleo de la guía de haz mejora los límites de detección en un orden de magnitud o más. Debe mencionarse que los valores de los límites de detección se obtuvieron con el propósito de lograr la mejor comparación entre las dos técnicas y no representan los resultados más óptimos que pueden lograrse con guías de haces.

Los límites de detección que se alcanzan con guías de haces y radiación de sincrotrón con diferentes energías se muestran en la Figura 4.18. Como es de esperar, estos valores son mejores respecto a los que se obtienen utilizando una fuente convencional.

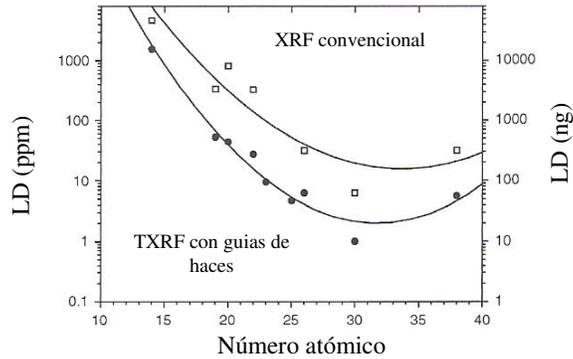


Figura 4.17. Límites de detección obtenidos con guía de haz y con técnica convencional. A los valores obtenidos se les realizó un ajuste de segundo orden.

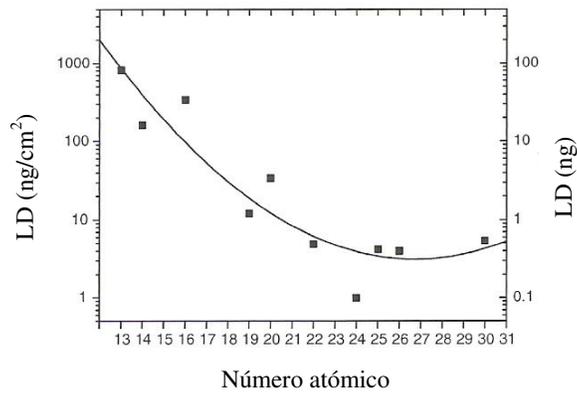


Figura 4.18. Límites de detección obtenidos con guía de haz y radiación de sincrotrón. A los valores obtenidos se les realizó un ajuste de segundo orden.

Para demostrar que las guías de haces son eficientes para trabajar en reflexión total, medí una misma muestra la misma cantidad de tiempo con radiación de sincrotrón de dos maneras: utilizando la disposición estándar para TXRF y utilizando una guía de haz en reflexión total. La Figura 4.19 muestra los espectros obtenidos para las líneas K_{α} y K_{β} de Zn con radiación de sincrotrón de 10 keV.

Como puede apreciarse, los espectros son idénticos y los límites de detección obtenidos fueron de 5.38 ng en el caso de TXRF estándar y de 5.40 ng utilizando la guía de haz.

Esto indica que las guías de haces permiten trabajar en reflexión total de manera similar a los sistemas estándares, con la importante ventaja de una fácil alineación.

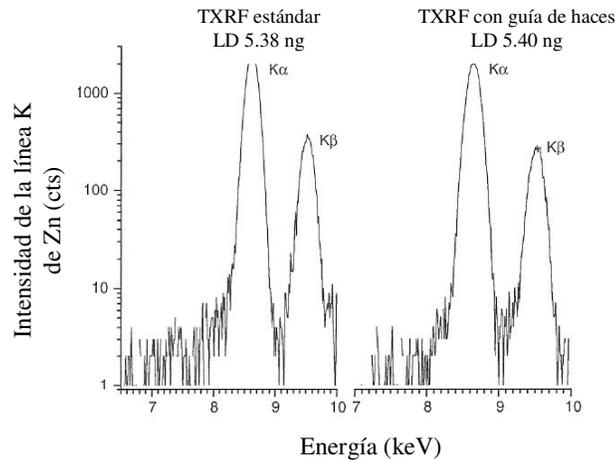


Figura 4.19. Comparación de espectros de líneas K_{α} y K_{β} de Zn medidos con guía de haz y con reflexión total convencional.

El estudio realizado sobre las guías de haces indica las ventajas de las mismas:

- Trabajando con guías de haces se logran mejoras significativas en comparación con XRF convencional
- Se comportan de manera similar a los sistemas estándares de reflexión total, siendo más sencillo el proceso de alineación
- Son fáciles de construir y de instalar
- El modelo matemático permite determinar las configuraciones más convenientes
- Son de bajo costo

Referencias

- [4.1] Y. Yoneda, T. Horiuchi, *Rev Sci Instr*, **42** 1069 (1971)
- [4.2] H. Aiginger, P. Wobrauschek, *Adv in X RA*, **28** 1 (1984)
- [4.3] R.S. Becker, J.A. Golovchenko, J.R. Patel, *Phys Rev Lett*, **50** 153 (1983)
- [4.4] P.K. de Bokx, H.P. Urbach, *Rev Sci Instrum*, **66** 15 (1994)
- [4.5] R.D. Pérez, H.J. Sánchez, *Rev Sci Instrum*, **68** 2681 (1997)
- [4.6] P. Wobrauschek, P. Kregsamer, C. Strelt, H. Aiginger, *X Ray Spectrom*, **20** 23 (1991)
- [4.7] A. Cheburkin, W. Shotyk, *X Ray Spectrom*, **25** 175 (1996)
- [4.8] N.R. Cahnley, P.J. Potts, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** 761 (1997)
- [4.9] N.R. Cahnley, P.J. Potts, J.V.P. Long, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **9** 758 (1994)
- [4.10] R. Mainardi, R. Barrea, *X Ray Spectrom*, **25** 190 (1996)
- [4.11] J.M. Hammersley, D.C. Handscomb, *Monte Carlo Methods*, Spottiswood, Ballantyne: London, 1965
- [4.12] H.J. Sánchez, C.A. Pérez, *Trace Microprobe Tech*, **16** 501 (1998)
- [4.13] J.M. Hubbell, S.M. Seltzer, *Tables of X-Ray Mass Absorption Coefficients and Mass Energy*, NISTIR 5632. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, M.D., 1995
- [4.14] J.H. Hubbell, P.N. Trehan, N. Singh, B. Chand, D. Mehta, M.L. Garg, R.R. Garg, S. Singh and S.Puri, *J Phys Chem Ref Data*, **23** 339 (1994)
- [4.15] J.H. Scofield, *Phys Rev A*, **9** 104 (1979)
- [4.16] L.S. Birks, *Handbook of Spectroscopy*, CRC Press: Cleveland, OH (1974)
- [4.17] C.A. Pérez, M. Radtke, H.J. Sánchez, H. Tolentino, R.T. Neuenschwander, W. Barg, M. Rubio, M.I.S. Bueno, I.M. Raimundo, J.R. Rohwedder, *X Ray Spectrom*, **28** 320 (1999)

Capítulo 5

APLICACIONES DE TXRF CON GUIAS DE HACES: ANALISIS DE MUESTRAS AMBIENTALES

La técnica de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) resulta un método de excitación altamente efectivo en micro análisis y análisis de trazas en distintos tipos de muestras; entre las aplicaciones pueden mencionarse muestras biológicas y ambientales, siendo para las últimas de notable importancia para la detección de posibles contaminantes.

Analice dos tipos de muestras utilizando guías de haces en reflexión total: muestras tomadas a lo largo de un curso de agua para estudiar posibles fuentes de contaminación y muestras de saliva y fluido gingival para analizar su composición en pacientes con osteoporosis; presento las mismas en el próximo Capítulo. Para lograr excitar en condiciones de reflexión total utilicé guías de haces, según los resultados expuestos en los capítulos anteriores; al estar ya caracterizadas las guías, se agiliza notablemente el trabajo de laboratorio ya que se conocen las configuraciones más convenientes. A continuación describo el estudio de la composición de las muestras de agua.

5.1. ANALISIS DE MUESTRAS DE AGUA TOMADAS A LO LARGO DEL RIO SUQUIA

El objetivo de esta etapa es analizar la composición mineral de muestras de agua del río Suquía para estudiar su calidad y poder detectar fuentes de contaminación [5.1]. La composición del agua depende de diversos factores, entre ellos la actividad industrial desarrollada a lo largo del río; las cloacas y fábricas instaladas arrojan sus desechos al río, el cual provee de agua a la población indigente. La importancia de este estudio radica en que la calidad del agua es un asunto de salud pública, el agua es un medio de ingreso de metales al organismo.

Tomé muestras de agua en 32 puntos a lo largo del Río Suquía según se muestra en la Figura 5.1. El Río Suquía nace en el Lago San Roque, aproximadamente a 30 km de la ciudad de Córdoba, atraviesa la ciudad y termina en la Laguna Mar Chiquita, aproximadamente a 150 km de la ciudad. De las 32 muestras, 12 las tomé antes de la ciudad, 17 en la ciudad y 3 después de la ciudad. A lo largo del curso del río hay fábricas, desagües que son posibles fuentes de contaminación y la ciudad tiene numerosas cloacas que pueden contaminar el agua con los desperdicios arrojados al río.

La misma geografía del río y sus condiciones limitan los lugares desde los cuales puede recolectarse el agua; esto determina el número de muestras a tomar. Cabe señalar

que este proceso de toma de muestras se realizó con cuidado y atención para asegurar que todas las muestras fueran tomadas en iguales condiciones (a 1.5 m de la orilla y 0.5 m de profundidad) sin agentes externos que pudieran alterar los resultados, es decir sin fuentes puntuales de contaminación como basura arrojada. Además, las muestras fueron tomadas en un período donde no hubo sequías ni crecida del río.



Figura 5.1. Vista satelital de la ciudad de Córdoba y alrededores y el Río Suquia que la atraviesa. Están señalados los lugares en donde se tomaron las muestras.

5.2. ARMADO EXPERIMENTAL

Construí las guías de haces utilizadas con dos reflectores enfrentados de Si separados por láminas de Al de 15 μm ; el reflector superior tiene un largo de 7.5 cm y el inferior de 8.5 cm, dejando 1 cm para colocar la muestra [5.2]. Los límites de detección obtenidos con guías de haces son similares a los obtenidos utilizando sistemas convencionales de reflexión total [5.3], como mostré en el Capítulo 4.

Coloqué la guía en un dispositivo de posicionamiento angular controlado por computadora, compuesto por un motor paso a paso y un dispositivo de rotación, con resolución angular de 0.2 mrad por paso del motor. Luego instalé todo el dispositivo en una cámara experimental montada en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X con una fuente de rayos X de 3 kW y blanco de Mo (ver Figura 4.6). El sistema de detección consistió en un detector Amptek PIN con cristal de Si, un amplificador triangular y una tarjeta de multicanal de 16 kb. La resolución de todo el sistema fue de 190 eV para la línea K_{α} de Mn. Coloqué el detector a una distancia de 3 mm sobre la muestra y aproximadamente a 90° con respecto a la dirección de incidencia para asegurar mínima dispersión. Para lograr un tiempo muerto menor al 15% coloqué un colimador de 1 mm frente al detector. Realicé cada medición con la fuente de rayos X a 45 keV, 20 mA y con tiempo vivo de 1500 s.

5.3. TOMA Y PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Como mencioné anteriormente, recolecté 32 muestras a lo largo del río Suquía. Según lo explicado en la Sección 3.5.2., tomé una cantidad igual a 1 litro y seguí el siguiente proceso de preparación:

- a) la cantidad inicial de 1 litro se concentra a 100 ml por evaporación
- b) 30 μ l se depositan en el reflector con 10 μ l de una solución estándar preparada con 300 μ l de una solución con 998 ppm de Ga diluidos en 3 ml de agua tri destilada
- c) las muestras se dejan secar sobre el reflector

Una vez seca la muestra, armé la guía de haz y llevé a cabo las mediciones de acuerdo a lo explicado en la Sección anterior.

La Figura 4.5 muestra la guía armada y colocada en el soporte (para darle estabilidad) lista para ser instalada en el espectrómetro.

5.4. ANALISIS DE DATOS

Analicé los espectros con el programa AXIL [5.4] considerando picos de escape y picos suma y un modelo lineal para el fondo.

Las Figuras 5.2.a y 5.2.b muestran espectros obtenidos para muestras en la zona del Lago San Roque y La Calera respectivamente. En el primer espectro pueden verse los picos correspondientes a elementos tales como S, Cl, K, Ca, Fe y Ni con energías características de 2308 eV, 2622 eV, 3314 eV, 3692 eV, 6404 eV y 7478 eV respectivamente. En el segundo espectro, correspondiente a La Calera se evidencia un intenso pico de Ca (3692 eV).

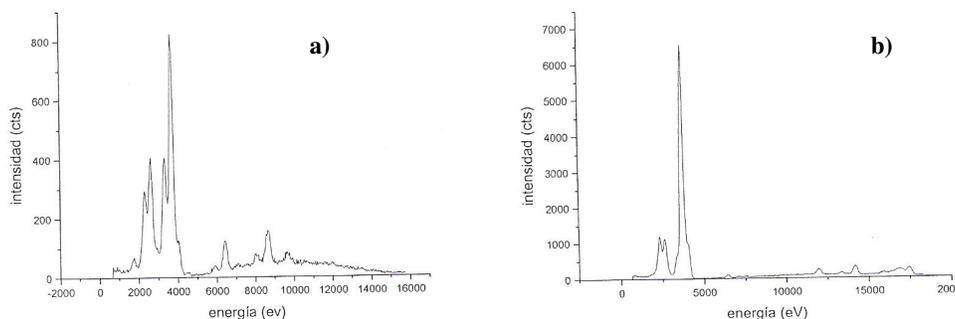


Figura 5.2. Espectros obtenidos para muestras del Lago San Roque (a) y de La Calera (b).

Dadas las características de la técnica de reflexión total, no hay efectos de matriz y el fondo es notablemente bajo, por lo cual la cuantificación se puede realizar considerando una relación lineal entre la intensidad fluorescente y la concentración del elemento de interés, según lo expuesto en el Capítulo 3 (ecuación 3.19). Los parámetros necesarios se obtuvieron de las referencias 4.13 – 4.16.

Los elementos encontrados en total son 14 (ver Tabla 5.1); los resultados son concentraciones totales de elementos disueltos. El error de las concentraciones determinadas es de 5% para los elementos de mayor concentración y de 20% para los elementos traza. Esto se obtiene a través de propagación de errores de la expresión 3.19 y adoptando un error relativo para las sensibilidades de 0.02.

	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr
1	2.48	11.29	17.61	95.42		0.02	0.08	1.12		0.01	0.19	0.04	0.07	0.64
2	5.56	2.68	2.52	4.08	0.01		0.01	0.29	0.03	0.02	0.15	0.06	0.02	0.05
3	1.55	2.33	5.81	30.27	0.02	0.01	0.02	0.25	0.02	0.02	0.15	0.02	0.03	0.13
4	2.29	3.86	5.62	28.80	0.03	0.01	0.09	0.65	0.05	0.03	0.22	0.02	0.03	0.04
5	1.41	0.11	1.69	5.24			0.01	0.05	0.02	0.02	0.17	0.01	0.01	0.01
6	5.76	4.42	3.11	1.71				0.03	0.02	0.02	0.19	0.03	0.04	0.03
7	3.10	3.96	3.64	15.39	0.03	0.01	0.05	0.51	0.01	0.02	0.18	0.02	0.03	0.08
8	6.37	3.86	3.49	3.45		0.01		0.07	0.02	0.02	0.18	0.01	0.05	0.09
9	0.84	0.58	1.56	4.80	0.03		0.03	0.43	0.01	0.01	0.17		0.01	0.03
10	6.03	5.49	8.59	14.10	0.47		0.24	6.11	0.07	0.05	0.20	0.02	0.02	0.03
11	3.09	1.67	3.62	4.21	0.01			0.22	0.04	0.02	0.17		0.01	0.03
12	3.22	1.32	3.28	4.77		0.01		0.07	0.03	0.02	0.20	0.06	0.02	0.03
13	4.11	8.23	4.75	25.71		0.04	0.01	0.14	0.03	0.02	0.11	0.02	0.06	0.11
14	30.71	15.56	30.83	17.92	0.03	0.01	0.03	0.25	0.09	0.07	0.21	0.01	0.08	0.07
15	42.52	9.96	28.08	35.71	0.02	0.02	0.02	0.24	0.05	0.05	0.19	0.01	0.17	0.41
16	5.35	2.99	2.47	7.76	0.03		0.02	0.41	0.03	0.02	0.17		0.03	0.06
17	10.73	6.93	2.76	5.70				0.07	0.02	0.02	0.17		0.05	0.10
18	7.57	7.31	2.37	4.14				0.03	0.02	0.02	0.14		0.06	0.09
19	26.48	24.99	4.24	18.02	0.02	0.01	0.01	0.24	0.03	0.03	0.20		0.14	0.26
20	11.51	7.03	2.81	9.75			0.03	0.13	0.02	0.02	0.17		0.07	0.14
21	10.30	7.37	2.83	9.30	0.01		0.02	0.43	0.03	0.02	0.19	0.02	0.05	0.09
22	10.21	5.35	2.10	6.42		0.01		0.03	0.02	0.02	0.16	0.01	0.04	0.08
23	15.29	6.59	3.25	17.31				0.01	0.02	0.02	0.28		0.12	0.26
24	10.85	9.24	2.48	6.87				0.01	0.02	0.01	0.16		0.10	0.17
25	11.89	4.02	1.81	9.84		0.01		0.10	0.02	0.03	0.18	0.04	0.05	0.12
26	13.32	6.81	2.14	10.32		0.02		0.07	0.03	0.02	0.18	0.07	0.06	0.13
27	21.80	16.60	3.65	20.00	0.02	0.01	0.03	0.38	0.03	0.02	0.18	0.02	0.15	0.25
28	17.37	10.52	3.18	13.49				0.02	0.01	0.02	0.18		0.09	0.16
29	74.34	54.83	8.92	94.87		0.02	0.03	0.04	0.13	0.07	0.22	0.03	0.43	0.76
30	55.71	36.32	6.58	86.39		0.01	0.01	0.05	0.08	0.05	0.15	0.03	0.34	0.79
31	19.12	2.49	4.44	2.26	0.01		0.01	0.30	0.01	0.30	0.15		0.11	0.17
32	1.70	22.30	3.82	23.40		0.06		0.12	0.01	0.04	0.16	0.03	0.15	0.21

Tabla 5.1. Concentraciones en µg/ml para los elementos encontrados en las 32 muestras de agua.

Las Figuras 5.3 y 5.4 muestran cómo varía la concentración de determinados elementos a lo largo del río. La Figura 5.3 presenta elementos de número atómico bajo y en la Figura 5.4, elementos de número atómico alto.

Para todas las muestras determiné su correspondiente valor de PH, siendo neutral en todos los casos. Esto garantiza que no se produjo precipitación y que todas las muestras tienen iguales condiciones.

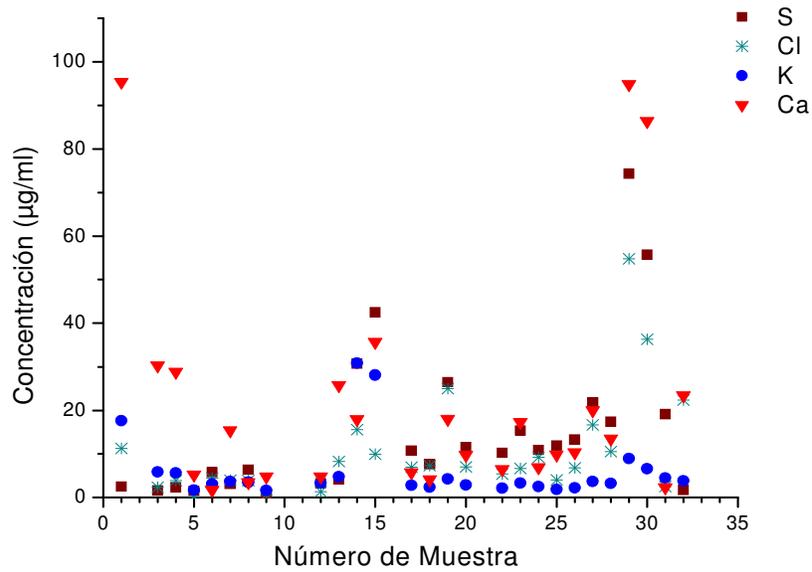


Figura 5.3. Concentraciones encontradas de Ca, Cl, K y S a lo largo del Río Suquía.

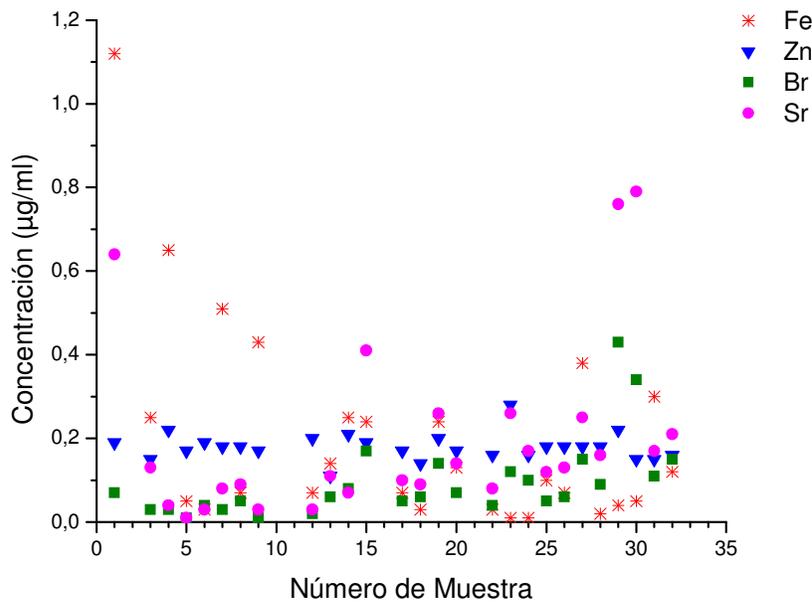


Figura 5.4. Concentraciones encontradas de Fe, Zn, Br y Sr a lo largo del Río Suquía.

5.5 COMENTARIOS DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En total encontré 14 elementos (ver Tabla 5.1), 8 de los cuales se muestran en las Figuras 5.3 y 5.4. La Figura 5.3 muestra las concentraciones de Cl, Ca, K y S y la Figura 5.4 muestra las concentraciones de Zn, Fe, Br y Sr. Como se puede apreciar, los elementos de número atómico bajo (Figura 5.3) tienen concentraciones más altas y presentan un comportamiento similar a lo largo del río; los elementos de número atómico alto (Figura 5.4) tienen concentraciones dos órdenes de magnitud menores y están distribuidos de manera uniforme, excepto en los puntos extremos donde las concentraciones son más altas, aunque no superan el valor de 1.2 $\mu\text{g/ml}$. Para mostrar en las Figuras 5.3 y 5.4 elegí esos 8 elementos ya que todos los elementos livianos presentan comportamiento similar, ocurriendo lo mismo con los pesados y los puntos representando las concentraciones pueden superponerse.

Encontré otros elementos con concentraciones bajas, inferiores a 0.1 $\mu\text{g/ml}$; estos elementos son: Ti, Mn, Cu, V, Ni, As.

Analizando los elementos encontrados en el agua y sus concentraciones, puede conocerse la calidad del agua. El agua proveniente de este curso, tiene notable influencia sobre la calidad de vida y salud de la población. Para estudiar la calidad del agua, comparé los resultados obtenidos con los valores establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [5.5], encontrando:

- Las concentraciones obtenidas de Ni, Fe y As en gran número de muestras son mayores a las recomendadas por la OMS (ver Tabla 5.1), que da como valores de referencia 0.02 $\mu\text{g/ml}$, 0.3 $\mu\text{g/ml}$ y 0.01 $\mu\text{g/ml}$ para Ni, Fe y As respectivamente. Estas altas concentraciones pueden ser consecuencia de los desperdicios arrojados por las industrias que se encuentran a lo largo del río, como por ejemplo la Planta de Depuración ubicada al final del curso (punto número 32 en el mapa). Debe mencionarse que la presencia de As es una característica de los cursos de agua de Córdoba, por lo cual es fundamental someter el agua a procesos de purificación para garantizar que pueda ser consumida por la población.

- Las últimas muestras presentan concentraciones elevadas de ciertos elementos, por ejemplo Sr en las muestras número 29 y número 30, pudiendo ser consecuencia también de la actividad industrial de la zona correspondiente: la Planta de Depuración y las cloacas que arrojan allí sus desperdicios.

No está de más mencionar que la gente arroja desechos de todo tipo, desde botellas o latas hasta bicicletas; recolectando las muestras encontré desperdicios de diversa índole. Todo esto también dificultó notablemente la toma de muestras, había que alejarse lo suficiente para que esa basura arrojada no interfiriera con los resultados: en un punto en particular podría encontrarse una mayor concentración de Fe que no fuera permanente, si no debida a un elemento metálico de gran tamaño (como bicicleta o parte de auto).

Es decir, no parece necesario aclarar que las altas concentraciones de los elementos encontrados en las muestras de agua son responsabilidad de la actividad de la población, industrial o no, que no tiene en cuenta que todo ello nos afecta a todos.

Referencias

- [5.1] M.C. Valentinuzzi, H.J. Sánchez, J. Abraham, *Spectrochimica Acta Part B*, **61** 1175 (2006)
- [5.2] H.J. Sánchez, M.C. Valentinuzzi, *X Ray Spectrom*, **34** 164 (2005)
- [5.3] H.J. Sánchez, M.C. Valentinuzzi, *Radiat Phys Chem*, **73** 243 (2005)
- [5.4] P. Van Espen, H. Nullens, F. Adams, *Nucl Instrum Methods*, **142** 243 (1977)
- [5.5] WHO guides for water quality: www.cepis.ops-oms.org

Artículos Consultados

- P. Stössel, A. Prange, *Anal Chem*, **57** 2880 (1985)
- L.M. Muia, F.L. Razafindramisa, R. Van Grieken, *Spectrochim Acta Part B*, **46** 1421 (1991)
- R. Klockenkämper, A. Von Bohlen, *X Ray Spectrom*, **25** 156 (1996)
- M. Schmeling, *Adv X-ray Anal*, **45** 544 (2002)
- A.C. Costa, M.J. Anjos, R.T. Lopes, C.A. Pérez, *X Ray Spectrom* **34** 183 (2005)
- M.A. Barreiros, M.L. Carvalho, M.M. Costa, M.I. Marques, M.T. Ramos, *X Ray Spectrom*, **26** 165 (1997)
- W. Ladisich, R. Rieder, P. Wobrauscheck, *X Ray Spectrom*, **23** 173 (1994)

Capítulo 6

APLICACIONES DE TXRF CON GUIAS DE HACES: ANALISIS DE MUESTRAS BIOLÓGICAS

Analicé muestras de saliva y fluido gingival con el objetivo de implementar un método que permita la detección precoz y de manera sencilla de la osteoporosis. Para ello trabajé con muestras de pacientes postmenopáusicas que satisficieran los criterios de inclusión: deben ser pacientes a quienes se les ha detectado la enfermedad pero que no hayan recibido ningún tipo de tratamiento y que no se encuentren tomando suplementos de calcio; asimismo, dichas pacientes deben tener enfermedad periodontal. Estos requisitos dificultan la tarea de la colección de muestras, ya que las pacientes deben llegar al consultorio odontológico derivadas por un médico asegurando que no estén bajo ningún tratamiento.

Analicé 30 muestras de saliva y 30 muestras de fluido gingival dadas por la Cátedra de Periodoncia de la Facultad de Odontología de la Universidad Nacional de Córdoba.

La técnica de reflexión total de rayos X es ideal para el análisis de muestras ambientales y biológicas, tal como se explicó en el Capítulo 3. Las guías de haces permiten guiar el haz de rayos X proveniente del tubo para que llegue a la zona de la muestra en condiciones de reflexión total. Pero la aplicación de la técnica no consiste únicamente en preparar las muestras y analizar los espectros, se deben poder interpretar los resultados de las mediciones, entender qué se está estudiando para así comprender la información de los espectros.

Por ello, debí seguir varios pasos:

- Conocer qué es la osteoporosis
- Informarme sobre los métodos de diagnóstico para poder entender por qué es importante contar con uno nuevo.
- Conocer los factores de riesgo, lo cual determina qué personas se estudian
- Saber cómo afecta la osteoporosis al organismo para entender por qué se estudian muestras de fluidos orales.

6.1. OSTEOPOROSIS: INFORMACION GENERAL

6.1.1. Definición

El tejido óseo no es una estructura maciza, un hueso normal tiene el aspecto de un panal de abejas: son láminas concéntricas que delimitan cavidades y tiene una amplia red vascular; la parte externa del hueso sí es compacta. Tiene una actividad metabólica

muy importante, es un tejido vivo, continuamente hay procesos de reabsorción y formación: el organismo absorbe el tejido viejo y lo reemplaza por nuevo. Es por esto que una fractura puede consolidarse.

Hasta los 30 años, la masa ósea crece, por eso es fundamental el consumo de calcio en los primeros años y llevar una dieta equilibrada con el aporte de vitamina D que ayuda a absorber el calcio. Pero alrededor de los 30 años, la masa ósea deja de crecer y el propósito del organismo es mantener tanta masa como sea posible. Luego comienzan a predominar los fenómenos de reabsorción y va disminuyendo la cantidad de tejido óseo. En las mujeres la tasa de pérdida es mayor después de la menopausia por los cambios hormonales. En los hombres se da en forma más lenta pero a los 65, 70 años la tasa de pérdida es pareja para hombres y mujeres. La Figura 6.1 muestra la estructura de la masa ósea normal y de la masa ósea con osteoporosis.

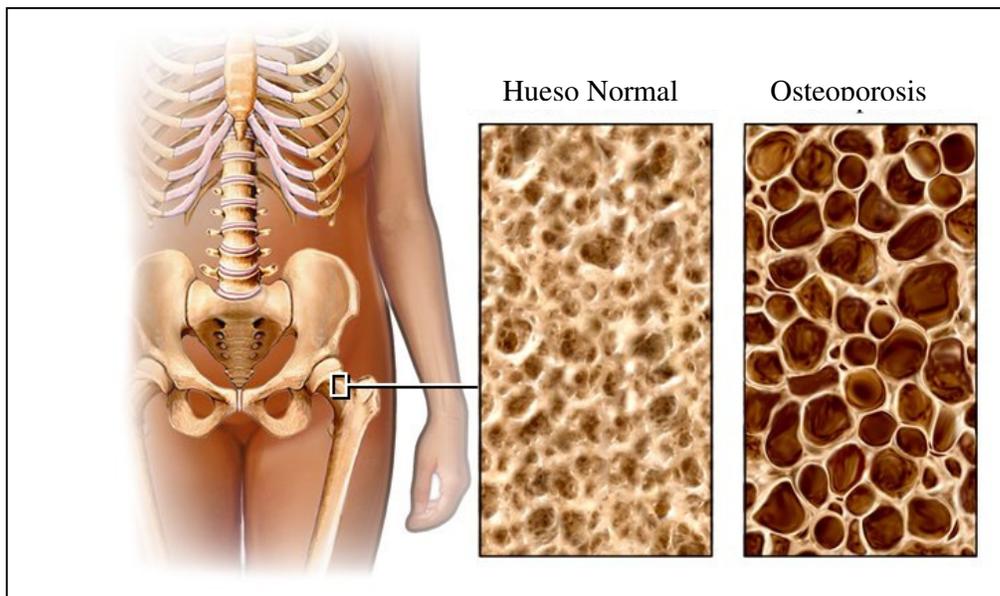


Figura 6.1. Estructura de masa ósea normal y con osteoporosis [6.1].

La osteoporosis (que justamente significa hueso poroso) es una disminución progresiva de la masa ósea que hace que los huesos se vuelvan frágiles y propensos a fracturas. Ocurre cuando el organismo no es capaz de regular el contenido mineral de los huesos y se pierden minerales como el calcio y el fósforo que son los que les dan solidez y densidad.

La etapa inicial en la pérdida de masa ósea se denomina osteopenia.

6.1.2. Síntomas

La osteoporosis es una enfermedad silenciosa, la persona puede no darse cuenta de que la tiene hasta que sufre una fractura. Las fracturas más comunes son en las vértebras, en la cadera y en la muñeca, pero en general cualquier fractura en una persona mayor de 45 años puede ser señal de que el hueso está débil.

Se calcula que 1 de cada 2 mujeres y 1 de cada 4 hombres mayores de 50 años alguna vez van a sufrir una fractura como consecuencia de la osteoporosis. Las fracturas son de especial atención, sobre todo las de cadera: los pacientes deben ser

hospitalizados, generalmente son sometidos a cirugía, 20% de los pacientes muere dentro del año y otro 20% de los pacientes debe ir a asilo geriátrico. Todo esto ocasiona miedo, ansiedad y depresión.

Otro signo puede ser la pérdida de altura (Figura 6.2). Las vértebras están debilitadas y se rompen espontáneamente o por un pequeño golpe. Entonces puede haber curvatura, mala postura y dolor de espalda.



Figura 6.2. Pérdida de altura como consecuencia de fracturas en las vértebras [6.1].

6.1.3. Métodos de Diagnóstico

Hay distintas técnicas para valorar la masa ósea y todas ellas implican la irradiación del paciente. Por ejemplo DEXA (Dual Energy X Ray Absorptiometry) que se utiliza para cadera y columna, está basada en la cantidad de energía de rayos X que absorbe el calcio y se relaciona con el volumen del hueso. Otra técnica es la tomografía computada cuantitativa que estudia al hueso en tres dimensiones pero aún no se sabe cuán bueno es este método para predecir fracturas, tiende a sobre diagnosticar y es más costoso. Se utiliza también ultra sonido cuantitativo pero aún no se ha definido correctamente qué evalúa.

Hay otros métodos llamados periféricos que estudian muñecas y tobillos irradiando menos al paciente. Estos métodos tienen limitaciones, falta uniformar criterios para el diagnóstico.

Ya sea que se utilice un método que irradie al paciente o uno periférico, el estudio debe completarse con radiografías para detectar factores de error y con pruebas de laboratorio. Por lo tanto, es importante contar con un método complementario no invasivo y que no someta al paciente a dosis de radiación.

6.1.4. Factores de Riesgo

Hay distintos factores de riesgo, los cuales llevan a estudiar determinado tipo de pacientes:

- Edad: al envejecer los huesos se debilitan y se vuelven menos densos, aumentando el riesgo de osteoporosis.
- Sexo: las mujeres son más propensas porque tienen huesos más pequeños (menor cantidad de tejido) que los hombres y pierden masa ósea más rápido por los cambios hormonales que se dan durante la menopausia.
- Estructura y peso: las personas más delgadas y menudas tienen más riesgo.

- Raza: las mujeres asiáticas y caucásicas tienen más riesgo por la diferencia de masa ósea y densidad con respecto a otros grupos.
- Historia familiar: se es más propenso si un miembro de la familia presenta osteoporosis o fractura. También si la persona sufre una fractura tiene riesgo de desarrollar la enfermedad.

Por estas razones, los pacientes estudiados son mujeres postmenopáusicas. Hay otros factores que pueden tenerse en cuenta para la prevención:

- Dieta: ingerir calcio que fortalece los huesos y vitamina D que facilita su absorción.
- Es necesario realizar actividad física ya que los huesos como los músculos se fortalecen con el ejercicio.
- Los fumadores son más propensos porque absorben menos calcio.
- Algunos medicamentos como el litio, corticoides y anticoagulantes favorecen la pérdida de minerales.
- Trastornos de la alimentación como anorexia y bulimia pueden provocar el desarrollo de osteoporosis.

6.2. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO DE OSTEOPOROSIS

Es importante poder diagnosticar la osteoporosis y prevenir sus consecuencias, es un problema de salud pública a nivel mundial que afecta a más de 200 millones de personas. Se calcula que del 30% al 50% de las mujeres postmenopáusicas desarrollarán la enfermedad.

Estudios en Argentina revelan que de cada cuatro mujeres mayores de 50 años: una es normal, dos presentan osteopenia y una tiene osteoporosis.

En cuanto a fracturas de cadera: cada 100.000 mujeres mayores de 50 años ocurren 298 fracturas al año mientras que cada 100.000 hombres mayores de 50 años la cifra es de 117. Es decir, la relación mujer/hombre es de 2.5. Tres cuartos de todas las fracturas ocurren en mujeres blancas postmenopáusicas y si ya hubo una fractura hay riesgo de que se produzca una nueva.

6.3. ENFERMEDAD PERIODONTAL: UNA CONSECUENCIA DE LA OSTEOPOROSIS

Los fluidos orales son buenos indicadores del estado de salud del individuo. La pérdida de minerales y en consecuencia de densidad, se da en todos los huesos, inclusive el maxilar afectando a toda la cavidad oral.

El hueso de la mandíbula sostiene a los dientes, al perder densidad y volverse más poroso, los dientes ya no están bien sujetos, pierden inserción. Aparece un espacio entre la encía y el diente y luego bacterias o el propio sistema inmune destruyen el hueso y el tejido conectivo que sostiene al diente. Aparece entonces la periodontitis (enfermedad periodontal), la encía se retrae, el diente queda más expuesto y menos sujeto (Figura 6.3). La periodontitis es una enfermedad crónica que lleva a la pérdida de piezas dentales.



Figura 6.3. Enfermedad periodontal en estado inicial (izquierda) y en estado avanzado (derecha) [6.1].

Es decir, una consecuencia de la osteoporosis es la enfermedad periodontal que lleva a la pérdida de dientes. Afecta a un tercio de los adultos mayores de 65 años y las mujeres con osteoporosis son tres veces más propensas.

Esta consecuencia, si bien no es tenida en cuenta es tan grave como una fractura: al modificarse el hueso maxilar la persona tiene dificultad para usar dentadura postiza, la misma no se adapta a su boca y tiene resultados menos óptimos en cirugías orales.

Analicé muestras de saliva y fluido gingival en mujeres postmenopáusicas con algún grado de enfermedad periodontal.

El objetivo es establecer relación entre la concentración de elementos presentes en las muestras y el grado de avance de ambas enfermedades: osteoporosis y periodontitis.

6.4. SELECCIÓN DE PACIENTES Y TOMA DE MUESTRAS

En el consultorio odontológico (Cátedra de Periodoncia, Universidad Nacional de Córdoba) se extrajeron muestras de saliva y de fluido gingival de 30 pacientes postmenopáusicas con enfermedad periodontal (resultando un total de 60 muestras).

Hay tres grupos:

- Sanas, es el grupo control
- Con osteopenia
- Con osteoporosis

Conseguir las muestras es complicado, primero debe lograrse que las pacientes vayan voluntarias al consultorio odontológico. Luego, deben cumplir los siguientes criterios de inclusión:

- Se les debe haber diagnosticado osteopenia u osteoporosis y no deben haber comenzado el tratamiento.
- No deben tener otra enfermedad ni estar tomando medicamentos.
- No deben ser fumadoras.
- No deben tener implantes dentales

Una vez cumplidos estos requisitos y antes de la toma de muestras, personal de la Cátedra de Periodoncia determina para cada una el CPI (Community Periodontal Index), que es un índice que indica el grado de avance de enfermedad periodontal; es determinado por odontólogos mediante la relación entre el área gingival y el área dental, correspondiente a los cuatro incisivos inferiores y superiores [6.2]. Cabe señalar que una

persona sana puede tener periodontitis, es una consecuencia de la osteoporosis pero tiene también otros factores de riesgo.

El índice CPI promedio para las pacientes estudiadas es:

Pacientes Sanas: 1.9 ± 0.6
Pacientes con Osteopenia: 2.3 ± 0.2
Pacientes con Osteoporosis: 2.5 ± 0.4

Las muestras de saliva y fluido gingival se toman con microcapilares calibrados para un volumen de 800 nl para saliva y 150 nl para fluido gingival. Las muestras de saliva se toman del piso de la boca, debajo de la lengua y las de fluido gingival se toman entre la encía y el diente (Figura 6.4); las más difíciles de tomar son las de fluido gingival.



Figura 6.4. Toma de una muestra de fluido gingival

Una vez colectada la muestra con el capilar se deposita sobre el cristal reflector de silicio (Figura 6.5).

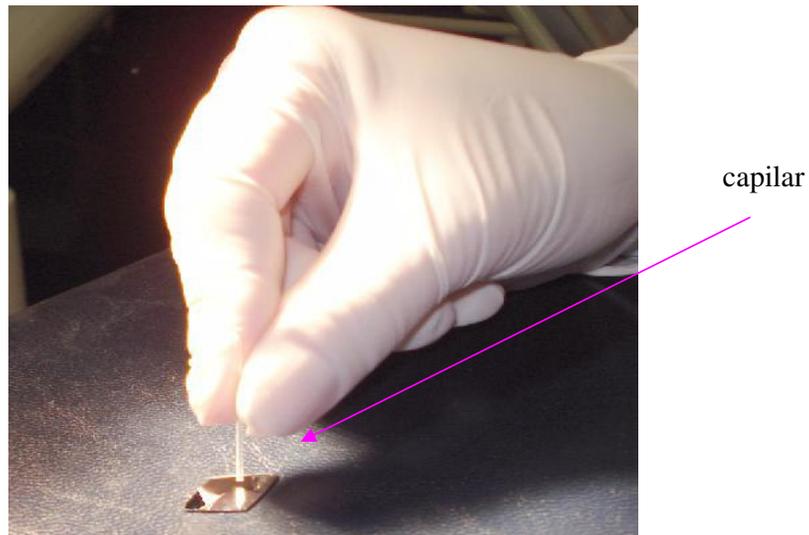


Figura 6.5. Colocación de la muestra en el cristal reflector

A la muestra la dejé secar sobre el reflector y luego coloqué un estándar interno (cantidad conocida de elemento conocido) para poder cuantificar. En este caso, el estándar fue una solución de galio de 49.9 $\mu\text{g/ml}$ y sobre cada muestra coloqué una cantidad de 10 μl .

6.5. MEDICIONES Y RESULTADOS

Cuando la muestra estuvo lista, la coloqué a la salida de la guía de haz, la irradié y obtuve un espectro como el que se muestra a continuación (Figura 6.6) en el cual pueden verse elementos como el Ca y el Zn y también el estándar (Ga). Al realizar las mediciones en aire, está presente también el pico de Ar.

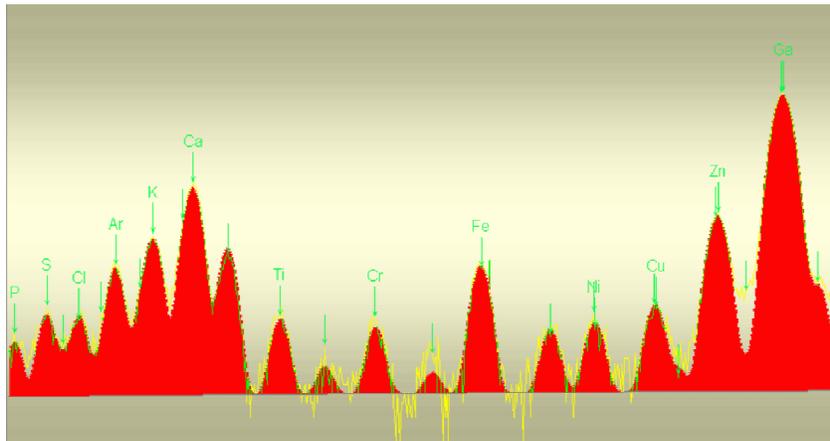


Figura 6.6. Espectro obtenido para una muestra de fluido gingival.

Dadas las ventajas de la reflexión total, el proceso de cuantificación es simple y puede determinarse de manera sencilla la composición cuantitativa de la muestra. La cuantificación se realiza de la misma forma que la explicada en el Capítulo 5 para las muestras ambientales.

Los límites de detección obtenidos (Figura 6.7) van del orden de 0.01 $\mu\text{g/ml}$ para Cr hasta el orden de 1 $\mu\text{g/ml}$ para P.

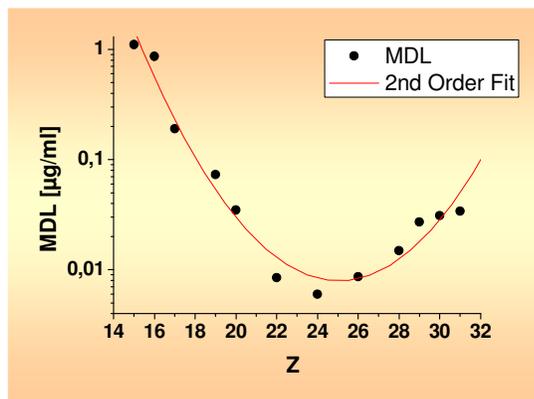


Figura 6.7. Límites de detección. A los valores obtenidos se les realizó un ajuste de segundo orden.

A continuación se muestran valores promedios de concentraciones de cada elemento en las muestras de saliva y fluido gingival para los tres grupos estudiados. Los dos primeros gráficos (Figuras 6.8 y 6.9) muestran las concentraciones de elementos hasta el calcio y los otros las correspondientes a los elementos más pesados.

Concentraciones promedio para elementos entre P (Z=15) y Ca (Z=20)

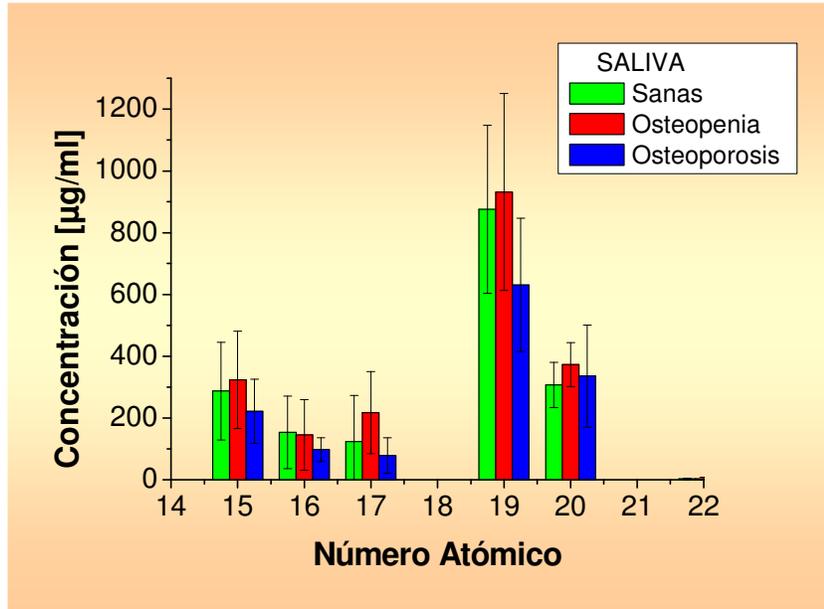


Figura 6.8. Concentraciones en muestras de saliva de elementos 15<Z<20

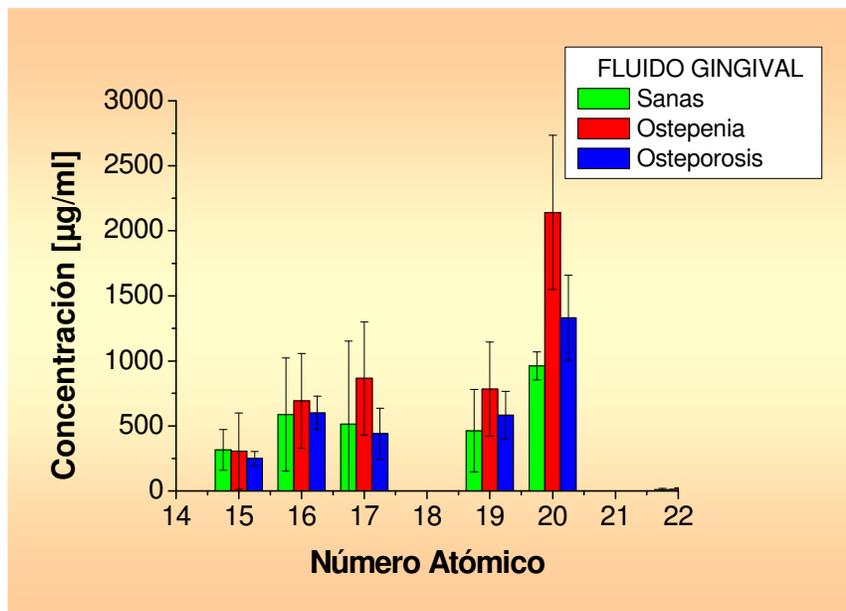


Figura 6.9. Concentraciones en muestras de fluido gingival de elementos 15<Z<20

Los dos gráficos siguientes (Figuras 6.10 y 6.11) muestran las concentraciones promedio para los elementos más pesados.

Concentraciones promedio para elementos entre Cr (Z=24) y Zn (Z=30)

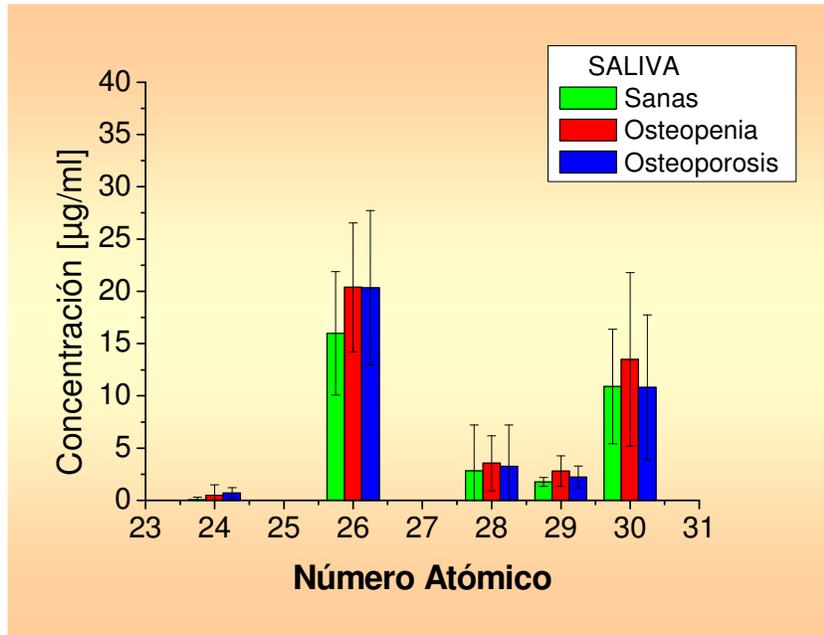


Figura 6.10. Concentraciones en muestras de saliva de elementos 24<Z<30

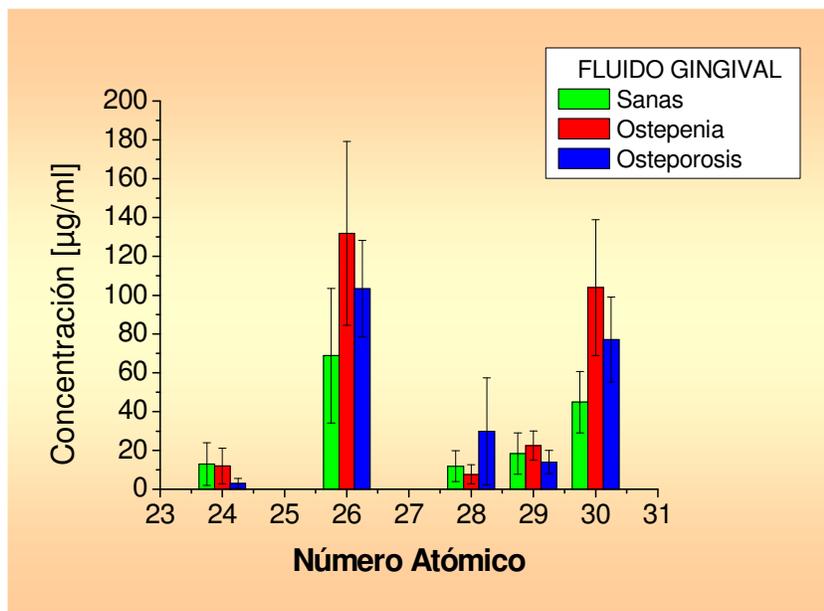


Figura 6.11. Concentraciones en muestras de fluido gingival de elementos 24<Z<30

Las concentraciones de los distintos elementos se obtuvieron, al igual que en el caso de las muestras de agua, mediante la ecuación 3.19. Los errores se determinaron por propagación de esta expresión (ver Sección 5.4), estando las bandas de error indicadas en los gráficos.

6.6. COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

Aparentemente no se observa una diferencia significativa entre los tres grupos de pacientes, sobre todo en algunos elementos como P, S, Ni, Cu con concentraciones menores en saliva; K presenta concentraciones del mismo orden en los dos tipos de muestras.

Sin embargo, estudiando con atención pueden hacerse comentarios interesantes: como es sabido, los huesos de una persona que sufre osteoporosis experimentan una notable pérdida de minerales con una consecuente reducción de la masa ósea. Como puede verse, las pacientes que atraviesan la etapa temprana (osteopenia) tienen una mayor concentración de elementos en saliva y fluido. Quienes padecen osteoporosis tienen concentraciones más bajas incluso que el grupo sano porque en esa instancia los huesos perdieron cantidades importantes de minerales y tienen un contenido menor de los mismos.

Además, las muestras de fluido presentan concentraciones más altas y lo importante es en que esas muestras el Ca y el Zn presentan un comportamiento distinguible (las concentraciones no están dentro de las bandas de error como en otros elementos). Esto conduce a preferir trabajar con muestras de fluido, ya que si bien son más difíciles de obtener, brindan información más específica.

Hay que señalar que la presencia de Fe no debe ser considerada ya que puede deberse a contaminación con sangre, dado que para quienes sufren periodontitis las encías sangran fácilmente.

Por lo tanto, grafico las concentraciones de Ca y Zn de las muestras de fluido para cada paciente en función del CPI (Figura 6.12). A partir de estos gráficos no puede determinarse si una persona sufre osteoporosis, pero sí puede determinarse para alguien con osteoporosis el grado de enfermedad periodontal. Esto es muy importante, basta recordar que una mujer con osteoporosis es tres veces más propensa a sufrir periodontitis con la grave consecuencia de pérdida de piezas dentales.

Como hasta el momento se cuenta con 30 pacientes, el grado de enfermedad periodontal se determina con bastante incerteza. Para estandarizar el método hace falta más estadística, es decir contar con más pacientes. Pero como mencioné en la Sección 6.4, la toma de muestras es complicada en el sentido de que las pacientes deben llegar voluntarias al consultorio y deben cumplir una serie de requisitos.

El propósito de este Capítulo es mostrar cómo se trabaja con otro tipo de muestra y cuáles son las dificultades que pueden aparecer; en el caso de muestras de agua lo complicado resultó ser el proceso de toma de las muestras, determinado por las condiciones geográficas. Como expliqué en la Sección 3.5.2., distintos tipos de muestras requieren distinta preparación, la cual en reflexión total es tan importante como el proceso de alineación.

El estudio de osteoporosis continuará, trabajando con más pacientes para tener más estadística. Esto va a permitir también, en base a las concentraciones halladas,

establecer a cuál de los tres grupos pertenece una paciente: sana, osteopenia u osteoporosis (ver Figuras 6.8 – 6.11).

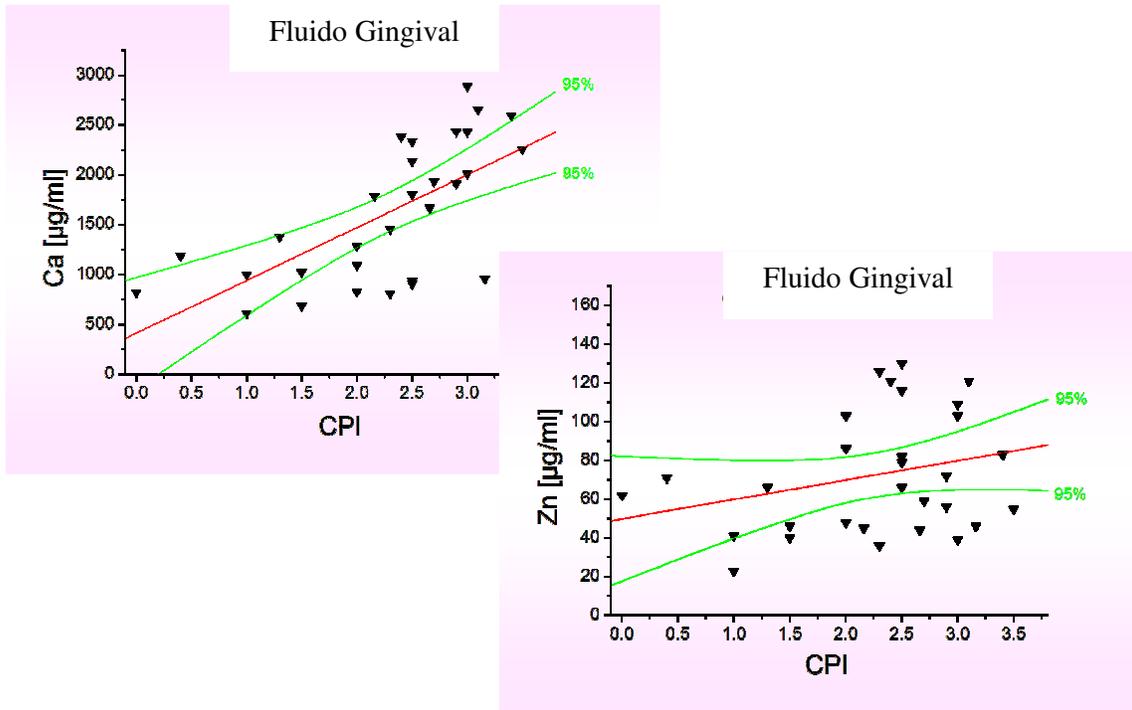


Figura 6.12. Concentración promedio de Ca y Zn en muestras de fluido gingival en función del CPI

Entonces, para resumir:

- La técnica de reflexión total es un buen método para el análisis de fluidos bucales
- Comparando las concentraciones con un grupo sano puede estimarse el grado de avance de la osteoporosis
- Las muestras de fluido gingival son más convenientes para el estudio ya que presentan concentraciones más altas
- Ca y Zn presentan un comportamiento distinguishable en las muestras de fluido gingival, lo cual permite utilizarlos para determinar el grado de avance de la enfermedad periodontal

Referencias

[6.1] U.S. National Library of Medicine and National Institutes of Health medlineplus.gov

[6.2] F. O´Valle, F. Mesa, J. Aneiros, M. Gómez Morales, M.A. Lucena, C. Ramírez, F. Revelles, E. Moreno, N. Navarro, T. Caballero, M. Masseroli, R. García del Moral, *J Clin Periodontol* **22** 591 (1995).

Bibliografía Consultada

- N.C. Geurs, C.E. Lewis, M.K. Jeffcoat., *Periodontology 2000* **32** 105 (2003)
- P. Bullon, L. Chandler, J.J. Segura-Egea, R. Pérez-Cano, A. Martínez-Sahuquillo, *Med Oral Patol Oral Cir Bucal* **12** 154 (2007)
- R.A. Reinhardt, J.B. Payne, C.A. Maze, K.D. Patil, S.J. Gallagher, J.S. Mattson, *J Periodontol* **70** 823 (1999)
- J.A. Kanis. *J Bone Miner Res* **9(8)** 1137 (1994)
- Wahner HW, Steiger P, von Stetten E. Instruments and measurements techniques. In: Wahner HW, Fogelman I. *The Evaluation of Osteoporosis: Dual Energy X-ray Absorptiometry in Clinical Practice*. London, England: Martin Dunitz; 1994.
- Servicio de Reumatología del Sanatorio Allende y del Hospital Córdoba
- National Osteoporosis Foundation (U.S.) Website: www.nof.org
- U.S. Department of Health and Human Services Website: www.hhs.gov

Capítulo 7

ANALISIS DE LA DISPERSION RAMAN

La noción de “física de rayos X” está generalmente relacionada con procesos elásticos. En cambio, la dispersión inelástica radiativa es muy débil más allá del borde de fotoabsorción, y por lo tanto fue poco estudiada durante la era de los tubos de rayos X convencionales. Comenzó a estudiarse con el desarrollo de la tecnología de aceleradores que, al ser fuentes de radiación intensa y colimada, permiten llevar a cabo estudios de procesos resonantes. Con un espectro suave y de alta intensidad como el generado por la radiación de sincrotrón no sólo es posible excitar un determinado nivel mediante un haz monocromático, sino también lograr haces de fotones con amplitud menor que el tiempo de vida del nivel resonante. Esto permite revelar procesos resonantes como el efecto Raman.

El efecto Raman es un proceso de dispersión inelástica cuya principal característica es un comportamiento altamente resonante a medida que la energía de la radiación incidente se aproxima por debajo a la energía del borde de absorción. En los espectros fluorescentes pueden observarse comportamientos singulares debidos a este proceso de dispersión que contribuyen al fondo de radiación y por lo tanto afectan a la cuantificación. Este efecto debe ser tenido en cuenta, sobre todo al analizar muestras compuestas por elementos de número atómico próximo. Es fundamental estudiarlo, ya que limita la aplicación de la técnica de reflexión total de rayos X como método para medir concentraciones bajas de elementos livianos en substratos de Si: se incrementa el fondo y el límite de detección de elementos como Al se ve afectado por la presencia de picos Raman en el espectro fluorescente.

7.1. COMO COMIENZA A ESTUDIARSE EL EFECTO RAMAN

Al interactuar los rayos X con los átomos, tienen lugar diferentes procesos de dispersión elástica e inelástica como la dispersión Rayleigh, el efecto Compton y de absorción como el efecto fotoeléctrico; sin embargo, hay otro proceso de dispersión inelástica que puede ocurrir, éste es precisamente el efecto Raman. El efecto Raman fue observado por primera vez por Sparks [7.1] y explicado luego por Bannet y Freund [7.2]. Hay diversos trabajos publicados estudiando el efecto Raman con distintas fuentes de excitación, entre los cuales se destacan:

- Karydas y Paradellis [7.3] que estudiaron las secciones eficaces Raman con un haz de CrK_α inducido por protones. Las muestras analizadas fueron V, Cr, La y Ce. Este trabajo no sólo brinda una importante descripción del proceso, sino que además plantea la influencia de esta

dispersión en el análisis por fluorescencia de rayos X en los cálculos de los coeficientes de atenuación y en la forma de las líneas características.

- Karydas, Budnar, Smit, Zarcadas, Paradellis [7.4] que analizaron otros elementos con arreglos experimentales de reflexión y transmisión utilizando también un haz inducido por protones. Las secciones eficaces obtenidas demuestran que el efecto Raman influye notablemente en la dispersión de los rayos X en la materia.
- Estudios del efecto Raman en elementos como K, Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn usando tubos de rayos X con monocromadores, entre los cuales pueden mencionarse los de Sparks [7.1], Suortti [7.5], K. Hämäläinen, S. Manninen, P. Suorti, S.P. Collins, M.J. Cooper y D. Laundry [7.6], J. Tulki y T. Aberg [7.7] y J.P. Briand, D. Girard, V.O. Kostroun, P. Chevalier, K. Wohrer y J.P. Moss [7.8].
- Hay estudios también utilizando radiación de sincrotrón, como los de Y. B. Bannett, D. C. Rapaport y I. Freund [7.9] y S. Manninen, P. Suortti, M. J. Cooper, J. Chomilier and G. Loupías [7.10]
- Mediciones de efecto Raman radiativo y no radiativo en gases nobles [7.11]
- Transiciones de tipo KL y KM en elementos como Yb, Lu, Hf [7.12].
- Otro trabajo interesante es estudio de impurezas de Al en Si [7.13]. Buscando cuantificar al Al, al excitar la muestra con energía superior al borde de absorción del Al pero menor al borde de absorción del Si, se observaba el pico Raman de Si dominando el fondo de la línea K_{α} de Al, afectando por lo tanto la determinación de los contaminantes de Al. Este caso plantea un interesante desafío ya que los dos elementos tienen bordes de absorción muy próximos (separados por 260 eV), por lo cual el efecto Raman en Si estará siempre presente y deberá ser tenido en cuenta para cuantificar.

7.1.1. Importancia del Estudio del Efecto Raman

El efecto Raman es un proceso de dispersión que afecta al análisis por fluorescencia de rayos X. Su contribución a la atenuación de los rayos X en la materia todavía no se incluyó en las bases de datos que se utilizan en aplicaciones tanto científicas como de ingeniería o medicina.

El estudio del efecto Raman para distintas combinaciones de radiación incidente y elementos analizados va a contribuir a diversas áreas de espectrometría de rayos X. Un trabajo interesante es el de Karydas y Paradellis [7.3]. En éste se plantea la determinación del cociente atómico Ba/Y en cristales de La: el pico característico L_{α} de Ba tiene superpuesto el correspondiente a la dispersión Raman de la radiación incidente en los átomos de La; si esta contribución era ignorada, observaban un error adicional del 18% en la determinación del cociente.

Por otra parte, también puede verse afectada la estructura de las líneas características. Al trabajar con muestras puras de número atómico bajo como Si, Al, P, la radiación fluorescente puede sufrir dispersión Raman en la muestra ya que su energía es próxima a la del borde de absorción, estando en condición de resonancia. Karydas y Paradellis [7.3] mencionan que la contribución correspondiente es del 0.03% para el caso de una muestra pura de Si y radiación de excitación de 8 keV. Si bien esta contribución parece menor, los fotones dispersados se distribuyen a la izquierda del pico característico, dando lugar a una estructura en la parte de bajas energías del pico K_{α} que no puede ser ignorada al estudiar la forma del mismo.

K. Baur, J. Kerner, S. Brennan, A. Singh y P. Pianetta [7.13] plantean cómo afecta al análisis de impurezas de Al en Si. La Figura 7.1 muestra el espectro obtenido al trabajar con energía incidente mayor a la del borde de absorción de Al y menor a la del borde de absorción de Si.

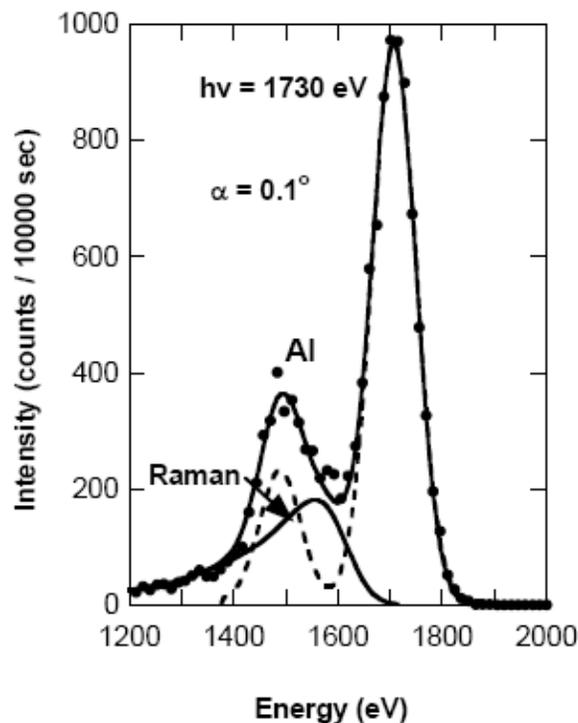


Figura 7.1. Espectro TXRF de una lámina de Si contaminada con Al obtenido excitando con radiación monocromática de sincrotrón de 1730 eV [7.13].

Como se puede ver, el pico Raman correspondiente a Si domina el fondo del pico característico de Al. En realidad, la contribución fluorescente de Al corresponde sólo a la representada por la línea punteada, notándose una importante diferencia respecto a lo observado (línea continua). Al tener en cuenta la contribución de la dispersión Raman, el límite de detección para Al se reduce un orden de magnitud [7.13].

Si bien se cuenta con varios trabajos analizando el efecto Raman en diversas muestras y con distintas fuentes de excitación, no hay un estudio detallado del mismo ni de los parámetros involucrados como son las secciones eficaces. Este es precisamente el objetivo de mi trabajo, brindar una completa descripción de este proceso de dispersión

para varias muestras y proponer un método que permita conocer las secciones eficaces Raman para cualquier elemento y energía de excitación.

7.2. DESCRIPCION DEL EFECTO RAMAN

El efecto Raman se produce cuando la energía incidente se aproxima por debajo a la energía del borde de absorción K (o L_3, L_2, \dots) del átomo. El proceso de dispersión Raman se describe teóricamente mediante teoría de perturbación dependiente del tiempo con la ecuación de Kramers-Heisenberg [7.14]. La dispersión Raman deriva del término $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ (siendo \mathbf{A} el potencial vector de la onda electromagnética incidente y \mathbf{p} el momento del electrón) del Hamiltoniano de interacción entre el fotón incidente y el electrón del átomo. De acuerdo al modelo de absorción-emisión, el proceso de dispersión Raman se puede representar mediante las siguientes etapas:

- 1) el estado inicial consiste en un fotón incidente con una energía menor a la del borde de absorción K (o L_3, L_2, \dots)
- 2) se produce una vacancia en la capa K (o L_3, L_2, \dots) y el electrón excitado es eyectado a un estado no ocupado; simultáneamente un electrón de una capa superior llena esa vacancia y se emite un fotón
- 3) el estado final consiste en una vacancia en una capa superior, un fotón dispersado y un electrón excitado (en el continuo o en un estado ligado)

En la Figura 7.2 se representa el proceso de dispersión cuando el fotón incidente tiene una energía menor a la del borde de absorción K, siendo la vacancia de la capa K llenada por un electrón proveniente de la capa L. Esta es una dispersión tipo KL.

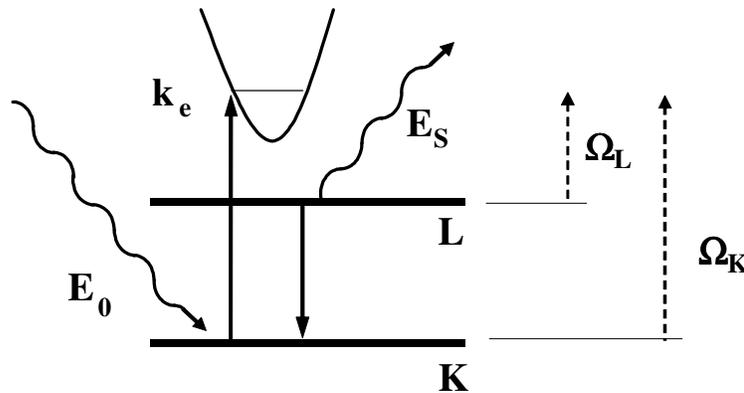


Figura 7.2. Esquema del proceso de dispersión Raman resonante.

El fotón incidente tiene una energía E_0 menor que la energía Ω_K del borde de absorción K; un electrón de la capa K absorbe la energía del fotón incidente dando lugar a una vacancia K y a un electrón en el continuo con energía cinética k_e . Un electrón de la capa L llena la vacancia K (siendo Ω_L la energía de absorción de la capa L) y se emite un fotón con energía E_s .

De esta manera, por conservación de la energía se tiene la siguiente relación:

$$E_0 - \Omega_L - e_f = E_s + k_e \quad (7.1)$$

siendo e_f la energía de Fermi; este valor puede despreciarse en la práctica pero debe incluirse cuando se trabaja con compuestos de metales, como se verá más adelante.

La expresión 7.1 indica que la energía disponible $E_0 - \Omega_L - e_f$ entre el estado final y el inicial debe ser compartida entre el fotón emitido y el electrón expulsado.

Siguiendo las ecuaciones de Kramers-Heisenberg, la expresión teórica para las secciones eficaces Raman para un electrón y considerando un término resonante es [7.15]:

$$\frac{d\sigma(E_0, E_s)}{dE_s} = \left(\frac{E_s}{E_0} \right) \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 c \int \frac{(1 - \bar{n}_k) |M_{fi}|^2 \delta(E_0 - E_s - (u_k + \Omega_L)) d^3k}{8\pi^3} \quad (7.2)$$

con

$$M_{fi} = \frac{\langle P | \vec{p} \cdot \vec{u}_2 | S \rangle \langle k | \vec{p} \cdot \vec{u}_1 | S \rangle}{m(E_0 - u_k - \Omega_K + i\Gamma_K)} \quad (7.3)$$

donde los estados $|S\rangle$ y $|P\rangle$ son las funciones de onda de un electrón para las correspondientes capas K y L, Γ_K es el tiempo de vida de la capa K, los estados $|k\rangle$ representan las funciones de onda de los electrones de conducción con función de Fermi \bar{n}_k , y los vectores \vec{u}_k corresponden al estado de polarización. Antes del borde de absorción, la ecuación 7.2 puede escribirse como:

$$\frac{d\sigma(E_0, E_s)}{dE_s} = G(E_0, E_s) \frac{E_s}{(\Omega_K - \Omega_L - E_s)^2 + \Gamma_K^2} \quad (7.4)$$

donde el factor de absorción $G(E_0, E_s)$ se puede asumir como constante y evaluado en $E_0 = \Omega_K - \Omega_L - E_s$.

Utilicé radiación monocromática de sincrotrón para determinar las secciones eficaces Raman en muestras puras de Mn, Fe, Cu y Zn. Luego, comparé estos resultados con los obtenidos para óxidos, analizando así si el estado de oxidación de la muestra influye de manera considerable o no en la atenuación de la radiación en la materia. Obtuve las secciones eficaces para varias energías y finalmente, establecí una dependencia con la energía incidente.

7.3. DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

Las mediciones se llevaron a cabo en la estación experimental XRF de la línea D09B [7.16] en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas, Brasil [7.17]. Este tipo de fuente es la más indicada para el estudio de procesos de baja probabilidad gracias a sus propiedades como alta intensidad, alto grado de colimación, brillantez espectral y la posibilidad de monocromatizar.

La radiación de la línea fue monocromatizada por un monocromador de doble cristal con cristal de Si(111) con una resolución en energía de aproximadamente 3 eV a 10 keV.

La intensidad del haz fue monitoreada mediante cámaras de ionización y colimada a un área de 1x1 mm con placas ortogonales logrando una intensidad en la muestra del orden de 10^8 fotones/segundo a 10 keV.

El detector utilizado fue de estado sólido, ultra LEGe con ventanas de Be de 8 μm y resolución en energía de 158 eV para la línea K_{α} de Mn. Frente a las ventanas del detector se colocaron colimadores para mantener el tiempo muerto inferior a 5%.

Los ángulos de incidencia y de emergencia fueron de 45° en el plano de la órbita del electrón. Las mediciones se realizaron en aire, como se grafica en la Figura 7.3.

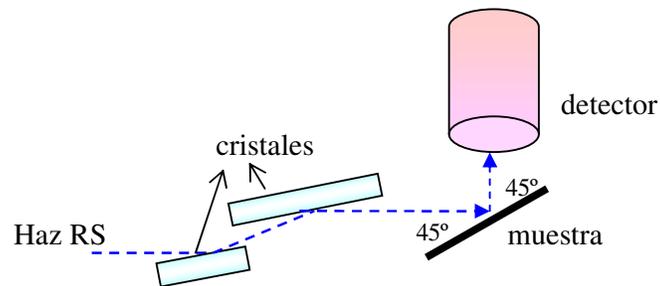


Figura 7.3. Representación esquemática del arreglo experimental.

Estudié las siguientes muestras puras:

- 1) lámina de Mn de 45 μm de espesor y composición certificada de 99.99% de Mn
- 2) lámina de Fe de 0.1 mm de espesor y composición certificada de 99.99% de Fe
- 3) lámina de Cu de 7.5 μm de espesor y composición certificada de 99.99% de Cu
- 4) lámina de Zn de 0.1 mm de espesor y composición certificada de 99.995% de Zn con 2.8 ppm de Cu y 15 ppm de Fe

Todas las mediciones se llevaron a cabo en tres etapas:

1) **Antes del borde de absorción K:** empezando aproximadamente 800 eV antes del borde y en pasos de 50 eV con un tiempo vivo de 300 segundos por espectro. Estos espectros son tomados para medir la intensidad del pico Raman en función de la energía.

2) **Sobre el borde de absorción K:** un barrido de 30 eV en pasos de 1 eV alrededor del borde K con un tiempo de medición de 5 segundos por paso. El propósito de esta etapa es determinar con precisión la energía del borde K. Cuando la energía incidente está por debajo de la energía del borde K, aparecen los picos Raman; cuando la energía incidente es igual a la del borde K, no se produce el efecto Raman y en el espectro únicamente aparecen los picos fluorescentes. Es muy importante determinar la energía del borde de absorción para así discriminar si la muestra es excitada en condiciones de resonancia o con una energía superior a la del borde de absorción.

3) **Después del borde de absorción K:** aproximadamente a 400 eV con 300 segundos de tiempo vivo sobre el borde de absorción para determinar la intensidad de las líneas fluorescentes K_{α} y K_{β} . Esta etapa es necesaria para comparar la intensidad del pico Raman con la del pico fluorescente, lo cual permitirá determinar las secciones eficaces Raman relacionando el número de fotones fluorescentes con el número de fotones Raman.

Todos los espectros se normalizaron a la intensidad medida por la cámara de ionización para compensar posibles fluctuaciones en el flujo del haz de sincrotrón.

Analicé los espectros utilizando el software Peakfit [7.17] con funciones de Voigt modificadas para los picos Compton y gaussianas para los picos fluorescentes. Ajusté los picos Raman con funciones específicas que describo en la siguiente sección.

7.4. ANALISIS DE DATOS

Obtuve la energía del borde de absorción K para cada muestra a partir de la intensidad de la línea K_{α} correspondiente de los espectros medidos en la segunda etapa. Como ejemplo, la Figura 7.4 muestra las intensidades experimentales para la muestra de Zn; para encontrar el borde de absorción se determinó la energía para la cual cambia el signo de la derivada segunda.

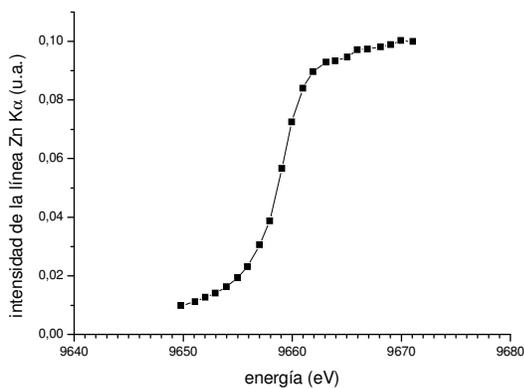


Figura 7.4. Intensidad de la línea K_{α} de Zn sobre el borde de absorción.

En la Tabla 7.1 se muestran los valores obtenidos con este método y se comparan con los valores tabulados [7.19].

Elemento	Energía del borde K (keV)	Valor tabulado (keV)
Mn	6.536 ± 0.001	6.540
Fe	7.106 ± 0.001	7.111
Cu	8.978 ± 0.001	8.979
Zn	9.659 ± 0.001	9.661

Tabla 7.1. Energías de borde de absorción K para las muestras analizadas.

A continuación presento algunos de los espectros medidos con energías menores a la del borde de absorción K (Figuras 7.5-7.10). En todas las muestras analizadas puede observarse el mismo comportamiento: aparecen dos picos, el Raman que se encuentra en la zona de menores energías y a la derecha, en la zona de mayores energías, se encuentra el pico de dispersión Compton producido por la radiación incidente. Como se excita con radiación de sincrotrón, no está presente el pico de dispersión coherente (Rayleigh) debido a la polarización de los fotones incidentes. Las líneas continuas representan los ajustes de los puntos experimentales.

Espectros para la muestra de Zn (energía del borde de absorción K=9659eV)

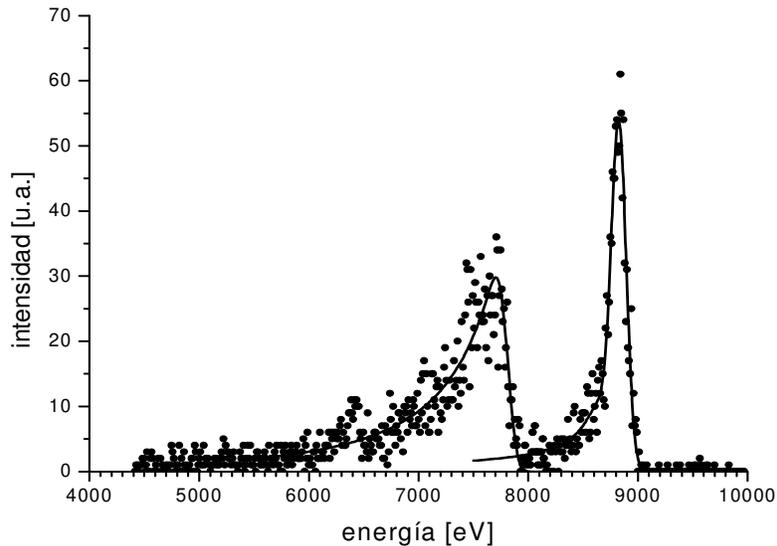


Figura 7.5. Espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Zn con energía incidente de 8844 eV.

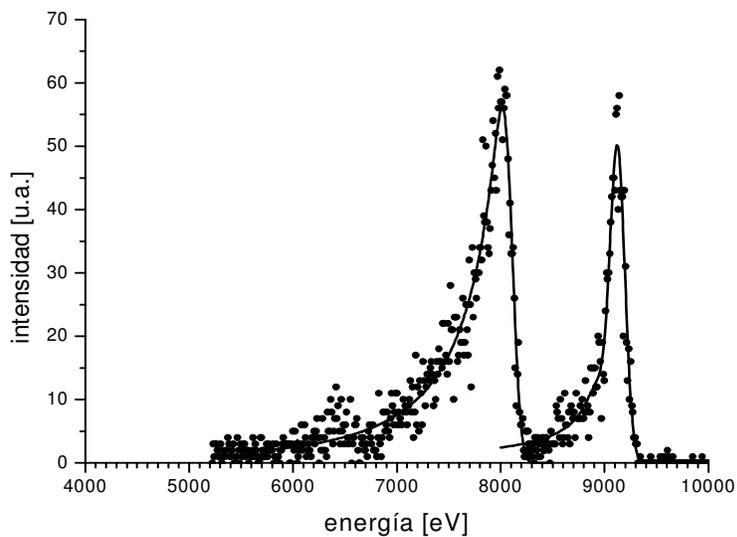


Figura 7.6. Espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Zn con energía incidente de 9144 eV.

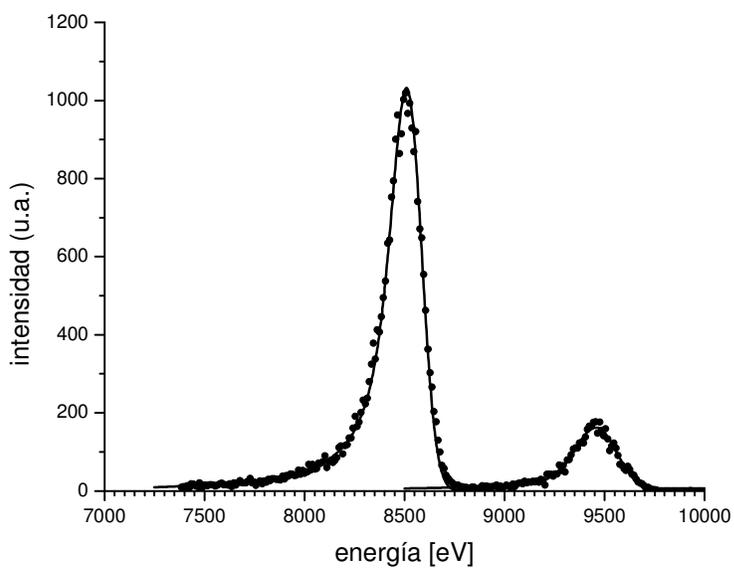


Figura 7.7. Espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Zn con energía incidente de 9594 eV.

Espectros para la muestra de Cu (energía del borde de absorción $K=8978\text{eV}$)

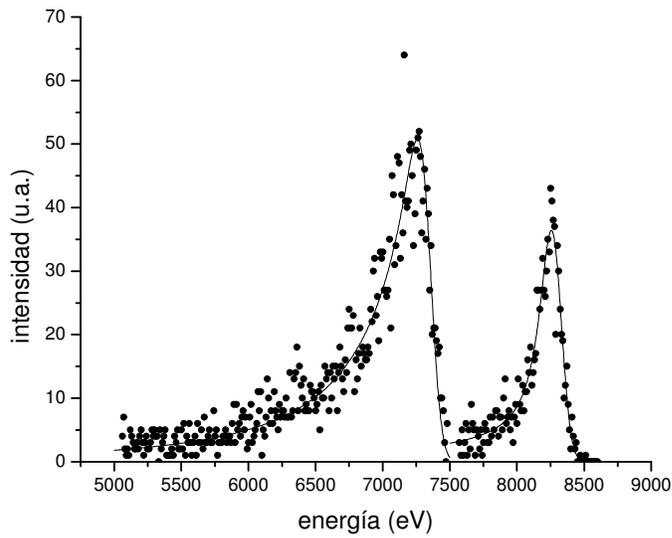


Figura 7.8. Espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Cu con energía incidente de 8365 eV

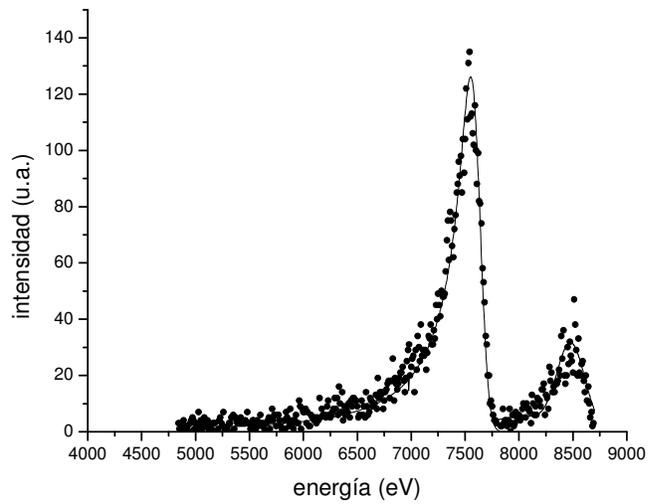


Figura 7.9. Espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Cu con energía incidente de 8665 eV.

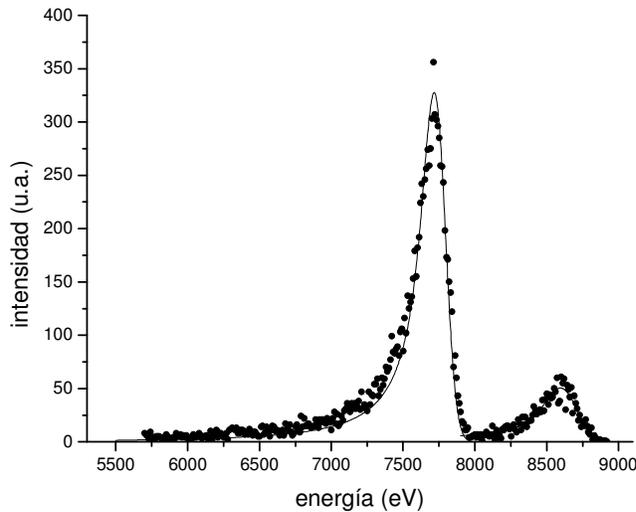


Figura 7.10. Espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Cu con energía incidente de 8815 eV.

Para determinar la intensidad de los picos, realicé un ajuste de los mismos (líneas continuas en Figuras 7.5-7.10). Como mencioné anteriormente, ajusté los picos Compton con funciones de Voight modificadas y para los picos Raman determiné una función de ajuste; más adelante explico cómo obtuve la misma.

Como puede verse, al aumentar la energía de la radiación incidente, la contribución del pico Raman cobra más importancia y cuando la energía se aproxima a la del borde de absorción la intensidad del pico Raman supera a la intensidad del pico Compton. En la condición de resonancia el pico Raman domina el fondo del pico fluorescente; es por ello que el efecto Raman debe ser considerado ya que afecta a la cuantificación.

7.4.1. Método Para Determinar las Secciones Eficaces Raman

El número de fotones con energía E_S que son detectados, producidos por la interacción con la muestra de los fotones incidentes de energía E_0 se puede expresar de la siguiente manera:

$$N(E_S) = N_0(E_0) \Delta \sigma(E_0) c \epsilon(E_S) G \quad (7.5)$$

siendo $N_0(E_0)$ el número de fotones incidentes, Δ el ángulo sólido subtendido por el detector, $\sigma(E_0)$ la sección eficaz de interacción, c la concentración del elemento en la muestra y G es un factor de absorción que depende de los coeficientes de atenuación másicos de la muestra para los fotones incidentes y dispersados, $\mu(E_0)$ y $\mu(E_S)$. $\epsilon(E_S)$ representa la eficiencia del detector a la energía E_S ; en el rango de energías utilizadas puede considerarse que la eficiencia es constante.

En esta expresión están involucrados factores experimentales; por eso, para determinar la sección eficaz de Raman se utiliza la intensidad de la línea fluorescente

K_α con el propósito de cancelar estos factores. De esta manera, la ecuación 7.5 se escribe para el pico Raman y para el pico fluorescente y luego se hace el cociente entre ellos. Se obtiene entonces la siguiente expresión para la sección eficaz Raman:

$$\sigma(E_0) = \frac{I_0^F I_R \tau(E_0) G_F}{I_0^R I_F R G_S} \quad (7.6)$$

donde I_0^F , I_0^R son las intensidades de los haces incidentes para las mediciones de fluorescencia y Raman respectivamente; I_F , I_R son las intensidades de los picos fluorescente y Raman y el factor R se define como:

$$R = 1 - \frac{1}{r} \quad (7.7)$$

siendo r la razón de salto.

El factor de absorción G_F para una muestra de espesor d, densidad ρ , haz incidente con energía E_0 y energía de los fotones fluorescentes E_F , con ángulos de incidencia y emergencia de 45° es:

$$G_F = \frac{1 - \exp\left[-\frac{2(\mu(E_0) + \mu(E_F))d\rho}{\sqrt{2}}\right]}{\mu(E_0) + \mu(E_F)} \quad (7.8)$$

El factor de absorción G_S depende de la energía de los fotones Raman, por lo cual se necesita realizar un cálculo más detallado. Utilizando la ecuación 7.4 se tiene una distribución de emisión normalizada:

$$d\Sigma(E_0, E_S) = \frac{1}{N(E_0)} \frac{E_S}{(\Omega_K - \Omega_L - E_S)^2 + \Gamma_K^2} dE_S \quad (7.9)$$

en la cual el factor de normalización es:

$$N(E_0) = \int_0^{E_0 - \Omega_L} \frac{E_S}{(\Omega_K - \Omega_L - E_S)^2 + \Gamma_K^2} dE_S \quad (7.10)$$

De esta manera, el factor de absorción G_S para una energía incidente E_0 es:

$$G_S = \int_0^{E_0 - \Omega_L} \frac{1 - \exp\left[-\frac{2(\mu(E_0) + \mu(E_S))d\rho}{\sqrt{2}}\right]}{\mu(E_0) + \mu(E_S)} \frac{d\Sigma(E_0, E_S)}{dE_S} dE_S \quad (7.11)$$

Como en el caso de fluorescencia, al producirse una vacancia la misma puede ser llenada mediante una transición radiativa o mediante una transición no radiativa; es decir, cuando el fotón incide con una energía menor al borde de absorción y se emite un electrón, esa vacancia puede ser llenada por un electrón de una capa superior

emitiéndose un fotón o bien puede tener lugar el llamado efecto Raman “auger” [7.20]. Las secciones eficaces que obtengo con la ecuación 7.6 son las totales, para estudiar las secciones eficaces radiativas, se debe multiplicar por la producción de fluorescencia.

7.4.2. Función de Ajuste de los Picos Raman

Tal como se puede ver en los espectros mostrados en las Figuras 7.5-7.10, el pico Raman tiene una forma asimétrica, presentando un decaimiento en la zona de bajas energías del pico. Esta forma se debe al continuo de estados que se encuentran por encima del nivel de Fermi y que están disponibles para los electrones excitados; la probabilidad de transición decrece exponencialmente a medida que la energía del estado final sobre el mínimo de la banda de conducción aumenta [7.13].

Por lo tanto, para obtener la forma observada experimentalmente, convolucioné el modelo teórico para la sección eficaz diferencial con la resolución del detector, que está representada por una función gaussiana. De esta manera, ajusté la forma del pico que se observa en los espectros medidos con la siguiente función:

$$\Phi \int_0^{E_0 - \Omega_L} \frac{E}{(\Omega_K - \Omega_L - E)^2} e^{-\frac{(E_S - E)^2}{2\delta^2}} dE \quad (7.12)$$

donde E_0 es la energía de los fotones incidentes, E_S es la energía de los fotones dispersados, Ω_K y Ω_L son las energías de los bordes de absorción K y L respectivamente. El término gaussiano responde a la función del instrumento, representando el factor δ la resolución del detector. Φ es una constante en la que están representados parámetros experimentales como intensidad incidente, ángulos sólidos, eficiencia del detector.

Las variables de ajuste de esta función son el límite superior de la integral ($E_0 - \Omega_L$) y el factor Φ . Calculo la intensidad del pico Raman integrando esta expresión, lo cual es equivalente a determinar el área bajo la curva de ajuste.

7.4.3. Cálculo de las Secciones Eficaces Raman

Obtuve las secciones eficaces Raman radiativas mediante la ecuación 7.6 con las intensidades de los picos Raman dadas por la integración de la expresión 7.12; las intensidades de los picos fluorescentes fueron determinadas ajustándolos mediante funciones gaussianas.

Los valores obtenidos para cada una de las muestras para todas las energías incidentes se exponen en las Tablas 7.2, 7.3, 7.4, 7.5. Los errores correspondientes se determinaron mediante propagación de la ecuación 7.6, siendo del orden del 15%.

Tabla 7.2. Secciones eficaces Raman tipo KL para la muestra de Mn

$E_{\text{incidente}} - \Omega_K$ (eV)	σ_{KL} radiativa (cm ² /g)
-813	0.018 ± 0.003
-763	0.019 ± 0.003
-713	0.018 ± 0.003
-663	0.018 ± 0.003
-613	0.020 ± 0.003
-563	0.022 ± 0.003
-513	0.026 ± 0.004
-463	0.031 ± 0.005
-413	0.037 ± 0.006
-363	0.042 ± 0.006
-313	0.052 ± 0.008
-263	0.06 ± 0.01
-213	0.08 ± 0.01
-163	0.11 ± 0.02
-113	0.16 ± 0.02
-63	0.32 ± 0.05

Tabla 7.3. Secciones eficaces Raman tipo KL para la muestra de Fe

$E_{\text{incidente}} - \Omega_K$ (eV)	σ_{KL} radiativa (cm ² /g)
-821	0.022 ± 0.003
-771	0.024 ± 0.004
-721	0.025 ± 0.004
-671	0.028 ± 0.004
-621	0.031 ± 0.005
-571	0.035 ± 0.005
-521	0.038 ± 0.006
-471	0.042 ± 0.006
-421	0.047 ± 0.007
-371	0.057 ± 0.009
-321	0.07 ± 0.01
-271	0.07 ± 0.01
-221	0.10 ± 0.02
-171	0.14 ± 0.02
-121	0.20 ± 0.03
-71	0.34 ± 0.05

Tabla 7.4. Secciones eficaces Raman tipo KL para la muestra de Cu

$E_{\text{incidente}} - \Omega_{\text{K}}$ (eV)	σ_{KL} radiativa (cm^2/g)
-815	0.025 ± 0.004
-765	0.029 ± 0.004
-715	0.030 ± 0.005
-665	0.032 ± 0.005
-615	0.037 ± 0.006
-565	0.041 ± 0.006
-515	0.044 ± 0.007
-465	0.052 ± 0.008
-415	0.058 ± 0.009
-365	0.06 ± 0.01
-315	0.08 ± 0.01
-265	0.09 ± 0.01
-215	0.12 ± 0.02
-165	0.15 ± 0.02
-115	0.21 ± 0.03
-65	0.35 ± 0.05

Tabla 7.5. Secciones eficaces Raman tipo KL para la muestra de Zn

$E_{\text{incidente}} - \Omega_{\text{K}}$ (eV)	σ_{KL} radiativa (cm^2/g)
-817	0.027 ± 0.004
-769	0.028 ± 0.004
-717	0.032 ± 0.005
-667	0.034 ± 0.005
-617	0.037 ± 0.006
-567	0.038 ± 0.006
-517	0.045 ± 0.007
-417	0.057 ± 0.009
-367	0.06 ± 0.01
-317	0.07 ± 0.01
-267	0.09 ± 0.01
-217	0.11 ± 0.02
-167	0.15 ± 0.04
-117	0.22 ± 0.03
-67	0.39 ± 0.06

7.4.4. Relación Entre Secciones Eficaces y Energía Incidente

El propósito es encontrar una relación entre las secciones eficaces Raman y la energía incidente. Para ello, para cada muestra, grafiqué los valores obtenidos de las secciones eficaces vs. la energía incidente y a las curvas así resultantes las ajusté con una función de la forma (la cual deriva de la expresión 7.9):

$$y = \frac{A}{(B - x)} \quad (7.13)$$

siendo A y B parámetros de ajuste. A es un factor de normalización y B representa la energía del borde K. Los valores de estos parámetros se muestran en la Tabla 7.6; comparé los valores obtenidos de las energías con valores tabulados [7.19].

Los gráficos se muestran en las Figuras 7.11, 7.12, 7.13 y 7.14. Están representadas las secciones eficaces medidas en función de la energía incidente y la función de ajuste dada por la ecuación 7.13. La línea vertical en cada caso indica la energía del borde de absorción K.

	A (cm ² eV/g)	B (eV)	Valores tabulados
Mn	56 ± 2	6534 ± 4	6540
Fe	64 ± 1	7107 ± 3	7111
Cu	59.1 ± 0.9	8980 ± 2	8979
Zn	56 ± 2	9665 ± 6	9661

Tabla 7.6. Parámetros de ajuste obtenidos para las cuatro muestras analizadas.

Comparé los valores de secciones eficaces obtenidas en este trabajo con valores informados en otros trabajos. Esta comparación se muestra en la Tabla 7.7.

Se debe destacar que el estudio de la dispersión Raman es una línea de investigación muy reciente, por lo cual no se cuenta con gran cantidad de datos para comparar los resultados. Por ejemplo, no hay información sobre secciones eficaces Raman para Mn y Fe.

En otros casos, la comparación no puede realizarse de forma directa: en este trabajo se presentan secciones eficaces radiativas y hay trabajos que presentan para Cu y Zn secciones eficaces radiativas diferenciales para algunas energías [7.1, 7.9, 7.6]. Entonces, a la sección eficaz diferencial, originalmente en unidades de r_0^2 (r_0 es el radio del átomo de Bohr), se la expresó en unidades de cm²/g y se multiplicó por 4π para obtener sección eficaz total. Incluso, en el caso de referencia 7.6, los datos se debieron obtener de un gráfico ya que los autores no presentaron los datos numéricamente; esto dificulta el tratamiento de errores al tener que estimar los errores asociados a esos valores.

Comparaciones de secciones eficaces para Cu y Zn se realizaron a partir de resultados expuestos en referencia [7.21].

Como puede verse en la Tabla 7.7, los valores de secciones eficaces Raman obtenidos en este trabajo están de acuerdo con los valores informados en trabajos publicados.

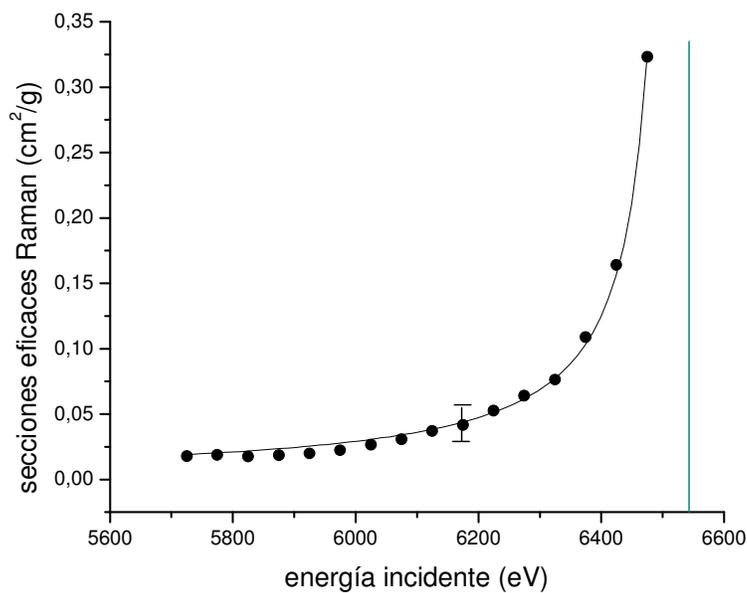


Figura 7.11. Secciones eficaces Raman tipo KL obtenidas para la muestra de Mn (puntos) y el correspondiente ajuste (línea continua).

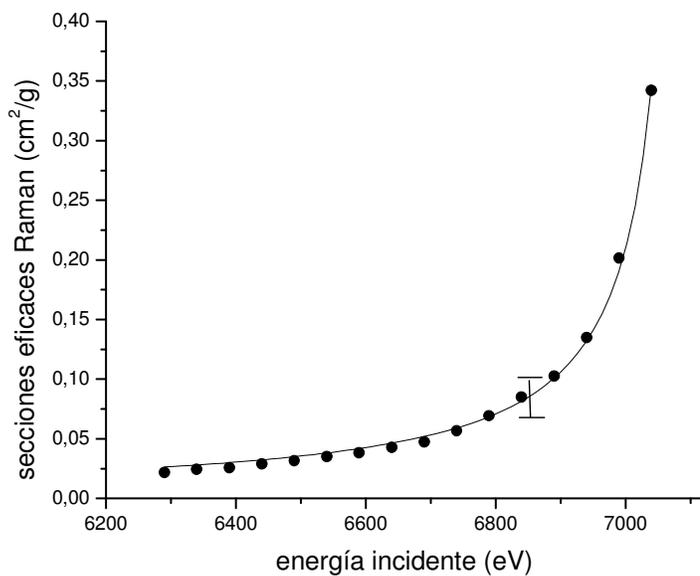


Figura 7.12. Secciones eficaces Raman tipo KL obtenidas para la muestra de Fe (puntos) y el correspondiente ajuste (línea continua).

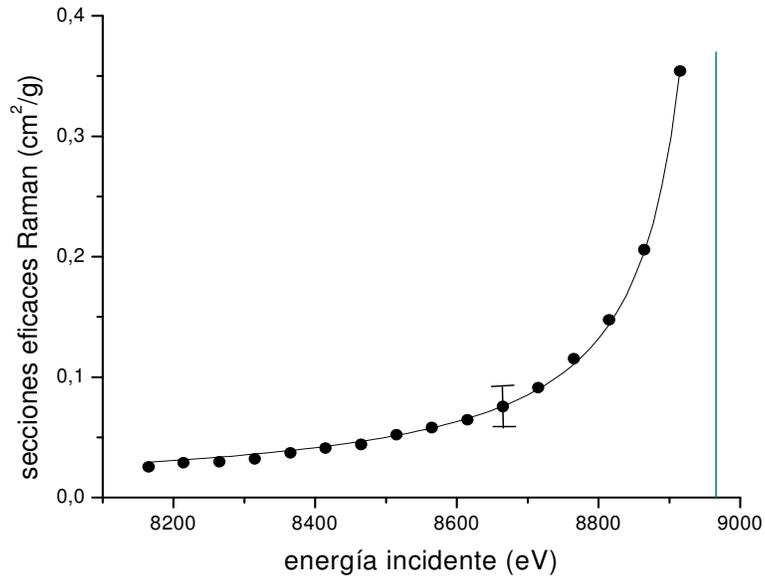


Figura 7.13. Secciones eficaces Raman tipo KL obtenidas para la muestra de Cu (puntos) y el correspondiente ajuste (línea continua).

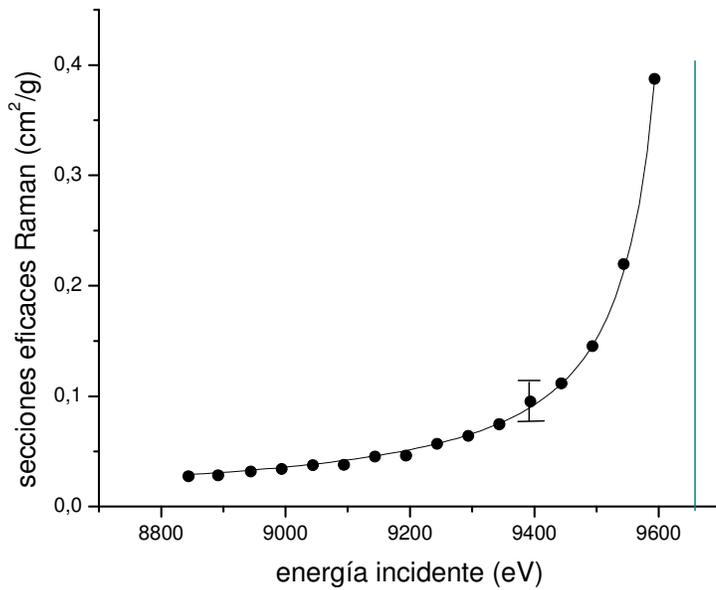


Figura 7.14. Secciones eficaces Raman tipo KL obtenidas para la muestra de Zn (puntos) y el correspondiente ajuste (línea continua).

Comparación de los valores obtenidos con otros trabajos

Elemento	Energía	Este trabajo	Sparks	Bannett <i>et al.</i>	Hämäläinen <i>et al.</i>
Cu	8041	0.027±0.004	0.024±0.004	0.022±0.002	
Cu	8730	0.10±0.02			0.09±0.02
Cu	8830	0.17±0.02			0.19±0.02
Zn	8041	0.016±0.002	0.012±0.004	0.012±0.001	
Zn	9410	0.11±0.02			0.11±0.02
Zn	9510	0.18±0.03			0.22±0.04

Tabla 7.7. Comparación de las secciones eficaces radiativas obtenidas en este trabajo con valores informados por distintos autores: Sparks [7.1], Bannet et al [7.2] y Hämäläinen et al [7.6]. Las secciones eficaces están expresadas en unidades de cm^2/g .

7.5. ESTUDIO DE LA DISPERSION RAMAN EN OXIDOS Y COMPARACION CON PUROS

Como expliqué en la sección precedente, el efecto Raman resonante es un proceso de dispersión inelástica que se produce cuando la energía de la radiación incidente se aproxima por debajo a la energía del borde de absorción del elemento a analizar. En la ecuación 7.1, correspondiente a la conservación de energía de las cantidades involucradas en el proceso de dispersión, se menciona la energía de Fermi aclarando que puede ser despreciada; sin embargo, al considerar óxidos se debe tener en cuenta y debe utilizarse al momento de determinar las secciones eficaces.

El pico Raman presenta una forma asimétrica, con un decaimiento en la parte de bajas energías y un corte pronunciado en la zona de altas energías, correspondiente a la máxima energía de los fotones emitidos, es decir, cuando el electrón arrancado tiene energía cinética igual a cero. El estado de oxidación de la muestra puede influir en la forma del pico, ya que la máxima energía de los fotones es igual a $E_0 - \Omega_L - e_f$ (según la ecuación 7.1), estando involucrada la energía de Fermi; y en la zona de bajas energías también influye, ya que esa forma asimétrica está dada por la probabilidad que tienen los electrones eyectados de ocupar niveles que están sobre el nivel de Fermi [7.13].

7.5.1. Muestras Estudiadas

Estudí el efecto Raman en muestras puras y en óxidos para analizar si el estado de oxidación de la muestra influye en las secciones eficaces; es decir, si el estado de oxidación de la muestra puede influir en el proceso de dispersión Raman resonante. La metodología de trabajo es igual a la utilizada en el caso de muestras puras.

De la misma forma que para muestras puras, calculé las secciones eficaces para distintas energías incidentes y establecí una dependencia con la energía. Posteriormente, comparé los resultados entre los óxidos y las correspondientes muestras puras.

Las muestras analizadas fueron láminas puras (>99.99%) de Mn, Fe, Cu con espesores de 45 μm , 0.1 mm y 7.5 μm respectivamente y láminas de óxidos (>99%) de Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO y Cu_2O con espesores de 2.2 mm, 1.3 mm, 1.25 mm y 1.3 mm respectivamente.

7.5.2. Condiciones Experimentales

Todas las muestras fueron irradiadas con un haz monocromático realizando un barrido de energías por debajo del borde de absorción de cada elemento para poder ver las emisiones Raman. Los barridos comenzaron aproximadamente 1 keV antes del borde en pasos de 50 eV para acercarse al mismo. El tiempo de medición en esta etapa fue de entre 300 segundos y 600 segundos, dependiendo de la muestra.

También se realizaron barridos de aproximadamente 40 eV en pasos de 1 eV alrededor del borde de absorción para determinar la energía del mismo correspondiente a cada muestra.

También se midieron los picos fluorescentes (con energías de excitación por arriba del borde de absorción) para normalizar los picos Raman. Los espectros fluorescentes se tomaron durante 300 segundos.

La descripción del montaje experimental y la tarea de laboratorio son iguales a las explicadas en el caso de las muestras puras, así como el posterior análisis de los datos.

7.5.3. Resultados

La Tabla 7.8 muestra las energías del borde de absorción de cada muestra obtenidas a partir de la curva de intensidad vs. energía, inspeccionando el cambio de signo de la derivada segunda.

Muestra	Energía del borde de absorción K(eV)
Mn	6536 \pm 1
Mn_2O_3	6542 \pm 1
Fe	7106 \pm 1
Fe_2O_3	7110 \pm 1
Cu	8978 \pm 1
CuO	8982 \pm 1
Cu_2O	8979 \pm 1

Tabla 7.8. Energías de borde de absorción

Una vez determinadas las energías de los bordes de absorción K, estudié aquellos espectros que satisfacen la condición de resonancia (energía incidente menor que la energía del borde de absorción). En el caso de óxidos, la máxima energía de los picos cambia según $E_0 - \Omega_L - e_f$, cada pico Raman se desplaza unos pocos eV hacia la zona de bajas energías debido al cambio en la energía del borde de absorción; sin

embargo, las áreas de los picos Raman de óxidos y de los correspondientes elementos puros son bastante similares.

Siguiendo los pasos ya detallados para muestras puras, calculé las secciones eficaces radiativas para los óxidos. Los resultados se muestran en las Tablas 7.9-7.12.

Tabla 7.9. Secciones eficaces Raman tipo KL para Mn_2O_3

$E_{inc} - E_{bordeK}$ (eV)	σ_{KL} (cm ² /g)
-814	0.014 ± 0.002
-764	0.015 ± 0.002
-714	0.017 ± 0.003
-664	0.016 ± 0.002
-614	0.018 ± 0.003
-564	0.019 ± 0.003
-514	0.021 ± 0.003
-464	0.039 ± 0.006
-414	0.033 ± 0.005
-364	0.037 ± 0.006
-314	0.045 ± 0.007
-264	0.053 ± 0.008
-214	0.07 ± 0.01
-164	0.09 ± 0.01
-114	0.14 ± 0.02
-64	0.24 ± 0.04

Tabla 7.10. Secciones eficaces Raman tipo KL para Fe_2O_3

$E_{inc} - E_{bordeK}$ (eV)	σ_{KL} (cm ² /g)
-821	0.006 ± 0.001
-771	0.008 ± 0.001
-721	0.008 ± 0.001
-671	0.009 ± 0.001
-621	0.010 ± 0.002
-571	0.011 ± 0.002
-521	0.012 ± 0.002
-471	0.013 ± 0.002
-421	0.015 ± 0.002
-371	0.018 ± 0.003
-321	0.022 ± 0.003
-271	0.023 ± 0.003
-221	0.033 ± 0.005
-171	0.043 ± 0.006
-121	0.06 ± 0.01
-71	0.11 ± 0.02

Tabla 7.11. Secciones eficaces Raman tipo KL para CuO

$E_{\text{inc}} - E_{\text{bordeK}} \text{ (eV)}$	$\sigma_{\text{KL}} \text{ (cm}^2\text{/g)}$
-818	0.017 ± 0.003
-768	0.020 ± 0.003
-718	0.019 ± 0.003
-668	0.021 ± 0.003
-618	0.024 ± 0.004
-568	0.028 ± 0.004
-518	0.032 ± 0.005
-468	0.037 ± 0.006
-418	0.041 ± 0.006
-368	0.049 ± 0.007
-318	0.055 ± 0.008
-268	0.07 ± 0.01
-218	0.09 ± 0.01
-168	0.11 ± 0.02
-118	0.15 ± 0.02
-68	0.26 ± 0.04

Tabla 7.12. Secciones eficaces Raman tipo KL para Cu₂O

$E_{\text{inc}} - E_{\text{bordeK}} \text{ (eV)}$	$\sigma_{\text{KL}} \text{ (cm}^2\text{/g)}$
-814	0.020 ± 0.003
-764	0.021 ± 0.003
-714	0.023 ± 0.003
-664	0.024 ± 0.004
-614	0.030 ± 0.005
-564	0.033 ± 0.005
-514	0.039 ± 0.006
-464	0.045 ± 0.007
-414	0.052 ± 0.008
-364	0.056 ± 0.008
-314	0.061 ± 0.009
-264	0.08 ± 0.01
-214	0.09 ± 0.01
-164	0.12 ± 0.02
-114	0.18 ± 0.03
-64	0.37 ± 0.05

Grafiqué los valores obtenidos de secciones eficaces vs. la diferencia entre la energía incidente y la energía del borde de absorción para los óxidos, comparándolos con los obtenidos para muestras puras. Como expliqué anteriormente, ajusté los valores con una función de la forma

$$Y = \frac{A}{B' - x} \quad (7.14)$$

donde A continúa siendo una constante y B' ahora debe ser aproximadamente 0, ya que la variable independiente es la energía incidente menos la energía del borde de absorción K.

En la Tabla 7.13 se muestran los valores de los parámetros A y B' resultantes de los ajustes. A continuación, las Figuras 7.15, 7.16 y 7.17 muestran los valores de las secciones eficaces vs. diferencia de energía para los óxidos y las muestras puras, con los correspondientes ajustes no lineales mediante una expresión con la forma funcional de la sección eficaz teórica (ecuación 7.14).

Muestra	A (cm ² eV/g)	B' (eV)
Mn	14 ± 1	-10 ± 2
Mn ₂ O ₃	14 ± 1	-10 ± 2
Fe	18 ± 1	-16 ± 2
Fe ₂ O ₃	18 ± 2	-16 ± 1
Cu	22 ± 1	-1 ± 1
CuO	22 ± 1	-4 ± 1
Cu ₂ O	22 ± 1	-4 ± 1

Tabla 7.13. Parámetros de ajuste obtenidos para óxidos y muestras puras.

Observando las Figuras 7.15, 7.16 y 7.17 puede verse que las curvas correspondientes a muestras puras y aquellas correspondientes a óxidos presentan un comportamiento similar; es decir, el parámetro A perteneciente a una muestra pura es comparable con el perteneciente al óxido, tal como puede verse en la Tabla 7.13. Pareciera haber una diferencia entre Cu y sus óxidos, pero al estudiar la Figura 7.16 se ve que esta discrepancia está dentro del rango de error.

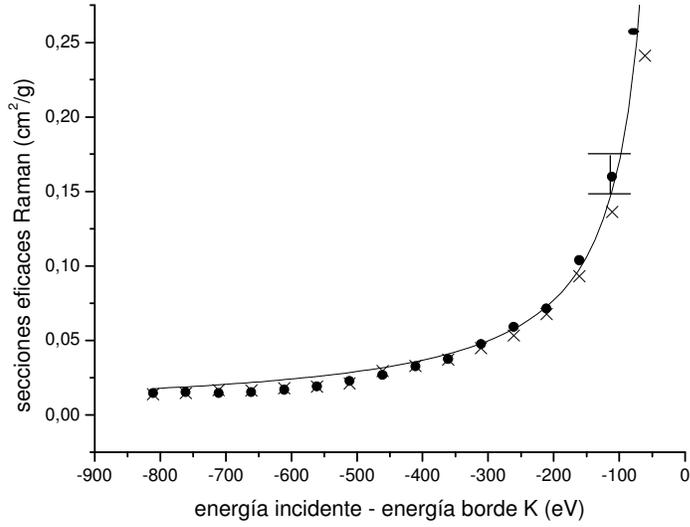


Figura 7.15. Secciones eficaces Raman tipo KL para Mn (puntos) y Mn₂O₃ (cruces) y ajuste no lineal para Mn.

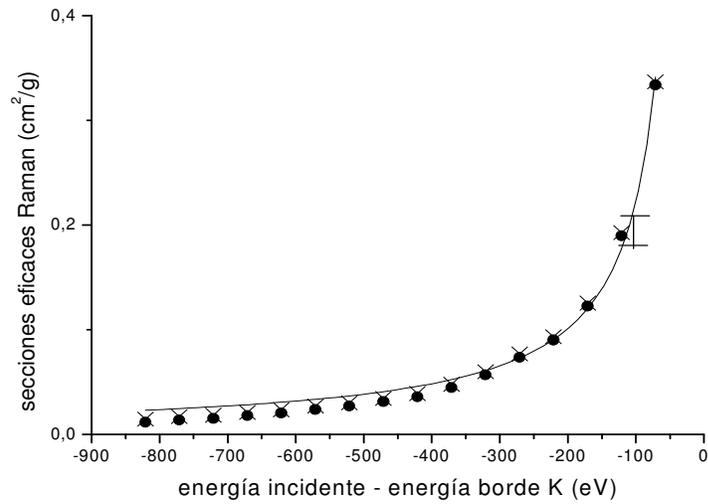


Figura 7.16. Secciones eficaces Raman tipo KL para Fe (puntos) y Fe₂O₃ (cruces) y ajuste no lineal para Fe.

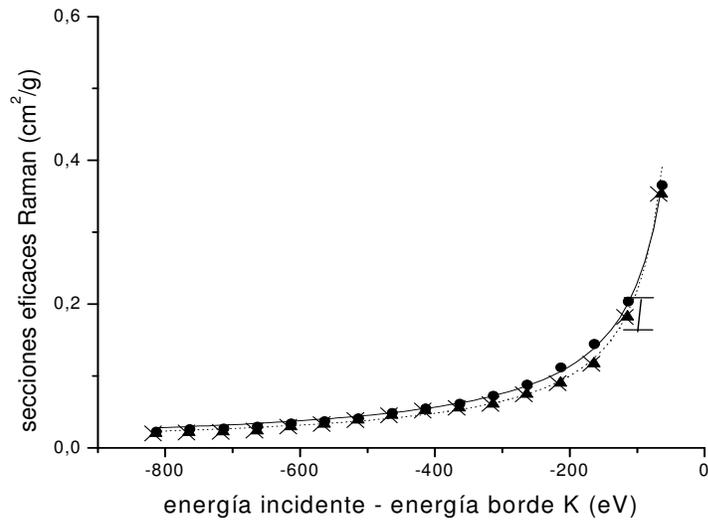


Figura 7.17. Secciones eficaces Raman tipo KL para Cu (puntos), CuO (triángulos) y Cu₂O (cruces) y ajuste no lineal con línea continua para Cu y línea punteada para CuO y Cu₂O.

7.6. CONCLUSIONES

El efecto Raman tiene un comportamiento altamente resonante ya que se refuerza significativamente a medida que la energía incidente se aproxima por debajo al borde de absorción. En análisis por fluorescencia de rayos X, cuando se excita con haces monocromáticos, pueden estar presentes en el espectro los picos fluorescentes y los picos Raman. Estos últimos contribuyen al fondo de las líneas características, limitando la sensibilidad: por ejemplo, en el caso de impurezas de Al en Si, al excitar con una energía mayor al borde de absorción de Al y menor al borde de absorción de Si, aparece el pico Raman de Si que se superpone al pico fluorescente de Al. Por esta razón, deben identificarse los picos Raman y debe evaluarse su contribución para lograr una correcta cuantificación de la muestra.

En este Capítulo presenté un estudio del efecto Raman utilizando radiación de sincrotrón monocromática; este tipo de excitación resulta ideal debido a sus propiedades: alta intensidad, colimación y posibilidad de monocromatizar.

Analicé muestras puras para luego comparar los resultados con óxidos. Calculé secciones eficaces para distintas energías incidentes y propuse una dependencia con la energía incidente. Esto permite determinar las secciones eficaces en un amplio rango de energías, no sólo para las energías de excitación empleadas en el trabajo experimental [7.22]. Por otra parte, mediante el método empleado pueden calcularse secciones eficaces para otros elementos de interés. Esta contribución es sumamente importante ya que hasta el momento no se cuenta con una base de datos completa y se requiere cuantificar la probabilidad de ocurrencia de este fenómeno que afecta al análisis por fluorescencia de rayos X.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el estado de oxidación de la muestra no influye en la probabilidad de ocurrencia de efecto Raman. Como puede verse en las Figuras 7.15, 7.16 y 7.17 los valores de las secciones eficaces de muestras puras y los de óxidos no presentan diferencias apreciables.

Por último, resta un comentario acerca de la dependencia de las secciones eficaces Raman con la polarización de la radiación incidente.

Me dediqué a estudiar el efecto Raman utilizando radiación de sincrotrón; como mencioné al comenzar este Capítulo, también se estudió utilizando radiación no polarizada como la proveniente de un tubo de rayos X [7.5] y haces inducidos por protones [7.3, 7.4]. Según estudios teóricos [7.9], la radiación Raman es no polarizada y las secciones eficaces no dependen del estado de polarización de la radiación incidente. Esto ha sido verificado experimentalmente, estudiando la dispersión Raman en Ni utilizando radiación polarizada de sincrotrón y un haz monocromático con energía correspondiente a la línea K_{α} de Cu inducido por protones [7.23]. En ese trabajo, se encontró que los valores de las secciones eficaces coinciden para ambos métodos de excitación, verificando las predicciones teóricas.

Referencias

- [7.1] C. J. Sparks, *Phys Rev Lett* **33**, 262 (1974)
- [7.2] Y. B. Bannett, I. Freund, *Phys Rev Lett* **34**, 372 (1975)
- [7.3] A. G. Karydas, T. Paradellis, *J Phys B At Mol Opt Phys* **30**, 1893 (1997)
- [7.4] A. G. Karydas, M. Budnar, Z. Smit, Ch. Zarkadas, T. Paradellis, *Nucl Instrum and Methods B* **189**, 43 (2002)
- [7.5] P. Suortti, *Phys. Stat. Sol. b* **91**, 657 (1979)
- [7.6] K. Hämäläinen, S. Manninen, P. Suortti, S.P. Collins, M.J. Cooper, D. Laundry, *J. Phys.:Condens. Matter* **1**, 5955 (1989)
- [7.7] J. Tulki, T. Aberg *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15**, 435 (1982)
- [7.8] J.P. Briand, D. Girard, V.O. Kostroun, P. Chevalier, K. Wohrer, J.P. Moss *Phys. Rev. Lett.* **46** 1625 (1981)
- [7.9] Y. B. Bannett, D. C. Rapaport, I. Freund, *Phys. Rev. A* **16**, 2011 (1977)
- [7.10] S. Manninen, P. Suortti, M. J. Cooper, J. Chomilier, G. Loupías, *Phys Rev B* **34** 8351 (1986)
- [7.11] G. Bradley Armen, J.C. Levin, I.A. Sellin, *Phys Rev A* **53**, 772 (1996)
- [7.12] Singh, D. Mehta, N. Singh, S. Puri, J. S. Shahi, *Nucl Instrum and Methods B* **225**, 198 (2004)
- [7.13] K. Baur, J. Kerner, S. Brennan, A. Singh, P. Pianetta, *J Appl Phys* **88**, 4642 (2000)
- [7.14] J. E. Rubenson, *J Electr Spectros Relat Phenom* **110-111**, 135 (2000)
- [7.15] H. Angren, F. Gel'mukhanov, *J Electr Spectros Relat Phenom* **110-111**, 153 (2000)
- [7.16] C. A. Pérez, M. Radtke, H. J. Sánchez, H. Tolentino, R. T. Neuenschwander, W. Barg, M. Rubio, M. I. Silveira Bueno, I. M. Raimundo, J. R. Rohwedder, *X-Ray Spectrom.* **28**, 320 (1999)
- [7.17] A. R. D. Rodrigues, R. H. A Farias, M. J. Ferreira, G. S. Franco, L. C. Janhnel, L. Lin, A. C. Lira, R. T. Neuneschwander, C. Pardine, F. Rafael, A. Rosa, C. Scorzato, C. E. T. Gonçualves da Silva, A. Romeu da Silva, P. F. Tavares, D. Wisnivesky, A. Craievich. Proceedings of the Particle Accelerator Conference - PAC97, Vancouver, 1997

[7.18] PeakFit v4.12 for Windows, Copyright 2003, SeaSolve Software Inc., Portions Copyright 2000-2003 SYSTAT Software Inc.

[7.19] W. H. McMaster, N. Kerr del Grande, J. H. Mallet, J. Hubbell, *Compilation of X Ray Cross Sections*, Report UCRL 50174, Sect. 2 Rev. 1 Lawrence Radiation Laboratory, Livermore, CA (1969)

[7.20] G.S. Brown, M.H. Chen, Crasemann B, G.E. Ice, *Phys Rev Lett* **45** 1937 (1980)

[7.21] M.O. Krause, *J Phys Chem Data* **8**, 307 (1979)

[7.22] H.J. Sánchez, M.C. Valentinuzzi, C. Pérez, *J Phys B: At Mol Opt Phys*, **39** 4317 (2006)

[7.23] Ch. Zarkadas, A.G. Karydas, M. Müller. B. Beckhoff, *Spectrochimica Acta Part B*, **61** 189 (2006)

Conclusiones Generales

En este trabajo describí una técnica de análisis por fluorescencia de rayos X: la técnica de reflexión total (TXRF). El motivo de centrar mi trabajo de tesis en esta técnica radica en las características de la misma, las cuales representan ventajas frente a técnicas convencionales: las muestras son fáciles de preparar; se logra una eficiente excitación de la muestra y una eficiente detección de la radiación característica; el fondo es bajo; hay baja transferencia de energía. Todas estas características permiten que los límites de detección sean del orden de los picogramos, logrando un muy buen análisis cuantitativo.

La fuente de excitación utilizada en nuestro laboratorio es un tubo de rayos X con ánodo de Mo. Para excitar una muestra en condiciones de reflexión total es necesario colimar y guiar hacia la misma el haz de fotones emitidos por el tubo. Para ello desarrollé un dispositivo, denominado guía de haz (Capítulo 4). Este dispositivo es muy fácil de construir y puede montarse en cualquier tipo de espectrómetro; otra ventaja es su bajo costo. Puede trabajarse con guías de distintas dimensiones y configuraciones, según los requerimientos experimentales.

Con el propósito de facilitar la tarea de laboratorio, presenté un modelo matemático que permite predecir para cada arreglo experimental la configuración, disposición y dimensiones más convenientes de la guía de haz.

De esta manera se tiene estandarizado el método de análisis por reflexión total de rayos X con guías de haces y analicé dos tipos de muestras: muestras de agua tomadas a lo largo del río Suquía (Capítulo 5) y muestras de saliva y fluido gingival (Capítulo 6). En el caso de muestras de agua determiné la composición elemental de las mismas para detectar posibles fuentes de contaminación. En el caso de muestras de saliva y fluido, analicé la concentración de elementos como Ca y Zn que permiten establecer una relación entre osteoporosis y enfermedad periodontal; como lo expliqué en el capítulo correspondiente, esto es sumamente importante ya que una consecuencia de la osteoporosis es la enfermedad periodontal que lleva a la pérdida de piezas dentarias.

Lo interesante de presentar estas dos aplicaciones es remarcar que la tarea de un físico no es solamente un trabajo aislado en el laboratorio, sino una interacción con otras disciplinas que resulta muy importante ya que permite avanzar en distintas áreas y se promueve el intercambio de conocimientos que es enriquecedor y necesario para progresar.

En los Capítulos 5 y 6 presenté análisis realizados en nuestro laboratorio, pero una fuente de irradiación que también utilizamos es la radiación de sincrotrón, en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, en Campinas, Brasil. Allí también se realizan análisis por reflexión total de rayos X, contando con las ventajas de esta fuente que son su colimación, alta intensidad y el hecho de que puede monocromatizarse, lo que permite excitar selectivamente. Pero excitando con radiación intensa y monocromática tiene lugar un efecto altamente resonante, que es el efecto Raman (Capítulo 7). Este efecto es responsable de las diferencias entre los valores medidos y los tabulados de los coeficientes másicos de atenuación (del orden del 5-10 %). En análisis por fluorescencia de rayos X los picos Raman pueden estar presentes en el espectro fluorescente,

interfiriendo con los picos fluorescentes y afectando a la cuantificación. Otro inconveniente es que el efecto Raman puede alterar la forma de los picos de rayos X característicos: en muestras de número atómico bajo como Si, Al, P; los fotones característicos pueden sufrir en la misma muestra dispersión Raman ya que su energía es menor y próxima a la del borde de absorción correspondiente. Si bien esta contribución es menor, hay que tener en cuenta que esos fotones dispersados se distribuyen a la izquierda del pico fluorescente, alterando su forma.

El trabajar con reflexión total me llevó a estudiar el efecto Raman ya que constituye una limitación para la técnica. En reflexión total se utiliza generalmente como sustrato Si y una importante aplicación es la detección de elementos livianos como el Al presentes en muy bajas concentraciones. Si bien con radiación de sincrotrón logra excitarse selectivamente al Al, se presenta el problema de que aparece el pico Raman de Si que se superpone al pico fluorescente de Al, afectando a la cuantificación.

No hay hasta el momento una base de datos completa que permita conocer para cada elemento y energía la probabilidad de ocurrencia del efecto Raman. Por ello me dediqué a estudiarlo y a determinar las secciones eficaces de dispersión Raman. Trabajé con Mn, Fe, Cu y Zn y con óxidos. Determiné las secciones eficaces para distintas energías incidentes y además propuse una relación entre sección eficaz y energía incidente. Esto permite determinar las secciones eficaces de esos elementos para todas las energías dentro del rango correspondiente. Además, queda ya establecido el método de determinación de secciones eficaces para cualquier elemento.

De esta manera se puede cuantificar el efecto Raman y tenerlo en cuenta en el análisis por reflexión total de rayos X con radiación de sincrotrón, la cual continúa siendo una gran herramienta para la determinación de elementos livianos.

Como perspectivas, en lo referente a la técnica de reflexión total en nuestro laboratorio, se plantea el construir un espectrómetro portátil para facilitar nuestra tarea experimental y tenerlo caracterizado para analizar distintos tipos de muestras y continuar nuestra tarea interdisciplinaria.

En lo que respecta al análisis mediante radiación de sincrotrón, lo próximo será continuar con el estudio de procesos de dispersión resonante para predecir cómo suceden estos procesos atómicos, cómo será la correspondiente distribución espectral y cómo se ven afectados los estudios por fluorescencia de rayos X.

Agradecimientos

Me es difícil encontrar las palabras justas para agradecer a quienes me ayudaron a armar este rompecabezas. A lo largo de todos los años en la Facultad encontré, además de colegas, grandes amigos.

En primer lugar, quiero agradecer a mi director por haberme guiado para ordenar correctamente las piezas, por brindarme siempre su apoyo y al mismo tiempo, darme la libertad necesaria. Gracias, Jorge, por enseñarme todo lo que sé, por brindarme tu guía y tu amistad.

A todos los integrantes del GEAN, porque de cada uno aprendí mucho. Menciono en especial a los más próximos: Daniel y José.

A mi mamá, por acompañarme siempre y por toda su ayuda en el Capítulo 5.

También agradezco a la Facultad, a todos quienes fueron mis docentes, y cómo no nombrar a Viviana Sbarato y Zulma Gangoso que me introdujeron al fabuloso y complicado mundo de la Física.

Al Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brasil) donde se realizó parte de este trabajo y al Laboratorio Nazionale di Frascati (Roma, Italia) por abrirme las puertas.

Y final y especialmente, al CONICET, por haberme otorgado la Beca Doctoral.