

**ANÁLISIS POR MICROFLUORESCENCIA DE RAYOS-X CON
RADIACIÓN SINCROTRÓN UTILIZANDO ÓPTICA CAPILAR:
PRINCIPIOS, DESARROLLOS Y APLICACIONES**

por

Carlos Alberto Pérez

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física como parte de los
requerimientos para acceder al grado de

Doctor en Física



*Facultad de Matemática, Astronomía y Física
Universidad Nacional de Córdoba*

December de 2004

Lic. Carlos Alberto Pérez
Autor

Dr. Héctor Jorge Sánchez
Director

A Luciane y Alice

AGRADECIMIENTOS

Después de todos estos años de mucho esfuerzo e intenso trabajo son muchas las personas que me acompañaron y esta es mi oportunidad para agradecerles. A la primera persona que quiero agradecer es a mi director de tesis, Héctor J. Sánchez, junto con el cual inciamos este trabajo y que gracias a su constante apoyo, estímulo y confianza depositada en mi contribuyó ampliamente para la concretización de este trabajo y para mi formación como físico. Agradezco además la gran amistad que supimos cultivar durante estos años. Quiero extender mis agradecimientos también a la Profesora Maria Izabel Bueno y sus colegas del Instituto de Química (IQ) de la UNICAMP por coordinar los trabajos tendientes a la compra de los equipamientos necesarios para el montaje de la línea de XRF del LNLS. Agradezco también al Profesor Aldo Craievich para su constante apoyo para la realización de este proyecto.

Va un amplio agradecimiento a todos los grupos técnicos del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) puesto que con su permanente apoyo permitieron concretizar la construcción y montaje de la línea de XRF y sus estaciones experimentales. Quiero agradecer a cada uno de mis colegas de grupo del LNLS por su apoyo y con los cuales cultivé una gran amistad y en especial a mi jefe, Hélio C. N Tolentino, por su apoyo y confianza así como sus importantes sugerencias e intercambio de ideas sobre instrumentación para rayos-X. Quería agradecer también al Dr. Martin Radtke, por su apoyo en el montaje y caracterización de la línea de XRF del LNLS en los inicios de su funcionamiento.

Agradezco a las personas con que tuve la posibilidad de interactuar para desarrollar las aplicaciones que son mostradas en este trabajo. En este sentido agradezco a Raúl Barrea, Mirian Grenón y José Abraham por sus aportes en lo que se relaciona a los estudios sobre cálculos dentales; a James Alves y Kazuo Fuzikawa del Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) por sus discusiones sobre el tema asociado a inclusiones fluídas y a Edénir Pereira-Filho y Marco Z. Arruda del Instituto de Química de la Universidad de Campinas (IQ/UNICAMP) por sus discusiones sobre los estudios realizados en plataformas de L'vov.

Finalmente no puedo dejar de agradecer toda la fuerza y apoyo dado por mi esposa Luciane y a nuestro principal motor de estímulo que es nuestra hija Alice. Deseo expresar también mis mayores agradecimientos para mis padres y mis hermanos por todos estos años de incalculable apoyo y cariño.

C.A.P.

Noviembre del 2004

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS.....	III
TABLA DE CONTENIDOS.....	IV
LISTA DE TABLAS.....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
RESUMEN.....	X
ABSTRACT.....	XI
1 INTRODUCCIÓN	12
REFERENCIAS.....	17
2 FÍSICA DE RAYOS-X.....	20
2.1 NATURALEZA Y PROPIEDADES DE LOS RAYOS-X.....	20
2.2 EMISIÓN DE RAYOS-X CONTINUOS.....	21
2.3 EMISIÓN DE RAYOS-X CARACTERÍSTICOS.....	21
2.3.1 <i>Espectro de Rayos-X Característicos</i>	22
2.3.2 <i>Efecto Auger</i>	23
2.3.3 <i>Producción de Fluorescencia de Rayos-X</i>	23
2.4 ATENUACIÓN DE LOS RAYOS-X EN LA MATERIA.....	24
2.5 PRINCIPIOS FÍSICOS DEL ANÁLISIS POR XRF.....	27
2.6 MÉTODOS DE ANÁLISIS CUANTITATIVOS POR XRF.....	27
REFERENCIAS.....	31
3 RADIACIÓN SINCROTRÓN.....	32
3.1 GENERALIDADES.....	32
3.1.1 <i>Propiedades</i>	32
3.2 LUZ SINCROTRÓN EMITIDA POR DIPOLOS MAGNÉTICOS.....	33
3.3 OTRAS FUENTES DE LUZ SINCROTRÓN.....	35
3.4 TÉCNICAS DE MICROANÁLISIS POR RAYOS-X CON RADIACIÓN SINCROTRÓN.....	37
3.4.1 <i>Micro-XAFS</i>	37
3.4.2 <i>Micro-XRD</i>	38
3.4.3 <i>Microtomografía</i>	38
3.4.4 <i>Microtomografía por XRF</i>	39
3.5 VENTAJAS DEL ANÁLISIS POR XRF USANDO RADIACIÓN SINCROTRÓN.....	39
REFERENCIAS.....	41
4 ANÁLISIS POR μ-XRF CON RADIACIÓN SINCROTRÓN.....	43
4.1 INTRODUCCIÓN.....	43
4.2 COMPARACIÓN DE LA μ -XRF CON OTRAS TÉCNICAS MICROANÁLITICAS.....	44
4.2.1 <i>Influencia de la Sección Eficaz de Producción de Fluorescencia</i>	45
4.2.2 <i>Producción de Fondo</i>	45
4.2.3 <i>Daños Inducidos por el Haz</i>	47
4.3 REQUERIMIENTOS PARA LA GENERACIÓN DE MICROHACES DE RAYOS-X.....	48
4.3.1 <i>Resolución Espacial</i>	48
4.3.2 <i>Flujo de Fotones</i>	48
4.3.3 <i>Óptica para Rayos-X</i>	49
4.3.3.1 <i>Óptica de Espejos</i>	50
4.3.3.2 <i>Óptica Capilar</i>	51
4.3.3.3 <i>Óptica de Fresnel y Bragg-Fresnel</i>	51
4.3.3.4 <i>Óptica de Refracción</i>	52
4.4 ESTUDIOS REALIZADOS SOBRE SISTEMAS DE FOCALIZACIÓN DE KIRKPATRICK-BAEZ.....	53

4.4.1	<i>Aberraciones Geométricas</i>	53
4.4.2	<i>Modelamiento de Superficies Elípticas</i>	55
4.4.3	<i>Efectos de Gravedad sobre el Espejo de Focalización Vertical</i>	58
4.4.4	<i>Estudios con el Programa de Trazado de Rayos SHADOW</i>	60
	REFERENCIAS.....	62
5	MICROCAPILARES PARA RAYOS-X	64
5.1	INTRODUCCIÓN.....	64
5.2	DESCRIPCIÓN.....	64
5.3	PRINCIPIOS FÍSICOS DE LA TRANSMISIÓN DE RAYOS-X A TRAVÉS DE LOS CAPILARES.....	65
5.4	ESTUDIOS REALIZADOS.....	67
5.4.1	<i>Caracterización de Microhaces de Rayos-X Generados por Capilares</i>	67
5.4.2	<i>Descripción del modelo</i>	68
5.4.3	<i>Resultados Obtenidos</i>	71
5.4.3.1	<i>Forma del Perfil, Tamaño y Divergencia del Microhaz</i>	71
5.4.3.2	<i>Procedimientos para la Optimización de los Capilares</i>	74
5.4.4	<i>Consideraciones Finales</i>	76
	REFERENCIAS.....	77
6	INSTRUMENTACIÓN PARA μ-SRXRF	78
6.1	INTRODUCCIÓN.....	78
6.2	LÍNEA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X DEL LNLS.....	79
6.2.1	<i>Descripción General</i>	79
6.2.2	<i>Desarrollo de Programas Especiales para la Adquisición de Datos</i>	80
6.2.3	<i>Cristal Monocromador</i>	83
6.2.3.1	<i>Resolución en Energía</i>	84
6.2.4	<i>Perfil Vertical del Haz</i>	85
6.2.5	<i>Flujo de Fotones</i>	86
6.3	DISEÑO, MONTAJE Y CARACTERIZACIÓN DE LA ESTACIÓN μ -XRF DEL LNLS.....	87
6.3.1	<i>Descripción general</i>	87
6.3.2	<i>Caracterización del Perfil Vertical a la Salida del Capilar Cónico</i>	89
6.3.3	<i>Divergencia del Microhaz</i>	90
6.3.4	<i>Medida del Factor de Ganancia del Capilar Cónico</i>	91
6.3.5	<i>Medida del Factor de Eficiencia del Capilar Cónico</i>	92
6.3.6	<i>Límites de Detección Obtenidos para μ-SRXRF con Capilar Cónico</i>	93
6.4	OTROS EQUIPAMIENTOS.....	95
6.4.1	<i>Estación de Fluorescencia de Rayos-X para Experiencias con Angulos Rasantes</i>	95
6.4.2	<i>Medidas de Mínimos Límites de Detección por TXRF</i>	96
	REFERENCIAS.....	98
7	APLICACIONES MÁS RELEVANTES REALIZADAS USANDO μ-SRXRF	100
7.1	INTRODUCCIÓN.....	100
7.2	APLICACIÓN AL ESTUDIO DE CÁLCULOS DENTALES HUMANOS.....	100
7.2.1	<i>Introducción</i>	100
7.2.2	<i>Formación del Cálculo Dental: Teorías de Mineralización</i>	101
7.2.3	<i>Estudio de la Distribución de Elementos por μ-SRXRF</i>	102
7.2.4	<i>Estudios Adicionales sobre la Incorporación de Zinc en Cálculos Dentales Humanos</i>	107
7.3	APLICACIÓN AL ESTUDIO DE INCLUSIONES FLUIDAS EN DEPÓSITOS DE MINÉRIOS HIDROTÉRMICAS.....	110
7.3.1	<i>Introducción</i>	110
7.3.2	<i>Estudio en Inclusiones Fluidas Individuales contenidas en Esmeraldas y Cuarzo</i>	112
7.3.2.1	<i>Mapeo de la Distribución de Elementos en Fases Líquidas y Sólidas</i>	113
7.3.2.2	<i>Análisis Semicuantitativo en Fases Líquidas de Inclusiones Fluidas</i>	117
7.4	APLICACIÓN AL ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE METALES EN PLATAFORMAS DE L'VOV.....	121
7.4.1	<i>Introducción</i>	121
7.4.2	<i>Mapeo de Zirconio en Plataformas de L'vov</i>	122
	REFERENCIAS.....	125
8	CONCLUSIONES	128

LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1. Notación utilizada en las ecuaciones (3-6) a (3-10).	29
Tabla 4-1. Principales aspectos de comparación entre diversas técnicas microanalíticas con sensibilidad a niveles traza.	44
Tabla 4-2. Valores de profundidad de penetración para electrones, protones y rayos x en varios materiales.	45
Tabla 4-3. Número de ionizaciones / keV de energía depositada en muestras de 1 μm de espesor.	47
Tabla 4-4. Distorción del punto focal debido a los efectos de aberración esférica	55
Tabla 4-5. Parámetros geométricos y valores obtenidos de los términos que contribuyen a las desviaciones de largo alcance total de los espejos.	58
Tabla 4-6. Características del punto focal como función del ángulo de incidencia de la radiación sobre los espejos.	61
Tabla 4-7. Características del punto focal como función de las desviaciones de largo alcance de los espejos.	62
Tabla 5-1. Glosario de símbolos utilizados	66
Tabla 5-2. Parámetros de divergencia angular, eficiencia y factor de ganancia para distintos tipos de capilares concentradores.	73
Tabla 6-1. Flujo de fotones medido y calculado para diversas energías del haz incidente.	86
Tabla 6-2. Parámetros medidos para el cálculo del factor de ganancia del capilar cónico.	92
Tabla 6-3. Parámetros medidos para el cálculo de la eficiencia del capilar cónico.	93
Tabla 6-4. Líneas de emisión de los elementos medidos en estándares certificados de espesor fino (Micromatter-CO) para la obtención de límites de detección absolutos por $\mu\text{-SXRf}$	93
Tabla 6-5. Concentraciones de los elementos en los patrones líquidos.	96
Tabla 7-1. Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de la primera esfera de coordinación en un entorno del átomo de Zn en cálculos subgingivales y en ambas muestras sintéticas. Se indican también los valores obtenidos por el método BVSM.	110
Tabla 7-2. Glosario de los términos utilizados en la ecuación (7-1).	118
Tabla 7-3. Valores de concentración de los elementos detectados en la fase líquida de tres inclusiones fluídas en esmeralda proveniente de la región de Capoeirana (Minas Gerais).	120
Tabla 7-4. Valores de concentración de los elementos detectados en la fase líquida de dos inclusiones fluídas contenidas en cuarzo proveniente del norte de Portugal.	121
Tabla 7-5. Ciclo térmico de una plataforma de L'vov utilizada en la determinación de Al en suspensiones de leche.	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1. Diagrama esquemático parcial de los niveles de energía mostrando transiciones que originan las series de líneas K y L .	22
Figura 2-2. Diagrama mostrando la atenuación de rayos-X en la materia.	26
Figura 2-3. Diagrama esquemático de la geometría de excitación de la muestra y detección de la intensidad fluorescente primaria.	28
Figura 2-4. Diagrama esquemático de la geometría de excitación de la muestra y detección de la radiación fluorescente primaria y secundaria.	30
Figura 3-1. Distribución de la radiación emitida por electrones no relativistas y relativistas acelerados.	33
Figura 3-2. Emisión de RS por un dipolo magnético.	34
Figura 3-3. Componente vertical y horizontal de la RS emitida por un dipolo magnético para diversos valores de energía.	35
Figura 3-4. Diseño esquemático mostrando la trayectoria adoptada por los electrones al atravesar un dispositivo de inserción.	36
Figura 3-5. Esquema de las características de emisión de un wiggler.	36
Figura 3-6. Esquema de las características de emisión de un ondulator.	37
Figura 3-7. Relación geométrica entre el vector de polarización de la radiación incidente (plano de la órbita de los electrones) y el vector de dispersión.	41
Figura 4-1. Diseño esquemático del montaje experimental para mediciones de μ -XRF.	43
Figura 4-2. Principio de funcionamiento de las lentes de refracción para rayos-X.	53
Figura 4-3. Diseño esquemático de los efectos de aberración esférica.	54
Figura 4-4. Esquema geométrico del espejo curvado elípticamente.	56
Figura 4-5. Esquema del sistema mecánico de curvamiento de espejos.	58
Figura 4-6. Efecto de gravedad sobre el espejo de focalización vertical como función del espesor t . a) Float glass, b) Silicio.	60
Figura 4-7. Simulación <i>Shadow</i> de las dimensiones de la fuente de luz sincrotrón para dipolo magnético (15°) del LNLS.	61
Figura 4-8. Simulación <i>Shadow</i> de las dimensiones del punto focal obtenido para el sistema de espejos elípticos en la configuración de Kirkpatrick-Baez.	61
Figura 5-1. Diagrama esquemático de un capilar cónico donde se muestra los principales factores geométricos involucrados.	64
Figura 5-2. Formas geométricas de los capilares estudiados.	69
Figura 5-3. Perfil del microhaz como función de la posición sobre el detector, calculado para diversas distancias entre la salida del capilar cónico y el detector. a) 1 mm, b) 5 mm, c) 9 mm, d) 13 mm, e) 20 mm, f) 30 mm.	73
Figura 5-4. Cálculo de los parámetros de caracterización del capilar cónico como función de su diámetro de salida y longitud. a) Superficie de eficiencia ideal, b) Superficie de factor de ganancia ideal.	74
Figura 5-5. Cálculo de los parámetros de caracterización de capilares para diversas geometrías concentradoras como función de la energía. a) eficiencia ideal, b) factor de ganancia ideal.	75
Figura 5-6. Comportamiento de los parámetros de caracterización para un capilar cónico de 75 μm de diámetro de entrada, 13 μm de diámetro de salida y 23.5 cm de longitud como función de la energía. a) eficiencia ideal, b) ganancia ideal.	76
Figura 6-1. Esquema general del anillo de almacenamiento del LNLS con sus respectivas líneas experimentales de trabajo.	78

Figura 6-2. Esquema de la Línea de Fluorescencia de Rayos-X (XRF) del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón. Vista lateral y superior.	81
Figura 6-3. Esquema general del sistema de interfases de la línea de XRF para monitoreo y control de los equipamientos por computadora.	82
Figura 6-4. Esquema general del sistema de adquisición de datos de la línea de XRF del LNLS.	82
Figura 6-5. Diagrama esquemático del cristal difractor para monocromatizar la radiación sincrotrón.	83
Figura 6-6. Diseño del monocromador de la línea de XRF mostrando el goniómetro del cristal difractor.	84
Figura 6-7. Medida del perfil vertical haz incidente a la salida de la línea de XRF. a) Haz blanco, b) Haz monocromático de 7 keV.	86
Figura 6-8. Esquema de los principales dispositivos que componen la estación de μ -SXRF del LNLS.	87
Figura 6-9. Vista frontal del diseño del alineador del capilar.	87
Figura 6-10. Diseño de la estación experimental de μ -SXRF del LNLS.	88
Figura 6-11. Perfil vertical del microhaz medido por transmisión y fluorescencia para diferentes distancias desde del extremo de salida del capilar. a) y b) 1 mm; c) y d) 1.5 mm; e) y f) 2 mm.	90
Figura 6-12. Tamaño vertical del haz (4σ) como función de la distancia desde el extremo de salida del capilar.	91
Figura 6-13. Arreglo experimental para medir el factor de ganancia del capilar cónico de la estación de μ -XRF del LNLS.	92
Figura 6-14. Límites de detección absolutos para μ -SXRF con capilar cónico en función del número atómico Z. a) Líneas de emisión K; b) Líneas de emisión L.	94
Figura 6-15. Diseño de la cámara experimental para experiencias de fluorescencia de rayos-X a ángulos rasantes.	95
Figura 6-16. Límites de detección relativos para patrones líquidos usados en la cuantificación de muestras de agua de lluvia.	97
Figura 6-17. Comparación de los límites de detección relativos obtenidos para diferentes condiciones experimentales de excitación del patrón 2.	97
Figura 7-1. Diseño esquemático de las muestras de cálculos dentales.	103
Figura 7-2. Mapeo de la distribución de Ca, Mn, Fe, Cu, Zn y Sr en cálculos dentales humanos. (a) muestra HDC-1, 10x34 pixels; (b) muestra HDC-2, 7x16 pixels; (c) muestra HDC-3, 7x43 pixels; (d) muestra HDC-4, 12x30 pixels.	104
Figura 7-3. Comparación de los barridos lineales para diversos elementos medidos en la muestra HDC-3. a) Ca-Zn; b) Zn-Cu; c) Fe-Mn; d) Sr-Ca.	105
Figura 7-4. Perfil de concentración de Cu y Zn como función de la posición a lo largo de la dirección de crecimiento del cálculo dental. a) HDC-1; b) HDC-2; c) HDC-3; d) HDC-4.	106
Figura 7-5. Oscilaciones EXAFS pesado en k^3 en las muestras sintéticas y biológicas.	108
Figura 7-6. Magnitud de la transformada de Fourier de $\chi(k)k^3$ y curvas de ajuste de la primera esfera de coordinación para las muestras biológicas y sintéticas. a) HDC-3; b) HDC-4; c) s-Zn:HAP; d) s-Zn: β -TCP.	109
Figura 7-7. Camino libre medio de los rayos-X producidos en matrices de cuarzo y esmeralda.	112
Figura 7-8. Inclusión fluída en esmeralda proveniente de la región Capoeirana, Minas Gerais (Brasil). (a) Microfotografía; (b) Diseño esquemático.	113
Figura 7-9. Mapeo de la distribución de Cl, K, Ca, Mn, Fe y Zn con un microhaz de 26 μ m (h) x 20 μ m (v). La área mapeada contiene 8x10 pixels con paso de 12.5 μ m x 6.25 μ m respectivamente.	114
Figura 7-10. Inclusión fluída en cuarzo proveniente de la laguna de Xambioá, Tocantins (Brasil). (a) Microfotografía; (b) Diseño esquemático mostrando las regiones analizadas.	115
Figura 7-11. Barrido lineal mostrando las distribuciones de los elementos detectados en la fase líquida de la inclusión.	115

Figura 7-12. Mapeo de la distribución de Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As y Sr en la región donde se localizan las fases sólidas de la inclusión.	116
Figura 7-13. Diseño esquemático de la geometría de irradiación de una inclusión fluída dentro del mineral huésped. (a) situación real; (b) modelo simplificado.	117
Figura 7-14. Microfotografía de las inclusiones fluídas contenidas en esmeraldas. (a) tamaño: 25 μm , profundidad: 10 μm ; (b) tamaño: 17 μm , profundidad: 10 μm ; (c) tamaño: 12 μm , profundidad: 6 μm	119
Figura 7-15. Espectros de las fases líquidas de las inclusiones fluídas de la Figura 7-14. El tiempo de adquisición por espectro fue de 500 segundos.	119
Figura 7-16. Microfotografías y espectros de fluorescencia de la fase líquida en inclusiones fluidas contenidas en cuarzo de la región norte de Portugal. (a) tamaño: 49 μm , profundidad: 14 μm ; (b) tamaño: 40 μm , profundidad: 10 μm	120
Figura 7-17. Diseño esquemático de la plataforma de L'vov. Línea en trazos representa el eje longitudinal de la plataforma.	121
Figura 7-18. Distribución de Zr a lo largo del eje longitudinal de las plataformas (a) Plataforma nueva; (b) 50 ciclos de calentamiento; (c) 200 ciclos de calentamiento.	123
Figura 7-19. Distribución de metales en la plataforma de L'vov con 500 ciclos de calentamiento; a) Distribución de Ti; b) Distribución de Zr (modificador); c) Distribución de Hf.	124
Figura 7-20. Distribución de Ca en una plataforma de L'vov tratada con modificador químico convencional de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para la determinación de Ca en leche.	125

RESUMEN

Con el objetivo de llevar a cabo experiencias que requieren alta sensibilidad para la detección de elementos traza en regiones de tamaño micrométrico se inició, hace algunos años, un trabajo tendiente a la implementación de la técnica de microfluorescencia de rayos-X con luz sincrotrón (μ -SXRF) en el Laboratorio Nacional de luz sincrotrón (LNLS) localizado en la ciudad de Campinas, estado de São Paulo (Brasil). La elección de capilares concentradores como principal dispositivo para la generación de microhaces de rayos-X, exigió el desarrollo de un programa de trazado de rayos capaz de simular la propagación de la radiación a través de estos elementos ópticos de modo de calcular factores de ganancia, eficiencias así como caracterizar los perfiles del microhaz a la salida del capilar. El modelo supone simetría cilíndrica (propagación de rayos en 2-dimensiones) y la forma geométrica del capilar es aproximada por una sucesión de tramos rectos. Este trabajo requirió además del diseño, construcción, montaje y puesta a punto de una línea de transporte de radiación sincrotrón de alto vacío así como de una estación dedicada para desarrollar experiencias de microfluorescencia de rayos-X usando óptica capilar. La estación de μ -SXRF del LNLS se compone actualmente de un capilar cónico de cuarzo capaz de condensar el haz blanco de 0.5 mm x 0.5 mm en una área de aproximadamente de 16 μ m x 23 μ m en la dirección vertical y horizontal respectivamente a una distancia de 1 mm desde su extremo de salida. La estación dispone de un dispositivo de alineación del capilar compuesto por cuatro mesas de traslación acopladas mecánicamente por un sistema articulado flexible el cual ofrece repetitibilidad y alta resolución angular. La estación se complementa con un microscopio óptico y un detector de estado sólido dispersivo en energías. Las características de la instrumentación utilizada para la adquisición de datos así como la capacidad analítica del sistema son descriptas. Finalmente la técnica de μ -SXRF con capilar fue utilizada para realizar nuevas aplicaciones en sistemas que constituyen importantes campos de estudios actuales dentro de las áreas de biofísica, geociencias y química analítica.

ABSTRACT

The intent to develop experiments that require high sensibility for the detection of trace elements in micrometer size regions, demanded a work initiated some years ago with the aim of implementing the micro x-ray fluorescence technique with synchrotron radiation (μ -SXRF) at the Brazilian National Synchrotron Light Source (LNLS) located at Campinas city, state of São Paulo (Brazil). The choice of tapered glass capillaries as the main optical device for the production of the x-ray microbeam demanded the developing of a dedicated ray-tracing program that simulate the propagation of x-ray throughout these devices in order to calculate gain factors, efficiencies and also to characterize the output microbeam profiles. The model considers cylindrical symmetry (rays propagating in 2-dimension) and approximates the capillary shape by a set of successive straight lines. The work also require the design, construction, mounting and commissioning of a high vacuum beamline to transport the synchrotron radiation from the DO9B dipole magnet of the LNLS ring to the experimental hutch as well as a dedicated station to develop micro x-ray fluorescence experiments with capillary optics. Today the μ -SXRF station consists of a conical glass capillary made of quartz that can condensate the white beam of 0.5 mm x 0.5 mm size down to 16 μ m (vertical) x 23 μ m (horizontal) micrometer area at approximately 1 mm from the tip of the capillary. The station also contains a capillary alignment device that consists of four translation stages, mechanical coupled with flexible linkages, which provide repeatability and high angular resolution. The station also includes an optical microscope and an energy dispersive detector. The main characteristics of the data acquisition instrumentation as well as the analytical capability of the system are described. Finally, the μ -SRXF technique with capillary optics was used to develop new applications in systems, which are actually important studying field within the biophysic, geosciences and analytical chemistry areas.

1 INTRODUCCIÓN

Los métodos instrumentales de análisis que más adquirieron importancia en las últimas décadas son aquellos que poseen sensibilidad microanalítica. Estos métodos ofrecen informaciones sobre la distribución lateral (2-dimensiones) y en profundidad (3-dimensiones) de elementos o especies moleculares en bajas concentraciones dentro o sobre la superficie de una muestra sólida. La mayor parte de estos métodos están basados en el uso de haces microscópicos de partículas cargadas o fotones para producir la excitación local de la muestra. Particularmente, los fotones son una interesante “sonda” para la materia debido a los diversos modos de interacción con ella. Entre ellos, la absorción, la difusión y la difracción nos brindan una información estructural y química muy valiosa. Debido a la baja deposición de energía en la muestra, a la variedad de interacciones y, consecuentemente a las informaciones que pueden ser extraídas, es evidente que las microsondas de fotones pueden transformarse en excelentes sondas para la materia siempre que sea posible concentrar suficiente flujo de fotones en una región de dimensiones micrométricas.

Una entre las varias posibilidades para llevar a cabo un análisis microscópico reside en el uso de fotones en el rango de rayos-X. Las ventajas del uso de rayos-X en general incluyen la capacidad de trabajar en aire, pocos daños en la muestra, así como una mínima preparación de la misma. Hasta hace poco tiempo atrás, no existía una óptica adecuada para producir microhaces de rayos-X simplemente por el hecho de que los rayos-X son absorbidos en la materia a su vez que el índice de refracción es levemente menor a 1, lo que torna prácticamente imposible pensar en lentes para rayos-X que puedan funcionar como cualquier otra lente convencional. No obstante, los fenómenos de reflexión y difracción pueden ser usados para crear ópticas para rayos-X y es así como consecuentemente la mayoría de las ópticas para rayos-X actuales usan los fenómenos de reflexión total y de difracción en retículas especiales. Con el surgimiento de la fuente de radiación sincrotrón (RS), enormes progresos se realizaron relacionados a la performance de la óptica de rayos-X lo que resultó en la realización de poderosas microsondas de fotones. *Horowitz and Howell* [1] demostraron inicialmente la viabilidad de la microscopía en el rango de rayos-X suaves mientras que los trabajos pioneros de microanálisis en el rango de los rayos-X duros fueron los de *Sparks y col.* a finales de los años 70' [2]. Sin bien las técnicas para desarrollar microhaces de rayos-X con RS han sido previamente revisadas, no obstante, este campo está siendo revolucionado debido a recientes desarrollos.

Es sabido de que la fluorescencia de rayos-X (XRF) es una técnica ampliamente usada para determinar concentraciones de elementos químicos en una variedad de matrices [3][4][5]. El análisis de la composición a través de la medición de un espectro de XRF muestra ser en un método analítico rutinario que tiene una amplia margen de utilización en una variedad de áreas de investigación, comenzando por estudios en materiales hasta aplicaciones en el área de ciencias biomédicas [6]. Es un método analítico de alta precisión, en la mayoría de los casos no destructivo, y que puede ser usado para analizar elementos con número atómico mayor a $Z=11$ (Na) a través de una simple o, a veces, sin ninguna preparación de la muestra. No obstante, la creciente necesidad por métodos analíticos de alta sensibilidad en diversos campos de aplicación de la ciencia superó la capacidad de análisis por XRF convencional.

Es importante remarcar que a partir de mediados de la década de los 80', surgieron importantes variantes con relación al análisis por XRF convencional relacionadas principalmente al confinamiento del volumen de excitación del haz de rayos-X primario en el material analizado. Estas variantes otorgaron nuevos avances con relación al análisis por XRF convencional.

Una de estas variantes consistió en el análisis por XRF usando reflexión total externa de rayos-X (TXRF). Usando esta variante se consigue irradiar una muestra ópticamente plana, mediante un haz de rayos-X paralelo, con un ángulo de incidencia en relación a la superficie de la muestra por debajo del ángulo crítico de reflexión total [7]. De este modo, la profundidad de penetración de los rayos-X primarios puede ser confinada a unas pocas decenas de nanómetros por debajo de la superficie. Como resultado de ello, la intensidad del fondo en el espectro medido se ve sustancialmente reducida produciendo un mejoramiento de la sensibilidad de la técnica a escala superficial. En virtud de la relativa facilidad para la preparación de las muestras para este caso, la TXRF demostró ser una técnica muy útil para el análisis de soluciones y dispersiones y para el análisis superficial directamente sobre una muestra sólida. Además el barrido angular alrededor del ángulo crítico de reflexión total, transformó a la técnica de TXRF en una herramienta para ciencia de los materiales, permitiendo medidas de densidad, rugosidad, espesores de láminas y perfiles en profundidad [8] [9].

Una segunda variante de la técnica convencional de análisis por XRF está basada en el confinamiento de la región analítica sobre la muestra estudiada. Esta variante se conoce con el nombre de microfluorescencia de rayos-X (μ -XRF). Esta técnica consiste en la excitación localizada y el análisis de una área microscópicamente pequeña sobre la superficie de una muestra mayor, de modo de proveer información sobre la distribución lateral de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas contenidos en el material bajo estudio. Naturalmente la evolución de la XRF hacia el campo microanalítico estuvo inicialmente afectada por las dificultades relacionadas a la focalización de haces de rayos-X divergentes producidos principalmente por fuentes de rayos-X convencionales como los tubos de rayos-X. No obstante, un crecimiento acelerado de la μ -XRF vino principalmente acompañado por el surgimiento de dos acontecimientos tecnológicos concomitantes; uno de ellos consistió en la disponibilidad de dispositivos relativamente simples y de bajo costo para obtener haces de rayos-X de dimensiones pequeñas tales como los dispositivos de óptica capilar [10] y otro consistió en el avance en la tecnología de anillos de almacenamiento de radiación sincrotrón, dispositivos de inserción y óptica de rayos-X que permitieron obtener haces de fotones polarizados de alta intensidad y “brillo” sobre una área microscópica [11] [12].

Por otro lado, existen varias razones que justifican el uso de la técnica de XRF como herramienta microscópica. Entre ellas, la de poder obtener resultados analíticos cuantitativos precisos debido a un claro conocimiento de la interacción de la rayos-X con materia, información que no siempre se obtiene por otros métodos analíticos microscópicos, la alta profundidad de penetración de los fotones por debajo de la superficie del material permite obtener datos confiables sobre la concentración en volumen, pueden realizarse imágenes por rayos-X en condiciones normales de temperatura y presión sobre muestras grandes que no requieren mucha preparación, pueden analizarse muestras no conductoras y a su vez la irradiación con rayos-X produce poca carga térmica y daño por radiación comparado con otras técnicas, permitiendo de esa manera un análisis no destructivo de materiales sensibles o valiosos.

Las características mencionadas anteriormente indican que el análisis por μ -XRF con radiación sincrotrón (μ -SXRF) se presenta como una técnica altamente favorable para ser usada en diversas aplicaciones en los varios campos de la ciencia principalmente en aquellos en donde se requiere analizar elementos traza en poca cantidad de material y en regiones muy localizadas respectivamente. En este sentido múltiples campos de aplicación fueron abiertos visando la determinación de la dependencia espacial en la distribución de varios elementos cuyas concentraciones no son accesibles por las técnicas clásicas de microsondas [13]. Un estudio prospectivo muestra que la mayor parte de las aplicaciones registradas durante el

período comprendido entre 1990 y 1994 aparecieron incorporadas a publicaciones focalizadas a la descripción de los aspectos técnicos relacionados a la construcción y puesta a punto de las microsondas de rayos-X alrededor del mundo. Publicaciones posteriores estuvieron más centralizadas en aplicaciones específicas demostrando de este modo que la técnica va madurando y está siendo más accesible a la comunidad científica.

En la actualidad podemos indicar tres principales áreas del conocimiento en donde el análisis por μ -SXRF usada en combinación con técnicas espectroscópicas brindan una caracterización a escala micrométrica única en su tipo.

Biociencias: Dentro de los campos de investigación de la biología, diversos métodos analíticos son utilizados para estudiar la presencia de elementos y entre ellos el análisis por XRF se muestra como más ventajoso debido a su carácter no destructivo, tener alta precisión y ser fácil de operar. El análisis multielemental usando el modo dispersivo en energía es favorable debido a que varios elementos, tanto mayoritarios como trazas, participan en las complicadas reacciones biomédicas. Particularmente el análisis por XRF con radiación sincrotrón (SXRF) posee varias ventajas importantes con relación al análisis por XRF convencional que es su alta sensibilidad, tanto para cantidades absolutas como para concentraciones relativas, lo que le otorga la capacidad de realizar estudios microanalíticos de trazas. Esta característica es muy importante considerando que normalmente la cantidad de muestra biológica es, a menudo, por sí misma pequeña cuando son usados procedimientos de separación físicos y/o bioquímicos para aislar varias sustancias o órganos; y también los tejidos biológicos contienen relativamente bajas concentraciones de elementos pesados con relación a las concentraciones de hidrógeno, carbono y oxígeno. Mas aún, la alta sensibilidad y la naturaleza multielemental de SXRF en el modo dispersivo en energía hacen posible determinar varios elementos simultáneamente pudiendo estudiar de este modo efectos de interferencias o correlaciones entre ellos. Frecuentemente son reportados en la literatura los niveles presentes de elementos traza en órganos, en sangre y en el cuerpo completo. Sin embargo, diversos tejidos presentan patrones de distribución de concentración, reflejando señales de actividad metabólica así como regiones de almacenamiento de algunos de ellos. En estos casos en que existe una variación inherente en la concentración, el valor de concentración en el tejido completo no suministra una información esencial. En este sentido, es de esperar que el conocimiento de la distribución de los elementos químicos a una escala microscópica pueda ayudar a comprender mejor los fenómenos básicos que acontecen allí. La distribución espacial al igual que los valores de concentración de los elementos traza en órganos son muy importantes puesto que a menudo ellos actúan como catalizadores en los procesos metabólicos [14]. En la literatura son reportados estudios de mapeo de elementos por μ -SXRF usando microsonda de rayos-X duros en una gran variedad de tejidos biológicos y especímenes, incluyendo hueso [15], cartilago [16], dientes [17], cabellos [18], cerebro [19], riñón [20], corazón [21] y en planta [22].

Ciencias del medio ambiente y de la tierra: En la área de ciencias geológicas los investigadores están confrontándose permanentemente con interrogantes cuyas escalas en tamaño van desde el molecular hasta el cósmico. Por lo tanto no es sorprendente encontrar que, no sólo es difícil analizar la muestra más apropiada, sino que también se requiere usar las más variadas aproximaciones experimentales posibles. Lo primero a ser tenido en cuenta es que todo material es heterogéneo de modo tal que las técnicas analíticas a ser utilizadas deben ser capaces de ofrecer informaciones con resolución espacial. Dado que varios procesos ocurren a altas presiones y temperaturas, como es usual en reservorios de petróleo o en el núcleo terrestre, es conveniente realizar estas medidas en las mismas condiciones. En la mayoría de los casos los elementos están presentes en cantidades traza por lo que las medidas deben ser realizadas con técnicas que puedan detectar minúsculas cantidades de

elementos que esencialmente cubran toda la tabla periódica. En virtud de los difíciles desafíos experimentales, los investigadores que trabajan en problemas geológicos han sido muy ingeniosos, aventurados y tuvieron éxito con el desarrollo de una nueva instrumentación analítica y en aplicar los diferentes tipos de métodos ya existentes en sus experimentos. Por varios años, sondas de luz, de electrones, de iones y de rayos-X han sido usadas para tales propósitos. Los métodos que utilizan rayos-X son particularmente más útiles puesto que pueden ser utilizados para examinar muestras grandes mantenidas a temperaturas y presiones que son las adecuadas para muchas situaciones encontradas sobre la corteza terrestre. Muestras pequeñas pueden ser analizadas a presiones similares a las que se encuentran en el núcleo de la tierra. Informaciones sobre la estructura de los minerales, concentraciones de elementos traza, permeabilidad, especiación química y otros parámetros se pueden obtener usando rayos-X por lo que cuando, todos estos factores son considerados, es razonable afirmar que los rayos-X proveen una aproximación única de gran utilidad para el análisis de especímenes geológicos. De esta manera el conocimiento de las concentraciones, separaciones de fases y distribuciones de elementos traza en rocas minerales, aglomerado de minerales y cuerpos minerales proveen importantes informaciones para entender las condiciones bajo las cuales ellos se formaron o se transformaron. Mas aún los patrones distribucionales y zonales de elementos traza ofrecen importantes pistas respecto a las fuentes y al trayecto que recorrieron los fluidos mineralizantes, mientras que la geoquímica de inclusiones fluidas provee una información directa sobre los fluidos mineralizantes usados como registros de los procesos paleo-hidrotermales. Similarmente patrones distribucionales y zonales de elementos en meteoritos, micrometeoritos y partículas de polvo interplanetario nos revelan importantes pistas relacionadas a sus fuentes y edades, así como también nos lleva hacia la comprensión de los procesos que ocurrieron en las etapas más tempranas de formación del sistema solar. El análisis por μ -SXRF sigue permaneciendo como el método más adecuado para determinación de la concentración de elemento traza en micrometeoritos debido a su sensibilidad analítica y también debido a que la medición es no destructiva lo cual es crítico a la hora de examinar cantidades limitadas de muestras [23]. Como ejemplo, una serie de estudios por μ -SXRF observando los patrones de distribución de elementos traza en calcitas [24], apatitas [25] y silicatos [26] permite obtener evidencias sobre el control químico superficial de la incorporación de elementos traza durante el proceso de cristalización.

Por otro lado en el ámbito de las ciencias del medio ambiente, está ampliamente aceptado que informaciones específicas sobre especiaciones químicas y la transformación de las especies químicas representa un pre-requisito importante para tener un claro entendimiento del comportamiento de los elementos tóxicos en el medio ambiente. Además esta información es necesaria para predecir el destino de los contaminantes, para desarrollar estrategias de remediación racionales y efectivas, o para proveer una evaluación realista y precisa de los riesgos. La técnica de SXRF, usada para investigar granos minerales reactivos en suelos y medios geológicos y para sondear partículas ambientalmente relevantes, fueron las primeras aplicaciones del mapeo de elementos traza de las microsondas de rayos-X duros en sincrotrón dedicados [27]. Los primeros estudios demostraron la utilidad de la SXRF para el análisis no destructivo de elementos traza en partículas atmosféricas [5] y en partículas emitidas por plantas eléctricas que funcionan a carbón (cenizas volátiles) [28]. Estos estudios demostraron que las concentraciones de elementos traza podrían realmente ser determinadas por SXRF y no serían detectables por microsonda electrónica. Estos estudios también revelan distribuciones heterogéneas de elementos traza de relevancia ambiental dentro de las partículas individuales tales como As, Pb, y Cr, mientras que las concentraciones de los metales y metaloides varían en función del diámetro de la partícula [29]. Patrones de distribución de contaminantes y sus co-asociaciones dentro de las partículas individuales de

cenizas volátiles proveen también importantes informaciones sobre los mecanismos que controlan la solubilidad de los contaminantes.

Ciencias de los materiales y de los polímeros: El conocimiento de la composición química así como las heterogeneidades químicas y topológicas de las interfases es un factor crítico dentro de un amplio rango de aplicaciones en ciencias de los materiales tales como óptica, catálisis y microelectrónica. Además la heterogeneidad composicional es un parámetro crítico que controla las propiedades de volumen y superficiales de polímeros, cerámicas y otros materiales compuestos. Una de las primeras aplicaciones de la microsonda de rayos-X duros reportó la determinación de la contaminación de elementos traza sobre la superficie y la distribución en volumen de material dopante dentro de un semiconductor [30] lo que se considera como una de las aplicaciones más importantes a escala industrial de la microsonda de rayos-X [31]. Una de las mayores limitaciones de la microsonda de rayos-X duros en varias de las aplicaciones de ciencias de los materiales ha sido la falta de sensibilidad al nivel superficial. Estudios recientes han demostrado que las microsondas de rayos-X duros trabajando en geometría de salida rasante (GE-SXRF) para la detección de la fluorescencia de rayos-X de la superficie de la muestra puede proveer tanto alta resolución espacial lateral como sensibilidad superficial como la obtenida por la técnica de SXRF a incidencia rasante (GI-SXRF)[32].

Otras aplicaciones: Pueden encontrarse también interesantes aplicaciones que no están clasificadas dentro de las disciplinas indicadas anteriormente, no obstante, la parte experimental y la naturaleza de las muestras son bastantes similares [33][34]. *Anderson y col.* [33] reportaron medidas por μ -SXRF del coeficiente de difusión en soluciones multicomponentes en presencia o no de ácido hidrobromico (HBr). Existe un conjunto de métodos disponibles para medir coeficientes de difusión, no obstante, es difícil medirlos en soluciones conteniendo múltiples iones en donde se precisa medir simultáneamente las concentraciones de todos los iones y es necesario usar resolución espacial. Otras aplicaciones importantes de la μ -SXRF surgieron pocos años atrás y consisten en la examinación de artefactos históricos, artísticos, y fósiles así como otros tipos de muestras que tienen un importante valor arqueológico[4][35][36].

En este trabajo de tesis se muestran los fundamentos de la técnica de μ -XRF con luz sincrotrón haciendo énfasis en su utilización como importante herramienta microanalítica para la determinación de elementos a niveles de traza.

En este sentido, los próximos dos capítulos (cap. 2 y 3) están dedicados a dar una descripción de algunos principales conceptos básicos a fin de comprender la interacción de los rayos-X con la materia, y de este modo mostrar los principios sobre los cuales se basa el análisis por XRF. Se describe también las características generales de la fuente de radiación sincrotrón, resaltando su importancia para el análisis por XRF. Se discute brevemente también algunas otras técnicas de microanálisis por rayos-X con radiación sincrotrón, diferentes a la μ -SXRF, que vienen siendo implementadas en los diversos laboratorios de luz sincrotrón las cuales sirven como herramientas muy importantes para la caracterización de materiales.

En el capítulo 4 se introduce formalmente la técnica de μ -XRF con luz sincrotrón comenzando inicialmente por establecer una comparación con otras técnicas microanalíticas que no usan fotones como fuente de excitación. Se describe los requerimientos necesarios para generar un microhaz de rayos-X y posteriormente son descritos algunos estudios teóricos sobre una óptica de microfocalización de rayos-X en donde son usados un par de espejos pequeños montados en una configuración especial.

El capítulo 5 muestra los principios físicos del funcionamiento de los capilares y se describe los aportes realizados sobre la caracterización de los microhaces obtenidos a la salida de los mismos. Estos estudios fueron llevados a cabo usando un programa especial de trazado de rayos escrito en MATLAB usando un modelo simple descrito en el mismo capítulo [37].

El capítulo 6 describe el desarrollo instrumental que fué necesario construir y montar con el objetivo de implementar la técnica de μ -SXRF usando capilares concentradores en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) localizado en la ciudad de Campinas, estado de São Paulo (Brasil) [38].

Finalmente en el capítulo 7 se presentan las aplicaciones más relevantes realizadas en estos últimos años con el montaje experimental. Una de las principales aplicaciones está asociada a un tema de investigación de nuestro grupo de trabajo y consistió en un estudio extensivo sobre cálculos dentales humanos [39][40][41][42][43], mientras que las otras aplicaciones surgieron específicamente como consecuencia de la interacción con grupos de investigación en Brasil [44][45].

Referencias

- [1] P. Horowitz and J. A. Howell, *Science* **178**, 608 (1972).
 - [2] C. J. Sparks Jr., S. Raman, H. L. Yakel, R. V. Gentry and M. O. Krause, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 205 (1977).
 - [3] Gordon B. M. *et. al.*, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, Sect. B, 527-531 (1990).
 - [4] Janssens K., Vincze L., Vekemans B., Aerts A., Adams F., Jones K.W., Knochel A., *Mikrochim. Acta* **13**, 87-115 (1996).
 - [5] Janssens K., Vincze L., Adams F., Jones K. W., *Anal. Chim. Acta* **283**, 98-119 (1993).
 - [6] Herglotz H. K. and Birks L. S., *X-Ray Spectrom.*, Dekker: New York, 518, pp. (1978).
 - [7] J.W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, Ox Bow Press, Connecticut, EUA (1968).
 - [8] U. Weisbord, R. Gutschke, J. Knoth and H. Schwenke, *Appl. Phys.* **A53**, 449 (1991).
 - [9] D.K.G. de Boer, *Phys. Rev B* **44**, 498 (1991).
 - [10] Engstrom P., Larsson S., Rindby A., Buttkewitz A., Garbe S., Gaul G., Knochel A., and Lechtenberg F., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **A302**, 547 (1991).
 - [11] Eisenberger P., *Science* **231**, 687 (1986).
 - [12] Ice G. E., *X-ray Spectrom.* **26**, 315 (1997).
 - [13] Fuchs E., Oppholzer H., Rehm H., *Particle beam microanalysis: fundamentals, methods, applications*, VHC, Weinheim (1990).
 - [14] M. Rubio, *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*, E. Burattini and A. Balerna, IOS press, Amsterdam, 313-332 (1996).
 - [15] Jones K. W., Gordon B. M., *Anal. Chem.* **61**, 341-358 (1989).
 - [16] Buckley C. J., Foster G. F., Burge R. E., Ali S. Y., Scotchford C. A., Kirz J., Rivers M. L., *Rev. Sci Instrum.* **63**, 588-590 (1992).
 - [17] Carvalho M. L., Pinheiro T., Barreiros M. A., Casaca C., Cunha A. S., Chevallier P., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B138**, 913-918 (1998).
-

- [18] Iida A., Noma T., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B82**, 129-138 (1993).
- [19] Van Langevele F., Vis R. D., *Anal. Chem.* **63**, 2253-2259 (1991).
- [20] Takeda-Homma S., Kumagal Y., Shinyashiki M., Shimojo N., *J. Synchrotron Radiat.* **5**, 57-59 (1998).
- [21] Mori H., Chujo M., Haruyama S., Skamoto H., Shinozaki Y., Uddin-Mohammed M., Iida A., Nakazawa H., *Circulation Res.* **76**, 1088-1100 (1995).
- [22] Fukumoto N., Kobayashi Y., Kurahashi M., Kojima I., *Spectrochim. Acta* **54B**, 91-98 (1999).
- [23] Smith J. V., *Analyst* **120**, 1231-1245 (1995).
- [24] Reeder R. J., *Geomchim. Cosmochim. Acta* **60**, 1522-1543 (1996).
- [25] Rakovan J., Reeder R. J., *J. Am. Mineral.* **79**, 892-903 (1994).
- [26] Northrup P. A., Reeder R. J., *J. Am. Mineral.* **79**, 1167-1175 (1994).
- [27] Sutton S. R., Bajt S., Delaney J., Schulze D., Tokunaga T., *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1464-1467 (1995).
- [28] Tuniz C., Zanini F., Jones K. W., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res* **B56/57**, 877-881 (1991).
- [29] Török S., Faigel G., Jones K. W., Rivers M. L., Sutton S. R., Bajt S., *X-Ray Spectrom.* **23**, 3-6 (1994).
- [30] Thompson A. C., Chpamna K. L., Ice G.E., Sparks C. J., Yun W., Lai B., Legnini D., Vicarro P. J., Rivers M. L., Bilderback D. H., Thiel D. J., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **A319**, 320-325 (1992).
- [31] Török S., Labar J., Schmeling M., Grieken R.E.V., *Anal. Chem.* **70**, 495R-517R (1998).
- [32] Noma T., Takada K., Iida A., *X-Ray Spectrom.* **28**, 433-439 (1999).
- [33] Anderson P., Elliot J.C., Thomas C. R., Van Langevelde F., *X-Ray Spectrom.* **22**, 265-271 (1993).
- [34] Zappala A., Bajt S., Gigante G. E., Hanson A. L., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B117**, 145-150 (1996).
- [35] Kuczcumow A., Vekemans B., Schalm O., Dorrine W., Chevallier P., Dillmann P., Ro C. U., Janssens K., Grieken R. V., *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 435-446 (1999).
- [36] Capasso L., Tota G. D., Jones K. W., Tuniz C., *Int. J. Osteoarchaeol.* **5**, 282-288 (1995).
- [37] H. J. Sánchez, C. A. Pérez, *J. Trace and Microprobe Tech.* **16(4)**, 501-512 (1998).
- [38] C. A. Pérez *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, **28**, 320-326 (1999).
- [39] H. J. Sánchez, C. A. Pérez, M. Grenón, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B170**, 211-218 (2000).
- [40] R. A. Barrea, C. A. Pérez, A. Y. Ramos, *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 990-992 (2001).
- [41] J. Abraham, M. Grenón, H. J. Sánchez, C. A. Pérez and R. A. Barrea, *Anal. Chem.*, **74**, 324 (2002).
- [42] R. A. Barrea, C. A. Pérez, A. Y. Ramos, H. J. Sánchez and M. Grenón, *X-Ray Spectrom.*, **32**, 387-395 (2003).
-

-
- [43] C. A. Pérez, H. J. Sánchez, R. A. Barrea, M. Grenón, J. Abraham, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **19**(3), 392-397 (2004).
- [44] J. V. Alves, C. A. Pérez, K. Fuzikawa, *Activity Report 2000 LNLS*, 13-14 (2000)
- [45] E. R. Pereira-Filho, C A. Pérez, R. J. Poppi, M. A. Z Arruda, *Spectrochim. Acta Part B*, **57**, 1259-1276 (2002).
-

2 FÍSICA DE RAYOS-X

2.1 Naturaleza y Propiedades de los Rayos-X

Los rayos-X fueron descubiertos en 1895 por *Wilhelm Conrad Röntgen* en la Universidad de Würzburg, Bavaria. Inicialmente Röntgen observó que ciertos cristales de bario, completamente sellados con papel negro, eran luminiscentes al producirse cerca de ellos una descarga generada por un tubo de rayos cátodicos. Por este trabajo sobre rayos x, Röntgen recibió el primer premio Nobel de Física en 1901.

Su similitud con la luz llevó a Röntgen a realizar pruebas cruciales para verificar si las propiedades ondulatorias, que ya eran conocidas para el rango óptico, eran satisfechas por este nuevo tipo de rayos, tales como la de polarización, difracción, reflexión y refracción. Con disponibilidades experimentales limitadas, Röntgen no logró encontrar evidencias de esto, por lo que designó a estos rayos con una letra “x” (desconocido).

La naturaleza de los rayos-x fué motivo de varias controversias. En 1906, *Barkla* encontró que en los experimentos de dispersión los rayos x podrían ser polarizados y por lo tanto deberían ser ondas. Por el contrario, los estudios de *W.H. Bragg* sobre la ionización producida indicaban que los rayos x deberían ser partículas.

Finalmente, tras varios años de grandes aportes teóricos y evidencias experimentales en el área de física atómica y nuclear, se pudo clasificar a los rayos x como radiación electromagnética con longitudes ondas comprendidas aproximadamente entre 0.05 Å a 100 Å. Ellos presentan una naturaleza dual “onda-partícula” como se ve reflejada en la siguiente relación:

$$E[keV] = h\nu = \frac{12.397}{\lambda[A^\circ]} \quad (2-1)$$

donde E es la energía de los rayos x, h la constante de Planck, ν es la frecuencia de onda electromagnética y λ su longitud de onda. Cuando las ondas electromagnéticas exhiben el aspecto corpuscular de su naturaleza dual, las partículas individuales reciben el nombre de *fotones ó cuantos*.

Los rayos-x poseen una serie de propiedades que podemos resumirlas de la siguiente manera:

Se propagan en línea recta con una velocidad de aproximadamente 3×10^8 m/s como la luz.

No son afectados por campos magnéticos ni eléctricos.

Son absorbidos diferentemente al atravesar materia de composición, densidad y espesor variable.

Son reflectados, difractados, refractados y polarizados.

Son capaces de ionizar gases.

Son capaces de afectar propiedades eléctricas de líquidos y sólidos.

Son capaces de oscurecer placas fotográficas.

Son capaces de liberar fotoelectrones y electrones de retroceso.

Son capaces de producir reacciones biológicas, como el daño y muerte de células vivientes como así también producir mutaciones genéticas.

Pueden ser emitidos en un espectro continuo.

Pueden ser emitidos también como una línea espectral característica de los elementos químicos.

En las secciones siguientes desarrollaremos algunas de las propiedades cuya descripción detallada es de gran importancia en los procedimientos de análisis cuantitativos por fluorescencia de rayos-X.

2.2 Emisión de Rayos-x Continuos

La emisión de rayos-x continuos puede ser generada por la pérdida de energía de electrones, o otro tipo de partículas cargadas. Aquella radiación que proviene de la aceleración de una partícula cargada, deflectada de su trayectoria recta por la acción eléctrica de los núcleos de los átomos que componen el material de frenado, recibe el nombre de radiación *bremstrahlung*.

Los electrones son los que manifiestan una mayor producción *bremstrahlung* debido a que su masa es tan pequeña que pueden ser deflectados muy fácilmente. Los tubos de rayos x usan electrones rápidos para la excitación del material de frenado y producen considerable *bremstrahlung* con energías que alcanzan a la de los mismos electrones, conforme lo expresa la ley de Duane-Hunt [1]:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV_o} \quad (2-2)$$

donde λ_{\min} es la mínima longitud de onda de los rayos-x emitidos, h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz, e la carga del electrón y V_o el la diferencia de potencial aplicada al tubo.

Otra fuente de rayos-X es aquella generada por la deflexión, con campos magnéticos muy intensos, de haces de electrones moviéndose con velocidades cercanas a la velocidad de la luz (electrones relativistas). Esta radiación recibe el nombre de *radiación sincrotrón* y fue observada inicialmente como radiación electromagnética no deseada en los aceleradores de partículas [2]. Hoy en día los aceleradores que usan la radiación sincrotrón son fabricados de modo tal que son especialmente dedicados para producir este tipo de radiación. Ellos producen radiación con un alto grado de colimación y una gran intensidad tanto en la región de energías de los rayos-X convencionales como fuera de ella. Así como el *bremstrahlung*, la radiación sincrotrón tiene una distribución continua en energías. Estas y otras características de la radiación sincrotrón dotan a la misma de un gran valor en varios campos de la física y en otras ramas de la ciencia. Una descripción más detallada de este tipo de fuente de radiación será dada en capítulos subsiguientes.

2.3 Emisión de Rayos-X Característicos

Uno de los métodos más conocido para producir rayos-x es aquel en el que un electrón de una capa externa de un átomo llena una vacancia de una capa interna generada por algún proceso de excitación. Estos procesos pueden ser producidos por otras fuentes de radiación externas, tales como los decaimientos *alfa*, *beta* y *gammas*, así como también por los mismos rayos-X.

La energía del “fotón” incidente puede ser cualquier valor mayor que la energía de ligadura del electrón en la capa interna, siendo el exceso de energía canalizado como energía cinética del electrón removido.

Las energías observadas, en estos casos, están relacionadas con la energía de ligadura de ese electrón en la capa interna y de la energía de la capa que proviene el electrón que va ocupar esa vacancia. Todas estas energías son propias del átomo involucrado por las que reciben el nombre de *energías características*.

2.3.1 Espectro de Rayos-X Característicos

Para comprender el origen de las líneas espectrales observadas en un átomo, es necesario disponer de un conocimiento sobre la estructura del mismo. El antiguo modelo de *Bohr* consideraba al átomo formado por electrones que giraban en órbitas circulares fijas alrededor de un núcleo denso. Este modelo fue subsecuentemente modificado y finalmente abandonado, sin embargo, siguió siendo usado como base para explicar esquemáticamente el origen del espectro de rayos x.

Los conceptos modernos consideran a los electrones en el átomo como teniendo una alta probabilidad de ocupar regiones de energías bien definidas o “niveles” gobernados por la teoría cuántica. Estos niveles, considerados también de capas, se designan con las letras *K, L, M, N, etc.* en orden de distancias crecientes desde el núcleo. Un diagrama esquemático parcial de los niveles de energía puede observarse en la Figura 2-1 [3].

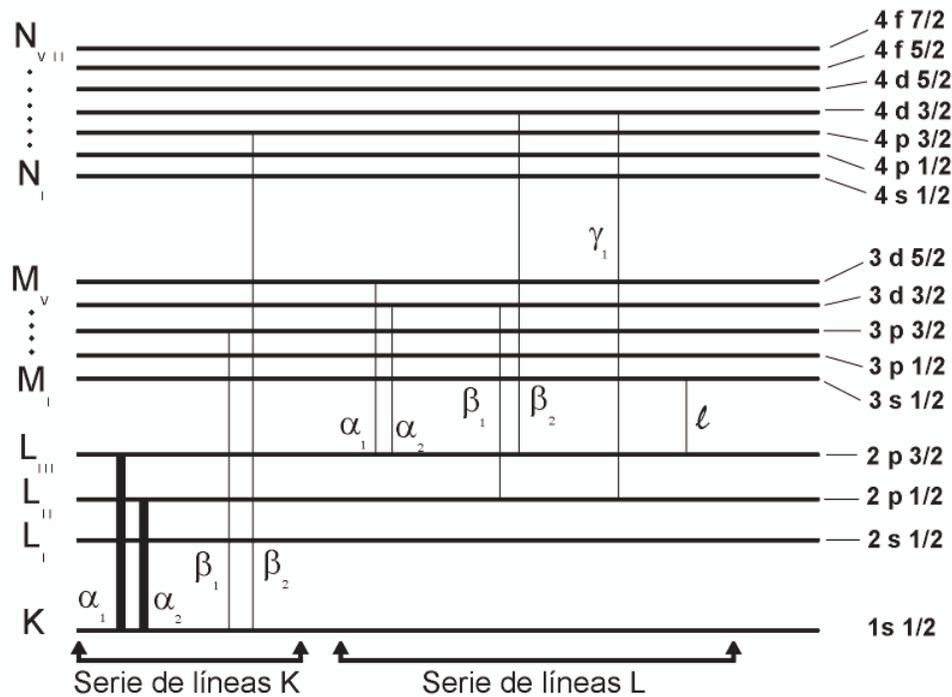


Figura 2-1. Diagrama esquemático parcial de los niveles de energía mostrando transiciones que originan las series de líneas K y L.

Las transiciones posibles están dadas por las reglas de selección de la mecánica cuántica [4] que establece que las transiciones dipolares eléctricas permitidas son aquellas en las que el segundo y tercer número cuántico, *l* y *j* satisfacen la siguiente condición:

$$\Delta l = \pm 1 \quad ; \quad \Delta j = 0, \pm 1$$

(2-3)

La transición $j = 0 \rightarrow 0$ es prohibida

De acuerdo con la teoría de radiación de *Dirac* [5] aquellas transiciones prohibidas por radiación dipolar pueden aparecer como radiación multipolar como lo son las transiciones cuadrupolares eléctricas y dipolares magnéticas.

2.3.2 Efecto Auger

Cuando una capa interna de un átomo es ionizada, el proceso de reordenamiento que prosigue a este fenómeno consiste en el llenado de esa vacancia interna con un electrón de una órbita más alta, y una consecuente liberación de energía. Esta energía puede ser liberada ya sea en la forma de emisión de rayos-x (ver sección 2.3.1) o alternativamente con la emisión de un electrón. Este último proceso se conoce con el nombre de transición no-radiativa, conversión interna o efecto *Auger* [6], en donde un electrón es emitido con una energía característica del átomo emisor.

Este proceso se diferencia del emisión de rayos-x característicos en el sentido de que deja al átomo en un estado doblemente ionizado, debido a la expulsión de dos electrones de sus subcapas más externas, retornando a su estado normal mediante un simple o doble salto electrónico (emisión de líneas satélites).

Generalmente el efecto Auger es un proceso que se asocia a la desexcitación de átomos con número atómico bajo (elementos livianos). Esto se debe principalmente al hecho de que los electrones en estos átomos están menos fuertemente ligados así como también los fotones característicos son más fácilmente absorbidos.

2.3.3 Producción de Fluorescencia de Rayos-X

Una consecuencia importante del efecto Auger es que las líneas, en una dada serie, no son tan intensas como lo predice el número de vacancias creadas en un dado orbital. Denominamos *producción de fluorescencia K*, " ω_K ", a la relación entre el número de fotones emitidos por unidad de tiempo de todas las líneas de la serie *K*, al número de vacancias en la capa *K* formadas durante la misma unidad de tiempo. Esto puede expresarse matemáticamente de la siguiente forma:

$$\omega_K = \frac{\sum_i (n_K)_i}{N_K} = \frac{n_{K\alpha_1} + n_{K\alpha_2} + n_{K\beta_1} + \dots}{N_K} \quad (2-4)$$

donde N_K representa el ritmo al cual son producidas las vacancias en la capa *K*; y $(n_K)_i$ representa el ritmo al cual son emitidos los fotones de la línea espectral *i*. La definición para la producción de fluorescencia de las capas atómicas más altas (*L*, *M*, etc..) es más complejo debido a que, primeramente existen varias subcapas dentro de una misma capa por lo que la producción de fluorescencia dependerá de como fue ionizada la misma, así como también la existencia de transiciones no radiativas entre las subcapas de una capa atómica con el mismo número cuántico principal llamadas de transiciones *Coster-Kronig* [7][8].

2.4 Atenuación de los Rayos-X en la Materia

Tres principales procesos de interacción de la radiación con la materia prevalecen en la región de rayos-X. Ellos son el efecto fotoeléctrico, la dispersión Rayleigh ó coherente y la dispersión Compton ó incoherente. La probabilidad de que un fotón incidente sufra alguno de estos tipos efectos puede ser interpretada a través de los valores de las secciones eficaces como función de la energía del fotón incidente y número atómico del material.

Mediante el efecto fotoeléctrico, un fotón incidente es absorbido, causando la eyección de un electrón cuya vacancia es ocupada por otro electrón de una capa más externa, dando origen a la emisión de un fotón de fluorescencia o característico.

Dado que la sección eficaz de absorción fotoeléctrica tiene en cuenta la probabilidad de producir ionizaciones en todas las capas de un átomo, la misma puede ser descripta como una suma de probabilidades para la ionización de cada una de las mismas. En otras palabras:

$$\tau = \tau_K + (\tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}}) + (\tau_{M_I} + \tau_{M_{II}} + \tau_{M_{III}} + \tau_{M_{IV}} + \tau_{M_V}) + \dots \quad (2-5)$$

Cada término del segundo miembro expresa la sección eficaz de absorción fotoeléctrica para cada subcapa del átomo. El valor de τ presenta un salto abrupto como función de la energía para valores iguales a las energías de ionización (bordes de absorción) de los electrones en cada capa del átomo. Cuantitativamente, esta discontinuidad puede ser evaluada a través de un parámetro llamado “proporción de salto de borde de absorción” que se define como la cociente entre el valor de la sección eficaz de absorción fotoeléctrica por debajo y por encima del respectivo borde [9]:

$$r_X = \frac{\tau_{>}}{\tau_{<}} \quad (2-6)$$

en donde X representa la capa del átomo siendo considerada. Los parámetros mencionados pueden ser obtenidos de diversas tablas entre las cuales se destacan las compilaciones realizadas por *McMaster et al.* [10] en 1969, válida para 87 elementos en un rango energético de 1 keV a 1 MeV, así como de las compilaciones realizadas por *Scofield* [11] en 1974.

En la dispersión coherente, el fotón incidente intercambia momento pero no energía, mientras que en la dispersión incoherente, tanto momento como energía son transferidos a los electrones del átomo dispersor. De esta manera la sección eficaz de dispersión puede ser expresada como:

$$\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{inc} \quad (2-7)$$

Las distribuciones angulares de los fotones dispersados en forma coherente e incoherente por átomos del material vienen dadas por sus respectivas secciones eficaces diferenciales. Para radiación polarizada, como es el caso de la luz sincrotrón, estas expresiones adoptan la siguiente forma [12]:

$$\frac{d\sigma_{coh}}{d\Omega}(\theta, \phi, E) = \frac{d\sigma_T}{d\Omega}(\theta, \phi) F^2(x, Z) = r_e^2 (1 - \text{sen}^2 \theta \cos^2 \phi) F^2(x, Z) \quad (2-8)$$

$$\frac{d\sigma_{inc}}{d\Omega}(\theta, \phi, E) = \frac{d\sigma_{KN}}{d\Omega}(\theta, \phi, E) S(x, Z) = \frac{r_e^2}{4} \left(\frac{K}{K_o} \right)^2 \left(\frac{K}{K_o} + \frac{K_o}{K} - 2 \text{sen}^2 \theta \cos^2 \phi \right) S(x, Z) \quad (2-9)$$

en donde $d\sigma_T/d\Omega$ y $d\sigma_{KN}/d\Omega$, son las secciones eficaces diferenciales de dispersión Rayleigh y Klein-Nishina para dispersión coherente e incoherente de un electrón libre respectivamente, θ es el ángulo de dispersión, ϕ es el ángulo que tiene en cuenta el estado de polarización de la radiación incidente, $F(x, Z)$ y $S(x, Z)$ es el factor de forma atómico y la función de dispersión incoherente respectivamente [13][14], $x = 12.4 \text{sen}(\theta/2)/E$ es el momento transferido al fotón, y r_e es la radio clásico del electrón. La cantidad K_o/K viene determinado por el ángulo de dispersión e indica la proporción de energía del fotón, antes y después de una dispersión incoherente. Su expresión es de la forma:

$$\frac{K_o}{K} = 1 + \frac{E}{m_e c^2} (1 - \cos \theta) \quad (2-10)$$

siendo m_e la masa en reposo del electrón y c la velocidad de la luz. Dado que siempre consideraremos el uso de detectores dispersivos en energías, las ecuaciones pueden ser integradas sobre el ángulo sólido que define el área activa del detector. De este modo, para un estado de polarización p de la radiación incidente, las secciones eficaces de dispersión coherente e incoherente pueden ser escrita de la siguiente manera [15]:

$$\sigma_{coh} = \frac{p+1}{2} \sigma_{coh}^{\parallel} + \frac{1-p}{2} \sigma_{coh}^{\perp} \quad (2-11)$$

$$\sigma_{inc} = \frac{p+1}{2} \sigma_{inc}^{\parallel} + \frac{1-p}{2} \sigma_{inc}^{\perp} \quad (2-12)$$

En ambas ecuaciones las cantidades σ^{\parallel} y σ^{\perp} corresponden a las secciones eficaces de dispersión (coherente ó incoherente) integradas sobre el ángulo sólido del detector y que se obtienen suponiendo dos estados de polarización de la radiación incidente, paralela y perpendicular a la dirección en la que el detector es posicionado.

Desde este modo, con la finalidad de describir el proceso de atenuación de los rayos-x al atravesar un dado material, vamos a suponer que hacemos incidir un haz monocromático de energía E , con una intensidad incidente I_o , sobre una lámina fina de material homogéneo y espesor uniforme (ver Figura 2-2).

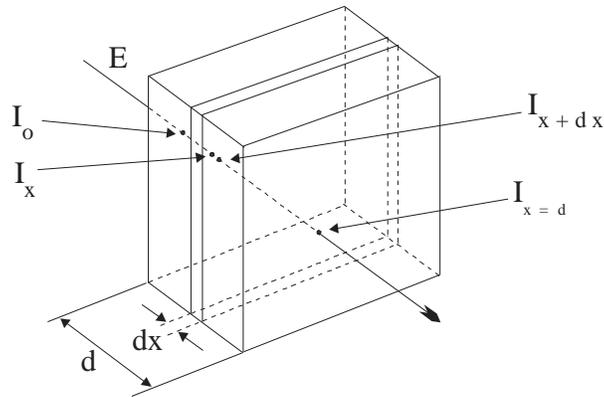


Figura 2-2. Diagrama mostrando la atenuación de rayos-X en la materia.

La intensidad emergente I_x siempre es menor que I_o debido a los procesos de absorción y dispersión. La pérdida de intensidad que el haz sufre en una lámina infinitamente fina dx está dada por la expresión:

$$dI = -\mu_l I dx \tag{2-13}$$

donde dx es el espesor de la lámina en cm y μ_l es el *coeficiente de atenuación lineal* del material a la energía considerada y tiene unidades de cm^{-1} . Para obtener la atenuación del haz en una distancia x , debemos integrar la ecuación (2-13) lo que nos da como resultado:

$$I_x = I_o \exp(-\mu_l x) \tag{2-14}$$

El coeficiente de atenuación lineal representa la fracción de intensidad atenuada por centímetro de material atravesado y es una cantidad proporcional a las secciones eficaces de los diversos procesos de colisión descritos anteriormente [16].

En fluorescencia de rayos-x, normalmente es más conveniente trabajar con la atenuación por gramo de material. Por eso el coeficiente de atenuación de mayor utilidad para fluorescencia de rayos x viene definido de la forma:

$$\mu = \frac{\mu_l}{\rho} \tag{2-15}$$

donde ρ es la densidad del material en g/cm^3 . μ recibe el nombre de *coeficiente de atenuación másico total*. La importancia de este parámetro radica en que su valor es independiente de la densidad real y estado físico (gas, líquido o sólido) del material atenuador. La ventaja de los coeficientes de atenuación másicos es su directa comparación, es decir, el coeficiente de atenuación másico μ_s de una muestra muticomponente viene dado por la expresión simple:

$$\mu_s = \sum_i C_i \mu_i \tag{2-16}$$

El coeficiente de atenuación es una propiedad atómica de cada elemento y es una función de la energía. Es una medida de la fracción de intensidad no transmitida en la misma dirección del haz. Esta pérdida en intensidad se debe principalmente a los procesos de absorción y

dispersión. De las definiciones previas podemos expresar al coeficiente de atenuación másico como:

$$\mu = \tau^* + \sigma^* \quad (2-17)$$

en donde τ^* es el coeficiente másico de absorción fotoeléctrica total y σ^* es el coeficiente másico de dispersión total.

2.5 Principios Físicos del Análisis por XRF

Cuando una muestra es irradiada con rayos-X, dos tipos de procesos pueden ocurrir, fotoionización y dispersión. En el primer caso, el fotón incidente retira un electrón del átomo y en el segundo caso un fotón es redireccionado ya sea con (Compton) o sin (Rayleigh) pérdida de energía. Cuando una vacancia es creada en el átomo por fotoionización, el estado atómico excitado decae, ya sea por un proceso Auger (no radiativo) ó por fluorescencia. En el caso de la emisión fluorescente, la vacancia es llenada por un electrón de capas más externas y rayos-X son emitidos con una energía que es única para cada transición, por lo que de este modo permite identificar el átomo emisor. Así una medición de la energía de los rayos-X emitidos identifica el tipo de átomo salvo posibles superposiciones en la señal observada. La medida de la intensidad de un tipo particular de rayos-X fluorescente, es proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra. Por lo tanto el análisis por XRF consiste en la excitación de la muestra por un haz de rayos x intenso y en la medición de las energías e intensidades de los rayos x emitidos. La cuantificación de los elementos a partir de espectro de rayos-X es relativamente directa dado que los procesos de interacción de los rayos x con la materia son bien concidos y posee una precisión mejor al 1% en los valores de concentraciones obtenidos si son utilizados estándares adecuados.

2.6 Métodos de Análisis Cuantitativos por XRF

Para un análisis cuantitativo por XRF, es necesario relacionar las intensidades fluorescentes de los elementos medidos en la muestra con sus respectivas concentraciones. La intensidad fluorescente de un elemento por lo general no es lineal con las concentraciones debido a los llamados efectos de matriz [17]. Los métodos más simples hacen uso de las llamadas curvas de calibración, que relacionan las intensidades fluorescentes de los elementos con sus respectivas concentraciones. De este modo los efectos de matriz son eliminados o medidos. Para la construcción de estas curvas de calibración son necesarios un conjunto de muestras certificadas (estándares) de composición y rango de concentraciones similares a la muestra incógnita. Estos métodos son conocidos como métodos “empíricos”. La preparación de curvas de calibración es, en ciertos casos, dificultosa y de alto consumo de tiempo. Además se debe pasar previamente por un proceso de selección de los estándares a fin de escoger aquellos que son los más adecuados al tipo de muestras incógnitas que se desea analizar.

Por otro lado existen métodos matemáticos que permiten calcular estos efectos de matriz, llevando como consecuencia a una reducción en el número de estándares que deben ser utilizados. Los métodos matemáticos son independientes de la preparación de las muestras y sólo requieren que estas sean homogéneas, con una superficie plana y bien definida, representativa del volumen de la misma. Dentro de estos métodos, el más antiguo que se conoce es el de los coeficientes de influencia. Estos coeficientes pueden ser constantes o variables según el tipo de aplicación y pueden ser determinados completamente ya sea en

forma empírica así como pueden ser calculados a partir de la teoría. Estos métodos son conocidos con el nombre de “semi-empíricos”.

Otro de los métodos matemáticos usados y de importancia en la actualidad para la cuantificación por XRF lo constituyen los llamados métodos de parámetros fundamentales. Estos modelos, basados en el conocimiento de la interacción de los rayos-X con la materia, pretenden corregir matemáticamente los fenómenos de primer orden así como de orden más altos que afectan la intensidad de radiación característica detectada que es emitida por la muestra [18], tales como diferencias en las probabilidades de ionización entre los elementos, auto-absorción de la radiación característica dentro la muestra y en el ambiente en la que está contenida y efectos de reforzamientos. Para llevar a cabo este tipo de correcciones una serie de constantes atómicas de los elementos involucrados (por ej., coeficientes de absorción másicos, secciones eficaz fotoeléctricas, producciones de fluorescencia, probabilidades de transición) deben ser utilizados. Las incertezas con la que estos parámetros son conocidos consecuentemente son propagadas en las incertezas de las concentraciones calculadas por estos métodos.

Para derivar una expresión teórica que correlacione la intensidad fluorescente de la línea de emisión x del elemento i con su concentración en la muestra, debemos primeramente hacer algunas suposiciones para simplificar el problema. Como se muestra en la Figura 2-3, se asume que la radiación incidente es paralela y que la muestra posee una área superficial infinita, plana y libre de rugosidades.

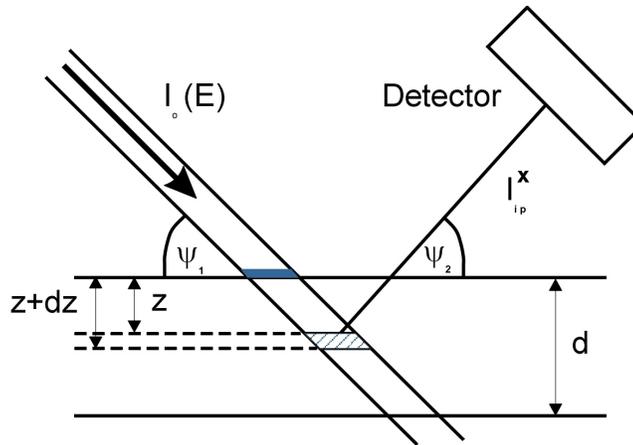


Figura 2-3. Diagrama esquemático de la geometría de excitación de la muestra y detección de la intensidad fluorescente primaria.

Una expresión de la aproximación de primer orden de la intensidad fluorescente I_{ip}^x para la línea de emisión x del elemento i contenido en una muestra, considerando el caso de excitación policromática, adopta la siguiente forma:

$$I_{ip}^x = \frac{G_i}{\text{sen}(\psi_1)} \int_{E_{borde}}^{E_{max}} Q_i^x M_i^x(E, E_i^x) I_0(E) dE \quad (2-18)$$

con:

$$\mu_m(E) = \sum_i C_i \mu_i(E) \quad (2-19)$$

$$G_i = \frac{\Delta\Omega_f \Delta\Omega_d \varepsilon(E_i^x)}{4\pi} \quad (2-20)$$

$$Q_i^x(E) = C_i \omega_i^x p_i^x \tau_i^x(E) \quad (2-21)$$

$$M_i^x(E, E_i^x) = \frac{1 - \exp\left\{ \left[\frac{\mu_m(E)}{\text{sen}(\psi_1)} + \frac{\mu_m(E_i^x)}{\text{sen}(\psi_2)} \right] \rho d \right\}}{\frac{\mu_m(E)}{\text{sen}(\psi_1)} + \frac{\mu_m(E_i^x)}{\text{sen}(\psi_2)}} \quad (2-22)$$

en donde el factor G_i está relacionado con la geometría y eficiencia en la detección de la línea x del elemento i , $Q_i^x(E)$ tiene en cuenta la probabilidad de emisión de la línea fluorescente primaria x del elemento i y por último $M_i^x(E, E_i^x)$ considera los efectos de matriz del elemento i dentro de la muestra. La notación utilizada se resume en la Tabla 2-1.

E_{borde}	Energía del borde de absorción para la línea x del elemento i
E_{max}	Energía máxima del espectro de la fuente de radiación
$I_o(E)dE$	Distribución espectral de la fuente de radiación en un intervalo de energía dE
$\Delta\Omega_f$	Ángulo sólido subtendido por la fuente sobre la muestra
$\Delta\Omega_d$	Ángulo sólido definido por el detector
$\varepsilon(E_i^x)$	Eficiencia del detector para la línea de emisión x del elemento i
C_i	Concentración del elemento i en la muestra
ω_i^x	Producción de fluorescencia de la capa x del elemento i
p_i^x	Probabilidad de transición de la línea x del elemento i
$\tau_i^x(E)$	Coefficiente de absorción másico de la capa x del elemento i a la energía E
$\mu_m(E)$	Coefficiente de atenuación másico total de la muestra a la energía E
$\mu_m(E_i^x)$	Coefficiente de atenuación másico total de la muestra a la energía de emisión de la línea x del elemento i
ρ	Densidad de la muestra
d	Espesor de la muestra
ψ_1	Ángulo de incidencia promedio medido desde la superficie de la muestra
ψ_2	Ángulo de detección promedio medido desde la superficie de la muestra

Tabla 2-1. Notación utilizada en las ecuaciones (3-6) a (3-10).

Es importante mencionar que los átomos del elemento i contenidos en la muestra pueden también ser ionizados por radiación diferente a la radiación primaria incidente. Esto sucede cuando la radiación fluorescente de otros elementos contenidos en misma muestra tiene

energías de emisión mayores a la del borde de absorción x del elemento i . En esta situación (ver Figura 2-4) existe un aumento en la intensidad fluorescente del elemento i en comparación con la predicha por la ecuación (2-18).

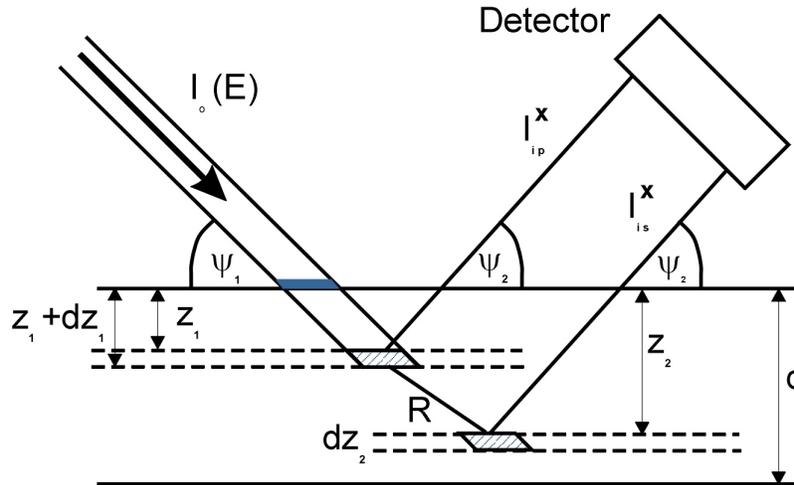


Figura 2-4. Diagrama esquemático de la geometría de excitación de la muestra y detección de la radiación fluorescente primaria y secundaria.

La expresión matemática aproximada para describir la intensidad fluorescente adicional o secundaria de la línea de emisión x del elemento i , I_{is}^x , debido a la presencia de la línea x' del elemento j , considerando el caso de excitación policromática y muestra de espesor infinito, adopta la siguiente forma:

$$I_{is}^x = \frac{1}{2} \frac{G_i}{\text{sen}(\psi_1)} \sum_{j,x'} \int_{E_{\text{borde}}}^{E_{\text{max}}} Q_j^x(E_j^{x'}) Q_j^{x'}(E) (\chi_i^x(E, E_j^{x'}))^{-1} [\dots] I_0(E) dE \quad (2-23)$$

con:

$$[\dots] = \frac{\text{sen}(\psi_1)}{\mu_m(E)} \ln \left(1 + \frac{\mu_m(E)}{\mu_m(E_j^{x'}) \text{sen}(\psi_1)} \right) + \frac{\text{sen}(\psi_2)}{\mu_m(E_i^x)} \ln \left(1 + \frac{\mu_m(E_i^x)}{\mu_m(E_j^{x'}) \text{sen}(\psi_2)} \right) \quad (2-24)$$

$$\chi_i^x(E, E_j^{x'}) = \frac{\mu_m(E)}{\text{sen}(\psi_1)} + \frac{\mu_m(E_i^x)}{\text{sen}(\psi_2)} \quad (2-25)$$

De esta forma la intensidad fluorescente total de la línea de emisión x del elemento i será descrita por la siguiente expresión:

$$I_{it}^x = I_{ip}^x + I_{is}^x \quad (2-26)$$

La ecuación (2-26) expresa el valor de intensidad fluorescente en términos de la composición de la muestra. Normalmente lo que se mide son las intensidades fluorescentes, absolutas o relativas a las intensidades medidas en un estándar, y se desea conocer los valores de concentración de la muestra. Desafortunadamente no es posible obtener una fórmula explícita para los valores de concentraciones por lo que las mismas deben ser obtenidas a través de métodos iterativos.

Referencias

- [1] W. Duane and F. L. Hunt, *Phys Rev.* **6**, 166-171 (1915).
 - [2] W. Brefeld and P. Gurtler, *Handbook of Synchrotron Radiation*, Vol 4, Elsevier Science publisher (1991).
 - [3] H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow and P. D. Zeman, *X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, p. 32 (1960).
 - [4] A. H. Compton and S. K. Allison, *X-Ray in Theory and Experiment*, Van Nostrand, New York, p. 629 (1935).
 - [5] P. A. M. Dirac, *Principles of Quantum Mechanics*, 3rd ed., Oxford, (1947).
 - [6] E. H. S. Burhop, *The Auger Effect and Other Radiationless Transitions*, Cambridge University Press, New York, (1952).
 - [7] R. W. Fink, *Handbook of Spectroscopy*, (J. W. Robinson, Ed.), CRC Press, Cleveland (1974).
 - [8] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price, and P. Venugolapa Rao, *Rev. Modern Phys.* **44**:176 (1972).
 - [9] E. P. Bertin, *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, pag. 60, Plenum Press, New York (1970).
 - [10] W. H. McMaster *et al*, *Compilation of X-Ray Cross Sections*, Lawrence Radiation Laboratory, Report UCRL-50174, sec II, Rev. 1, University of California, (1969).
 - [11] J. H. Scofield, *Phys. Rev. A*, **9**, 104 (1974).
 - [12] R. E. Van Grieken and A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry: methods and techniques*, Marcel Dekker, New York (1993).
 - [13] J. H. Hubbell and I. Øverbø, *J. Phys Chem. Ref. Data*, Data 8, 69 (1979).
 - [14] J. H. Hubbell *et al.*, *J. Phys Chem. Ref Data* **4**, 471 (1975).
 - [15] A. L. Hanson, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, **A243**, 583-598 (1986).
 - [16] G. R. Lachance, F. Claisse, *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application*, John Wiley & Sons Ltd. (1995).
 - [17] L. S. Birks, *X-Ray Spectrochemical Analysis*, (P. J. Elving and I. M. Kolthoff, Eds.), **11**, John Wiley & Sons, New York (1969).
 - [18] T. Shiraiwa and N. Fujino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**, 886-899 (1966).
-

3 RADIACIÓN SINCROTRÓN

3.1 Generalidades

La Radiación Sincrotrón (RS) es producida por electrones ó positrones relativistas que viajan en órbitas curvadas dentro de un campo magnético y es emitida en dirección tangencial a la órbita de la partícula. Su nombre se debe a que en 1947 fue observada y experimentalmente estudiada en la región del visible por *Elder* [1] y su grupo de investigadores que trabajaban en el laboratorio de la General Electric en donde, en ese momento, funcionaba un pequeño sincrotrón de 70 MeV.

El año 1955 puede ser considerado como punto de partida para una nueva era de actividades en radiación sincrotrón. De hecho por primera vez *Tombouliau* y *Hartman* [2] examinaron la distribución espectral y angular de la radiación ultravioleta emitida por el sincrotrón de Cornell de 300 MeV para varias energías de los electrones y sobre un amplio rango de energías de los fotones emitidos. Más aún, los autores observaron que tal radiación continua podría ser la más adecuada y única fuente de radiación para realizar mediciones de absorción en la región del ultravioleta lejano.

Las potencialidades de la radiación sincrotrón en la región de los rayos-X y sus proyecciones futuras fueron predichas con exactitud por *Parrat* en 1959 [3].

En los inicios de los años 70' un avance sorprendente ocurrió debido al hecho de que nuevos y revolucionarios aceleradores llamados “anillos de almacenamiento” para electrones y positrones comenzaron a estar disponibles como fuentes de radiación sincrotrón con grandes mejoras en la energía, corriente y estabilidad del haz de partículas, haciendo posible de esta forma disponer de haces de rayos x muy intensos y estables [4].

Hoy en día varios anillos de almacenamiento alrededor del mundo han sido especialmente diseñados, construidos y puesto en operación sólo para servir como fuente de radiación sincrotrón para llevar a cabo un número sorprendente de experimentos.

3.1.1 Propiedades

La RS ofrece una serie de propiedades que son completamente diferentes a las de las fuentes basadas en partículas cargadas. Cada una de estas propiedades y sus combinaciones hacen de la RS una fuente extremadamente valiosa para una variedad de aplicaciones científicas y tecnológicas. Indicaremos a continuación algunas de estas principales propiedades, dando una breve descripción de las mismas.

Amplio ancho de banda. El espectro de radiación de los electrones que se mueven en una trayectoria curva es un continuo que va desde infrarrojo hasta rayos x de alta energía. Normalmente el rango de energías utilizado en el espectro de RS va desde el ultravioleta hasta los rayos x duros. Usando monocromadores apropiados, es posible extraer haces monocromáticos del espectro continuo y sintonizar la energía de la radiación sobre un dado rango. El ancho rango espectral y la sintonización de la energía de la RS ofrecen considerables ventajas con relación a las fuentes de rayos x convencionales, la cual posee líneas espectrales discretas del elemento del ánodo, superpuesta sobre una radiación de bremsstrahlung continua.

Alta intensidad y alta colimación. La RS es emitida en un rango angular muy pequeño a lo largo de la dirección tangencial a la trayectoria de los electrones y la densidad de flujo (intensidad) es muy alta. Como consecuencia de ello, la RS es adecuada para experimentos en donde se disponen de muestras pequeñas. De este modo, con el avance en la óptica de focalización para rayos x, haces con tamaños de alrededor de $1 \mu\text{m}$ han sido posibles de alcanzar.

Polarización. La RS emitida por dipolos magnéticos es polarizada linealmente en el plano de la órbita de los electrones, mientras que la polarización es elíptica por encima y por debajo de este plano. A diferencia de los tubos de rayos-X convencionales, cuya radiación es no polarizada, la polarización lineal de la RS es efectiva para reducir el fondo durante el análisis por fluorescencia y para estudios de orientación de moléculas. La polarización circular y elíptica son de suma utilidad en los estudios de magnetismo.

Estructura temporal. Otra característica importante de la radiación sincrotrón es su estructura temporal con anchos de pulsos del orden de picosegundos. Esta propiedad torna posibles mediciones con resolución temporal con potenciales aplicaciones en diversos campos. Mediciones de tiempo de vida de la fluorescencia y la fotoquímica son importantes campos de la química que utilizan esta propiedad de la RS.

En la próxima sección abordaremos con más detalles estas propiedades especializándolas para el caso en que la fuente de RS es un dipolo magnético.

3.2 Luz Sincrotrón Emitida por Dipolos Magnéticos

Cuando electrones se encuentran sujetos a un campo de aceleración, los mismos emiten ondas electromagnéticas [5]. Para el caso de electrones no relativistas ($v \ll c$; v = velocidad del electrón, c = velocidad de la luz) la intensidad de radiación emitida en un sistema de referencia en donde el electrón se encuentra en reposo, posee una distribución del tipo dipolar (ver Figura 3-1a). Para electrones relativistas ($v \approx c$), este patrón de emisión de radiación debe ser transformado hacia un sistema de referencia de laboratorio, via las transformaciones de Lorentz. En este caso, la intensidad de la radiación sufre una fuerte distorsión, distribuyéndose dentro de un cono bien estrecho alrededor de la dirección de movimiento de los electrones. La Figura 3-1b ilustra este último caso. El ángulo del cono está definido por la cantidad $\psi \sim 1/\gamma$ en donde γ es igual E/mc^2 , siendo E la energía del electrón y m su masa en reposo.

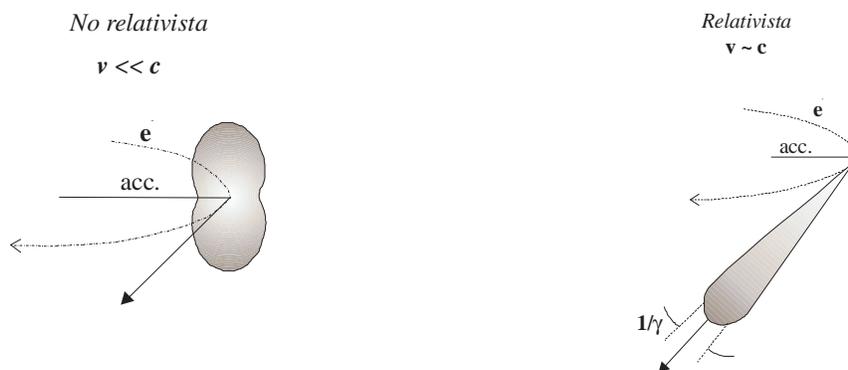


Figura 3-1. Distribución de la radiación emitida por electrones no relativistas y relativistas acelerados.

La distribución espectral de la radiación está determinada por la dependencia en el tiempo del campo eléctrico $E(t)$. Como se puede ver en la Figura 3-2, el observador sólo observa radiación de un electrón cuando el mismo viaja entre los tramos AB con un ángulo igual a $2\gamma^{-1}$, debido a que la radiación es emitida en un cono de ángulo $1/\gamma$. Por lo tanto $E(t)$ tiene una estructura de pulso.

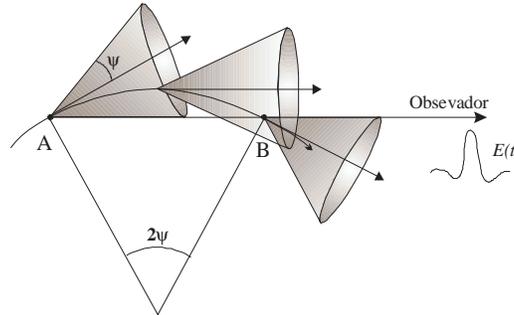


Figura 3-2. Emisión de RS por un dipolo magnético.

La distribución espectral $|E(\omega)|^2$ se obtiene a partir de $E(\omega)$ que es la transformada de Fourier de $E(t)$, en donde ω es la frecuencia angular. Como $E(t)$ tiene una estructura de pulso periódica, el espectro está compuesto de una componente fundamental de frecuencia angular y un gran número de sus armónicos. En la práctica, debido a que los parámetros de la órbita del electrón varían alrededor de sus valores medios, se obtiene un espectro continuo.

Una distribución espectral más detallada puede ser deducida a partir de algunas discusiones cuantitativas. De manera de diseñar un experimento específico, el flujo, el brillo y brillantez de la fuente de RS son medidas de mucha utilidad. El *flujo* es definido como el número de fotones emitidos por mrad horizontal en 0.1 % de ancho de banda en energía, el *brillo* es el flujo por mrad vertical y la *brillantez* es el brillo por unidad de área de la fuente emisora.

Los parámetros de mayor importancia que caracterizan la emisión de RS de un dipolo magnético son la potencia irradiada y su energía crítica. Para la potencia irradiada por un dipolo, una expresión cuantitativa puede ser obtenida partiendo de la fórmula de Schwinger [6]. A los fines prácticos, esta puede escribirse de la siguiente manera:

$$P(kW) = 14.07928 \cdot L(m) \cdot I(A) \cdot \frac{E(\text{GeV})^4}{R(m)^2} \quad (3-1)$$

en donde L es el tamaño del dipolo, I es la corriente del anillo, E es la energía de los electrones y R es el radio de curvatura del dipolo magnético. Como puede observarse en la expresión, la potencia irradiada tiene una dependencia con la cuarta potencia de la energía de los electrones, por lo que se hace necesario escoger radios de curvaturas grandes para controlar la potencia. Por su parte, la energía crítica E_c ó longitud de onda crítica λ_c , divide el espectro en dos partes de igual potencia irradiada y puede expresarse como:

$$E_c(\text{keV}) = 0.665 \cdot B(T) \cdot E(\text{GeV})^2 \quad (3-2)$$

en donde B es el campo magnético del dipolo. Claramente la expresión 3-2 indica que cuanto mayor sea la energía de los electrones, mayor será la energía crítica alcanzada.

La RS proveniente de los dipolos magnéticos tiene propiedades únicas de polarización en la dirección vertical. En la Figura 3-3 se puede observar el comportamiento de la intensidad de las componentes polarizadas vertical y horizontal, como función de la divergencia angular vertical ψ . Para radiación en el plano de la órbita ($\psi=0$), la radiación es linealmente polarizada (sólo hay componente horizontal de campo eléctrico). Cuando la radiación es observada fuera de este plano ($\psi \neq 0$), la misma está compuesta de una superposición coherente de las componentes polarizadas verticales y horizontales.

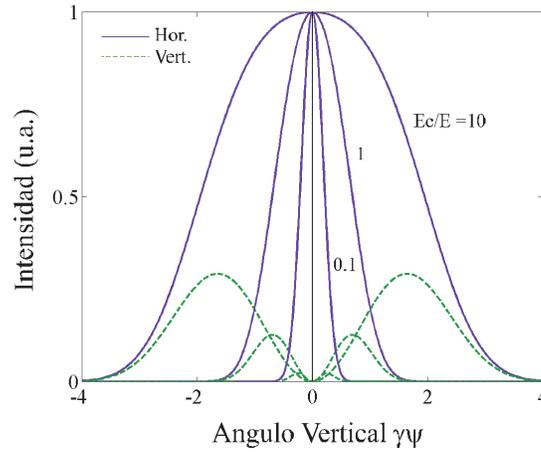


Figura 3-3. Componente vertical y horizontal de la RS emitida por un dipolo magnético para diversos valores de energía.

Como la relación de fase entre las componentes se preserva para el caso de un dipolo magnético, fuera del plano de la órbita de los electrones la radiación tiene polarización elíptica. La Figura 3-3 también muestra que la divergencia angular es menor para longitudes de onda menores (altas energías). La distribución angular de la componente horizontal puede ser aproximada por una distribución gaussiana y su desviación estándar (σ_R) puede ser expresada como función de la energía E de los fotones de la siguiente manera:

$$\sigma_R (rad) \approx \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \left(\frac{E_c}{E} \right)^{\frac{1}{3}} & E \ll E_c \\ \frac{1}{\gamma} & E = E_c \\ \frac{1}{\gamma} \left(\frac{E_c}{E} \right)^{\frac{1}{2}} & E \gg E_c \end{cases} \quad (3-3)$$

en donde E_c y γ son cantidades que fueron definidas previamente.

3.3 Otras Fuentes de Luz Sincrotrón

Los sincrotrones de segunda generación, usados inicialmente como aceleradores de partículas y luego dedicados para su uso como fuente de RS, llevaron a la realización de un gran número de trabajos científicos y en la medida que los experimentos se tornaban cada vez más sofisticados, se hizo necesario disponer de intensidades cada vez más altas y de mejores características de la radiación. Esto demandó nuevos desarrollos tecnológicos consiguiendo

de este modo crear dispositivos magnéticos especiales con los cuales fue posible mejorar considerablemente las propiedades espectrales de la RS. Dadas sus características, fueron necesarios construir nuevos anillos dedicados completamente a suministrar RS. Hoy en día estas máquinas son conocidas como sincrotrones de tercera generación. Las mismas disponen de tramos rectos en los cuales son montados los llamados dispositivos de inserción [7]. Estos dispositivos consisten en arreglos de dipolos magnéticos con polaridad alternada de modo que repetidamente se curva la trayectoria del haz de electrones (ver Figura 3-4).

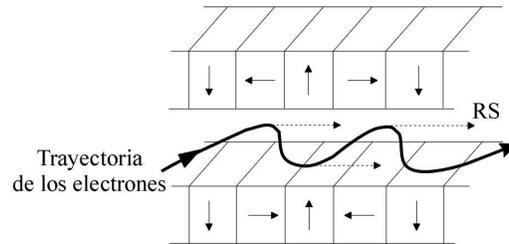


Figura 3-4. Diseño esquemático mostrando la trayectoria adoptada por los electrones al atravesar un dispositivo de inserción.

Cuando el tipo de elemento de inserción produce desviaciones del electrón mayores al ángulo de emisión natural de la RS (ver Figura 3-5), el dispositivo de inserción recibe el nombre de *wiggler*. La radiación emitida es similar a la producida por un dipolo magnético individual siendo $2N$ veces más intensa debido al curvamiento repetitivo del electrón en los $2N$ dipolos.

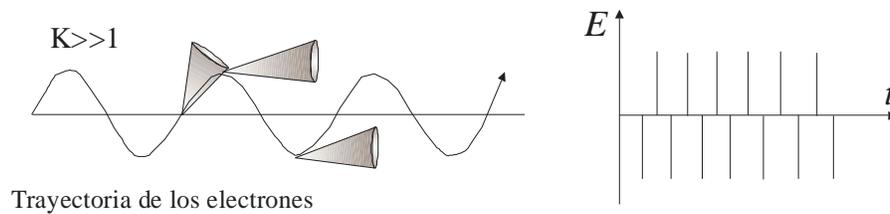


Figura 3-5. Esquema de las características de emisión de un wiggler

Por otro lado, si las desviaciones del electrón son menores o iguales al ángulo de emisión natural de la RS (ver Figura 3-6), entonces la radiación emitida por un electrón individual en los diversos dipolos del arreglo de magnetos interfiere coherentemente resultando en la emisión de un haz de fotones en un estrecho ancho de banda espectral y armónicos de la energía fundamental. Estos dispositivos de inserción reciben el nombre de *onduladores*.

La utilización de la radiación sincrotrón ya sea mediante el uso de dipolos magnéticos, wigglers u onduladores, abrió nuevos modos de aplicación en el análisis por XRF tales como el análisis de elementos ultra-trazas, análisis de superficies, análisis de estados químicos y microanálisis [8][9].

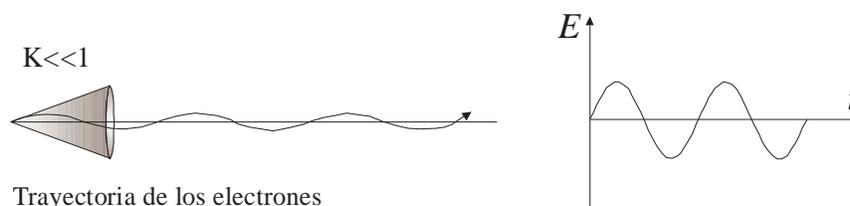


Figura 3-6. Esquema de las características de emisión de un undulador.

Tales ventajas de la SXRF en comparación con el análisis por XRF usando fuentes convencionales se derivan directamente de las propiedades de la RS que mencionamos anteriormente. En la sección 3.5 discutiremos con más detalles las mejoras que pueden obtenerse en los límites de detección por XRF debido al uso de la RS.

3.4 Técnicas de Microanálisis por Rayos-X con Radiación Sincrotrón

Debido a los diversos modos de interacción que los rayos-X tiene con la materia, los mismos son una fuente de información muy valiosa que viene siendo utilizada para la obtención de informaciones químicas y estructurales de una gran variedad de materiales. En esta sección nos limitaremos a dar una descripción de algunas de las técnicas de análisis por rayos-X con RS basadas en la utilización de algunos de estos tipos de interacción, diferentes a la técnica de XRF, de manera tal de introducir otros interesantes campos de investigación.

3.4.1 Micro-XAFS

El análisis por XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure) es uno de los campos de mayor suceso de la espectroscopía con RS [10]. El principio se basa en la medida del coeficiente de absorción del material analizado cerca de un borde de absorción. El comportamiento oscilatorio observado por encima del borde de absorción es conocido como absorción de rayos-X de estructura fina ó XAFS. El espectro de XAFS se subdivide en dos partes: la estructura observada en la región entre 40 a 1000 eV por encima del borde de absorción, llamada EXAFS y aquella observada entre el pre-pico y la región de EXAFS conocida como XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure). La diferencia esencial entre estas dos partes del espectro de XAFS radica en la interacción del fotoelectrón emitido. En el caso de EXAFS el fotoelectrón interactúa con los electrones de los átomos vecinos de modo que la información obtenida está relacionada con el tipo de estructura local alrededor del elemento de interés, pudiéndose obtener informaciones tales como la distancia a los átomos vecinos y número de coordinación. En el caso de XANES, la interacción del fotoelectrón es predominantemente con los electrones de capas externas del mismo átomo por lo que está parte del espectro de absorción es muy sensible al estado electrónico en el que se encuentra el elemento de interés. De este modo dada sus características, la técnica de XAFS es extremadamente útil para estudiar la estructura de materiales en donde el análisis por difracción no es aplicable (materiales amorfos, soluciones, líquidos y polímeros).

En ambos casos, XANES y EXAFS, el modo más común de obtener el espectro de absorción $\mu(E)$ es mediante la medida de la intensidad incidente (I_0) y la intensidad transmitida (I) como función de la energía de los rayos x incidentes (con $\mu\rho t = \ln(I/I_0)$ en donde t es el espesor de la muestra y ρ es su densidad). Es posible también medir $\mu(E)$ en forma indirecta a través de la medida de la producción de fluorescencia. Este método se aplica principalmente en el caso en que el elemento de interés se encuentra diluido en la muestra.

Estudios por XAFS con resolución espacial (μ -XAFS) comenzaron a ser desarrollados recientemente. Esto se debió al hecho de que las fuentes de RS para desarrollar experiencias de μ -XAFS fueron inicialmente los dipolos magnéticos lo que también se sumaba a las dificultades que se tenía para focalizar los rayos-X. El primer trabajo publicado al respecto fue el de Hayakawa [11] en 1991. El experimento fue llevado a cabo en minerales y fué utilizado un haz de 20 μ m. El número de experiencias reportado en la literatura sobre μ -XAFS es bastante limitado [12][13]. En el año 2000, fueron reportados trabajos sobre μ -XAFS a niveles traza los cuales son posibles de llevar a cabo rutinariamente con una resolución entre 3 μ m a 5 μ m en onduladores. Resoluciones del orden de 30 μ m a 50 μ m con suficiente intensidad pueden ser obtenidas en sincrotrones de segunda generación mediante la utilización de policapilares.

3.4.2 Micro-XRD

La difracción de rayos-X con RS no se considera normalmente una técnica microanalítica. No obstante existe una demanda por obtener información sobre muestras que son difíciles de cristalizar y para las cuales sólo cristales en escala micrométrica pueden ser producidos (p.ej. algunas proteínas) ó para estudiar pequeñas inclusiones en minerales y en muestras metalúrgicas con tamaños frecuentemente en la escala micrométrica.

El alto brillo de las fuentes de RS permitió desarrollar sistemas de microhaces (monocromáticos) con los cuales es posible la caracterización de tales tipos de muestras por μ -XRD. Los experimentos de μ -XRD deben disponer principalmente no sólo de un pequeño haz y un alto flujo de fotones sino también una pequeña divergencia angular. Los sistemas de focalización sin embargo pueden incrementar la divergencia angular del haz de rayos x incidentes, pudiendo variar entre algunas décimas de microradianes hasta algunos pocos miliradianes, dependiendo del sistema de microhaz utilizado.

Entre las aplicaciones más importantes, podemos citar los estudios realizados en la estructura heteroepitaxial de microdispositivos optoelectrónicos analizados con un microhaz de rayos x generado por lentes de Bragg-Fresnel [14]. Otros estudios, usando óptica de Kirkpatrick-Baez, revelaron la estructura local de láminas en la superficie de celdas de cristales líquidos ferroeléctricos [15].

Cabe mencionar que las técnicas asociadas a RS, tales como μ -WAXS (micro-wide angle X-ray scattering) y μ -SAXS (micro-small angle X-ray scattering), se encuentran en desarrollo y están comenzando a suministrar informaciones útiles como quedó demostrado recientemente en los trabajos desarrollados en el *ESRF* [16] y en el *LURE* [17] donde fueron identificadas por primera vez la estructura de microinclusiones individuales contenidas en acero.

3.4.3 Microtomografía

La tomografía computarizada (TC) es una técnica estándar para diagnóstico médico. Debido a las propiedades de la RS, el rápido progreso que hubo en el desarrollo de nuevos tipos de detectores y el aumento considerable en la velocidad de los computadores, la técnica de microtomografía (MTC) con resolución espacial en el rango micrométrico, ganó interés en varios campos de la investigación. Las principales ventajas de esta técnica es que la misma permite la examinación rápida de muestras tridimensionales en forma no destructiva con alta resolución espacial y con ningún tipo especial de preparación de muestras. Usando la sintonización de la RS, se hace posible la discriminación no sólo entre elementos sino también entre estados químicos.

Diversos tipos de aplicaciones en el campo científico, abarcando estudios en materiales hasta aplicaciones médicas, han sido realizadas por esta técnica. Para la caracterización de materiales, grietas y flujos dentro de compuestos [18] pueden ser observados claramente en forma no destructiva. Otras aplicaciones incluyen el análisis de meteoritos [19] y la estructura de los revestimientos térmicos en spray [20]. Las aplicaciones médicas de la MCT con una alta resolución espacial son muy prometedoras. Como ejemplos podemos citar la reconstrucción de la estructura interna de hueso humano canceroso con una resolución espacial menor a 10 μm [21] así como la visualización de microcayos [22].

Lo descrito anteriormente forma parte de lo que se conoce como microtomografía convencional en donde el contraste en la imagen se obtiene a partir de la absorción de rayos-X. Sin embargo, la variación del coeficiente de absorción en materiales que están compuestos en su mayor parte por elementos livianos es muy pequeña, lo que genera poco contraste. Por otro lado, los cambios de fase que los rayos-X experimentan al atravesar un material compuesto por elementos livianos son bien marcados. De este modo surgió la técnica de microtomografía por cambio de fase con la cual se consiguió obtener mayores sensibilidades en estos casos. Esta modalidad de trabajo es muy interesante principalmente en lo que respecta al análisis de tejidos biológicos.

3.4.4 Microtomografía por XRF

En algunas situaciones, la alta penetración de los rayos x dentro de los materiales y la profundidad de muestreo del microhaz de rayos-X pueden limitar la aplicabilidad del método de μ -XRF. Sin embargo, usando otro tipo de método de colección de datos, la gran profundidad de penetración puede ser utilizada para obtener información sobre la distribución tridimensional de elementos con número atómico medio y alto dentro de pequeñas muestras. En este sentido, puede interpretarse el mapeo bidimensional convencional como las proyecciones de la estructura composicional tridimensional de la muestra en la dirección paralela al haz de incidencia primario. Para la obtención de esta información, la muestra debe ser irradiada bajo diferentes ángulos de orientación, creando de este modo diferentes proyecciones bidimensionales de la misma estructura tridimensional [23]. La ventaja de la utilización de la técnica de reconstrucción de imágenes por XRF con RS es la alta relación señal/ruido que puede ser obtenida. Debido a la alta densidad de flujo de la RS puede combinarse una razonable sensibilidad con tamaños de haces en el rango micrométrico, no obstante las aplicaciones son limitadas.

3.5 Ventajas del Análisis por XRF Usando Radiación Sincrotrón

Uno de los principales parámetros utilizados en el análisis por XRF para estimar la sensibilidad del espectrómetro con relación a la detección de elementos en niveles de trazas es el llamado Mínimo Límite de Detección (MDL). En toda técnica de emisión de rayos x en la que se utiliza algún sistema de conteo de fotones en la cadena electrónica de detección, puede ser estimado el mínimo de concentración detectable C_{MLD} de un elemento químico como aquel valor que es proporcional al cociente entre la intensidad fluorescente I_{net} de ese elemento y la intensidad del fondo I_B generado debajo de dicho pico por una muestra que tiene una concentración c del elemento [24]:

$$C_{MLD} = \frac{3c\sqrt{I_B}}{I_{net}} = \frac{3\sqrt{\sigma_B}}{\sigma_{net}\sqrt{I_o t}} \quad (3-4)$$

en donde $\sigma_{net} = I_{net}/cI_o t$ es la producción de rayos x característicos de ese elemento, $\sigma_B = I_B/I_o t$ es la producción de fondo correspondiente, t es el tiempo de medición e I_o es la intensidad del haz incidente. De la expresión (3-4) se observa que para optimizar los límites de detección es necesario:

Un incremento en la producción de fluorescencia del elemento de interés, σ_{net} .

Una disminución en la producción de fondo, σ_B , que se genera debajo del fotopico.

Se acostumbra llamar a la proporción entre la producción de fluorescencia y producción de fondo como relación señal/ruido, que es claramente un factor muy importante que debe ser optimizado a fin de obtener mejoras significativas en el MDL [25].

Un aumento en la producción de fluorescencia puede conseguirse a través del uso de fuentes de radiación muy intensas así como también seleccionado la energía de excitación cerca del borde de absorción del elemento de interés. En este sentido, la RS presenta ventajas únicas como fuente de excitación para el análisis por fluorescencia de rayos-x en comparación con fuentes de excitación convencionales. Debido a su alto brillo, la radiación fluorescente producida es también muy intensa.

Como indicamos anteriormente, otro factor que afecta el MDL es la producción de fondo asociado a los picos de fluorescencia de los elementos de interés. Usando el espectro continuo, el fondo continuo aparece como consecuencia de la dispersión (Rayleigh e Compton) del haz incidente en la muestra. El mecanismo de interacción de mayor probabilidad que los rayos x poseen en un rango de energías entre 1 keV a 50 keV y para una gran diversidad de materiales, es el efecto fotoeléctrico. Dado que el mismo produce la aniquilación del fotón, la mayor parte de los fotones del haz primario sufrirán una única interacción (de dispersión o fotoeléctrica). Una pequeña fracción de ellos sufrirá una dispersión inelástica antes de ionizar un segundo átomo. Una consecuencia importante de este comportamiento es que, si una muestra es irradiada con un haz monocromático de energía E_o , con un valor por encima de las energías de los bordes de absorción de los átomos que componen el material, habrá sólo fotones que serán dispersados en un rango de energía limitado a unos pocos keV por debajo de la energía primaria E_o . En principio el resto del espectro no presentaría contribuciones en el fondo, sin embargo, en una situación real los efectos de colección incompleta de carga y de dispersión Compton dentro del propio cristal del detector dan origen a la aparición de un fondo continuo que se extiende desde el valor E_o hasta valores de energías más bajos. De todos modos pueden lograrse reducciones de hasta 3 órdenes de magnitud en la intensidad del fondo utilizando detectores modernos de estado sólido (Si(Li), HPGe) [26]. Todos estas mejoras, obtenidas como consecuencia del uso de radiación monocromática como fuente de excitación, se reflejan en un incremento de la relación señal/ruido, y por lo tanto en una disminución significativa en el MDL. La pequeña divergencia angular que la RS facilita el diseño de monocromadores altamente eficientes, lo que posibilita sintonizar la energía de la radiación incidente en los valores deseados.

Otra propiedad importante por la cual el análisis por XRF se beneficia ampliamente, es el alto grado de polarización de la RS. Debido a esta propiedad, la intensidad de la radiación dispersada en la muestra presenta una distribución espacial anisotrópica. La intensidad de la radiación dispersada (I_s), tanto Rayleigh como Compton, está relacionada con el ángulo ψ del

vector de campo eléctrico incidente \vec{E} y el vector de dispersión \vec{S} de modo tal de que se cumple que [27]:

$$I_s \propto \sin^2 \psi \quad (3-5)$$

De este modo la intensidad de la radiación dispersada I_s es despreciable cuando \vec{E} y \vec{S} son paralelos, ($\psi=0$, ver Figura 3-7).

Es así que puede obtenerse una considerable reducción en la intensidad del fondo si el detector es posicionado perpendicularmente a la dirección de incidencia del haz, sobre el plano de la órbita de los electrones [28].

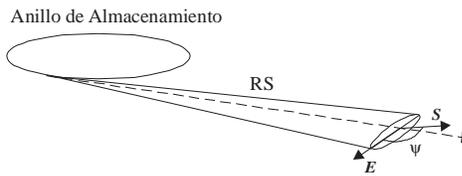


Figura 3-7. Relación geométrica entre el vector de polarización de la radiación incidente (plano de la órbita de los electrones) y el vector de dispersión.

Referencias

- [1] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir and H. C. Pollock, *Phys. Rev.*, **71**, 828 (1947).
- [2] D. H. Tomboulion and P. L. Hartman, *Phys. Rev.*, **102**, 1423 (1956).
- [3] L. G. Parrat, *Rev. Sci. Instrum.*, **30**, 297 (1959).
- [4] E. E. Koch, *Nucl. Instrum Methods*, **177**, 7 (1980).
- [5] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York, EUA (1975).
- [6] J. Schwinger, *Phys. Rev.* **75**, 1912 (1949).
- [7] K. Halbach, *J. Phys. C.*, **1**, 211 (1983).
- [8] V. Baryshev, G. Kulpinanov and A. Skrinsky, *Handbook of Synchrotron Radiation*, **3**, capítulo 16, (G. Brown and D. E. Moncton, Eds.), Elsevier/North Holland, (1991).
- [9] A. Iida and Y. Goshi, *Handbook of Synchrotron Radiation*, **4**, capítulo 9, 307, (S. Ebashi, M. Koch and E. Rubenstein, Eds.), Elsevier/North Holland, Amsterdam (1991).
- [10] D. C. Koningsberger and R. Prins (Eds.), *X-Ray Absorption-Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, John Wiley & Sons, New York (1988).
- [11] S. Hayakawa *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 2545 (1991).
- [12] A. Iida *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, **32-2**, 160 (1993).
- [13] Y. Suzuki, *Phys. Rev.* **B39**, 3393 (1989).
- [14] A. Iberl *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**, A200 (1995).
- [15] A. Iida, T. Noma and H. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 160 (1996).

-
- [16] P. Engström, S. Fielder and C. Riekkel, *Rev.Sci. Instrum.*, **66**, 1348 (1995).
- [17] P. Dillmann *et al.*, *C. R. Acad. Sci. Serv.IIb* **324**, 763 (1997).
- [18] U. Bonse *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2478 (1989).
- [19] T. Hirano *et al.*, *Proc. NIPR Symp. Antarctic Meteor.*, **3(3)**, 270 (1990).
- [20] P. Spanne, K. W Jones, H Herman and W. L. Riggs, *J. Thermal Spray Tech.*, **2**, 121 (1993).
- [21] U. Bonse *et al.*, *Bone and Mineral*, **25**, 25 (1996).
- [22] U. Bonse *et al.*, *ESRF Newsletter*, **March**, 21 (1996).
- [23] A. Iida *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2458 (1989).
- [24]. P. Wobrauscheck *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B*, **48B**, 143 (1993).
- [25] P. Kump, *Spectrochim. Acta Part B*, 52B (5), 405 (1997).
- [26] P. Chevallier, P. Populus and A. Firsov, *X-Ray Spectrom.*, **28**, 348-351(1999).
- [27] R. D. Evans, *The Atomic Nucleus*, (McGraw-Hill, New York), EUA (1955).
- [28] A. L. Hanson, *Nucl. Instr. and Methods*, **A249**, 515-521 (1986).
-

4 ANÁLISIS POR μ -XRF CON RADIACIÓN SINCROTRÓN

4.1 Introducción

Antes de 1950, el término “microanálisis” era utilizado para indicar el análisis de pequeñas muestras, a menudo removidas mecánicamente de otros especímenes de tamaños mayores. Hoy en día, este concepto sigue siendo válido, sin embargo, a lo largo de este capítulo nos concentraremos en la técnica que no sólo considera la posibilidad de analizar pequeños objetos sino que también ofrece discriminación espacial.

Aquellas técnicas que poseen métodos microanalíticos de alta sensibilidad, vienen ganando importancia en las últimas décadas [1]. Estos métodos proporcionan la posibilidad de obtener informaciones sobre la distribución lateral y en profundidad de elementos en bajas concentraciones o de especies moleculares presentes dentro o sobre la superficie de un sólido. La mayor parte de ellas están basadas en el uso de un haz microscópico ya sea de partículas cargadas o de fotones con el cual se excita localmente la muestra.

La estrategia básica del análisis microscópico por XRF (μ -XRF) puede ilustrarse en la Figura 4-1. Esta variante microanalítica de la XRF convencional [2], se basa en la excitación localizada y el análisis de una área microscópicamente pequeña sobre la superficie de una muestra mayor, proporcionando información sobre la distribución lateral de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas presentes en el material bajo estudio [3]. Escencialmente un haz de rayos x primario con una pequeña (micrométrica) sección transversal irradia una muestra e induce la emisión de fluorescencia de rayos x desde el área irradiada. Un sistema de detección adecuado, colecta la radiación fluorescente conteniendo la información sobre la composición local de la muestra. Cuando la muestra se mueve ya sea manualmente o controlado por computador, en el camino del haz de rayos-X, es posible realizar un análisis puntual, en una línea, o en una área (imagen).

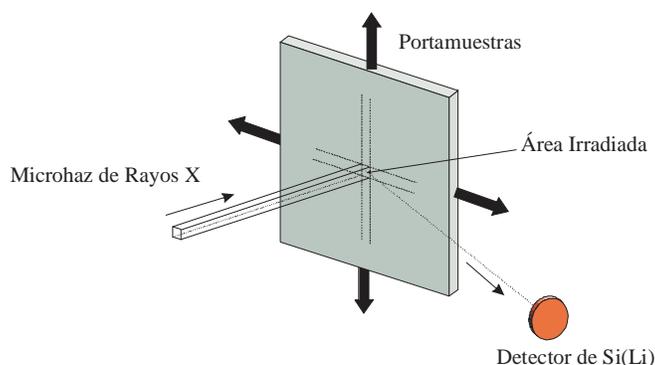


Figura 4-1. Diseño esquemático del montaje experimental para mediciones de μ -XRF.

Las dificultades en la utilización de este método residen principalmente en la producción de haces de rayos-X suficientemente intensos de modo de disponer sensibilidades microanalíticas. Los medios para conseguir estos objetivos han comenzado a aparecer recientemente. Con el desarrollo de fuentes de radiación sincrotrón y los recientes avances logrados en el campo de la óptica de rayos-X, la escena cambió sorprendentemente.

Las propiedades de la radiación sincrotrón descritas en el capítulo 3 muestran que la misma es la fuente más adecuada para generar microhaces de rayos-X para su aplicación en experiencias de XRF. El microhaz puede ser generado usando el espectro continuo de RS (haz blanco) o mediante la utilización de monocromadores apropiados la energía puede ser variada continuamente en un cierto rango permitiendo de este modo realizar un barrido en energías del haz de rayos-X primario en un entorno de los bordes de absorción de los elementos de interés. La excitación monocromática también permite que las mediciones por μ -XRF sean complementadas con mediciones de microdifracción, adicionando a las informaciones de composición local, datos estructurales a escala micrométrica.

4.2 Comparación de la μ -XRF con otras Técnicas Microanalíticas

Puede establecerse una comparación de la μ -XRF con otras técnicas con capacidad microanalítica como lo son el Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones (EPXMA), Microscopía de Iones Secundarios (SIMS), Emisión de Rayos X Inducido por Protones (μ -PIXE) y la Espectrometría de Masa por Ablación Laser en Plasma Acoplado Inductivamente (LA-ICP-MS). Los principales aspectos comparativos se resumen en la Tabla 4-1.

Técnica	Proyectil/ energía del fotón (keV)	Tamaño del Haz (μm)	Penetración del Haz (μm)	MDLs (ppm)	Destructiva ?	Calibración
EPXMA	e^- , 5-50	< 0.1	1 – 10	1000	No	Fácil
μ -PIXE	p^+ , 2 – 3 x 10 ³	0.3 – 5	5 – 100	1 – 100	Si/No	Fácil
μ -SXRF	X, 2 – 80	0.7 – 10	100 – 1000	0.1 – 100	No	Fácil
SIMS	M^+ , N^- , 10 – 30	0.5 – 10	< 0.1	< 1	Si	Difícil
LA-ICP- MS	h ν	20	10	0.5 – 5	Si	Regular

Tabla 4-1. Principales aspectos de comparación entre diversas técnicas microanalíticas con sensibilidad a niveles traza.

Para poder resaltar los aspectos más sólidos como así también los más débiles de la técnica de μ -XRF, es conveniente establecer una comparación con aquellas técnicas análogas a la misma, es decir, aquellas basadas en la emisión de rayos x como lo son EPXMA y μ -PIXE. Como fue indicado en el capítulo 3, el Mínimo Limite de Detección (MDL) es uno de los parámetros más importante asociado a la técnica de SXRF y consecuentemente a la μ -SXRF, por lo que uno de los aspectos que describiremos a continuación serán los modos de interacción que tienen los electrones, protones y fotones con la materia, a fin de poder entender el comportamiento de la relación señal/ruido el cual constituye el principal factor que compone a la expresión del MDL.

Como se indicó al definir el MDL, la relación señal/ruido establece una proporción entre la producción de fluorescencia y producción de fondo. En las dos próximas secciones siguientes se realizará una análisis de como dependen estos factores del tipo de radiación primaria utilizada.

4.2.1 Influencia de la Sección Eficaz de Producción de Fluorescencia

Datos compilados por diversos autores [4][5] sobre secciones eficaces de ionización de una capa interna de un átomo permiten observar que, para un valor fijo de energía, la sección eficaz posee un comportamiento creciente con el número atómico cuando la excitación es producida por rayos x ($\sim Z^4$), mientras que para partículas cargadas este valor decrece como $\sim Z^{-4}$. Si un experimento de análisis multielemental requiere, como parte principal, el conocimiento de los elementos livianos, claramente la utilización de un haz de partículas cargadas ofrece mejores condiciones frente a la excitación con fotones para números atómicos con $Z \leq 15$. Dado que la abundancia natural de los elementos disminuye con el aumento de su número atómico, es de esperar que una fuente de excitación por rayos x ofrezca una mayor sensibilidad para los elementos trazas.

4.2.2 Producción de Fondo

Otro factor que afecta al MDL es el fondo asociado a los picos de fluorescencia de los elementos de interés. Para poder entender el origen de este fondo, tanto por el uso de partículas cargadas como de los rayos-X, es necesario dar una breve descripción sobre el proceso de interacción que estos tipos de radiación tienen con la materia.

La Tabla 4-2 compara las profundidades de penetración de fotones, electrones y protones en diversos materiales para energías que se consideran de alta emisión de rayos-x característicos.

Elem	Número Atómico	Masa Atómica	Densidad (g/cm ³)	μ_L (cm ⁻¹)	Rango de Penetración (μ m)		
					Rayos X ^a (20 keV)	Electrones ^b (20kV)	Protones ^b (2.5 MeV)
C	6	12.0	1.9	0.79	12000	5	55
Si	14	28.1	2.3	10.0	1000	5	68
Fe	26	55.9	7.8	200	50	1.6	27
Ag	47	107.9	10.5	189	50	1.7	28
Pb	82	207.2	11.3	971	10	2.0	37

μ_L =coeficiente de absorción másico; ^a rango 1/e ; ^b Rango de Bethe

Tabla 4-2. Valores de profundidad de penetración para electrones, protones y rayos x en varios materiales.

Para electrones y fotones, estas energías están comprendidas en un rango de 0 a 100 keV, mientras que para protones el rango varía entre 1 MeV a 4 MeV. Claramente puede observarse la profundidad de penetración grande de los fotones en matrices livianas ($Z < 20$). Los protones poseen un rango intermedio entre electrones y fotones. El rango de penetración de partículas cargadas viene determinado por la pérdida gradual de energía que resulta de una serie de dispersiones inelásticas con los átomos del material (cuantitativamente descrito por la función *stopping power*) y por la curvatura de las trayectorias resultante de las varias colisiones elásticas entre la partícula y los átomos de la muestra.

Para una excitación con electrones de energía E_o puede observarse que un fondo continuo se extiende desde 0 hasta E_o . Este fondo proviene principalmente de la radiación de frenado (*bremsstrahlung*) que acompaña a la pérdida lenta de energía por parte del electrón primario

así como de los electrones secundario eyectados a lo largo de su trayectoria. En este caso, los límites de detección varían entre en el rango de 100 a 1000 ppm. Este fondo, aunque no pueda ser eliminado, puede ser en principio minimizado usando electrones de más bajas energías, lo que traería asociado una disminución en la sección eficaz de ionización, así como muestras de número atómico bajo.

Un espectro obtenido mediante la excitación con protones se presenta más atractivo, pudiéndose observar claramente los picos de fluorescencia de rayos x, lo que lleva a poder alcanzar, en ciertas condiciones, límites de detección del orden de 1 ppm. Este incremento en la sensibilidad usando protones se debe al hecho de que existe una considerable reducción en la forma e intensidad del fondo. La producción bremsstrahlung para protones es despreciable dado su dependencia como m_p^{-2} con la masa de protón. La cantidad de electrones que son eyectados en su trayectoria es baja a la vez que ellos sólo contribuyen en la región más baja energía del espectro, dado que los mismos poseen energías cinéticas bajas [6].

Usando el espectro continuo de excitación con rayos x (haz blanco), los picos característicos son visibles pudiéndose alcanzar límites de detección del orden de 10 ppm. En este caso, el fondo continuo aparece como consecuencia de la dispersión (Rayleigh y Compton) del haz incidente en la muestra. El mecanismo más probable de interacción de los rayos x con una gran mayoría de materiales, en un rango de energías de 1 keV a 50 keV, es el efecto fotoeléctrico. Dado que el efecto fotoeléctrico produce la aniquilación del fotón, la mayor parte de los fotones del haz primario sufrirán una única una interacción (de dispersión o fotoeléctrica). Una pequeña fracción de ellos sufrirá una dispersión inelástica antes de ionizar un segundo átomo. Un de las consecuencias más importante de este comportamiento es que, si una muestra es irradiada con un haz monocromático de energía E_o , cuyo valor está por encima de las energías de los bordes de absorción de los átomos que componen el material, habrá sólo fotones que serán dispersados en un rango de energía limitado a unos pocos keV por debajo de la energía primaria E_o . En principio el resto del espectro no debería presentar contribuciones en el fondo, sin embargo, en una situación real los efectos de colección incompleta de carga y de dispersión Compton dentro del propio cristal detector dan origen a la aparición de un fondo continuo que se extiende desde el valor E_o hasta valores de energías más bajos. De todos modos pueden lograrse reducciones de hasta 3 órdenes de magnitud en la intensidad del fondo utilizando detectores modernos de estado sólido (Si(Li), HPGe) [1]. Si bien el uso de radiación monocromática produce una disminución de la señal de fluorescencia, la dependencia de la sección eficaz con la potencia cúbica de la energía de la forma:

$$\tau = \begin{cases} \frac{c_1}{E^3}, & E > E_K \\ \frac{c_2}{E^3}, & E_{LII} < E < E_K \\ \frac{c_3}{E^3}, & E_{MII} < E < E_{LIII} \end{cases} \quad (4-1)$$

en donde c_1 , c_2 y c_3 son coeficientes que dependen del número atómico del material, muestra que la mayoría de los eventos de fluorescencia de un determinado elemento provienen de los fotones incidentes cuya energía se encuentra justo por encima de su borde de absorción.

4.2.3 Daños Inducidos por el Haz

Ciertamente un aumento en la producción de fluorescencia es posible de alcanzar mediante el aumento de la intensidad del haz incidente. En este punto es importante tener en cuenta la deposición de energía que se produce sobre las muestras, de modo de poder evaluar los daños que pueden ser generados en las mismas. En diversas aplicaciones, es conveniente limitar la cantidad de potencia disipada en la muestra. Componentes volátiles pueden ser evaporados, redistribución de elementos pueden ocurrir, ligaduras químicas son fácilmente afectadas y materiales orgánicos son especialmente vulnerables a ambos tipos de daño, por radiación y por calor. El análisis no destructivo de materiales biológicos exige limitar los valores de dosis a niveles por debajo de los que usualmente se usan en el análisis de metales y minerales con las técnicas de microanálisis con electrones y protones.

Para rayos x con energías que se encuentran justo por encima del borde de absorción del elemento estudiado y para electrones con energía tres veces mayor a este valor, los rayos x depositan una energía que es 3×10^{-4} veces menos que la que depositan los electrones en muestras gruesas, considerando que se obtiene el mismo valor de MDL. Con relación a los protones, cuyas energías son 100 veces mayores que la de los rayos x, podemos ver que la energía depositada usando radiación monocromática es 10^{-4} veces menor que la depositada por protones para el mismo valor de MDL [7].

Valores calculados en cuanto al número de ionizaciones por keV de energía depositada en muestras puras con 1 μm de espesor, son reportados por Willis *et. al.* [8]. Estos valores se muestran en la Tabla 4-3.

	Fotones		Electrones		Protones	
	5 keV	20 keV	20 keV	80keV	3 MeV	5MeV
Al K	0.21	-	2.0×10^{-2}	-	5.9×10^{-3}	-
Cu K	-	6.9×10^{-2}	5.3×10^{-4}	1.2×10^{-3}	3.2×10^{-5}	1.0×10^{-4}
Au L_3	-	7.6×10^{-2}	5.9×10^{-4}	1.1×10^{-3}	1.4×10^{-5}	4.8×10^{-5}

Tabla 4-3. Número de ionizaciones / keV de energía depositada en muestras de 1 μm de espesor.

En esta comparación, la energía de los rayos x no fue seleccionada justo por encima de los bordes de absorción de los elementos considerados. Teniendo en cuenta el criterio basado en la comparación de los MDL, puede decirse que, para energías de excitación por encima de los bordes de absorción del Al-K, Cu-K y Au- L_3 , existe una reducción en un factor 2 a 3 en la energía que se requiere para los rayos-X, por lo que hay entre 10^{-2} a 10^{-4} menos energía depositada con rayos x para generar la misma señal de fluorescencia.

La técnica EXPMA presenta ventajas para el análisis de elementos mayoritarios y minoritarios en muestras de secciones finas en la que existen minerales estables cuyos tamaños oscilan en torno de 2 a 10 μm de diámetro. Uno de las desventajas presentadas por los electrones es la generación de una alta tasa de radiación de frenado (*bresmsstrahlung*) asociado con el propio proceso de excitación, lo que restringe apreciablemente los límites de detección de elementos trazas. Mas aún, la sensibilidad de EXPMA cae abruptamente para elementos con número atómico por encima de $Z > 30$ (Zn), mientras que el análisis por fluorescencia de rayos-X con luz sincrotrón no presenta estas dificultades, siendo altamente efectivo para líneas espectrales K de elementos con número atómico hasta $Z=60$ (Nd).

Por otro lado, SIMS es otra técnica de inspección con iones que posee características importantes, incluyendo la capacidad de determinar proporciones isotópicas de ciertos elementos, perfiles en profundidad con resolución nanométrica y una alta sensibilidad para elementos fácilmente ionizables. Las desventajas aparecen en la falta de métodos simples para los procesos de remoción de iones desde la superficie del material, una alta sensibilidad a las variaciones de la conductividad eléctrica en muestras multigranulares así como también la migración de impurezas, principalmente aquellas que contienen hidrógeno, sobre el área de remoción. Para ciertos elementos livianos, incluyendo Li y Na, se dispone de una alta sensibilidad para su detección.

4.3 Requerimientos para la Generación de Microhaces de Rayos-X

Como fué descripto en las secciones anteriores, las características de los fotones hacen de ellos el tipo de radiación más adecuada para generar una microsonda, siempre y cuando sea posible concentrar un número suficientemente grande de fotones sobre una área de pocos μm^2 de tamaño. Ciertamente, esto es posible de obtener mediante la utilización de fuentes de alto brillo como lo es una fuente de radiación sincrotrón generada en los anillos de tercera generación. En las próximas secciones describiremos cuales son los requisitos necesarios para alcanzar estos objetivos.

4.3.1 Resolución Espacial

Para que una microsonda de fotones pueda competir con microsondas generadas por haces de partículas cargadas, es necesario obtener haces de rayos-X con resoluciones espaciales similares a las obtenidas con electrones y protones. Si bien es conveniente disponer de la mayor resolución espacial posible, es preciso estudiar las necesidades que se requieren, de modo tal de que la resolución espacial no afecte negativamente la sensibilidad que se desea tener. Haces de electrones pueden llegar ser generados con diámetros de hasta 5 nm, sin embargo la dispersión de los mismos en la muestra, produce rayos-X provenientes de una área de aproximadamente 1 μm en diámetro. La mayoría de las microsondas de protones poseen diámetros de haces entorno de 30 μm , no obstante, *Cookson* [9] demostró que pueden ser obtenidos haces con diámetros de cerca de 2 μm con protones de 3 MeV. La resolución espacial para una microsonda de protones está limitada a un 1 μm debido a las dificultades asociadas a la eficiencia en la focalización de partículas cargadas pesadas así como la dispersión múltiple de los protones dentro de la muestra [10].

La excitación mediante el uso de rayos-X permite mejorar la resolución espacial en comparación con otras microsondas debido a que la baja sección eficaz de dispersión, en el rango de energías considerado, limita el ensanchamiento lateral del haz. En este sentido, microhaces de rayos-X con resoluciones laterales de 1 μm son comparables con los usados por las técnicas de microanálisis con partículas cargadas en muestras gruesas. Los requerimientos necesarios para conseguir tales resoluciones espaciales así como los valores de intensidad que pueden ser alcanzados, serán descriptos en las secciones siguientes.

4.3.2 Flujo de Fotones

A modo de ejemplo, se pueden realizar calculos sencillos, a través de la sección eficaz de producción de fluorescencia para diversos tipos de partículas de excitación, que muestran que al realizar un mapeo de la distribución de cobre al nivel de ppm en una muestra biológica de 2 μm de espesor, disponiendo de un microhaz de 1 μm^2 y una tasa de conteo 10 cuentas/seg

en la línea Cu-K α , se necesitan aproximadamente 10^{10} fotones de 10 keV, o equivalentemente, 10^{12} electrones de 20 keV así como el mismo número de protones con energía de 5 MeV [1]. Ciertamente este número de partículas es considerablemente grande si se considera que deben atravesar una área de $1 \mu\text{m}^2$. Si bien estas densidades de flujos no son imposibles de obtener con los nuevos sistemas ópticos de rayos-X desarrollados para fuentes de alto brillo como los onduladores, puede ser prácticamente imposible de alcanzar con partículas cargadas, teniendo en cuenta que tales valores de intensidades implicarían niveles de dosis extremadamente altas que no podrían ser soportadas por este tipo de muestras.

4.3.3 Óptica para Rayos-X

Pocos años atrás, no existía una óptica de rayos x adecuada para generar microhaces. Hay dos principales razones para esto: los rayos-X son absorbidos en la materia y el índice de refracción tiene un valor levemente por debajo de uno. Esto parecía demostrar la imposibilidad de fabricar lentes para rayos x. Sin embargo los fenómenos de reflexión y difracción podrían ser utilizados para desarrollar una óptica de rayos-X. De este modo en la actualidad la óptica de rayos-X está basada en los fenómenos de reflexión total o en las propiedades de difracción de ciertos retículos especiales.

Todo diseño óptico debe ser realizado teniendo en cuenta las características de la fuente a ser utilizada. El problema consiste en la formación de una imagen de la fuente de rayos x tal que su sitio focal sea el menor posible, concentrando a su vez, una alta densidad de fotones. Uno de los criterios más importantes de la fuente es la *brillancia*. Esta cantidad (ver capítulo 3) fue definida como el número de fotones por unidad de área de la fuente, por unidad de ángulo sólido, en un 0.1% de ancho de banda de energía. Los haces generados por máquinas de tercera generación pueden ser utilizados eficientemente para generar una microsonda de rayos x, puesto que su brillo es de 8 a 12 órdenes de magnitud mayor [11] que la generada por el mejor tubo de rayos x disponible. En anillos de tercera generación, los trechos rectos entre los dipolos magnéticos son utilizados para instalar elementos de inserción. Entre ellos podemos nombrar a los onduladores con los cuales es posible contraer el espectro completo de energías en líneas casi monocromáticas y diversos armónicos. La energía puede ser sintonizada alterando el espaciamento entre los dipolos. Los onduladores son fuentes de radiación ideales para ser usadas con diversos tipos de ópticas para rayos-X puesto que típicamente producen tamaños de haces del orden de un 1 mm^2 a unos 20 metros de distancia de la fuente, adaptándose perfectamente a las pequeñas aperturas que la propia óptica de rayos-X poseen.

Todo sistema de microfocalización de rayos-X está basado normalmente en una óptica en la que se utiliza el fenómeno de reflexión total sobre superficies altamente suaves ó el de difracción de Bragg en cristales perfectos, cristales mosaicos y retículos especiales, o también a veces consiste en una combinación de alguno estos. Para los sistemas basados en reflexión y en la óptica de cristales de Bragg pueden ser definidos dos planos de focalización, uno fuera del plano de dispersión llamado plano de focalización sagital y otro contenido en el plano de dispersión llamado plano de focalización meridional.

Toda óptica de formación de un microhaz de rayos-X posee una mínima divergencia del haz que se incrementa en la medida que el punto focal disminuye. De acuerdo con el criterio de Rayleigh, la mínima de divergencia (limitada por la difracción) a través de una abertura viene dado por la expresión [12]:

$$\theta(\text{mrad}) \geq \frac{1.22\lambda(\text{nm})}{D(\mu\text{m})} \quad (4-2)$$

en donde θ es la divergencia angular, D es el diámetro de la abertura y λ es la longitud de onda de la radiación incidente. El límite de difracción exige que el sistema óptico tenga a lo sumo el mínimo de divergencia que indica la ecuación (4-3) para conseguir un haz de tamaño D sobre la muestra.

Además del límite impuesto por la difracción, se debe tener en cuenta que todo sistema óptico de formación de imagen debe satisfacer el criterio geométrico de demagnificación para conseguir obtener tamaños de haces submicrométricos:

$$\sigma_{\text{imagen}} \geq \frac{f_2}{f_1} \sigma_{\text{fuente}} \quad (4-4)$$

en donde σ_{imagen} es la media cuadrática del tamaño de la imagen, σ_{fuente} es la media cuadrática del tamaño de la fuente, f_1 es la distancia de la fuente hasta el sistema óptico y f_2 es la distancia de este último al sitio focal. La óptica de formación de imagen debe también minimizar las aberraciones así como distorsiones del haz incidente sobre el elemento óptico considerado. La condición para obtener una demagnificación geométrica ideal indica que las desviaciones de la superficie óptica en el plano meridional y sagital deben ser menores que la imagen geométrica [13]:

$$\delta_{\text{meridional}} \leq \frac{\sigma_{\text{fuente}}}{2f_1} \quad ; \quad \delta_{\text{sagital}} \leq \frac{\sigma_{\text{fuente}}}{2f_1 \sin \theta} \quad (4-5)$$

En las secciones siguientes daremos una breve descripción de los principales tipos de ópticas que actualmente son utilizadas para la generación de microhaces de rayos-X.

4.3.3.1 Óptica de Espejos

En general, este tipo de óptica envuelve dos tipos de sistemas reflectivos, uno basado en la óptica de reflexión total sobre superficies cóncavas púldas, usando ángulos de incidencia rasantes y la reflexión de Bragg en cristales. Actualmente también se considera a las estructuras sintéticas de multicapas como parte de este tipo de óptica puesto que son consideradas como una mezcla de las anteriores [14].

La diferencia esencial que existe entre ambos tipos de óptica es que mientras los sistemas de óptica de reflexión total poseen propiedades de disponer gran ancho de banda en energía, la óptica de reflexión de Bragg sólo opera en un estrecho ancho de banda. De esta manera, la óptica de reflexión total permite focalizar sobre el sitio focal un amplio rango de energías de una fuente continua, mientras que la óptica de reflexión de Bragg permite sólo focalizar una pequeña fracción. En el caso de que la óptica de reflexión total sea utilizada con radiación monocromática, dado que dentro de un rango de energías se cumple que los parámetros de la óptica son independientes de la longitud de onda de los rayos x, la posición del foco permanece inalterada mientras se sintoniza la energía. Este último aspecto es muy importante en varias aplicaciones técnicas de la espectrometría de rayos x usando microhaces. No obstante, la principal desventaja de la óptica de reflexión total es que es una óptica de ángulos rasantes con pequeñas aceptancias, lo que la torna en cierta manera poco eficiente

La estructura de multicapas compensa este problema extendiendo el rango de reflectividad más allá del ángulo crítico de reflexión total. Una multicapa se fabrica mediante la deposición de capas finas alternadas entre elementos de número atómico alto y bajo de modo de formar una estructura periódica que presenta una densidad electrónica variable, o lo que es lo mismo, un índice de refracción variable. A diferencia de los cristales que se caracterizan por tener alta resolución y ancho de banda limitado, los espejos multicapas poseen anchos de banda de hasta 10 %. La selección de un ancho de banda amplio de una fuente de rayos-X sobre el espectro completo de radiación sincrotrón permite una reducción en el fondo dispersado sin pérdidas apreciables de intensidad. De este modo pueden ser muy apropiadas para ser utilizadas como dispositivos de microfocalización para experiencias de μ -XRF.

Con relación a los sistemas de reflexión total, la utilización de superficies elipsoidales son las más adecuadas para formar una imagen de la fuente con mínimas aberraciones [12]. Esta combinación de focalización meridional y sagital es práctica para diversas aplicaciones puesto que minimizan las pérdidas por reflexión del sistema óptico y facilita los procedimientos de alineación. En la medida que se requieren mayores demagnificaciones, la proporción de aspecto de la superficie elipsoidal se torna cada vez más asimétrica. Hasta el presente existen limitaciones en la construcción de superficies altamente asimétricas con calidad aceptable, lo que impone una limitación en el tamaño focal que puede ser obtenido con este tipo de dispositivos ópticos.

Nuevamente una manera de evitar este problema en la óptica de reflexión, es utilizar sistemas compuestos tales como espejos dispuestos en la configuración de Kirkpatrick-Baez [15]. En esta configuración pueden ser usados espejos cilíndricos o esféricos los cuales son más fáciles de fabricar que las superficies asimétricas. Discutiremos con más detalles las características de este dispositivo al final de este capítulo.

4.3.3.2 Óptica Capilar

La óptica de capilares es una de las tecnologías que más rápidamente creció en estos últimos años debido a su capacidad de generar haces de alta intensidad en el rango micrométrico. Debido a sus características se tornaron atractivos para las aplicaciones en μ -XRF. Dejaremos para el próximo capítulo una descripción más detallada de los principios de funcionamiento de estos dispositivos los cuales se clasifican dentro de la llamada óptica de “no-imagen”.

4.3.3.3 Óptica de Fresnel y Bragg-Fresnel

La difracción siempre fue utilizada para dispersar un haz policromático en sus diversas componentes de longitud de onda, pero puede ser utilizada también para redireccionar un haz monocromático. De esta manera un elemento óptico difractivo puede ser utilizado para formar una imagen de un objeto de la misma forma que un elemento óptico convencional. El modo con que estos tipos de elementos ópticos funcionan puede ser explicado a través del principio de reconstrucción holográfica [16].

Estos dispositivos de focalización, llamados de placas zonales, pueden ser construidos en los modos de transmisión y reflexión. Debido a la geometría de difracción empleada, estos dispositivos son conocidos como óptica de difracción de Fresnel.

Las placas zonales de transmisión vienen siendo utilizadas con mucho éxito en la focalización de los rayos-X de bajas energías [17] con resoluciones por debajo de los 200 Å. Su aplicabilidad al rango de rayos-X de alta energía se encuentra limitada por el hecho de la

dificultad de obtener materiales que puedan bloquear y transmitir la onda incidente con suficiente eficiencia. Este tipo de placa zonal, conocida como placa zonal de amplitud, tiene una eficiencia del orden del 10 %. Otro modo de trabajo usado con estos dispositivos consiste en la construcción de placas zonales de modo de producir la interferencia del haz transmitido por medio de un cambio de fase de la onda transmitida. En este caso la eficiencia del sistema es mayor, pudiendo llegar hasta cerca de un 40 %. La mayoría de las placas zonales para rayos-X duros combinan los modos de amplitud y cambio de fase. La imagen (punto focal) es formada por la interferencia constructiva de los rayos en cada par de láminas concéntricas.

De la expresión para la condición de interferencia se deduce que el espesor de las láminas concéntricas más externas van disminuyendo. De este modo la aceptación de las placas zonales depende de la capacidad para producir zonas bien finas en el borde de las mismas. Por las técnicas de litografía y de sputtering, es posible fabricar estructuras de placas zonales de hasta 0.1 μm de espesor. Cabe mencionar que el límite en la resolución de una placa zonal está relacionada con el tamaño de su zona más fina y con el número de zonas expuestas [18].

Las placas zonales pueden ser usadas a diferentes longitudes de onda, no obstante la aberración cromática comienza a ser apreciable dado que la longitud focal de la placa zonal es inversamente proporcional a la longitud de onda incidente. Un valor cuantitativo para la distorsión del punto focal viene dada por la siguiente expresión [19]:

$$\sigma_{\text{cromático}} = \frac{1}{2} A \frac{\Delta E}{E} \quad (4-6)$$

en donde A es la dimensión de la apertura de la placa zonal y $\Delta E/E$ es el ancho de banda en energía de la radiación incidente.

4.3.3.4 Óptica de Refracción

Lentes de refracción, ampliamente usadas en óptica de luz visible, fueron consideradas inadecuadas para focalizar rayos-X debido a que el índice de refracción de los materiales para rayos-X es muy próximo pero menor a uno. El índice de refracción para rayos-X puede ser expresado de la siguiente forma:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (4-7)$$

en donde β es índice de absorción y δ es la disminución en el índice de refracción. Valores típicos para δ oscilan entre 10^{-5} a 10^{-7} . En contraste con las lentes de refracción para luz visible, las lentes para rayos-X tendrían que ser cóncavas dado que n es menor a uno. De esta manera las lentes deberían ser también construidas como si fuesen huecos en el material elegido para la fabricación de la lente. Una comparación entre los índices de refracción y absorción para diversos materiales demostró que aquellos materiales de números atómico bajos (Be, B, C y Al) son los más adecuados para fabricar los sistemas ópticos refractivos [20].

Recientemente, un avance en la tecnología de fabricación de lentes refractivas fue obtenido por Snigirev [21]. El principio puede ser observado en la Figura 4-2 en donde un cilindro fue diseñado en una pieza de aluminio.

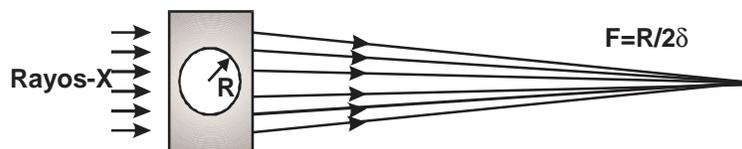


Figura 4-2. Principio de funcionamiento de las lentes de refracción para rayos-X

La radiación de un haz paralelo que incide es focalizada por tal arreglo en una línea a una distancia focal f dada por la expresión:

$$f = \frac{R}{2\delta} \quad (4-8)$$

siendo R el radio de cilindro. La utilización de cavidades esféricas en vez de cilindros produciría una focalización en ambas direcciones. Las desventajas de este dispositivo es su distancia focal extremadamente grande, debido a los valores pequeños de δ . Para solucionar este inconveniente fue propuesto un sistema de lentes compuesto por una serie de cilindros huecos en el material de bajo número atómico. Un arreglo de N cavidades a lo largo del camino del haz focaliza la radiación en una línea a una distancia focal que sería N veces menores que la de una única lente:

$$f_N = \frac{R}{2N\delta} \quad (4-9)$$

Este dispositivo óptico es de bajo costo y fácil de construir, sin embargo, tiene la desventaja de la absorción de los rayos-X en el material así como la dispersión producida en las lentes. Recientemente [22], diseños más complicados usando materiales livianos, tales como carbono o berilio, demostraron un efectivo mejoramiento en la focalización en ambas direcciones solucionando principalmente los problemas de absorción.

Un trabajo reciente de Snigirev *et al.* [23] describe en detalle las lentes refractivas compuestas de focalización sobre la base de las ecuaciones de Maxwell y la aproximación de Fresnel-Kirckhhoff.

4.4 Estudios Realizados Sobre Sistemas de Focalización de Kirkpatrick-Baez

Fueron llevados a cabo una serie de estudios tendientes a obtener los requerimientos necesarios para la generación de microhaces de rayos-x entre $3 \mu\text{m}$ a $6 \mu\text{m}$ de diámetro, mediante la utilización de sistemas de espejos en la configuración de Kirkpatrick-Baez. Las principales exigencias impuestas al sistema consisten en la de disponer de una alta densidad de flujo y amplio ancho de banda en energía, requerimientos que son indispensables para el estudio por XRF de elementos químicos a niveles trazas.

4.4.1 Aberraciones Geométricas

Un espejo cóncavo esférico puede reproducir muy bien imágenes de puntos que se encuentran cerca del eje óptico. A medidas que nos alejamos del mismo, la imagen se va degradando en la medida que nos aproximamos cada vez más a ángulos rasantes. Las

propiedades paraxiales de este espejo pueden ser descritas por las ecuaciones de Coddington [24]:

$$\frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_{2m}} = \frac{2}{R_m \text{sen } \theta} \quad (\text{rayos meridionales}) \quad (4-10)$$

$$\frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_{2s}} = \frac{2 \text{sen } \theta}{R_s} \quad (\text{rayos sagitales}) \quad (4-11)$$

donde θ es el ángulo del rayo principal, los subíndices m y t denotan direcciones meridionales y tangenciales que son paralelas y perpendiculares al respectivo plano de incidencia, y f_1 y f_2 son las distancias desde la fuente hasta el polo del espejo y desde punto hasta la muestra respectivamente. R indica el radio de curvatura en el plano correspondiente. Para un espejo esférico, de las ecuaciones podemos ver que para ángulos rasantes, $\text{sen } \theta \ll 1$ por lo que ambas longitudes focales difieren en un factor considerable, mostrando claramente que hay pérdidas en la calidad de la imagen generada. Este tipo de aberración conocida como astigmatismo puede ser reducida considerablemente mediante la disposición espejos esféricos en forma cruzada como se indica en la Figura 4-3. De esta manera los rayos sagitales que son focalizados con poca eficiencia por el primer espejo, se transforman en rayos meridionales para el segundo espejo por lo que son fuertemente focalizados. Similarmente, los rayos meridionales del primer espejo son debilmente focalizados sagitalmente por el segundo espejo. Puesto que el sistema focaliza con poca eficiencia los rayos sagitales, el sistema también funciona con espejos cilíndricos, es decir con $R_s = \infty$.

Si bien mediante la configuración de Kirkpatrick-Baez se reduce la mayor parte del efecto de astigmatismo, aún están presentes otras aberraciones. Para las aplicaciones en la que se utilizan microhaces, las aberraciones de campo tales como la oblicuidad y el coma no son relevantes y la principal aberración que limita la resolución espacial la constituye la aberración esférica.

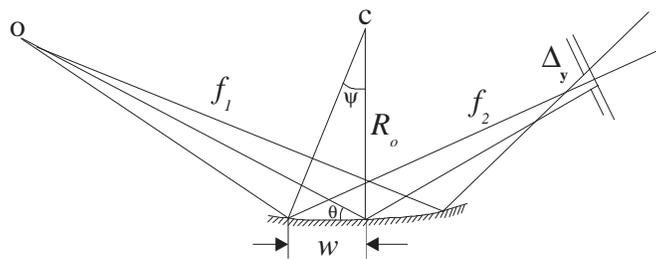


Figura 4-3. Diseño esquemático de los efectos de aberración esférica.

Una expresión para la aberración esférica para un espejo circular viene dado por la expresión [25]:

$$\Delta_y = \frac{3R_0 m}{2} \left[\frac{m-1}{m} \left(\frac{w}{R_0} \right)^2 + \frac{2m}{\theta_0(m+1)} \left(\frac{w}{R_0} \right)^3 \right] \quad (4-12)$$

en donde Δ_y es la aberración del rayo meridional o la distancia, en el plano imagen, entre el rayo fuera del eje y el rayo principal (rayo que incide sobre el polo del espejo), w es la mitad iluminada del espejo y m es su demagnificación. Para parámetros medidos en la línea de fluorescencia de rayos-X del LNLS, podemos obtener algunos valores para la aberración esférica en el caso de la utilización de espejos cilíndricos. La Tabla 4-4 muestra estos resultados.

Espejo	θ_0 [mrad]	R_0 [mm]	m	w [mm]	Δ_y [μm]
Focal. Vertical	6	85835	0.01754	65	72
Focal. Horizontal	6	40342	0.00806	65	156

Tabla 4-4. Distorsión del punto focal debido a los efectos de aberración esférica

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, se deduce que para conseguir obtener el tamaño de haz propuesto, será necesario utilizar superficies geométricas asimétricas. Como habíamos descrito anteriormente, la superficie geométrica ideal que permite formar una imagen con mínimas aberraciones es una superficie elipsoidal.

4.4.2 Modelamiento de Superficies Elípticas

En esta sección describiremos con más detalles los factores que deben ser considerados a fin de obtener la mejor aproximación de la superficie del espejo a su forma elíptica. En este sentido es necesario considerar las desviaciones que la superficie óptica puede tener con relación a la superficie óptica ideal. Cualquier desviación generará una disminución en la eficiencia del elemento óptico y una degradación en la imagen. Las desviaciones de corto alcance son normalmente asociadas a la rugosidad de la superficie mientras que las de largo alcance pueden ser vistas como errores geométricos en las superficies.

El objetivo propuesto inicialmente consiste en el curvamiento de un espejo plano a una forma elíptica. En la sección 4.3.3, indicamos que la desviación de la superficie óptica (en el plano meridional) debe cumplir la condición general de ser menor que la divergencia definida por el tamaño de la fuente vista desde el elemento óptico (ver ecuación (4-13)). Si denotamos con σ_T a la desviación estándar total de la superficie del espejo, podemos plantear esta última condición mediante la siguiente expresión:

$$\sigma_T < \frac{\sigma_{fuente}}{f_1} \quad (4-14)$$

Cabe mencionar que en la actualidad las superficies planas pueden ser fabricadas casi en forma rutinaria con rugosidades menores a 5 Å, por lo que la contribución de la rugosidad a la distorsión de la imagen es despreciable. Las desviaciones de largo alcance constituyen la principal fuente de distorsión del punto focal. Las desviaciones de largo alcance provienen de las contribuciones de la desviación de una superficie plana ideal debido al proceso de fabricación y la desviación generada por curvamiento de la superficie. Si asumimos que la

distribución que tienen cada una de estas desviaciones es gaussiana, podemos escribir la desviación estándar total como una convolución de ambas desviaciones:

$$\sigma_T = \sqrt{\sigma_F^2 + \sigma_C^2} \tag{4-15}$$

en donde σ_F y σ_C son las desviaciones estándares de fabricación y curvamiento del espejo respectivamente. Los valores máximos de σ_T pueden ser obtenidos a partir de la ecuación (4-14). La contribución de σ_C a la desviación total puede ser calculada haciendo una comparación entre el valor de la pendiente ideal de una elipse con el valor que se obtiene de la pendiente del espejo curvado usando un sistema mecánico apropiado. Una expresión conveniente para la pendiente de la elipse puede ser obtenida en un sistema de referencia con origen en el centro del espejo. En este sistema de coordenadas, θ_0 representa el ángulo de incidencia del rayo central, f_1 la distancia desde el centro del espejo hasta la fuente y f_2 la distancia del espejo al punto focal (ver Figura 4-4). La variación de la pendiente $S(x)$ a largo de la longitud del espejo para una forma elíptica ideal se expresa entonces:

$$S(x) = 2 f_p K_o \left[\left(2v \frac{x}{f_p} \right) \left(1 - \mu \frac{x}{f_p} - v \frac{x^2}{f_p^2} \right)^{-\frac{1}{2}} - \mu \right] \tag{4-16}$$

en donde:

$$K_o = \frac{\tan \theta_0}{2 f_p} \quad f_p = \frac{f}{\cos \theta_0} \quad f = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2}$$

(4-17)

$$\mu = \frac{m-1}{m+1} \quad v = \frac{m}{(m+1)^2} \quad m = \frac{f_1}{f_2}$$

siendo m es la demagnificación del sistema óptico.

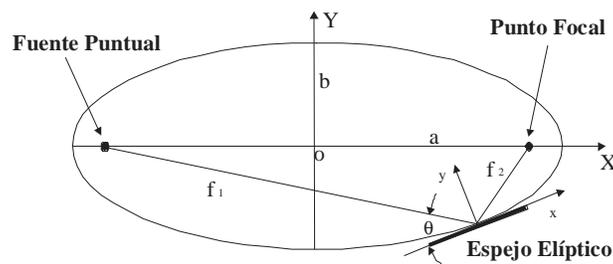


Figura 4-4. Esquema geométrico del espejo curvado elípticamente

A fin de obtener una expresión para la variación de la pendiente del espejo, utilizaremos la expresión general para el curvamiento de una viga sujeta bajo la acción de fuerzas externas (ver Figura 4-5). Para modelar longitudinalmente una viga de momento de inercia $I(x)$, módulo de elasticidad E , sujeta a un momento de fuerzas externas $M(x)$, usamos la expresión para la curvatura [26] de una viga:

$$K(x) = \frac{M(x)}{EI(x)} \quad (4-18)$$

De la ecuación (4-18) se observa que podemos obtener una curvatura que varía a lo largo de la longitud del espejo si ajustamos los momentos aplicados $M(x)$ y la forma de la viga a través de $I(x)$. Para vigas con secciones transversales rectangulares, $I(x)$ adopta la forma:

$$I(x) = \frac{b(x)t(x)^3}{12} \quad (4-19)$$

donde $b(x)$ es el ancho y $t(x)$ es el espesor de la viga.

A los fines de simplificar la construcción de los espejos, adoptaremos un modelo en el que el espesor del espejo es constante y su ancho varía en forma lineal (forma trapezoidal):

$$\begin{aligned} t(x) &= \text{const.} = t_o \\ b(x) &= b_o \left(1 - \alpha \frac{x}{f_p} \right) \end{aligned} \quad (4-20)$$

siendo α es el factor de afinamiento. De este modo el momento de inercia queda expresado como:

$$I(x) = I_o \left(1 - \alpha \frac{x}{f_p} \right) \quad (4-21)$$

donde:

$$I_o = \frac{b_o t_o^3}{12} \quad (4-22)$$

Para permitir la aplicación de momentos de curvamientos asimétricos, usamos dos fuerzas aplicadas a los extremos del espejo lo que resulta en una variación lineal del momento:

$$M(x) = M_o \left(1 + \eta \frac{x}{f_p} \right) \quad (4-23)$$

siendo η es el factor de asimetría en la distribución de momento.

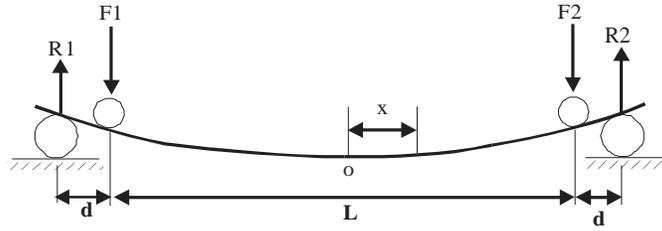


Figura 4-5. Esquema del sistema mecánico de curvamiento de espejos.

Combinando las ecuaciones (4-21) y (4-23) e integrando la expresión resultante, obtenemos la variación de la pendiente $S_M(x)$ para el modelo propuesto:

$$S_M(x) = \frac{-K_o f_p}{\alpha^2} \left\{ \alpha \eta \frac{x}{f_p} + (\alpha + \eta) \ln \left(1 - \alpha \frac{x}{f_p} \right) \right\} \quad (4-24)$$

En la ecuación (4-24), f_p describe la geometría del arreglo experimental y K_o , α y η son parámetros que se obtienen a partir del ajuste no lineal utilizando los valores suministrados por la ecuación (4-16).

De este modo, la desviación estándar debido al curvamiento del espejo se expresa como:

$$\sigma_c = \sqrt{\int_{\frac{L_T}{2}}^{\frac{L_T}{2}} (S(x) - S_M(x))^2 dx} \quad (4-25)$$

en donde L_T es la longitud total del espejo ($L_T = L + 2d$). La Tabla 4-5 muestra los resultados obtenidos usando los parámetros correspondientes a la estación experimental de microfluorescencia de la línea de XRF del LNLS.

Espejo	f_1 [m]	f_2 [m]	$1/K_o$ [m]	α	η	σ_T [μ rad]	σ_c [μ rad]	σ_F [μ rad]
Foc. Vertical	15.000	0.262	84	0.29	1.18	< 4.7	1.28	< 4.5
Foc. Horizontal	15.140	0.122	37	0.46	1.14	< 20.5	14.6	< 14.4

* Parámetros utilizados: $\theta_o = 6$ mrad, $\sigma_x = 310$ μ m, $\sigma_y = 71$ μ m. (Factor de acoplamiento $\kappa = 0.35$ %)

Tabla 4-5. Parámetros geométricos y valores obtenidos de los términos que contribuyen a las desviaciones de largo alcance total de los espejos.

4.4.3 Efectos de Gravedad sobre el Espejo de Focalización Vertical

Fue realizado un estudio de modo de considerar la influencia de la gravedad en la modificación del radio de curvatura del espejo de focalización vertical. De modo de

simplificar la expresión, y partiendo de la ecuación (4-18) incluyendo el término de momento generado por el peso del espejo y, recordando que relación entre la deflexión $y(x)$ de la superficie y su curvatura $K(x)$ se puede aproximar (para pequeñas deflexiones) por la expresión:

$$K(x) = \frac{d^2 y}{dx^2} \quad (4-26)$$

Reescribiendo esta ecuación en función de los momentos nos queda:

$$EI_0 \frac{d^2 y}{dx^2} = M(x) \quad (4-27)$$

Resolviendo esta ecuación considerando la ausencia de la gravedad, obtenemos la siguiente expresión para la deflexión como función de la posición a lo largo del espejo:

$$y(x) = \frac{(F_1 + F_2)d}{4EI_0} \left(x^2 - \frac{L_T^2}{4} \right) - \frac{(F_1 - F_2)d}{6EI_0 L_T} \left(x^3 - \frac{L_T^3}{8} \right) \quad (4-28)$$

Considerando el momento generado por el peso del espejo, la solución de la ecuación (4-27) es de la forma:

$$y_{\text{peso}}(x) = \frac{(F_1 + F_2)d}{4EI_0} \left(x^2 - \frac{L_T^2}{4} \right) - \frac{(F_1 - F_2)d}{6EI_0 L_T} \left(x^3 - \frac{L_T^3}{8} \right) - \frac{p}{2EI_0} \left(\frac{x^4}{12} - \frac{L_T^2 x^2}{8} \right) - \frac{5L_T^4 p}{384EI_0} \quad (4-29)$$

con:

$$p = \rho g b_o t_o \quad (4-30)$$

siendo ρ la densidad del material, g la constante de la gravedad, y b_o y t_o el ancho y espesor del espejo respectivamente. Se calcularon las desviaciones en la deflexión del espejo con y sin gravedad para diversos espesores y valores fijos de longitud y material seleccionado para la construcción del espejo.

La Figura 4-6 muestra los resultados obtenidos para el caso de un espejo de 130 mm de longitud. Los gráficos muestran que los efectos de gravedad, aún para espejos pequeños, pueden ser importantes si no se escogen convenientemente los espesores de los mismos. La compensación por gravedad puede ser obtenida mediante un aumento en el espesor del espejo.

Particularmente en la Figura 4-6 b se observa que la utilización de un material con coeficiente de elasticidad mayor (silicio en este caso) permite compensar los efectos de la gravedad con espesores más finos.

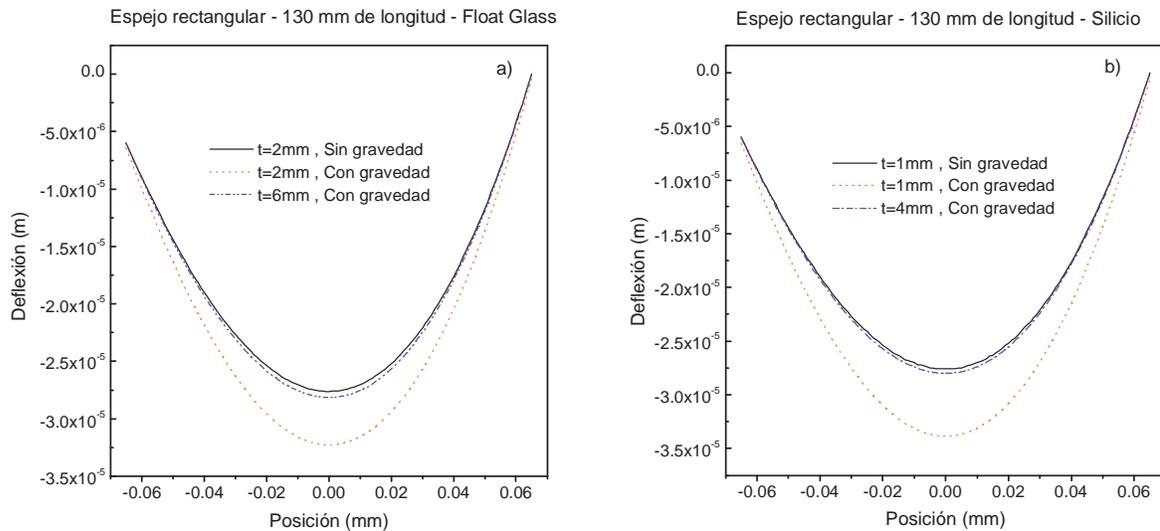


Figura 4-6. Efecto de gravedad sobre el espejo de focalización vertical como función del espesor t . a) Float glass, b) Silicio.

4.4.4 Estudios con el Programa de Trazado de Rayos *SHADOW*

Fue utilizado el programa de trazado de rayos *Shadow* [27] para simular las características del punto focal generado por el sistema de focalización de KB. La principal característica de este programa es que permite estudiar el sistema óptico simulando los parámetros reales de la fuente de luz sincrotrón. Particularmente en lo que se refiere a estudios con espejos, el programa dispone de una amplia gama de formas geométricas en las cuales pueden ser introducidas desviaciones tanto de corto como de largo alcance con la finalidad de poder observar las alteraciones sufridas en el punto focal.

Fue simulada la fuente de RS emitida por dipolos magnéticos (15°) según los parámetros descritos en el manual de operaciones del anillo del LNLS [28] (ver Figura 4-7). El sistema óptico consistió de un conjunto de dos espejos cruzados, curvados en forma elíptica, cada uno con 130 mm de longitud, 6 mm de ancho y con sección transversal rectangular constante. La radiación proveniente del dipolo incide sobre la superficie de los espejos con un ángulo de 6 mrad. Las distancias fuente–espejos y espejos–foco corresponden a los valores descritos en la Tabla 4-5. Mediante esta configuración óptica, el punto focal teórico calculado es de $\sigma_x=2.50 \mu\text{m}$ y $\sigma_y=1.24 \mu\text{m}$. La Figura 4-8 muestra el punto focal obtenido de la simulación. El tamaño del punto focal es de $\sigma_x=2.58 \mu\text{m}$ por $\sigma_y=1.38 \mu\text{m}$, el cual está en buen acuerdo con el valor teórico obtenido.

Se estudiaron las características del punto focal para diferentes ángulos de incidencia de la radiación sobre los espejos. Los resultados obtenidos pueden apreciarse en la Tabla 4-6. Un análisis de los valores obtenidos demuestra que dentro del rango angular seleccionado, correspondiente a energías de cortes entre 5 keV y 25 keV, el valor medio del tamaño del haz es de $\sigma_x=2.48 \mu\text{m}$ y $\sigma_y=1.22 \mu\text{m}$ lo que muestra nuevamente en buen acuerdo con el valor teórico obtenido. En la Tabla 4-6 pueden observarse también como los valores del semi-eje mayor (a) del elipse permanecen inalterados mientras que el valor del semi-eje menor (b) se modifica de modo de que la posición del punto focal permanezca inalterada.

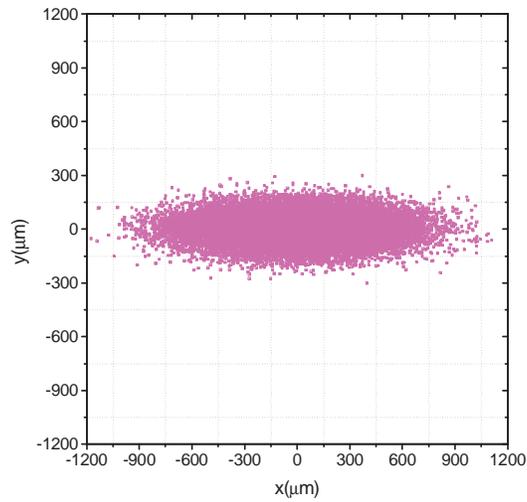


Figura 4-7. Simulación *Shadow* de las dimensiones de la fuente de luz sincrotrón para dipolo magnético (15°) del LNLS.

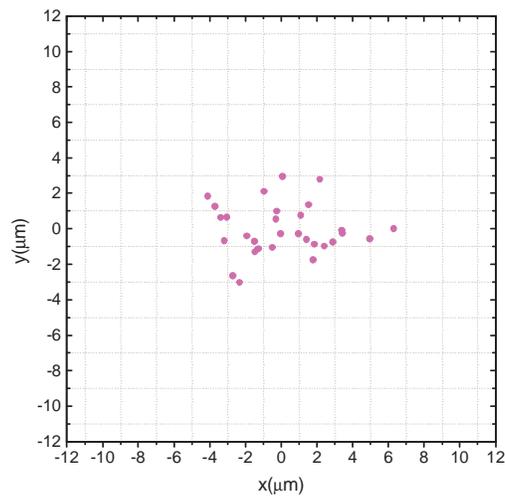


Figura 4-8. Simulación *Shadow* de las dimensiones del punto focal obtenido para el sistema de espejos elípticos en la configuración de Kirkpatrick-Baez.

Angulo (mrad)	σ_x (μm)	σ_y (μm)	Espejo Vertical	Focalización.	Espejo Horizontal	Focaliación
			a (mm)	b (mm)	a (mm)	b (mm)
3	2.56	0.93	7631	5.94	7631	4.07
6	2.58	1.38	7631	11.89	7631	8.15
9	2.40	1.38	7631	17.84	7631	12.23
12	2.60	1.19	7631	23.79	7631	16.30
15	2.27	1.21	7631	29.73	7631	20.38

Tabla 4-6. Características del punto focal como función del ángulo de incidencia de la radiación sobre los espejos.

Fue realizado un estudio sobre las modificaciones sufridas por el tamaño del punto focal para diferentes desviaciones de largo alcance de las superficies de los espejos. Para ello se propuso un modelo basado en oscilaciones periódicas de la superficie del espejo. Se consideró particularmente que estas desviaciones son del tipo senoidal y se extienden longitudinalmente al espejo. En este caso es preciso suministrar a *Shadow* los datos correspondientes a la periodicidad espacial, amplitud y fase de estas desviaciones. Dado el modelo propuesto y teniendo en cuenta los valores máximos de desviaciones totales de largo alcance para cada uno de los espejos (ver Tabla 4-5), fueron estimados los valores de amplitud. En la Tabla 4-7 se encuentran resumidos los valores utilizados y los resultados obtenidos.

Periodo espacial foc. vertical (mm)	Periodo espacial foc. horizontal (mm)	Tamaño de foco		Desviación relativa de σ_x (%)	Desviación relativa de σ_y (%)
		σ_x (μm)	σ_y (μm)		
32.5	32.5	2.93	1.63	14	18
65	65	2.70	1.59	5	15
65	100	2.70	1.45	5	5

Tabla 4-7. Características del punto focal como función de las desviaciones de largo alcance de los espejos.

Referencias

- [1] P. Chevallier *et al.*, *J. Trace and Microprobe Tech.*, **14(3)**, 517-539 (1996).
- [2] E. P. Bertin, *Principles and Practices of X-Ray Spectrometric Analysis*, 2nd edn, Plenum Press, New York (1975).
- [3] H. K. Janssens and F. C Adams, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 123 (1989).
- [4] M. Krause *et al.*, *Adv. in X-Ray Analysis*, 21, 119-127, Plenum Press, New York (1978).
- [5] W. McMasters *et al.*, *Compilation of the cross section*, Sec II, Rev. I, University of California, Lawrence Radiation Laboratory Report UCRL 50172 (1962).
- [6] K. H. Janssens *et al.*, *Adv. in X-Ray Anal.*, **35**, (C.S. Barret *et al.* Eds, Plenum Press, New York) 1265-1273 (1992).
- [7] J. C. Sparks, x-ray microprobe for chemical analysis, *Synchrotron Radiation Research*, (H. Winick and S. Doniach, Eds.), Plenum Press, New York, 459 (1980).
- [8] R. D. Willis *et al.*, *Nucl. Instrum. and Methods*, **142**, 67-77 (1977).
- [9] J.A.Cookson *et al.*, *J. Radioanal. Chem.*, 12, 39-52 (1972).
- [10] P. Horowitz and L Grodzins, *Science*, 189,795-797 (1975).
- [11] P. Eisenberger *Science*, 231, 687 (1986)
- [12] M. R. Howells and J.B. Hastings, *Nucl. Instrum. and Methods*, 208, 379 (1983).
- [13] G. E. Ice, *X-Ray Spectrom.* **26**, 315-326 (1997).
- [14] A. Michette, *Optical Systems for Softs X Rays* (Plenum, New York) 1986.
- [15] P. Kirkpatrick and V. Baez, *J. Opt. Soc. Am.*, **38**, 766 (1948).

- [16] E. Hetch and A. Zajac, *Optics*, (Addison-Wesley Publishing Company of Reading, Massachusetts, EUA (1974).
- [17] D. Sayre, M. Howells, J. Kirz and R. Rarbeck(Eds), *X-Ray Microscopy II*, Springer-Verlag, New York, (1987)
- [18] W. B. Yun, P. J. Vicarro, B. Lai and J. Chrzas, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 582 (1992).
- [19] B. Lai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1877 (1992).
- [20] B. X. Yang, *Nucl. Instrum. and Methods*, **A328**, 578-587 (1993).
- [21] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva and B. Langerer, *Nature*, **384**, 49 (1996).
- [22] P. Elleaume, *ESRF Newsletter*, **28**, 23 (1997).
- [23] A. Snigirev *et al.*, *Appl. Optics*, **37**, 653 (1998).
- [24] J. H. Underwood, A. C. Thompson, Y. Wu and R. D. Giaque, *Nucl. Instrum and Methods*, **A266**, 296-302 (1988).
- [25] J. H. Underwood *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **67(9)**, 1-5 (1996).
- [26] R. J. Roak, *Formulas for Stress and Strain*, McGraw-Hill, New York (1964).
- [27] C. Welnak, G. L. Chen and F. Cerrina, *Nucl. Instrum. and Methods*, **A347**, 344-347 (1994).
- [28] Liu Lin, *LNLS Synchrotron Light Source Parameter List* (Version 3), LNLS-CT 20/95 (1995).
-

5 MICROCAPILARES PARA RAYOS-X

5.1 Introducción

En este capítulo haremos una descripción detallada del sistema óptico de formación de microhaces de rayos-X. Se presentan los principios de su funcionamiento y los desarrollos llevados a cabo de manera de comprender las características del microhaz producido por este tipo de elemento óptico ya sea como función de su forma geométrica y dimensiones.

En la última década fueron realizados avances tecnológicos importantes en lo que respecta a la fabricación de estos dispositivos ópticos [1], no obstante, escasos trabajos podían encontrarse en la literatura que se relacionen con estudios sobre las características del perfil del microhaz generado por los mismos. En este sentido se desarrolló un programa de trazado de rayos que nos permitió simular el transporte de rayos-X a través de estos dispositivos, especialmente cuando la fuente de radiación utilizada es la luz sincrotrón.

La técnica de microanálisis con rayos-X presenta una serie de aplicaciones importantes en el desarrollo actual de la ciencia. Particularmente, la óptica capilar viene teniendo un amplio impacto en investigaciones con radiación sincrotrón en campos tales como el de cristalografía de rayos-X, espectroscopía, fluorescencia, tomografía y difracción a altas presiones [2]. En este sentido podemos destacar algunas aplicaciones importantes realizadas en el área de cristalografía macromolecular [3] y en el área de ciencias del medio ambiente [4] [5].

5.2 Descripción

Los capilares concentradores consisten de finos tubos de vidrio, normalmente contruidos de cuarzo, que poseen un diámetro interno que va disminuyendo a lo largo de su longitud, de modo de actuar como un “embudo” para la radiación. La radiación a su entrada, es transmitida por reflexión en sus paredes internas a medida que viajan hacia su salida. En este sentido, los rayos son comprimidos hasta el diámetro de salida del capilar.

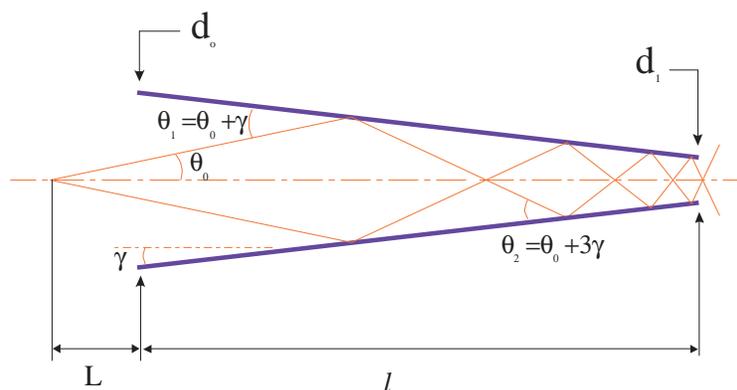


Figura 5-1. Diagrama esquemático de un capilar cónico donde se muestra los principales factores geométricos involucrados.

Mientras el ángulo entre los rayos-X incidentes y la pared interna del capilar permanezca por debajo del ángulo crítico de reflexión total externa, los rayos-X emergerán a la salida del tubo

(ver Figura 5-1). Aquellos rayos que no cumplan con esta condición, serán absorbidos en la paredes del capilar. El ángulo crítico de reflexión total externa para los rayos-X es función de la densidad del material reflectante y de la energía de la radiación incidente sobre ella.

Los capilares concentradores son fabricados a través de la modificación de un capilar recto. El mismo, es colocado dentro de un horno tubular vertical, sustentado en su extremo inferior por un peso, y es regulada la temperatura de horno de modo que se aproxima a la temperatura de fusión del vidrio. Una vez que capilar abandona el horno, es retirado e inmediatamente es enfriado en aire a temperatura ambiente. Durante el proceso de estiramiento del vidrio, la proporción entre el diámetro interno y el diámetro externo permanece prácticamente constante [6]. Usando capilares rectos, es posible fabricar capilares concentradores con diámetros internos entre 22 μm a 500 μm y diámetros externos de 1 a 3 mm. Los materiales normalmente utilizados para su fabricación son el vidrio plomado ($\rho=5.2 \text{ g/cm}^3$) y vidrio borosilicato ($\rho=2.3 \text{ g/cm}^3$). Las longitudes de los capilares pueden variar entre 5 cm a 4.5 m. Después de su fabricación, los perfiles de los capilares a lo largo de su longitud son caracterizados con un microscopio óptico de modo de determinar la forma y tamaño de las paredes internas.

Este método de fabricación ciertas veces produce capilares con formas irregulares, a menudo con las puntas curvadas, a la vez que tiene poca reproductibilidad. Para superar estos inconvenientes, nuevos métodos de estiramientos de vidrios controlados por computadora fueron desarrollados [7], llevando de esa manera a producir capilares con perfiles de alta calidad y con reproductibilidad satisfactoria.

5.3 Principios Físicos de la Transmisión de Rayos-X a través de los Capilares

Los capilares producen una influencia sobre el espectro de energía del haz incidente. Para poder explicar esto es necesario calcular los parámetros que controlan la transmisión de la radiación a través de estos dispositivos. Para ello se precisa calcular el coeficiente de reflexión por cada reflexión generada sobre las paredes internas del capilar. El fenómeno de reflexión total en general viene caracterizado por tres parámetros principales: el ángulo crítico, la reflectividad y la profundidad de penetración.

La reflectividad de un material depende de su índice de refracción complejo, por lo que su determinación se obtiene mediante el análisis de la interacción de la onda electromagnética con el material. Cuando una onda electromagnética con campo eléctrico \vec{E} interactúa con un medio dieléctrico, se genera un vector de desplazamiento \vec{D} . De acuerdo con las ecuaciones de Maxwell, estos campos pueden ser escritos (en unidades CGS) como [8]:

$$\vec{D} = \epsilon_r \vec{E} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (5-1)$$

en donde ϵ_r es la constante dieléctrica relativa y \vec{P} el vector de polarización. Para un medio dieléctrico tenemos que:

$$\epsilon_r = 1 + \frac{4\pi P}{E} \quad (5-2)$$

El índice de refracción n de un material establece una relación entre la velocidad de la onda electromagnética en el vacío a la velocidad de la onda en el propio material. De acuerdo con la ecuación de ondas, este puede ser escrito como:

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \tag{5-3}$$

En general, el índice de refracción en el rango de los rayos-X adopta la forma compleja:

$$n = 1 - \delta - i\beta \tag{5-4}$$

De la teoría de dispersión clásica vemos que las expresiones de δ y β para una onda electromagnética de energía E incidente sobre un material homogéneo de densidad ρ compuesto por N elementos con fracciones en peso w_j , adoptan la siguiente forma [9]:

$$\delta = \left(\frac{hc}{E}\right)^2 \frac{N_A r_o \rho}{2\pi} \sum_{j=1}^N \frac{w_j}{A_j} (Z_j + f'_j) \tag{5-5}$$

$$\beta = \left(\frac{hc}{E}\right)^2 \frac{N_A r_o \rho}{2\pi} \sum_{j=1}^N \frac{w_j}{A_j} f''_j = \frac{hc}{4\pi} \frac{\mu\rho}{E} \tag{5-6}$$

En la Tabla 5-1 se indican el significado de los correspondientes símbolos utilizados en las ecuaciones anteriores.

N_A	Número de Avogadro
R_o	Radio clásico del electrón
h	Constante de Planck
C	Velocidad de la luz
δ	Parte real del índice de refracción del medio material
β	Parte imaginaria del índice de refracción del medio material
Z_j	Número atómico del elemento para el elemento j
f'_j	Parte real de factor de dispersión atómico para el elemento j
f''_j	Parte imaginaria del factor de dispersión atómico para el elemento j
A_j	Peso atómico del elemento j
μ	Coefficiente de absorción másico total de la muestra

Tabla 5-1. Glosario de símbolos utilizados

En el caso en que el rango de energías de la radiación incidente se encuentre lejos de cualquier borde de absorción del material reflector, podremos aproximar la expresión por:

$$\delta \cong \left(\frac{hc}{E}\right)^2 \frac{N_A r_o \rho}{2\pi} \sum_{j=1}^N \frac{w_j}{A_j} Z_j = \left(\frac{hc}{E}\right)^2 \frac{N_A r_o \rho}{2\pi} \left(\frac{Z}{A}\right) \quad (5-7)$$

Por otro lado, a través del uso de la ley de Snell [10] podemos obtener una expresión para el ángulo crítico de reflexión total de la siguiente forma:

$$\cos(\theta_c) = n \quad (5-8)$$

Comparando esta expresión con la obtenida para n , y haciendo una expansión en serie del coseno para θ_c pequeño obtenemos:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (5-9)$$

Para materiales reflectores compuestos por elementos livianos, el cual suele ser el material con que normalmente se construyen los capilares, la ecuación (5-9) adquiere la forma simple:

$$\theta_c = 2.04 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{\rho}}{E} \quad (5-10)$$

En donde θ_c se expresa en radianes, ρ en g/cm^3 y E en keV.

Mediante el uso de las ecuaciones de Fresnel [11] podemos relacionar la intensidad reflejada con la incidente por medio del coeficiente de reflexión o reflectividad $R(\theta, E)$:

$$R(\theta, E) = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}} \right|^2 \quad (5-11)$$

en donde θ es el ángulo entre el haz de rayos-X incidente y la pared del capilar. Sobre la base de las ecuaciones presentadas hasta aquí es posible definir los parámetros que permiten caracterizar el haz a la salida del capilar.

5.4 Estudios Realizados

5.4.1 Caracterización de Microhaces de Rayos-X Generados por Capilares

Existen diferentes tipos de capilares concentradores. Entre las geometrías más importantes podemos destacar la recta, la cónica y la elíptica.

Para comprender las características de transmisión de estos dispositivos, es necesario realizar un serie de estudios sobre el comportamiento que tienen ciertos parámetros tales como la eficiencia y ganancia en intensidad, así como también el perfil del haz resultante como función de las diversas formas geométricas de los capilares, dimensiones, distancias de observación y energía de los fotones incidentes.

Para ello fue desarrollado un modelo bidimensional para calcular el transporte de los fotones dentro de un capilar [12]. El modelo presupone el uso de una fuente de radiación monocromática con características similares a la de la luz sincrotrón, es decir, fuente cuasi-

puntual con baja divergencia angular. Los parámetros tales como ángulo sólido efectivo, eficiencia y ganancia son calculados para diferentes formas geométricas y dimensiones de los capilares. Se realiza un análisis también de la dependencia del perfil del haz como función de la distancia entre la salida del capilar y el punto de observación (detector). Además se analiza rendimiento de distintos tipos de capilares como función de la energía de la radiación incidente.

5.4.2 Descripción del modelo

A fin de obtener valores numéricos para los distintos parámetros de interés de un capilar, es necesario establecer condiciones reales de trabajo. Estas condiciones incluyen parámetros tales como la posición de la fuente de irradiación, las dimensiones y forma del capilar, y las características y localización del sistema de detección.

En este trabajo consideramos los fotones provenientes de una fuente de luz sincrotrón. Se asume que la emisión se produce a 15 metros del capilar y que un dispositivo óptico efectúa la monocromatización del haz. Un monocromador convencional de doble cristal permite alcanzar resoluciones $\Delta E/E \approx 10^{-4}$ [13]. La divergencia vertical del haz de fotones es la típica para una fuente sincrotrón, es decir del orden de 0.2 mrad. A fin de normalizar los cálculos para distintas energías se asume que la intensidad espectral del sincrotrón es constante en el rango de energías considerado.

Debido a la simetría cilíndrica que presenta el problema, la descripción matemática de los capilares se reduce a dos dimensiones mediante dos curvas que caracterizan el perfil del capilar. Estas curvas son simétricas respecto del eje x que se considera el eje de simetría del capilar. La forma funcional de los perfiles de capilares ha sido presentada por varios autores [14][15] destacándose las rectas, elipses y otras. En este trabajo se ha adoptado la representación de los perfiles de los capilares mediante un conjunto de tramos rectos que aproximan matemáticamente la curva teórica del perfil. Este método facilita los procesos de cálculo y permite incorporar a las curvas teóricas alteraciones que frecuentemente se observan en los capilares. La comparación entre cálculos realizados con el método de los tramos y cálculos similares con perfiles teóricos no muestran diferencias apreciables. Los tipos de capilares analizados fueron: recto, cónico, elíptico, parabólico y un perfil aproximadamente hiperbólico. La Figura 5-2 muestra los perfiles de los cinco tipos de capilares analizados.

Los capilares se consideraron de cuarzo debido a que es el material que normalmente se usa en la construcción de estos tipos de dispositivos. El proceso de cálculo comienza con la incidencia de los fotones al ingreso del capilar. En este punto se deben considerar todos los ángulos de incidencia posibles de los fotones que provienen de la fuente. A fin de acelerar el proceso, se generaron trayectorias al azar siguiendo la distribución estadística correspondiente a la emisión desde una fuente de luz sincrotrón. Dependiendo de su trayectoria, cada fotón puede atravesar el capilar sin interacción o a través de una serie de reflexiones en las paredes internas del mismo. En cada reflexión un fotón tiene una probabilidad de reflexión igual a la reflectividad correspondiente a su energía y su ángulo de incidencia (ver ecuación (5-11)).

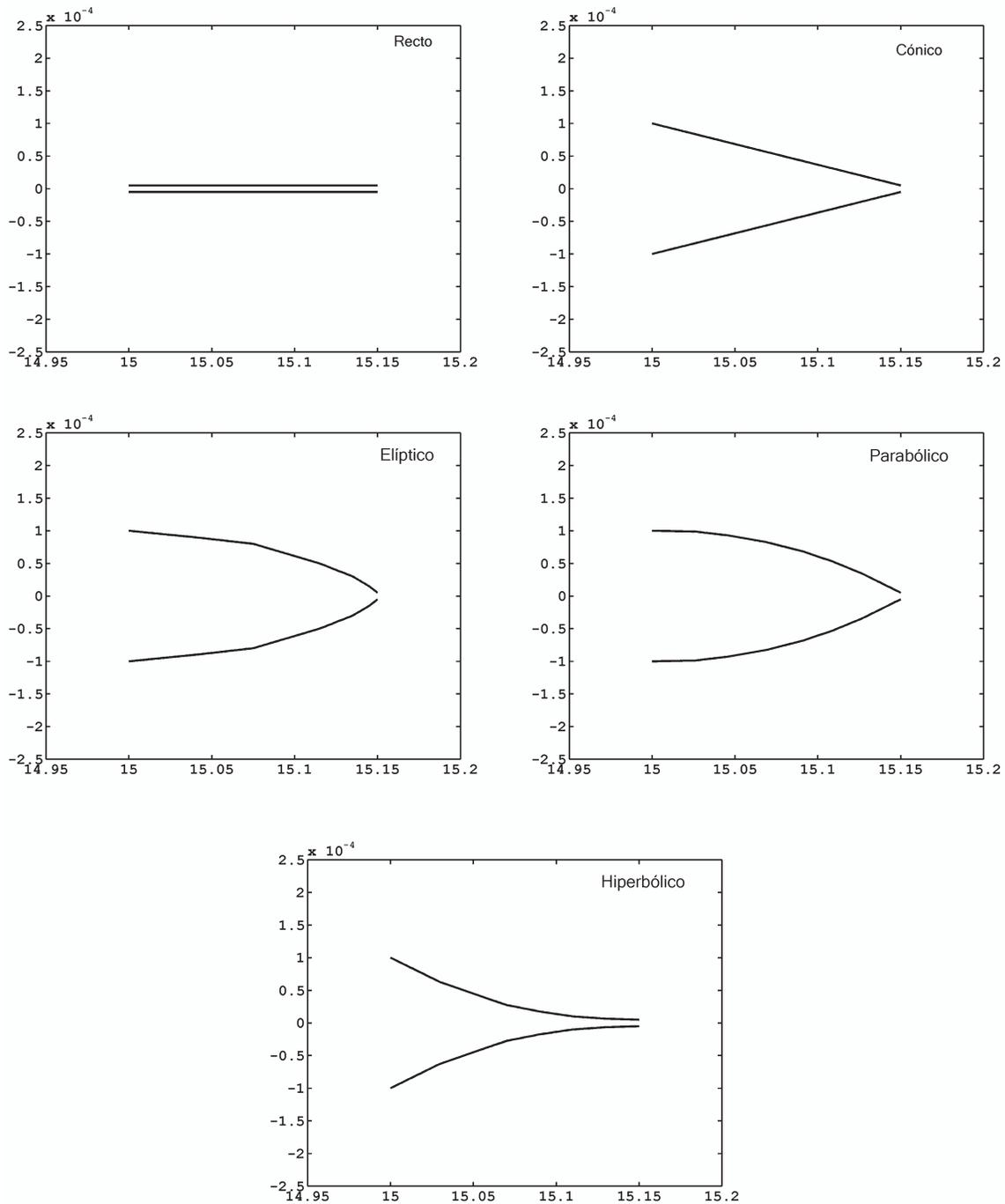


Figura 5-2. Formas geométricas de los capilares estudiados

Esta probabilidad es una función de la energía del fotón y del ángulo de incidencia. El número de reflexiones dentro del capilar η , depende del ángulo de los fotones cuando ellos entran al capilar. Este valor es calculado para cada fón de modo de evaluar la reflectividad total dada por la siguiente expresión:

$$R_{tot}(\theta, E) = \prod_{i=1}^{n_r} R_i(\theta_i, E) \quad (5-12)$$

Naturalmente, mientras más reflexiones realice un fotón, menor será su probabilidad de escapar del capilar. Además, en cada reflexión, el ángulo de la trayectoria de un fotón cambia de acuerdo a la ley de Snell:

$$\tan(\gamma) = \frac{\tan(2\beta) - \tan(\alpha)}{1 + \tan(2\beta)\tan(\alpha)} \quad (5-13)$$

Donde α y γ son los ángulos de la trayectoria del fotón respecto del eje del capilar antes y después de la reflexión, y β es el ángulo concentrador del capilar.

Es importante notar aquí que si el capilar es concentrador (diámetro de ingreso mayor que el de salida) el ángulo de la trayectoria de un fotón con relación al eje del capilar o a superficie de reflexión es siempre creciente. Esto hace que todo fotón que escapa del capilar lo haga con una divergencia mayor respecto de la divergencia que tenía a su ingreso.

Dependiendo de la geometría del capilar, la forma y distribución del perfil del haz observado a a su la salida será una función del número medio de reflexiones que debe realizar un fotón para atravesar el capilar. Además, dependerá también de la posición del detector, aumentando su tamaño a medida que el detector se aleja del extremo del capilar.

Existen diversos criterios para caracterizar la calidad del capilar para generar microhaces de alta intensidad. Una estimación directa es determinar la eficiencia en el transporte de los fotones, esto es, el cociente entre el flujo emergente (ϕ_e) y el flujo incidente (ϕ_i) de fotones:

$$E_f = \frac{\phi_e}{\phi_i} \quad (5-14)$$

Evidentemente, E_f no caracteriza en forma completa un capilar ya que no tiene en cuenta el grado de concentración que produce. Es posible definir un factor que tiene en cuenta la ganancia en intensidad (flujo/área).

En este sentido, debe considerarse la proporción de intensidades a la salida del capilar con y sin reflexiones. Esto viene dado básicamente por el cociente entre ángulo sólido efectivo subtendido por la entrada del capilar, al ángulo sólido subtendido por su salida:

$$F_g = \frac{\Delta\Omega_{eff}}{\Delta\Omega_{out}} \quad (5-15)$$

en donde:

$$\Delta\Omega_{eff} = 2\pi \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} R_{tot}(\theta, E) \sin(\theta) d\theta + \frac{r_1^2 \pi}{(d+l)^2} \quad (5-16)$$

$$\Delta\Omega_{out} = \frac{r_1^2 \pi}{(d+l)^2} \quad (5-17)$$

siendo R_{tot} igual a la probabilidad de reflexión total después de η_r reflexiones dentro del capilar, r_1 el radio del extremo de salida del capilar, d la distancia fuente-capilar, l la longitud de capilar y θ_{min} y θ_{max} los ángulos subtendidos por la salida y la entrada del capilar respectivamente.

De esta forma el factor de ganancia queda expresado como:

$$F_g = \frac{2\pi \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} R_{tot}(\theta, E) \sin(\theta) d\theta}{\Delta\Omega_{out}} + 1 \quad (5-18)$$

Según su definición el factor de ganancia tiene efectivamente en cuenta el incremento neto del flujo de radiación por unidad de área generado por el capilar.

5.4.3 Resultados Obtenidos

Los cálculos fueron realizados para 5 capilares cuyas formas geométricas se muestran en la Figura 5-2. Con excepción del capilar recto que posee un diámetro constante de 10 μm , los demás capilares poseen un diámetro de entrada de 200 μm , diámetro de salida de 10 μm y 15 cm de longitud. Las características de la fuente fueron especificadas en la sección anterior. La energía de los fotones incidentes que se utilizó en los cálculos corresponde a la línea $K\alpha$ del cobalto (6.93 keV).

5.4.3.1 Forma del Perfil, Tamaño y Divergencia del Microhaz

El primer parámetro analizado fué la modificación del perfil del haz a la salida como función de la distancia entre el extremo del capilar y el detector. Ya que el perfil del haz presenta una cierta estructura (ver más adelante) es necesario establecer un criterio para definir la dispersión espacial.

Los datos obtenidos de la simulación fueron representados gráficamente, en el eje de las abscisas, por un número r de intervalos, $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r$, de igual ancho Δx , cuyos centros contienen los valores de los canales del detector, x_1, x_2, \dots, x_r , mientras que en el eje de las ordenadas se representaron el número de fotones N_1, N_2, \dots, N_r que caen dentro de cada uno de los intervalos. De esta manera el diagrama obtenido consiste en un histograma de una muestra de N_r fotones transmitidos con suceso a través del capilar. Lógicamente, esto se interpreta como una distribución de frecuencia, puesto que la cantidad:

$$h_k = \frac{N_k}{N_t} \quad (5-19)$$

es una frecuencia, es decir, la probabilidad p_k de observar una cantidad de fotones N_k en el intervalo ξ_k . Adoptaremos el diagrama de barras para la forma gráfica de estos histogramas de modo que los valores de N_k están representados por una barra perpendicular al eje de las abscisas.

Se realizó una transformación de la variable canales a micrones de modo de poder obtener el valor medio así como la dispersión de haz directamente en esta última unidad. Utilizando la ecuación (5-19) podemos escribir el valor medio o valor más probable de localización de los fotones sobre el detector como la cantidad:

$$\tilde{x} = \sum_{k=1}^r x_k h_k \quad (5-20)$$

Dado que en la transformación a micrones elegimos como origen de coordenadas al punto que corresponde a la intersección del eje del capilar con el plano definido por el detector, es de esperar que para capilares cuya geometrías son simétricas con relación a a su eje, el valor medio sea el propio origen de coordenadas ($\tilde{x}=0$).

De la misma manera una medida de la dispersión de la distribución de frecuencia alrededor del valor medio esstará dada por la expresión:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{k=1}^r (x_k - \tilde{x})^2 h_k} \quad (5-21)$$

Para el caso de los capilares con geometrías concentradoras tales como la cónica, elíptica, parabólica y cuasi-hiperbólica, se observó que la forma de la distribución es aproximadamente gaussiana por lo que se adoptó como valor para el tamaño del haz:

$$W = 4\sigma \quad (5-22)$$

que es cuatro veces el valor de la dispersión de la distribución gaussiana. Para el caso del capilar recto, el perfil del haz observado es uniforme por lo que adoptamos como valor representativo para el tamaño del haz al ancho completo de la distribución.

Consecuentemente la divergencia del haz a la salida del capilar con relación a su eje de simetría viene dada por la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{(W - d_1)}{2d} \quad (5-23)$$

en donde d es la distancia desde el extremo del capilar hasta el detector y d_1 el diámetro de salida del capilar. Este parámetro debe ser analizado junto con los valores de eficiencia y ganancia de cada capilar. Los resultados obtenidos de la simulación se resumen en la Tabla 5-2.

El análisis de estos datos muestra de que para lograr una mejor concentración de los fotones, el detector debe localizarse lo más próximo del extremo del capilar. Esto es especialmente

importante en el caso del capilar elíptico ya que, a pesar de tener altos valores de eficiencia y ganancia, su divergencia angular es elevada. El caso opuesto ocurre con el capilar cuasi-hiperbólico.

Tipo de Capilar	Divergencia (mrad)	Eficiencia	Factor de Ganancia
Cónico	3.5	0.17	71
Elíptico	4.6	0.64	263
Parabólico	3.5	0.49	199
Cuasi-hiperbólico	1.1	0.07	28

Tabla 5-2. Parámetros de divergencia angular, eficiencia y factor de ganancia para distintos tipos de capilares concentradores.

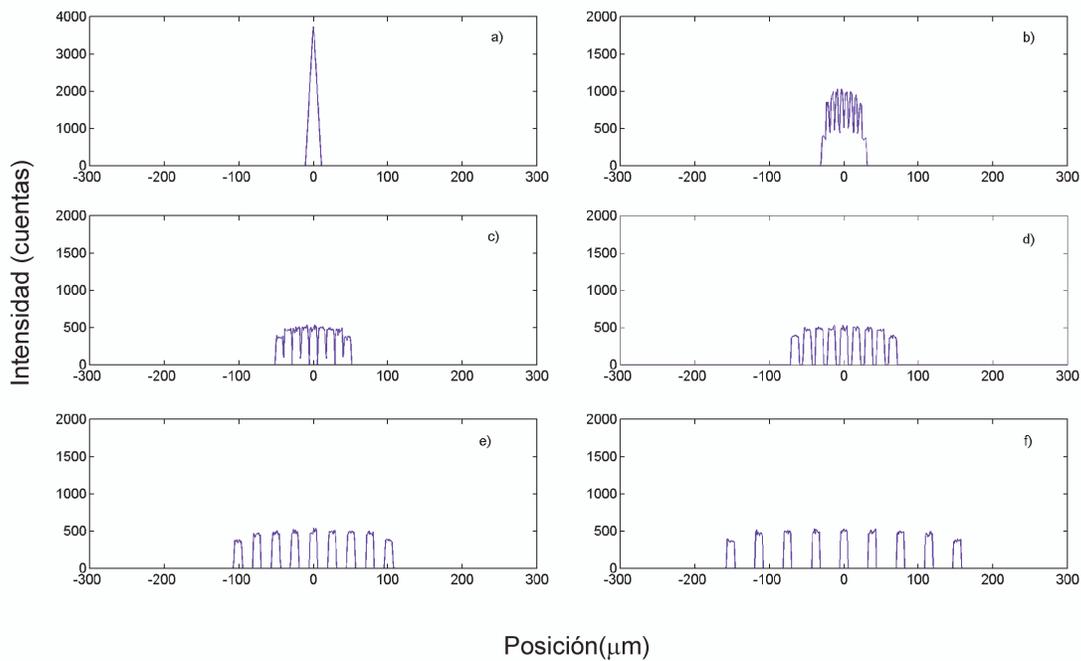


Figura 5-3. Perfil del microhaz como función de la posición sobre el detector, calculado para diversas distancias entre la salida del capilar cónico y el detector. a) 1 mm, b) 5 mm, c) 9 mm, d) 13 mm, e) 20 mm, f) 30 mm.

La Figura 5-3 muestra los distintos perfiles del haz obtenidos para diversas distancias. Un aspecto interesante que puede ser observado en estos resultados es la aparición de una estructura discreta de picos en el perfil del haz a partir de un cierto valor de distancia.

Se observa que cuando la distancia capilar-detector es pequeña, el haz presenta baja dispersión con relación al centro, apareciendo estructuras de picos a mayores distancias del capilar. La aparición de una estructura de picos en el perfil del haz puede ser explicada si tenemos en cuenta que ellos están representando los distintos órdenes de reflexión dentro del capilar. El pico central (orden 0) corresponde a fotones que no sufrieron ninguna reflexión,

mientras que los dos picos a cada lado del pico central (orden 1) corresponden a fotones que sufrieron una reflexión y así sucesivamente.

5.4.3.2 Procedimientos para la Optimización de los Capilares

De los resultados anteriores podemos observar que diferentes formas geométricas de los capilares tienen un efecto significativo en las características del haz observado. En ciertas situaciones sucede que el tipo de fuente utilizada puede imponer ciertas limitaciones en las propias dimensiones del capilar, lo que lleva necesariamente a realizar diversos estudios tendientes a encontrar las dimensiones más adecuadas para optimizar los parámetros de eficiencia y factor de ganancia.

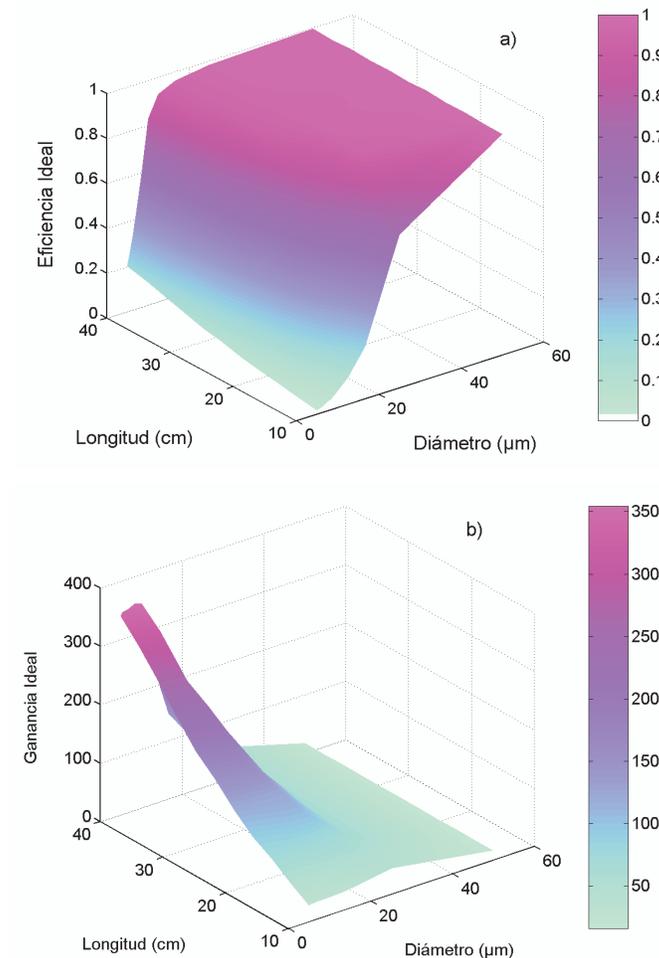


Figura 5-4. Cálculo de los parámetros de caracterización del capilar cónico como función de su diámetro de salida y longitud. a) Superficie de eficiencia ideal, b) Superficie de factor de ganancia ideal.

De los diversos estudios que pueden llevarse a cabo, se optó por realizar un análisis del comportamiento de la eficiencia y del factor de ganancia como función del diámetro de salida y longitud del capilar. Para ejemplificar este tipo de análisis, se seleccionó la geometría cónica para la realización de los cálculos y la energía de excitación fue fijada en 6.93 keV. La

Figura 5-4 muestra los resultados obtenidos. Es interesante notar que al variar estos parámetros lo que en realidad se altera es el ángulo concentrador del capilar.

Ya que el ángulo crítico de reflexión total en las paredes del capilar es fijo, al variar el ángulo concentrador los fotones varían su ángulo de incidencia con relación a las paredes internas y son transmitidos según su probabilidad de reflexión. De esta forma las superficies de eficiencia y ganancia están condicionadas por las curvas de reflectividad.

Otro aspecto importante a ser considerado en el proceso de optimización de los capilares es el estudio del comportamiento de la eficiencia y el factor de ganancia como función de la energía de la radiación incidente para un tipo particular de fuente de radiación. Para ello se calcularon estos parámetros para los capilares concentradores en un rango de energías que varió desde 2 keV a 20 keV. Los resultados obtenidos pueden apreciarse la Figura 5-5.

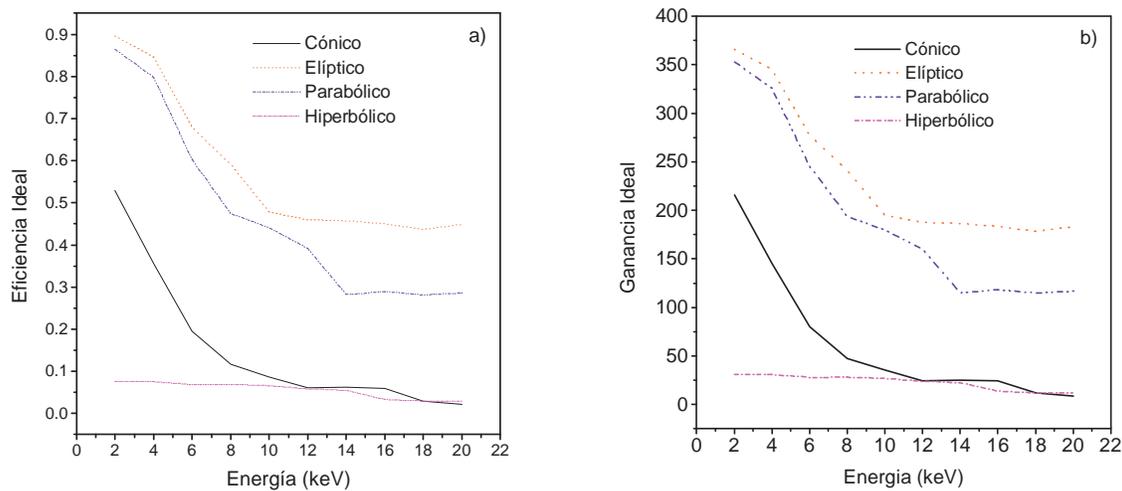


Figura 5-5. Cálculo de los parámetros de caracterización de capilares para diversas geometrías concentradoras como función de la energía. a) eficiencia ideal, b) factor de ganancia ideal.

Como se puede observar, para una dada forma geométrica el comportamiento de la eficiencia y el factor de ganancia son idénticos como función de la energía. Este comportamiento puede ser explicado observando que existe una relación entre ambos parámetros. Partiendo de la ecuación (5-14) y considerando que el flujo de fotones incidentes a la entrada así como el flujo de fotones a la salida del capilar son proporcionales al ángulo sólido de entrada y efectivo respectivamente, tenemos que la eficiencia puede ser expresada de la siguiente forma:

$$E_f = \frac{\Delta\Omega_{eff}}{\Delta\Omega_{in}} \tag{5-24}$$

Si comparamos la expresión (5-24) con la (5-15) obtenemos que:

$$F_g = \frac{\Delta\Omega_{out}}{\Delta\Omega_{in}} E_f \quad (5-25)$$

Dado que los ángulos sólidos de entrada y de salida capilar no dependen de la energía, la ecuación (5-25) muestra que la eficiencia y el factor de ganancia difieren entre sí por una constante.

Los comportamientos de la eficiencia y del factor de ganancia en función de la energía pueden ser alterados si para una dada forma geométrica del capilar introducimos modificaciones en las dimensiones del mismo. Para ejemplificar se realizaron cálculos de la eficiencia y del factor de ganancia de un capilar cónico considerando que sus dimensiones corresponden a 75 μm de diámetro de entrada, 13 μm de diámetro de salida y 23.5 cm de longitud. Los resultados pueden apreciarse en la Figura 5-6.

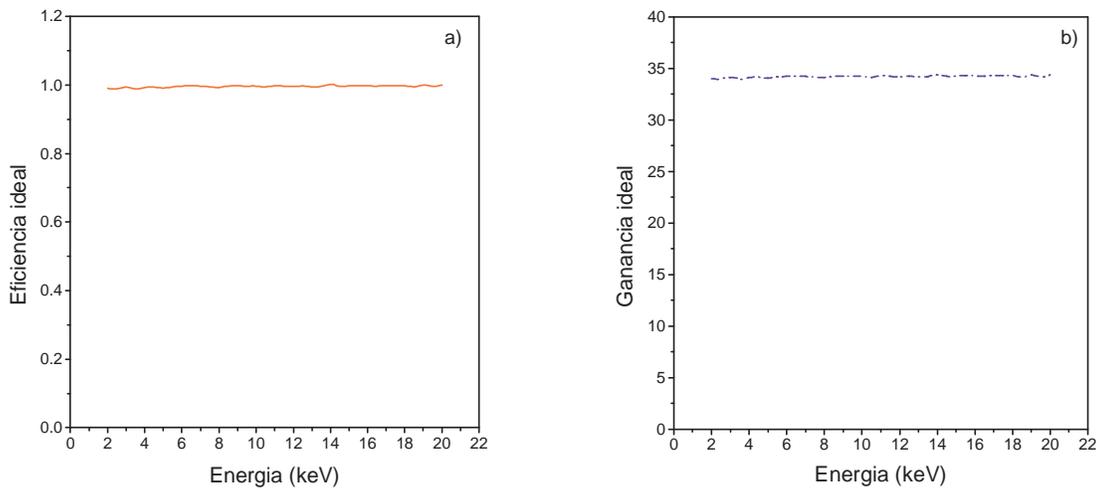


Figura 5-6. Comportamiento de los parámetros de caracterización para un capilar cónico de 75 μm de diámetro de entrada, 13 μm de diámetro de salida y 23.5 cm de longitud como función de la energía. a) eficiencia ideal, b) ganancia ideal.

Haciendo una comparación entre los resultados obtenidos para el capilar cónico de la Figura 5-5 con el de la Figura 5-6 observamos que mientras en el primer caso el capilar se adapta mejor para trabajar a bajas energías pero en un estrecho rango, en el segundo caso se observa que el capilar posee la capacidad de mantener una alta eficiencia en todo el rango de energías calculado. De esta manera las dimensiones del capilar pueden ser seleccionadas de modo de adaptarlo para trabajar en un cierto rango de energía. Estos límites normalmente son impuestos por las características de la fuente de radiación utilizada.

5.4.4 Consideraciones Finales

De los resultados obtenidos en las secciones anteriores se puede concluir que es necesario establecer métodos de cálculos eficientes y precisos para determinar y optimizar los parámetros característicos tanto para el diseño como para las condiciones de funcionamiento.

La utilización de capilares no está restringida sólo a laboratorios de alta tecnología (por ejemplo laboratorios de luz sincrotrón) sino que pueden aplicarse con éxito a fuentes convencionales como tubo de rayos-X. Dada su amplio rango de utilización es de gran

importancia establecer métodos de cálculo eficientes y precisos (como el presentado aquí) que permitan determinar los parámetros característicos para las diversas condiciones de funcionamiento.

Referencias

- [1] D. H. Thiel, D. H. Bilderback, A. Lewis, and E. A. Stern, *Nucl. Instrum. and Meth.* **A317**, 597-600 (1992).
 - [2] D. H. Bilderback, D. H. Thiel, R. Pahl and K. E. Brister, *J. Synchrotron Rad.* **1**, 37-42 (1994).
 - [3] D. H. Bilderback, S. A. Hoffman and D. J. Thiel, *Science* **24**, 201-203 (1994)
 - [4] A Rindby, P. Engström, K. Janssens, *J. Synchrotron Rad.* **4**, 228-235, (1997).
 - [5] A. Kuczumov, A. Rindby, S. Larsson, *X-Ray Spectrom.* **24**, 19-26, (1995).
 - [6] K. T. Brown and D. G. Flaming, *Advanced Micropette Techniques for Cell Physiology*, Wiley - Chischester, p. 67 (1986).
 - [7] R. Pahl and D. H. Bilderback, *Proc. SPIE* **2805**, 202-211, (1996).
 - [8] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York, EUA (1975).
 - [9] R. W. James, *The Optical Principles of The Diffraction of X-Rays*, Ox Bow Press, Connecticut, EUA, (1982).
 - [10] E. Hetch and A. Zajac, *Optics*, Addison-Wesley Publishing Company of Reading, Massachusetts, EUA, (1974).
 - [11] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, New York, chap. 1, p 52 (1980).
 - [12] H. J. Sánchez and C. A. Pérez, *J. Trace and Microprobe Technique* **16(4)**, 501-512 (1998).
 - [13] E. Koch, *Handbook on Synchrotron Radiation*, **1A**, North-Holland Pub. Co., Amsterdam (1983).
 - [14] L. Vincze, K. Janssens, F. Adams and A. Rindby, *X-Ray Spectrom.* **24**, 27 (1995).
 - [15] A. Kuczumow and S. Larsson, *Applied Optics* **33**, 7928 (1994).
-

6 INSTRUMENTACIÓN PARA μ -SRXRF

6.1 Introducción

En este capítulo se describen las principales actividades experimentales realizadas durante en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, (Brasil). Estas actividades constituyen una parte importante de los principales objetivos trazados en esta tesis que consistió en disponer de una estación experimental de trabajo para llevar a cabo estudios de análisis por XRF con alta resolución espacial. Se presentan las principales características de esta estación experimental, tales como diseño, construcción y puesta a punto para su adecuado y completo funcionamiento.

Dada la importancia de disponer de una línea de transporte especialmente dedicada para realizar experiencias de fluorescencia de rayos-X con luz sincrotrón, las actividades experimentales no se limitaron sólo al desarrollo específico de la estación de microanálisis sino que también se complementaron con los estudios de diseño y posterior construcción de la propia línea de transporte de radiación y de una estación experimental para llevar a cabo experiencias relacionadas con análisis por XRF en condiciones de excitación a ángulos rasantes.

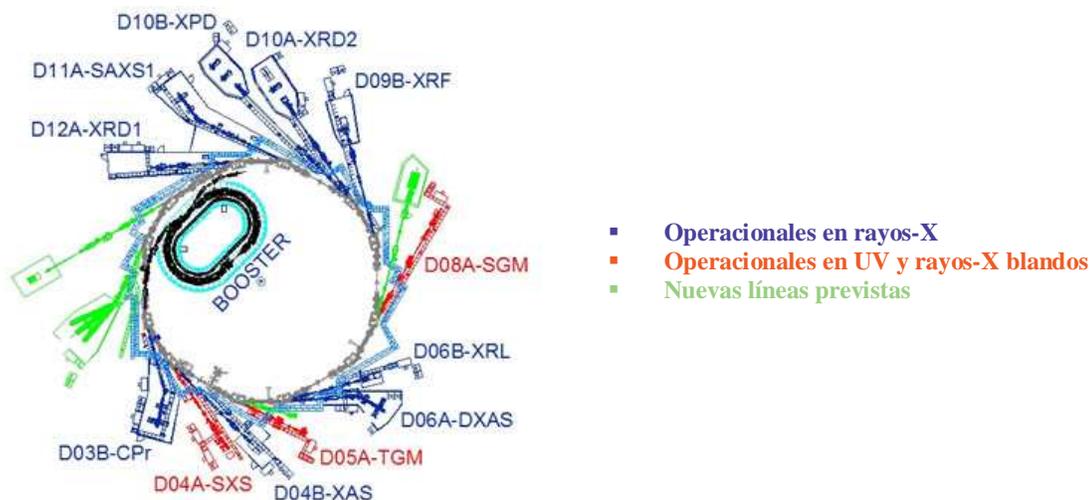


Figura 6-1. Esquema general del anillo de almacenamiento del LNLS con sus respectivas líneas experimentales de trabajo.

La línea de Fluorescencia de Rayos-X (XRF) es una de las varias líneas de transporte de radiación que se encuentran actualmente instaladas en el anillo de almacenamiento de electrones del LNLS (ver Figura 6-1). El anillo está compuesto de 12 dipolos magnéticos con la posibilidad de poder conectar dos líneas de transporte de radiación por dipolo, dando así una capacidad para instalar un total de 24 líneas. La energía final de los electrones dentro de este anillo es de 1.37 GeV, cuando el campo magnético de los dipolos deflectores es de 1.65 T. Esto genera una energía crítica de emisión de los fotones de 2.08 keV. Para alcanzar la energía final, los electrones deben ser previamente acelerados por dos tipos de aceleradores: uno lineal (*Linac*) de 120 MeV y otro circular (*Booster*) de 500 MeV. De este modo un total de 100 paquetes (*bunch*) de electrones pueden ser inyectados dentro del anillo principal. Estas

características permiten una acumulación de carga dentro del anillo de almacenamiento que podría llegar a alcanzar corrientes iniciales de hasta 400 mA.

6.2 Línea de Fluorescencia de Rayos-X del LNLS

La línea de Fluorescencia de Rayos-X (XRF) [1] del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), tuvo su inicio en un proyecto de investigación [2] cuyo objetivo principal fue la implementación de técnicas no-convencionales de análisis por fluorescencia de rayos-X. Estas técnicas que consisten principalmente en variaciones en las condiciones geométricas de excitación en las muestras, requieren principalmente de una fuente de radiación con alto flujo de fotones. La radiación sincrotrón satisface con este y otros requerimientos, lo que potencializa considerablemente el uso de estas técnicas.

Las técnicas a las que nos referimos son precisamente el análisis por XRF con resolución espacial (μ -SXRF), y el análisis por XRF a incidencia rasante (GIXRF). En este último caso, el análisis puede ser realizado manteniendo fijo el ángulo de excitación en el cual se cumple la condición de reflexión total del haz incidente sobre la muestra ó substrato reflector (análisis por reflexión total). También puede realizarse un barrido angular por debajo y por encima del ángulo crítico de reflexión total, de modo de obtener información en función de la profundidad de penetración de la radiación incidente dentro de la muestra (perfiles en profundidad).

Para llevar a cabo esto, fue preciso disponer de una línea de transporte de radiación en la que sea posible tener flexibilidad para ajustar el tamaño de haz que se desea utilizar, así como de disponer de elementos ópticos para condensar y monocromatizar el haz blanco de radiación emitido por el dipolo magnético.

6.2.1 Descripción General

La Figura 6-2 muestra el diseño de la línea de XRF del LNLS. La fuente de luz sincrotrón para esta línea proviene del dipolo D09B del anillo de almacenamiento de electrones. La radiación es colectada a un ángulo de 15° con relación a la trayectoria recta seguida por los electrones antes de entrar en el propio dipolo. Este primer tramo, llamado de *front-end*, está compuesto de un obsturador o *shutter* (OF), que habilita la entrada de los fotones a la línea, válvulas de paso (VP1, VP2) y una válvula de accionamiento rápido (VR) con la función de brindar protección al vacío del anillo en aquellos casos en que exista un eventual aumento de presión en la línea de transporte de radiación. El valor medio de presión en todo este tramo es de aproximadamente $8 \cdot 10^{-9}$ mbar. La máxima aceptación horizontal de haz para la línea de XRF está definida por la máscara (MA) y es de 7.1 mrad.

El primer módulo de colimación (MC1), distante 10.4 m de la fuente de radiación, permite ajustar las dimensiones del haz de manera tal que la colimación vertical se posiciona en el valor máximo de intensidad, mientras que la colimación horizontal es ajustada de acuerdo a las dimensiones del primer elemento óptico de la línea que es el cristal monocromador. Una ventana de berilio (VB1) de 125 μ m de espesor, aísla el vacío del front-end del tramo subsiguiente en la línea, llamado de *pos-monocromador*. Este tramo se extiende hasta el final de la línea de transporte. Normalmente la presión en este trecho es de aproximadamente 10^{-6} mbar. Para aislar este tramo de la presión atmosférica, una ventana de berilio (VB2) de 300 μ m de espesor se encuentra montada en su extremo. Un segundo módulo de colimación (MC2) permite reajustar el tamaño horizontal del haz, a la vez que permite eliminar verticalmente, la dispersión que se produce en el primer módulo de colimación. Un segundo

shutter (OM), habilita la entrada del haz de fotones al área (AE). En ella se encuentran montadas las estaciones experimentales de trabajo. Esta área es de acceso prohibido durante el tiempo que (OM) permanece abierto. El ajuste de cada módulo de colimación está motorizado pudiendo ser totalmente comandado por una computadora.

En las experiencias de XRF, es indispensable disponer de una fuente de radiación monocromática intensa como así también poder usar el espectro completo de luz sincrotrón (haz blanco). En este sentido, la línea fue diseñada de modo tal de soportar ambos tipos de configuraciones. Para ello, la cámara de vacío del monocromador puede ser desplazada lateralmente de modo posicionar o retirar el cristal difractor. Para compensar por cambio de altura del haz, las estaciones experimentales están fijas a una mesa de granito con traslación vertical motorizada, totalmente comandada por computadora. Esto permite también posicionar las estaciones experimentales en el plano en donde la radiación incidente posee el grado más alto de polarización lineal.

A la línea se adicionan dos gabinetes electrónicos, uno de ellos conteniendo el sistema de control de válvulas de seguridad de la línea (sistema de *interlock*) y otro que contiene las interfases de comunicación necesarias para controlar con una computadora los motores pasos y los detectores de monitoramiento del haz incidente (cámaras de ionización).

6.2.2 Desarrollo de Programas Especiales para la Adquisición de Datos

La línea de XRF dispone de un conjunto de interfases desarrolladas por el grupo de control del LNLS que recibe el nombre de sistema LOCO, abreviatura de la expresión inglesa “*Local Controller*” [3]. Además se dispone de una interfase de uso comercial, GPIB (*General Purpose Interface Bus*), para la comunicación entre los instrumentos y controladores de diversos fabricantes. En el caso particular de la línea de XRF, esta interfase se utiliza normalmente para obtener la lectura de la corriente de un electrómetro que se acopla a un fotodiodo. Por último, la interfase estándar de comunicación serial RS-232 es utilizada para el monitoreo de la posición angular del cristal monocromador. La lectura se obtiene a través de un indicador digital (DIADUR) que recibe una señal del encoder (regla de precisión) montado en el monocromador. En la Figura 6-3 se puede apreciar el esquema general de las interfases utilizadas y equipamientos asociados.

Para desarrollar algún tipo particular de experiencia, un programa escrito en lenguaje Dephi Pascal, llamado 3-windcm [4], contiene las rutinas básicas y especializadas que permiten establecer la forma con que se desea adquirir los datos experimentales. El programa 3-windcm por sí solo no está capacitado para acceder las placas de interfase, por lo que se precisa de un programa que se ocupe de esta tarea. Es así como fue creado un programa auxiliar que se inicializa junto con programa 3-windcm llamado de “servidor” el cual ignora las operaciones complejas de alto nivel y se ocupa sólo de las funciones básicas de cada placa de interfase.

Cualquier aplicación puede hacer uso del servidor siempre cuando exista un “cliente” que realice solicitudes de lectura y escritura. El propio programa 3-windcm es, en este contexto, un cliente del programa servidor dedicado a operar la línea de luz.

El sistema de adquisición de datos dedicado a la colección de la radiación fluorescente y dispersada por la muestra está compuesto por un detector de estado sólido de Si(Li) y una cadena electrónica de procesamiento *Canberra* [5]. Un diagrama esquemático del sistema de adquisición de datos puede apreciarse en la Figura 6-4.

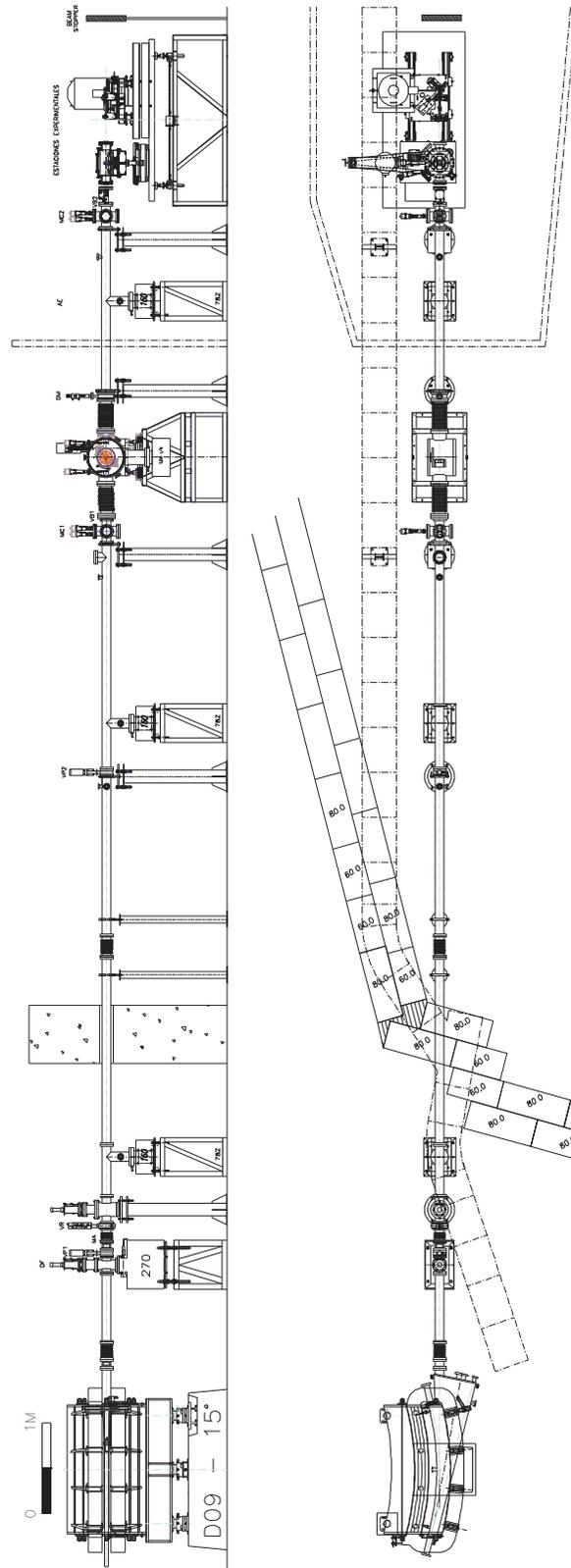


Figura 6-2. Esquema de la Línea de Fluorescencia de Rayos-X (XRF) del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón. Vista lateral y superior.

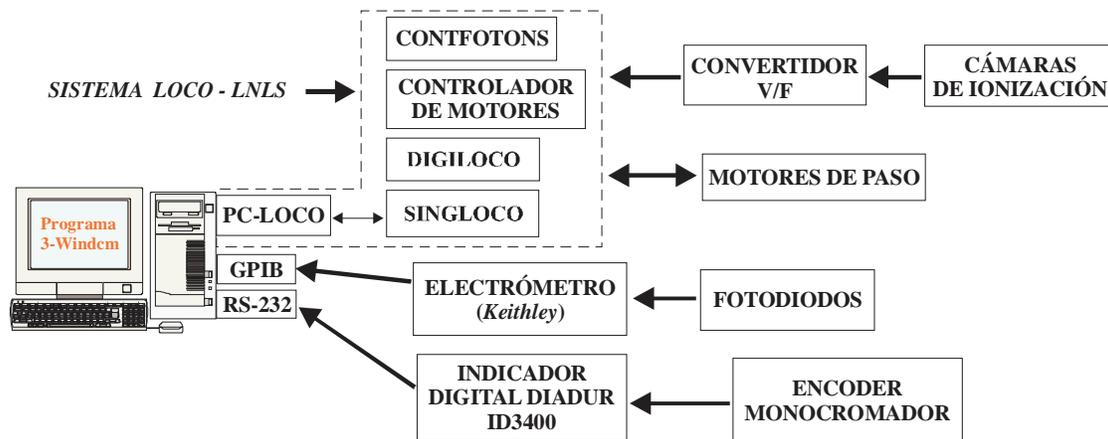


Figura 6-3. Esquema general del sistema de interfases de la línea de XRF para monitoreo y control de los equipamientos por computadora.

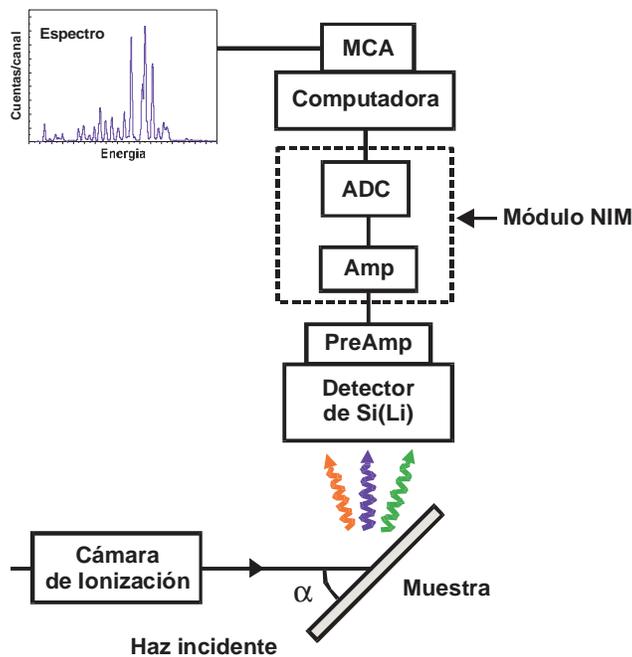


Figura 6-4. Esquema general del sistema de adquisición de datos de la línea de XRF del LNLS.

Cada vez que un fotón interactúa con el cristal de Si(Li), se genera una carga proporcional a la energía del fotón. Esta carga es transformada en pulsos de voltaje mediante el uso un pre-amplificador (Pre-Amp). Luego estos pulsos son amplificados y conformados con un amplificador (Amp) a una forma aproximadamente gaussiana cuya altura es proporcional a la energía del fotón. Los pulsos analógicos a su vez son digitalizados a través de un conversor analógico-digital (ADC) y almacenados en una placa multicanal (MCA).

Para tener un control de las principales funciones del MCA con 3-windcm, fue necesario crear un programa especial para la línea de XRF. Este programa, desarrollado en lenguaje Visual C++ y llamado de “servidor MCA-windcm” (InterMCA), posibilitó tal comunicación a través del uso de bibliotecas de programación del MCA. De esta manera varias aplicaciones disponibles en 3-windcm pueden hacer uso de las operaciones básicas del MCA tales como iniciar o detener la adquisición de datos.

6.2.3 Cristal Monocromador

En la línea de XRF, el elemento óptico utilizado para monocromatizar la radiación consiste de un sistema de dos cristales dispuestos en un arreglo no dispersivo ($n+$, $n-$). El mismo fue construido sobre la base de una única pieza de silicio que contiene un corte en forma de “canal”, paralelo a los planos de difracción. Este tipo de monocromador se conoce con el nombre de *channel-cut* [6]. Un diagrama esquemático de este dispositivo puede observarse en la Figura 6-5.

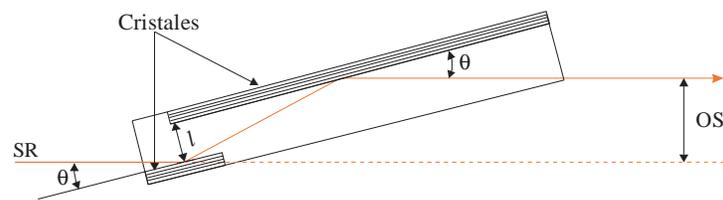


Figura 6-5. Diagrama esquemático del cristal difractor para monocromatizar la radiación sincrotrón.

El haz de luz sincrotrón impacta sobre la fase del primer cristal con un ángulo θ , reflejando sólo aquella energía que cumple con la condición de Bragg [7]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6-1)$$

donde λ es la longitud de la onda reflejada y d es la distancia entre dos planos consecutivos de difracción, correspondiente a la familia de planos seleccionados dentro del cristal. El haz monocromatizado impacta en un segundo cristal de modo que su dirección final es paralela a la dirección incidente. A medida que el cristal se posiciona en diferentes ángulos, el haz monocromático transmitido se desplaza verticalmente una distancia OS igual a:

$$OS = 2l\cos\theta \quad (6-2)$$

donde l es la separación entre ambos cristales. Para el posicionamiento angular de este dispositivo se dispone de un goniómetro, cuyo esquema de funcionamiento puede observarse en la Figura 6-6. El mismo consiste de un disco sobre el cual se inducen movimientos de rotación a través de un fino hilo de acero inoxidable que está unido en su extremo inferior a un peso y en su extremo superior se encuentra fijo a una mesa de traslación de alta resolución [8].

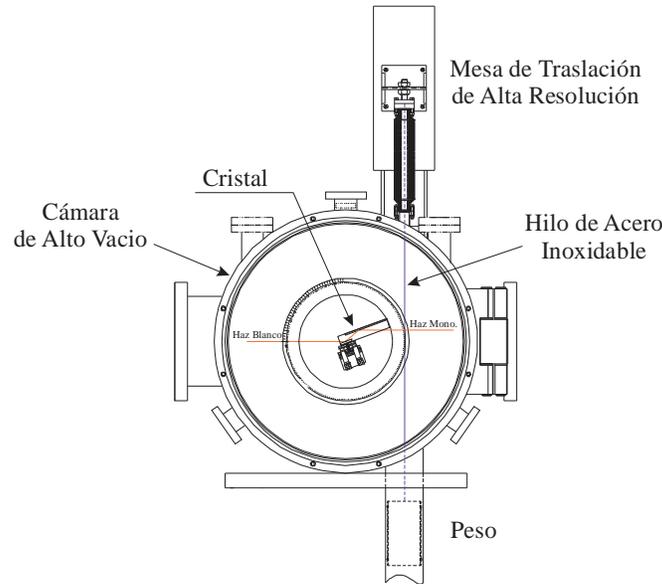


Figura 6-6. Diseño del monocromador de la línea de XRF mostrando el goniómetro del cristal difractor.

Para la monocromatización de la RS son utilizados cristales silicio (Si) con las orientaciones (111) y (220) de los planos cristalinos. Esto permite cubrir un rango teórico de energías que van desde 2 keV hasta 24 keV.

6.2.3.1 Resolución en Energía

Una propiedad importante de un monocromador es su resolución en energía. Si escribimos la ley de Bragg en su forma diferencial tenemos que:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \Delta \theta \cot \theta_B \quad (6-3)$$

Podemos observar entonces que la resolución en energía viene determinada por el ancho angular $\Delta \theta$ y el ángulo de Bragg θ_B . Hay dos factores que contribuyen a $\Delta \theta$: Un factor lo constituye el ancho angular de la radiación incidente, $\Delta \theta_{SR}$, mientras que el otro corresponde al ancho de reflexión intrínseco del cristal monocromador, $\Delta \theta_C$. Si asumimos que ambos factores poseen una distribución gaussiana, podemos expresar la ecuación 6-3 de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{(\Delta \theta_{SR})^2 + (\Delta \theta_C)^2} \cot \theta_B \quad (6-4)$$

En general asumiendo que la divergencia angular vertical de un haz de electrones, σ'_z , y la dependencia angular de la intensidad de la radiación sincrotrón emitida por un único electrón, σ_R , tienen una distribución gaussiana, podemos expresar la divergencia angular del haz de fotones emitidos como una convolución de estos términos [9]:

$$\sigma'_z = \sqrt{(\sigma'_z)^2 + (\sigma_R)^2} \quad (6-5)$$

De este modo la amplitud angular de la radiación incidente se expresa como el FWHM (*Full-Width at Half-Maximum*) de la distribución anterior:

$$\Delta\theta_{SR} = 2.35\sigma'_z \quad (6-6)$$

Por otro lado tenemos que la amplitud angular vertical del módulo de colimación viene dado por la expresión:

$$\Delta\alpha = \frac{2.35\sigma_z + s}{L} \quad (6-7)$$

en donde σ_z es el tamaño vertical de la fuente, s es el tamaño vertical del módulo de colimación y L es la distancia desde la fuente. Dado que normalmente la amplitud angular vertical del módulo de colimación define el tamaño de la fuente de radiación, podemos escribir la resolución en energía del monocromador de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{\left(\frac{2.35\sigma_z + s}{L}\right)^2 + \left(\frac{2\sqrt{2}r_e\lambda^2 C|F_H|e^{-M}}{\text{sen}(2\theta_B)\pi V}\right)^2} \cot\theta_B \quad (6-8)$$

6.2.4 Perfil Vertical del Haz

Fue realizada una medida del perfil vertical del haz blanco y del haz monocromático. En este último caso se utilizó el cristal de Si(111) para sintonizar la energía en 7 keV, siendo que este valor es representativo para experiencias de XRF que requieren el uso de haz monocromático. Estas medidas tuvieron como principal objetivo verificar la distribución de intensidad del haz en esta dirección para posteriormente ajustar los módulos de colimación de la línea y posicionarlos en el valor de máximo. De esa manera el módulo de colimación define la porción del haz en la dirección vertical en donde el grado de polarización lineal es mayor. Esto es un requisito indispensable para posteriormente posicionar las estaciones experimentales y optimizar la relación señal/ruido de los espectros medidos (ver sección 3.5).

En ambos casos la intensidad del haz de rayos-X fue colectada utilizando un fotodiodo con 100 % de eficiencia entre 100 eV y 12 keV [10] y una rendija de colimación vertical de 50 μm . La colimación horizontal fue fijada en 5 mm. El barrido fue realizado en pasos de 50 μm , comenzando por la parte inferior del haz. Para el perfil del haz blanco, fue utilizado un filtro de aluminio enfrente del detector de modo de atenuar el alto flujo de fotones incidente y evitar daños en el mismo. La Figura 6-7 muestra los resultados obtenidos.

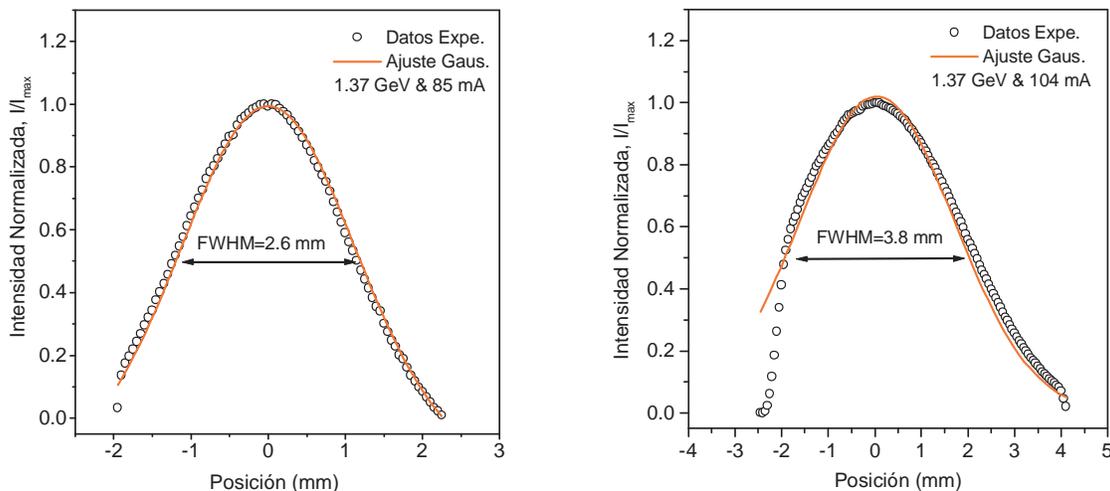


Figura 6-7. Medida del perfil vertical haz incidente a la salida de la línea de XRF. a) Haz blanco, b) Haz monocromático de 7 keV

6.2.5 Flujo de Fotones

Se midió el flujo de fotones para las energías de 7, 8, 9, y 10 keV utilizando un fotodiodo con las mismas características citadas en la sección anterior. Para este caso, el módulo de colimación primario fue ajustado a 5 mm en la dirección vertical y 4 mm en la dirección horizontal. El flujo de fotones fue colectado en toda la región activa del detector, cubriendo un área de 20 mm². La lectura de la corriente generada en el fotodiodo fue medida con un electrómetro de alta precisión *Keithley* cuya conversión a flujo de fotones viene dado por la siguiente expresión:

$$Flujo(\text{fotones}/s) = \frac{I[A]E_p[eV/e^-]}{E_f[eV/\text{fotón}]1.602 \cdot 10^{-19}[\text{coulomb}/e^-]} \quad (6-9)$$

en donde I es la corriente medida por el electrómetro, E_p es la energía necesaria para la producción de un par electrón/hueco en silicio ($E_p \sim 3.71$ eV) y E_f es la energía de los fotones incidentes. Los valores medidos pueden apreciarse en la Tabla 6-1 los cuales se comparan con los valores teóricos obtenidos con utilitarios del programa de trazado de rayos *SHADOW*. De la comparación se deduce que los valores experimentales están en buen acuerdo con los calculados teóricamente.

Energía (keV)	Corriente (mA)	Flujo medido (photons s ⁻¹)	Flujo calculado (photons s ⁻¹)
7	104	5.0 10 ⁹	9.9 10 ⁹
8	102	4.2 10 ⁹	6.8 10 ⁹
9	100	3.0 10 ⁹	4.6 10 ⁹
10	100	2.0 10 ⁹	3.1 10 ⁹

Tabla 6-1. Flujo de fotones medido y calculado para diversas energías del haz incidente.

6.3 Diseño, Montaje y Caracterización de la Estación μ -XRF del LNLS

6.3.1 Descripción general

La estación de microfluorescencia de rayos-X está compuesta esencialmente de un sistema de alineamiento del capilar, un sistema para el posicionamiento de las muestras, un microscopio óptico acoplado a una cámara CCD y un detector dispersivo en energías de Si(Li). Un diseño esquemático del dispositivo experimental puede apreciarse en la Figura 6-8.

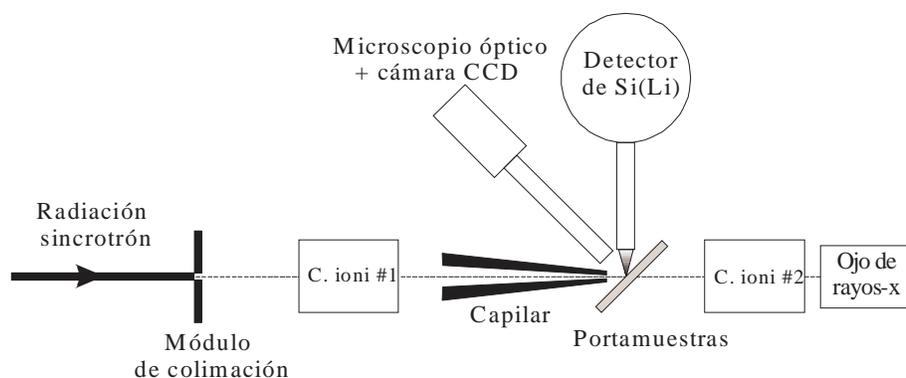


Figura 6-8. Esquema de los principales dispositivos que componen la estación de μ -SXRF del LNLS.

El haz blanco penetra dentro de la estación experimental después de ser colimado a un tamaño de aproximadamente 0.3 mm x 0.3 mm. La intensidad incidente sobre la muestra es monitoreada constantemente por una cámara de ionización situada entre el módulo de colimación y la entrada del capilar. El haz una vez alineado, es conducido a través del capilar hasta su salida en donde incide a 45° sobre la superficie de la muestra. Por completitud el esquema de la Figura 6-8 muestra también una segunda cámara de ionización y una cámara CCD especial sensible a rayos-X (ojo de rayos-X) utilizados para propósitos de alineamiento y monitoreo del microhaz.

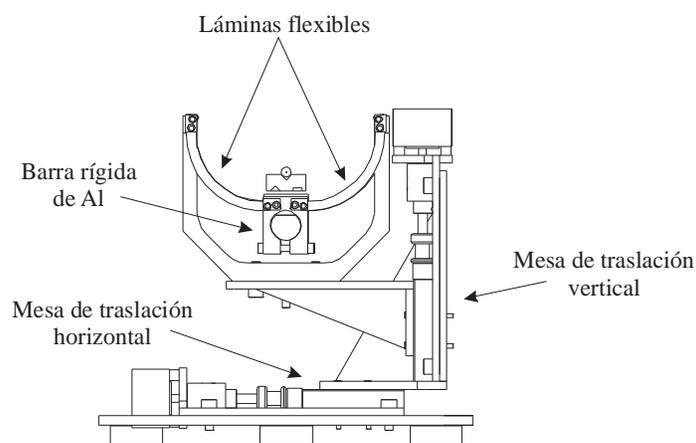


Figura 6-9. Vista frontal del diseño del alineador del capilar.

El sistema de alineamiento del capilar consiste de dos pares de mesas de traslación acopladas a una barra rígida de aluminio por medio de un conjunto de láminas flexibles (ver Figura 6-9).

El sistema está basado en el uso de láminas flexibles dado que el mismo permite una mejor precisión en el posicionamiento de los movimientos de alineación. En particular, fue elegida la configuración con láminas flexibles curvadas puesto que se consigue tener mayores grados de libertad en los extremos del alineador, reduciendo movimientos forzados que normalmente ocurren en modelos más simplificados (Ej: láminas flexibles rectas).

De esta manera, el sistema con cuatro mesas de traslación permite realizar movimientos lineales así como movimientos rotacionales perpendiculares al eje longitudinal del capilar. Movimientos lineales de las mesas de traslación en un mismo sentido producen desplazamientos del sistema como un todo, mientras que movimientos de traslación en sentidos opuestos generan movimientos rotacionales. De este modo pueden ser obtenidos movimientos traslacionales y rotacionales con resoluciones de $0.5 \mu\text{m}$ y $4 \mu\text{rad}$ respectivamente.

El uso de un capilar requiere de un cuidadoso ajuste de todos los grados de libertad que el sistema ofrece. Para reducir la complejidad del proceso de alineamiento fue creada una nueva aplicación dentro del programa 3-windcm [11]. La misma contiene los comandos que accionan en forma secuencial el conjunto de motores necesarios para producir movimientos traslacionales o rotacionales del capilar.

- 01- MICROSCOPIO ÓPTICO
- 02 - SISTEMA DE POSICIONAMIENTO DE LAS MUESTRAS
- 03- SISTEMA DE ALINEACIÓN DEL CAPILAR

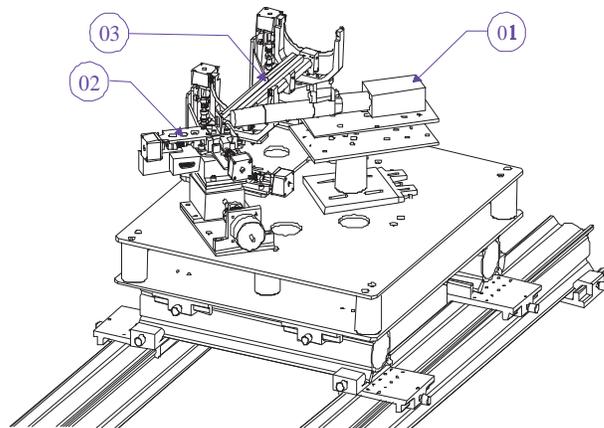


Figura 6-10. Diseño de la estación experimental de μ -SXRF del LNLS.

La estación está equipada con un portamuestras compuesto por un conjunto de mesas de traslación acopladas mecánicamente y accionadas a través de motores de paso. La resolución que se consigue en el posicionamiento horizontal y vertical de una muestra es de $1.25 \mu\text{m}$ y $0.625 \mu\text{m}$ respectivamente. Una mesa de rotación de alta resolución se encuentra acoplada al conjunto de mesas de traslación y permite posicionar las muestras con una resolución angular de $10 \mu\text{rad}$. Todo el sistema es totalmente controlado a distancia por una computadora.

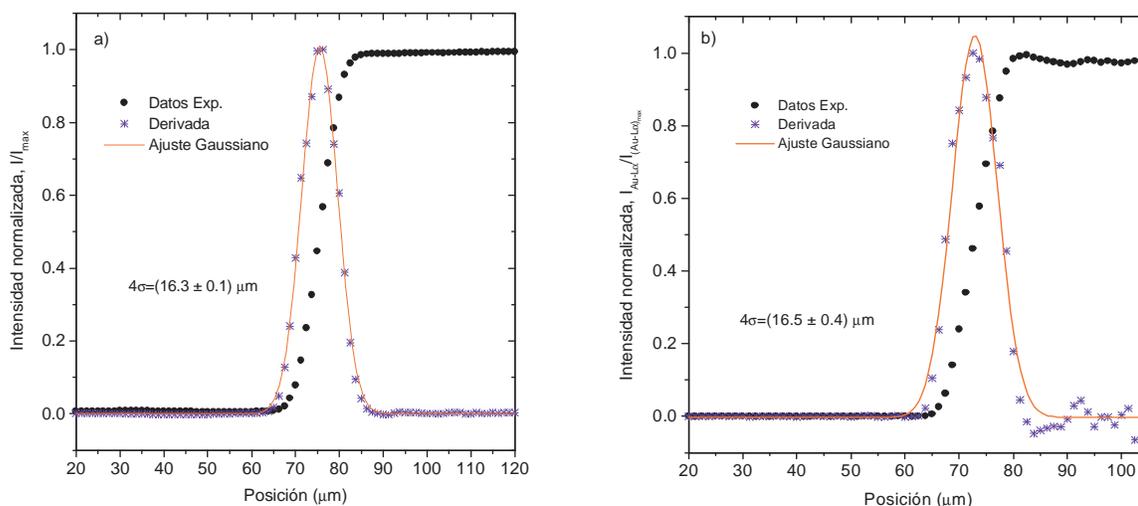
La estación también dispone de un microscopio óptico cuyos componentes principales son un objetivo de $10\times$ de aumento, una cámara CCD monocromática de alta resolución y un zoom

motorizado (ver Figura 6-10). El microscopio óptico es montado perpendicularmente a la superficie de la muestra y cumple con la función de seleccionar la región de interés a ser analizada. La geometría de excitación-detección utilizada es la convencional ($45^\circ + 45^\circ$).

6.3.2 Caracterización del Perfil Vertical a la Salida del Capilar Cónico

Se realizó una medida del perfil vertical del microhaz de modo de determinar su tamaño en esta dirección como función de la distancia al extremo de salida del capilar. El perfil del microhaz fue obtenido barriendo el borde de una lámina de oro (Au) de $10\ \mu\text{m}$ de espesor a lo largo de su sección transversal. Para cada punto del barrido se midió simultáneamente la intensidad incidente y transmitida usando cámaras de ionización antes y después de la muestra, así como también se midió la radiación fluorescente correspondiente a la línea de emisión $L\alpha$ del Au. Dado que el diámetro externo de salida del capilar es de $2\ \text{mm}$, la mínima distancia de aproximación entre el extremo de salida del capilar y la superficie de la muestra es de $1\ \text{mm}$, considerando que la geometría de excitación-detección es de 45° . La Figura 6-11 muestra el comportamiento de la intensidad transmitida normalizada a la intensidad incidente como función de la posición vertical. En la misma también se muestran los perfiles obtenidos usando la línea de emisión $L\alpha$ de Au. Como se puede observar los valores de tamaño del microhaz para las diferentes distancias muestran un buen acuerdo para ambos tipos de mediciones.

De la Figura 6-11 a) y b) se puede observar que el mínimo tamaño de haz que puede obtenerse a $1\ \text{mm}$ de distancia de la salida del capilar es de aproximadamente $16\ \mu\text{m}$.



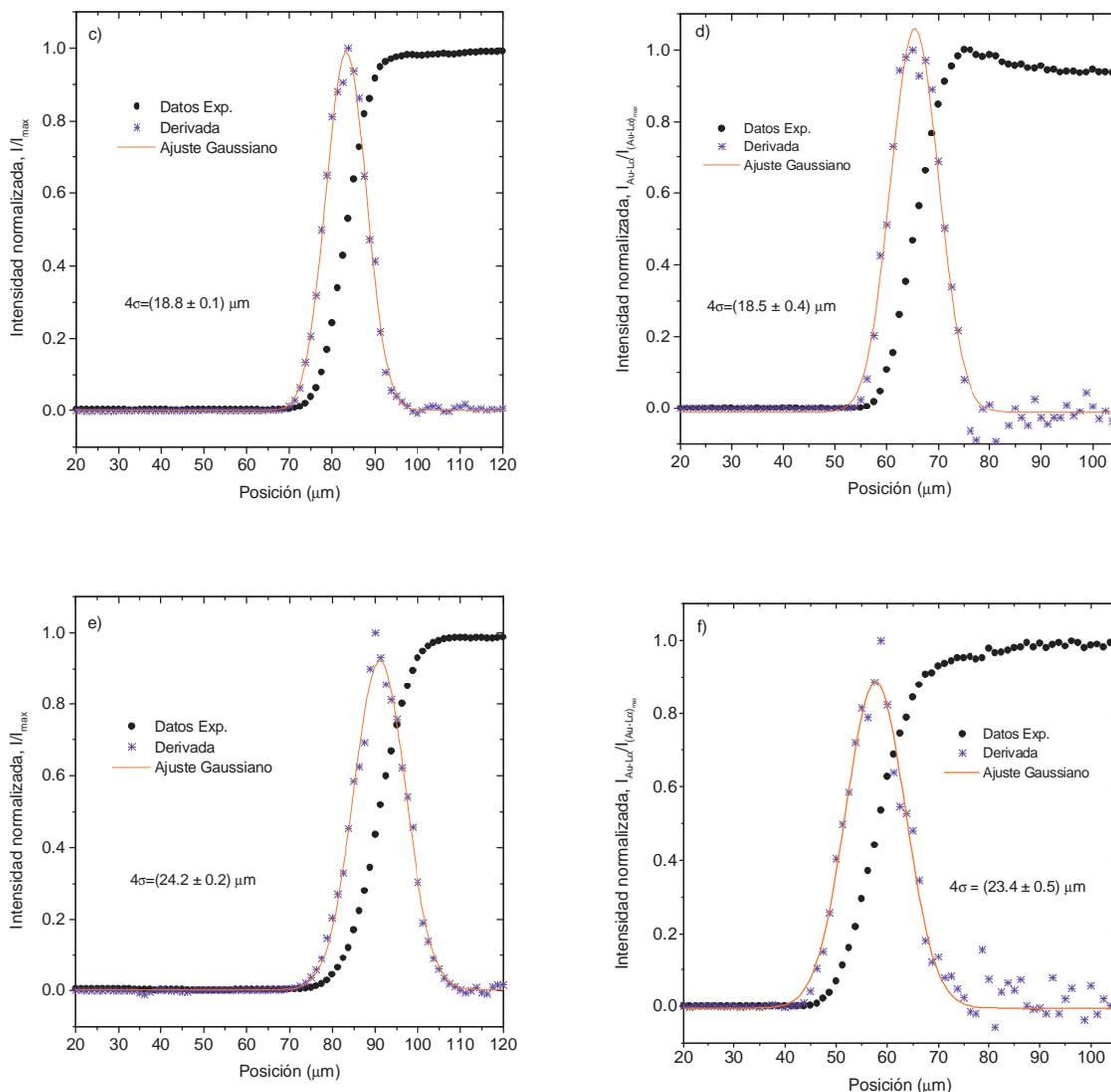


Figura 6-11. Perfil vertical del microhaz medido por transmisión y fluorescencia para diferentes distancias desde del extremo de salida del capilar. a) y b) 1 mm; c) y d) 1.5 mm; e) y f) 2 mm.

6.3.3 Divergencia del Microhaz

Con los datos obtenidos anteriormente, fue confeccionada una curva de tamaño vertical del haz como función de la distancia al extremo del capilar. La curva puede apreciarse en la Figura 6-11 junto con el modelo de ajuste lineal. El valor de la ordenada al origen del ajuste corresponde al caso en que la distancia entre la salida del capilar y la muestra es nula (superficie de la muestra perpendicular al capilar)

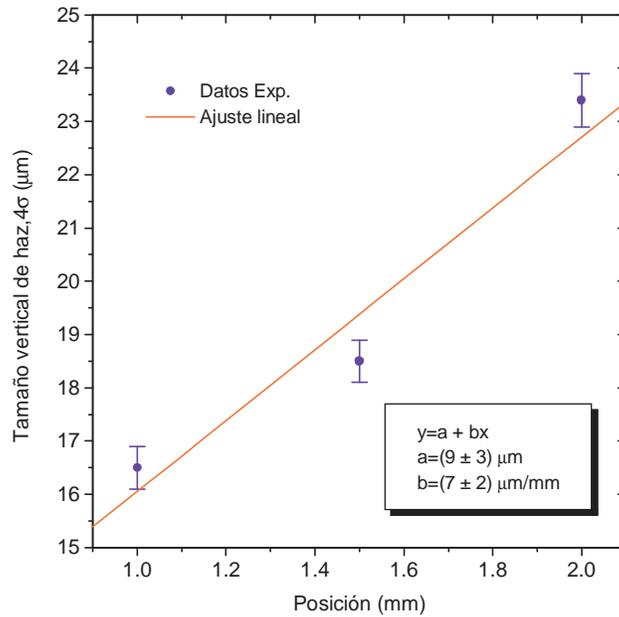


Figura 6-12. Tamaño vertical del haz (4σ) como función de la distancia desde el extremo de salida del capilar.

De los datos experimentales de la Figura 6-12 podemos calcular la divergencia del microhaz con respecto al eje de simetría del capilar a través de la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{(d_2 - d_1)}{2D} \tag{6-10}$$

en donde d_1 es el diámetro de salida del capilar y d_2 el diámetro del microhaz a una distancia D . El valor determinado para la divergencia del microhaz fue de:

$$\alpha = (3.4 \pm 0.4) \text{ mrad} \tag{6-11}$$

6.3.4 Medida del Factor de Ganancia del Capilar Cónico

Como fue indicado en el capítulo anterior, el factor de ganancia es uno de los parámetros más importante para la caracterización de un capilar. Dado que la estación de microfluorescencia de rayos x fue adaptada para trabajar con haz policromático, se realizó una medida del valor promedio del factor de ganancia. Según su definición, el factor de ganancia establece una relación entre las intensidades con y sin reflexiones lo que podemos interpretarlo experimentalmente como una relación entre la intensidad medida a la salida del capilar a la intensidad medida a través de un colimador, de diámetro igual al diámetro de salida del capilar, y posicionado a la misma distancia de la fuente que la entrada del capilar. En la Figura 6-13 se muestra esquemáticamente el arreglo experimental utilizado.

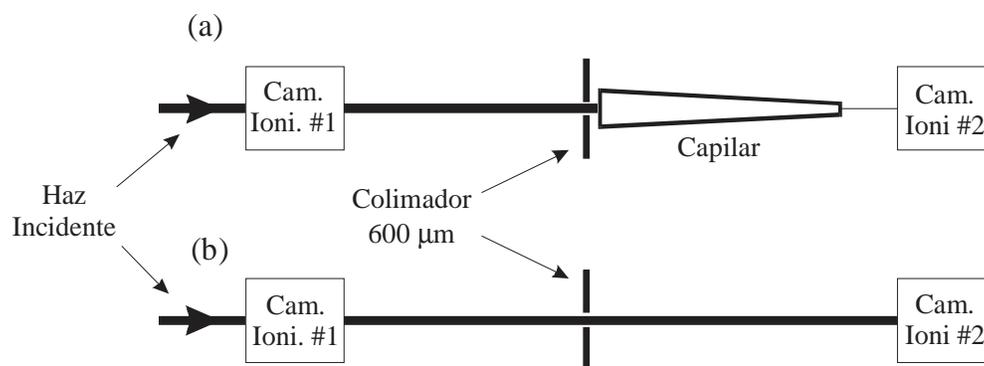


Figura 6-13. Arreglo experimental para medir el factor de ganancia del capilar cónico de la estación de μ -XRF del LNLS

Para la medida de los flujos con y sin capilar fue utilizado una cámara de ionización como detector, posicionada a una distancia de 45 mm de la salida del capilar. La medida del flujo sin capilar fue realizada con un tamaño de haz de aproximadamente 400 μm x 400 μm obtenido mediante el sistema de colimación montado en la línea de transporte de radiación. El flujo medido fue corregido por diferencia con relación al tamaño del diámetro de salida del capilar. La Tabla 6-2 resume los valores medidos junto con las correspondientes correcciones realizadas.

Parámetros	Con capilar	Sin capilar
Corriente del anillo (mA)	106	105.5
Flujo medido en cam. ioni. #2 (cts/seg)	10425	340836
Diámetro del haz (μm)	*	400
Flujo corregido por diferencia de diámetros (cts/seg)	10425	360
Factor de ganancia (F_g)	29	---

*Parámetros del capilar: diámetro de entrada = 75 μm ; diámetro de salida = 13 μm .

Tabla 6-2. Parámetros medidos para el cálculo del factor de ganancia del capilar cónico.

El valor teórico del factor de ganancia fue calculado usando la ecuación (5-25) para un valor de energía correspondiente al máximo de la distribución en intensidades del espectro de luz sincrotrón en la posición del capilar. El valor de energía usado para este caso fue de 7.3 keV, obteniéndose un factor de ganancia de 34 para el capilar cónico. Esto corresponde a una diferencia de un 15% con relación al valor medido. Ciertamente este resultado es previsible si consideramos que en el cálculo teórico no considera las pérdidas en intensidad debido a la disminución en la reflectividad como función del ángulo de incidencia así como los efectos de distorsión y rugosidad de la superficie reflectora interna del capilar.

6.3.5 Medida del Factor de Eficiencia del Capilar Cónico

Para la determinación de la eficiencia en la transmisión de la radiación a través del capilar cónico se usó el valor de flujo medido en la segunda cámara de ionización corregido por atenuación en aire. La atenuación fue calculada considerando el coeficiente de atenuación

másico del aire evaluado a la energía de 7.3 keV. La Tabla 6-3 resume los parámetros utilizados junto con el valor de eficiencia obtenido.

Parámetros	Valores
Corriente del anillo (mA)	106
Flujo medido en cam. ioni #2 (cts/seg.)	10425
Flujo a la salida del capilar (cts/seg.)	11696
Flujo a la entrada del capilar corregido por diferencia de diámetros y atenuación en aire (cts/seg.)	19276
Eficiencia (E_f)	0.61

Tabla 6-3. Parámetros medidos para el cálculo de la eficiencia del capilar cónico.

El valor teórico obtenido usando la ecuación (5-24) fue de 0.69 que corresponde a un diferencia de un 11 % con relación al valor medido. Al igual que en el caso del cálculo del factor de ganancia, el valor de eficiencia del capilar fue calculado sin tener en cuenta los factores de pérdida de intensidad mencionados anteriormente.

6.3.6 Límites de Detección Obtenidos para μ -SRXRF con Capilar Cónico

Otro parámetro importante que debe ser medido para caracterizar una microsonda de rayos x es su capacidad para detectar elementos traza en pequeñas regiones de interés.

Elemento (Línea)	Espesor másico ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Elemento (Línea)	Espesor másico ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Si como SiO ($K\alpha$)	45.6	Zn como ZnTe ($K\alpha$)	46.1
Cl como KCl ($K\alpha$)	46.9	Se ($K\alpha$)	42.5
K como KCl ($K\alpha$)	46.9	Sr como SrF ₂ ($K\alpha$)	44.7
Ti ($K\alpha$)	39.4	Y como YF ₃ ($K\alpha$)	50.8
V ($K\alpha$)	42.2	Nb como Nb ₂ O ₃ ($K\alpha$)	45.8
Cr ($K\alpha$)	42.6	La como LaF ₃ ($K\alpha$)	42.6
Mn ($K\alpha$)	47.7	Pr como PrF ₃ ($L\alpha$)	42.5
Fé ($K\alpha$)	46.1	Er como ErF ₃ ($L\alpha$)	47.5
Co ($K\alpha$)	50.7	Au ($L\alpha$)	47.2
Ni ($K\alpha$)	43.1	Pb ($L\alpha$)	52.1
Cu ($K\alpha$)	46.5	U como UF ₄ ($L\alpha$)	44.1

Tabla 6-4. Líneas de emisión de los elementos medidos en estándares certificados de espesor fino (Micromatter-CO) para la obtención de límites de detección absolutos por μ -SRXRF.

Con este objetivo se realizaron medidas con el microhaz generado por el capilar para obtener valores de límites de detección a través del uso de patrones certificados. Los patrones consistieron de elementos o compuestos puros en forma de filmes finos depositados sobre mylar. El conocimiento de los espesores máxicos de los filmes finos así como del tamaño de microhaz permitieron la determinación de límites de detección absolutos.

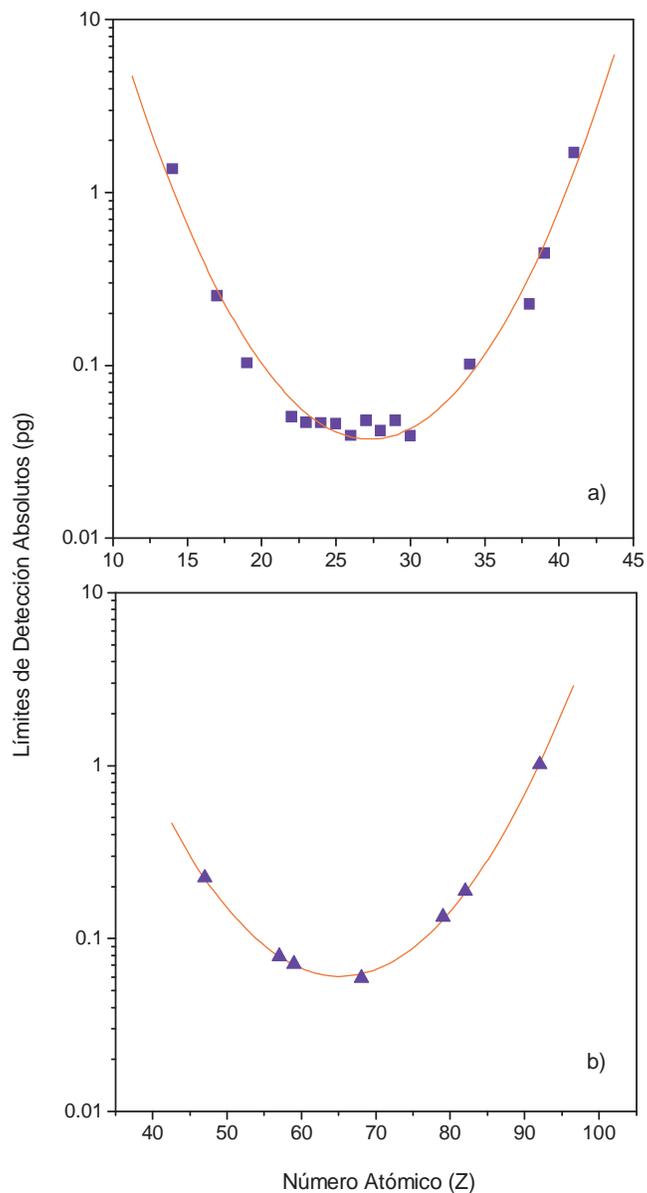


Figura 6-14. Límites de detección absolutos para μ -SXRF con capilar cónico en función del número atómico Z. a) Líneas de emisión K; b) Líneas de emisión L.

Un microhaz de $19 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ de tamaño fue utilizado para llevar a cabo estas mediciones. Se midieron líneas de emisión $K\alpha$ y $L\alpha$ de diversos elementos (ver Tabla 6-4) de modo de obtener límites de detección absolutos para ambas líneas. El tiempo de medida por muestra fue de 1000 segundos. Los valores obtenidos a través de la ecuación (3-4), fueron graficados en función del número atómico Z y los resultados pueden apreciarse en la Figura 6-14.

De los gráficos puede concluirse que el comportamiento en función del número atómico Z es el esperado, observándose una variación del límite de detección entre 50 fg a 1 pg para ambos tipos de líneas. Estos valores son comparables con los obtenidos por otros autores usando condiciones experimentales similares [12][13].

6.4 Otros Equipamientos

Otros dispositivos experimentales fueron construidos con el principal objetivo de implementar la técnica de Fluorescencia de Rayos-X por Reflexión Total (TXRF) [14]. La técnica presenta alta sensibilidad para la determinación de elementos trazas. En particular su implementación con una fuente de luz sincrotrón posibilita analizar pequeñas cantidades de muestra que contienen elementos en niveles de trazas e ultra-trazas [15] debido a las principales características que la fuente de excitación ofrece, entre ellas, alta intensidad y alto grado de polarización lineal. Cabe mencionar que la implementación de esta técnica permitió reforzar y ampliar los conocimientos sobre reflexión total de rayos-X, fenómeno que está íntimamente ligado a la transmisión de radiación a través de los capilares concentradores.

6.4.1 Estación de Fluorescencia de Rayos-X para Experiencias con Ángulos Rasantes

La estación de fluorescencia de rayos x para experiencias con ángulos rasantes consiste de una cámara de vacío (presión nominal de trabajo entre 10^{-4} a 10^{-5} mbar) en la que se encuentra instalado un goniómetro de alta resolución. El sistema goniométrico consiste de un disco de acero inoxidable, localizado dentro de la cámara, acoplado a una mesa de traslación lineal de alta resolución situada externamente. El acoplamiento es realizado a través de hilo rígido fino de acero inoxidable.

El disco posee un radio de 59 mm y la mesa de traslación, con $0.5 \mu\text{m}$ de resolución, posibilita obtener resoluciones angulares de hasta $10 \mu\text{rad}$. El rango angular disponible varía entre 0° y 19° .

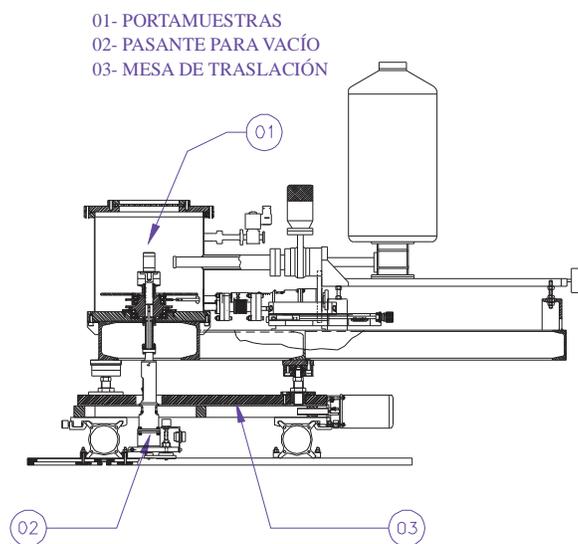


Figura 6-15. Diseño de la cámara experimental para experiencias de fluorescencia de rayos-X a ángulos rasantes.

El posicionamiento vertical de la muestra es realizado a través de un pasante para vacío montado en la parte inferior de la cámara de análisis. Para posicionar la muestra en la dirección horizontal, el sistema cámara-detector está montado sobre una mesa de traslación que produce el desplazamiento de todo este conjunto (ver Figura 6-14).

En ambos casos, la resolución en el posicionamiento lineal es de aproximadamente 2 μm . Todos los movimientos necesarios para ajustar la condición de reflexión total son totalmente controlados por computadora. El procedimiento de alineación puede ser monitoreado con el el ojo de rayos-X el cual, situado a una cierta distancia detrás de la muestra, permite observar la fracción del haz incidente (haz directo) así como la fracción de haz que se refleja en el substrato.

6.4.2 Medidas de Mínimos Límites de Detección por TXRF

Para mostrar la capacidad analítica de la técnica de TXRF para la detección de elementos trazas y ultra-trazas fue llevada a cabo una experiencia para obtener los límites de detección relativos [16]. Para ello se utilizaron un conjunto de soluciones patrones conteniendo elementos conocidos con diferentes concentraciones y fue adicionado a cada una de ellos galio como patrón interno (ver Tabla 6-5). Estos patrones fueron posteriormente utilizados para la cuantificación de elementos presentes en muestras de agua de lluvia [17].

Concentración de los elementos (ppm)						
Z	Elemento	Patrón 1	Patrón 2	Patrón 3	Patrón 4	Patrón 5
23	V	0.971	1.905	2.804	3.67	4.504
24	Cr	0.388	0.762	1.121	1.468	1.802
25	Mn	0.971	1.905	2.804	3.67	4.504
26	Fe	1.942	3.809	5.607	7.34	9.009
27	Co	0.971	1.905	2.804	3.67	4.504
28	Ni	0.971	1.905	2.804	3.67	4.504
29	Cu	0.485	0.952	1.402	1.835	2.252
30	Zn	0.971	1.905	2.804	3.67	4.504
31	Ga	9.951	9.762	9.579	9.404	9.234

Tabla 6-5. Concentraciones de los elementos en los patrones líquidos.

Los patrones fueron preparados depositando un volumen de 10 μl sobre diferentes soportes de lucite y secados al vacío de modo de formar filmes finos. Los mismos fueron irradiados durante 100 segundos usando haz blanco con un filtro de Al de 0.5 mm de espesor. El tamaño de haz utilizado fue de 0.3 mm en la dirección horizontal y 2 mm en la dirección vertical. Los límites de detección fueron calculados usando la expresión (3-4) haciendo una extrapolación para 1000 segundos. La Figura 6-16 muestra los valores obtenidos para los límites de detección relativos los cuales a su vez pueden ser comparados con los obtenidos por otros autores [18].

Se llevó a cabo una experiencia a fin de establecer una comparación entre los límites de detección relativos obtenidos con haz blanco y haz monocromático. Para ello fue seleccionado el patrón 2 (ver Tabla 6-5) el cual se midió en tres condiciones experimentales diferentes: a) haz monocromático de 9 keV, muestra en aire; b) haz monocromático de 9 keV, muestra en vacío; c) haz blanco + 0.5 mm de Al, muestra en aire.

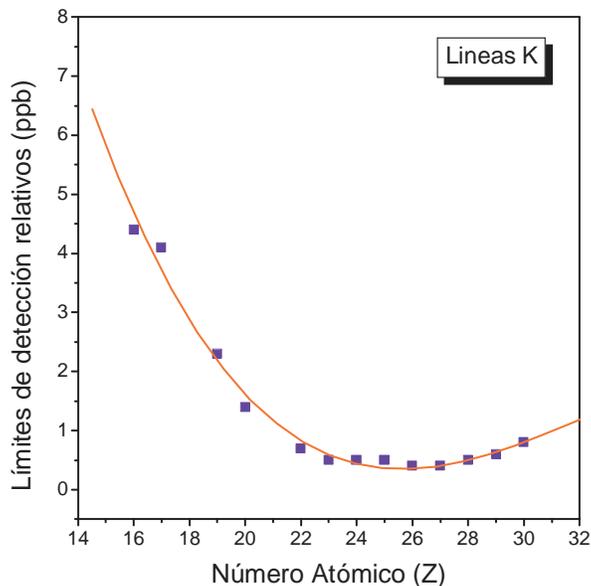


Figura 6-16. Límites de detección relativos para patrones líquidos usados en la cuantificación de muestras de agua de lluvia.

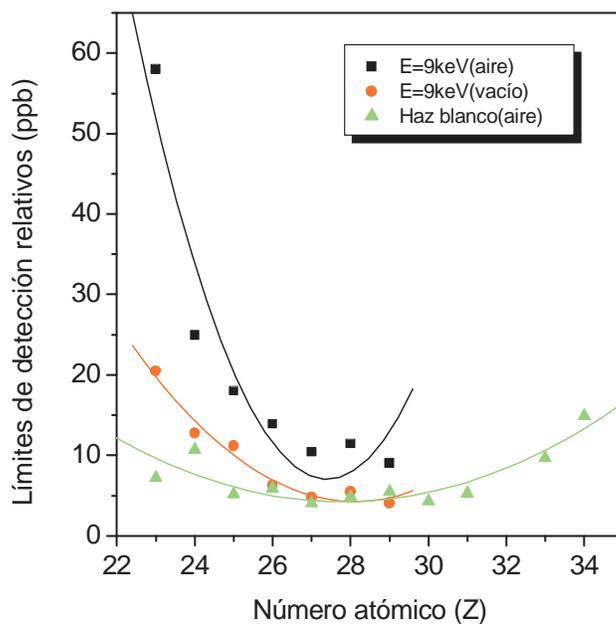


Figura 6-17. Comparación de los límites de detección relativos obtenidos para diferentes condiciones experimentales de excitación del patrón 2.

El tiempo de medida fue fijado en 1000 segundos. Los resultados obtenidos pueden apreciarse en la Figura 6-17. Un primer resultado muestra que, para haz monocromático, existe una mejora en los valores de los límites de detección cuando se trabaja en un ambiente de baja presión. Esto puede explicarse a que se produce una reducción en la intensidad del fondo bajo del pico de interés principalmente debido una disminución de la dispersión del haz

que ocurre en aire. Por otro lado pudo observarse, en este caso particular, que no mejoraron los límites de detección con haz monocromático en relación con el haz blanco. Esto puede explicarse si consideramos que el límite de detección está directamente relacionado a la proporción señal/ruido si suponemos que el error relativo porcentual de la intensidad del fondo es fijo [19]. Esto indica que la intensidad fluorescente juega un papel importante en el proceso de mejoramiento de los límites de detección lo que queda verificado en este tipo de experimento. La excitación con haz blanco genera una mayor intensidad fluorescente que supera el aumento natural que se produce en la intensidad del fondo llevando a un mejoramiento en la proporción señal-ruido y consecuentemente a la obtención de límites de detección más bajos. El uso de radiación monocromática sería beneficiada con el uso de cristales con anchos de bandas en energías mayores como pueden ser los cristales de grafito pirolítico altamente orientados [20] o cristales multicapas (multilayer) [21] con los cuales pueden ser alcanzados anchos de bandas en energías de hasta 5 %.

Referencias

- [1] C. A. Pérez *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, **28**, 320-326 (1999).
 - [2] Proyecto Multiusuario de la Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), "Construção de uma linha exclusiva para Fluorescência de Raios-X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron", São Paulo, Brasil (1996).
 - [3] A.T. Nomura, *Manual Técnico - LNLS*, MT-01/96 (1996).
 - [4] J. Piton, L. Duarte, *Manual Técnico - LNLS*, MT-01/98 (1998).
 - [5] Canberra Industries, Inc, 800 Research Parkway, Meriden, CT 06450.
 - [6] B.W. Batterman and D.H. Bilderback, *Handbook of Synchrotron Radiation*, vol 3, edited by G.Brown and D.E. Moncton, North Holland, Amsterdam, p. 114, (1991).
 - [7] W.H. Bragg and W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.*, 88A: 428 (1913).
 - [8] UTM150PP.1, *Newport Corporation*, 1791 Deere Avenue, Irvine, CA 92606.
 - [9] S. Brandt, *Data analysis: statistical and computational methods for scientists*, 3th edition, pag 117, (1999).
 - [10] AXUV-20HE1, *International Radiation Detector Inc.*, Torrance, CA 90505-5229.
 - [11] M. Radtke, C. A. Pérez, W. Barg, *Activity Report 97-98 LNLS*, **6.7**,15, (1999).
 - [12] K.W. Jones, *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Chapter 8, Marcel Dekker, New York (1992).
 - [13] K. Janssens, L. Vincze, B. Vekemans, F. Adams, M. Haller and A. Knöchel, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13**, 339 (1998).
 - [14] R. Klockenkämper, *Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York, (1997).
 - [15] E. Matsumoto, S. M. Simabuco, C. A. Pérez and V. F. N. Filho, *X-Ray Spectrom.*, **31**, 136-140 (2002).
 - [16] C. A. Pérez, M. Radtke, H. J. Sánchez, M. I. M. S. Bueno, *Activity Report 97-98 LNLS*, **6.7**, 13 (1999).
 - [17] S. M. Simabuco, E. Matsumoto, *Spectrochim. Acta B*, **55**, 1173-1179 (2000).
-

-
- [18] R. Görgl, P. Wobrauschek, P. Kregsamer, C. Strelt, M. Haller, A. Knöchel, M. Radtke, *X-Ray Spectrom.*, **26**, 189-194 (1997).
- [19] P. Kump, *Spectrochim. Acta B*, **52**, 405-408 (1997).
- [20] P. Ketelsen, A. Knöchel, and W. Petersen, *Fresenius Z Anal. Chem.*, **323**, 807-810 (1986).
- [21] P. Pianetta and T.W. Barbee Jr., *Nucl. Instrum. and Meth.*, **A266**, 441-446 (1988).
-

7 APLICACIONES MÁS RELEVANTES REALIZADAS USANDO μ -SRXRF

7.1 Introducción

Este capítulo está dedicado a la descripción de los resultados obtenidos sobre nuevas aplicaciones realizadas con la técnica de μ -SRXRF desarrolladas en la estación experimental de μ -SRXRF de la línea de XRF en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas (Brasil). Una de estas aplicaciones fue objeto de amplio estudio de nuestro grupo de trabajo durante estos últimos años mientras que las otras surgieron como consecuencia de la interacción con grupos de investigación de Brasil interesados en el uso de la técnica para caracterizar cierto tipo de muestras de importancia actual en sus respectivos campos. Cabe mencionar que estas son algunas aplicaciones que fueron seleccionadas de las muchas que fueron realizadas. Los sistemas analizados presentan las características de tener dimensiones micrométricas o regiones de interés que precisan ser exploradas a escala micrométrica. Esto indica que la cantidad de masa excitada por elemento químico es pequeña, ya sea estando en forma minoritaria o en traza, por lo que para un análisis de su distribución o mismo un análisis cuantitativo, es necesario disponer de una alta densidad de flujo de fotones. Igualmente debido a que las muestras no pueden ser modificadas es conveniente que la técnica utilizada no sea destructiva. Todos estos requisitos son claramente satisfechos por la de μ -SRXRF.

7.2 Aplicación al Estudio de Cálculos Dentales Humanos

7.2.1 Introducción

El estudio de los elementos traza en materiales biológicos ha resultado en un significativo avance en el entendimiento del funcionamiento de los propios sistemas biológicos [1]. Diversas informaciones vienen siendo acumuladas con relación a cuáles son los elementos traza esenciales y cuáles son las respuestas que los sistemas vivos producen para un cierto rango de concentraciones en la que ellos se encuentran en este tipo de muestras.

En esta última década, particularmente importantes han sido los trabajos focalizados al estudio de los efectos de determinados elementos traza sobre los llamados tejidos mineralizados duros, como lo son los huesos y los dientes. Algunos trabajos reportaron estudios sobre la distribución de ciertos elementos traza en esmalte y dentina, y sus variaciones en el tiempo fueron correlacionadas con los modos en la que ellos se fueron incorporando a estos tejidos [2]. Estudios más recientes reportan mediciones sobre la distribución de elementos traza en tejidos dentales con caries y su correlación con medidas del coeficiente de difusión en sólidos porosos [3].

Por otro lado, fueron usados métodos histoquímicos y de análisis por emisión de rayos-X con luz sincrotrón para estudiar la distribución de zinc en huesos humanos. Los resultados muestran una marcada inhomogeneidad en la distribución de este elemento encontrándose también una correlación con la distribución de la fosfata alcalina, un cofactor de enzimas que se encuentra presente en el proceso de mineralización de los huesos [4].

Estudios sobre la presencia y distribución de elementos traza y su influencia en los propios mecanismos de formación de diversos depósitos inorgánicos viene siendo un tema de estudio

importante en estos últimos años en la área de la bioquímica inorgánica. En particular, un tipo de depósito inorgánico que se genera como consecuencia de la calcificación de la placa dental es el llamado cálculo dental.

En general se denomina cálculo dental o tártaro a los depósitos calcificados sobre los dientes u otras estructuras sólidas de la cavidad bucal [5][6]. Según su localización en el diente, el cálculo dental puede ser clasificado como sub- o supragingival. El cálculo supragingival es aquel depósito que se encuentra adherido con fuerza a las coronas clínicas de los dientes, por encima del margen gingival libre. Por lo general estos depósitos son de color blanco o amarillento, en su etapa inicial de formación, pero pueden oscurecerse con la edad y la exposición a los alimentos y al tabaco. El cálculo subgingival, por su lado, es aquel depósito que se forma en las superficies radiculares, por debajo del margen gingival y se extiende hasta la bolsa periodontal. Los depósitos subgingivales casi siempre son de color café oscuro o verde negruzco.

El cálculo maduro es un depósito muy mineralizado que tiene un contenido inorgánico semejante al hueso, la dentina y al cemento. Estudios realizados en muestras en polvo demuestran que calcio, fósforo, magnesio y flúor son componentes principales de los cálculos dentales. Se puede observar la presencia de carbono, sodio y potasio así como de diversos elementos traza, entre los que podemos mencionar al hierro, zinc, cobre, manganeso y estroncio [7][8][9]. En general el cálculo subgingival contiene una mayor concentración de calcio, magnesio y fluoruro que el cálculo supragingival, lo que refleja una mayor concentración de estos iones en el líquido surcal gingival que en la saliva.

Se conoce también que en los depósitos maduros la fase mineral está compuesta por una mezcla de fosfatos de calcio, entre ellos la hidroxiapatita carbonatada (CHA), $(Ca,Na,X)_{10}(PO_4,CO_3)_6(OH,Cl)_2$, la whitlockita substituida con magnesio ó fostato tricálcico (β -TCMP), $(Ca,Mg)_3(PO_4)_2$, el fosfato octocálcico (OCP), $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ y la brushita ó fosfato dicálcico hidratado (DCPD), $CaHPO_4 \cdot H_2O$ [10]. La abundancia relativa de cada una de estas fases depende de la edad del propio cálculo como así también del tipo de cálculo. Se considera que un cálculo dental es joven si el tiempo en que se formó fue menor a 3 meses.

7.2.2 Formación del Cálculo Dental: Teorías de Mineralización

En los últimos 40 años se han propuesto una serie de teorías para explicar los mecanismos de mineralización, tanto lo que se considera la calcificación organizada programada, como es el caso de la formación de los huesos y dientes, como las calcificaciones ectópicas como lo son la de los cálculos sub- y supragingival. Las características más importantes de estas teorías se describen a continuación.

Mecanismo reforzador: Esta teoría considera que la calcificación comienza en un sitio determinado cuando el valor del pH, al igual que las concentraciones de calcio y fósforo del medio, son lo suficientemente elevadas para producir la precipitación de una sal de calcio fosfatada. Factores tales como la pérdida de CO_2 y amonía pueden explicar un aumento del pH.

Concepto epitáxico: Es una de las teorías más aceptadas en la que se reconoce que la concentración de los iones de calcio y fosfatos en la saliva y en los líquidos hísticos no es tan alta para que se precipiten espontáneamente, pero si son suficientes para apoyar el crecimiento de cristales de hidroxiapatita una vez que se haya formado un núcleo o semilla inicial. A la formación del primer núcleo se le denomina nucleación y se cree que comienza cuando se encuentra disponible una matriz orgánica apropiada en la cual el núcleo se puede cristalizar en una exacta configuración estructural.

Teoría de la inhibición: Es una teoría en la que se considera que la calcificación sólo ocurre en sitios determinados debido a la existencia de un mecanismo inhibitorio en los lugares donde no existe calcificación. Al parecer el inhibidor se encuentra alterado o retirado de los sitios donde ocurre la calcificación. Se piensa que una posible sustancia inhibitoria sería el pirofosfato (o tal vez otros polifosfatos) y entre los mecanismos de control se encuentra la enzima pirofosfatasa alcalina, la cual puede hidrolizar el pirofosfato en fosfato [11].

Transformación: Una de las hipótesis más atractivas es la idea de que la hidroxiapatita no necesita para su aparición sólo la vía epitáxica ó la nucleación. Los depósitos cristalinos amorfos y la brushita pueden transformarse en fosfato octocálcico y después en hidroxiapatita [12].

Es posible que todas estas teorías expliquen alguna parte del mecanismo de calcificación, especialmente en el cálculo, en donde el calcio está en diferentes formas.

7.2.3 Estudio de la Distribución de Elementos por μ -SRXRF

El objetivo principal planteado en este trabajo fue utilizar la técnica de μ -SRXRF para aportar nuevos resultados sobre los estudios relacionados a la distribución de elementos mayoritarios minoritario y trazas detectados en cálculos dentales humanos. Estos cálculos, formados “*in vivo*”, fueron extraídos de modo tal de preservar prioritariamente la información espacial [13].

Si bien en la literatura pueden encontrarse algunos trabajos relacionados al estudio de la composición química de los cálculos dentales a través del uso de otras técnicas espectroscópicas [14][15], no han sido reportados estudios relacionados con la distribución espacial de estos elementos en los cálculos. Se conoce que el zinc (Zn) juega un papel importante en los procesos de mineralización de la placa dental [16]. Algunos autores reportan al Zn como nucleador en la formación de la whitlockita (β -TCP) [17], mientras que otros lo reportan como inhibidor de los procesos de cristalización de la hidroxiapatita (HAP) [16]. Por otro lado el cobre (Cu) se encuentra en una serie de enzimas y está involucrado en la formación y mantenimiento del tejido conectivo. Participa también inhibiendo el crecimiento de las bacterias en la placa de modo de reducir la producción de ácidos.

De este modo se realizaron mediciones de las distribuciones espaciales uni- y bidimensionales de los elementos mayoritarios y trazas presentes en cada muestra formada por cálculo sub- y supragingival. Para las distribuciones unidimensionales, fueron establecidas comparaciones entre los elementos detectados. Particularmente se llevó a cabo una comparación de los perfiles de concentración del Zn y Cu obtenidos a partir del análisis semi-cuantitativo con estándares apropiados, preparados especialmente para esta experiencia.

Las muestras consistieron en cálculos dentales humanos extraídos de pacientes adultos que demandaron un tratamiento periodontal. Los fragmentos de muestra fueron fijados en una resina acrílica y orientados de modo tal que la fase pulida contenga parte del cálculo sub- y supragingival (ver Figura 7-1). Los estándares fueron preparados usando inicialmente una mezcla de una suspensión de hidroxiapatita estequiométrica sintética (Ca/P=1.69) y urea con diferentes volúmenes de una solución conteniendo iones de Mn, Fe, Cu, Zn y Sr. La nueva suspensión fue homogeneizada usando agitación por ultrasonido y luego calcinada en mufla a una temperatura de 250 °C durante 2 hs de modo de eliminar completamente la urea. El material resultante consistió en un polvo que posteriormente fue prensado formando pastillas de 0.5 mm de espesor. Los estándares así fabricados por esta metodología contenían concentraciones de 10, 25, 50, 100, 150 y 200 ppm de los elementos antes mencionados. La utilización de urea introduce una idea innovativa en el método de preparación de los estándares

dato que con ella fue posible conseguir un buen grado de homogenización, requerimiento que es de suma importancia para medidas por microanálisis.

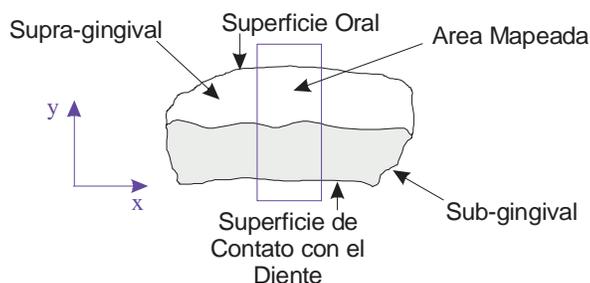


Figura 7-1. Diseño esquemático de las muestras de cálculos dentales.

La parte experimental consistió inicialmente en una medida del perfil del haz según el método descrito en el capítulo anterior (ver sección 6.3.2). El resultado obtenido mostró que el tamaño de haz utilizado fue de $25 \mu\text{m} \times 42 \mu\text{m}$ de diámetro en la dirección vertical y horizontal respectivamente. El tamaño de las áreas seleccionadas variaron aproximadamente entre 1 y 3mm^2 (ver Figura 7-1).

Se realizó un mapeo uni- y bidimensional en 4 muestras que denominamos HDC-1, HDC-2, HDC-3 y HDC-4. Para el mapeo unidimensional, el tiempo de adquisición fue fijado en 300 segundos y el barrido se realizó a lo largo de una línea que une los bordes externos de los cálculos sub- y supragingivales. El paso seleccionado fue de $62.5 \mu\text{m}$ para todas las muestras. Para el mapeo bidimensional, el tiempo de medida por punto fue fijado en 60 segundos.

El análisis de los datos experimentales requirió de la evaluación de un gran número de espectros por muestra (aprox. 300 espectros). Una primera etapa del tratamiento de datos consistió en el ajuste de los espectros con el programa AXIL [18]. Para poder llevar a cabo posteriormente la reconstrucción de las imágenes de las distribuciones de los elementos detectados, fue necesario crear un programa especial escrito en lenguaje MATLAB [19]. En la Figura 7-2 se muestran los resultados obtenidos del mapeo para Ca, Mn, Fe, Cu, Zn y Sr en todas las muestras medidas. Puede observarse que el Ca, componente mayoritario en ambos tipos de cálculo, presenta una distribución homogénea sobre toda el área mapeada, mientras que todos los elementos traza detectados presentan claramente un comportamiento no homogéneo. Mn y Fe aparecen acumulados en la región más externa de la parte supragingival conocida como superficie oral. Puede notarse también que existe una marcada tendencia a que el Cu, Zn y Sr se localicen preferencialmente en la parte subgingival. Sr está localizado preferentemente en la región subgingival lo que muestra un buen acuerdo con trabajos previos en donde usa espectrometría de absorción atómica [15].

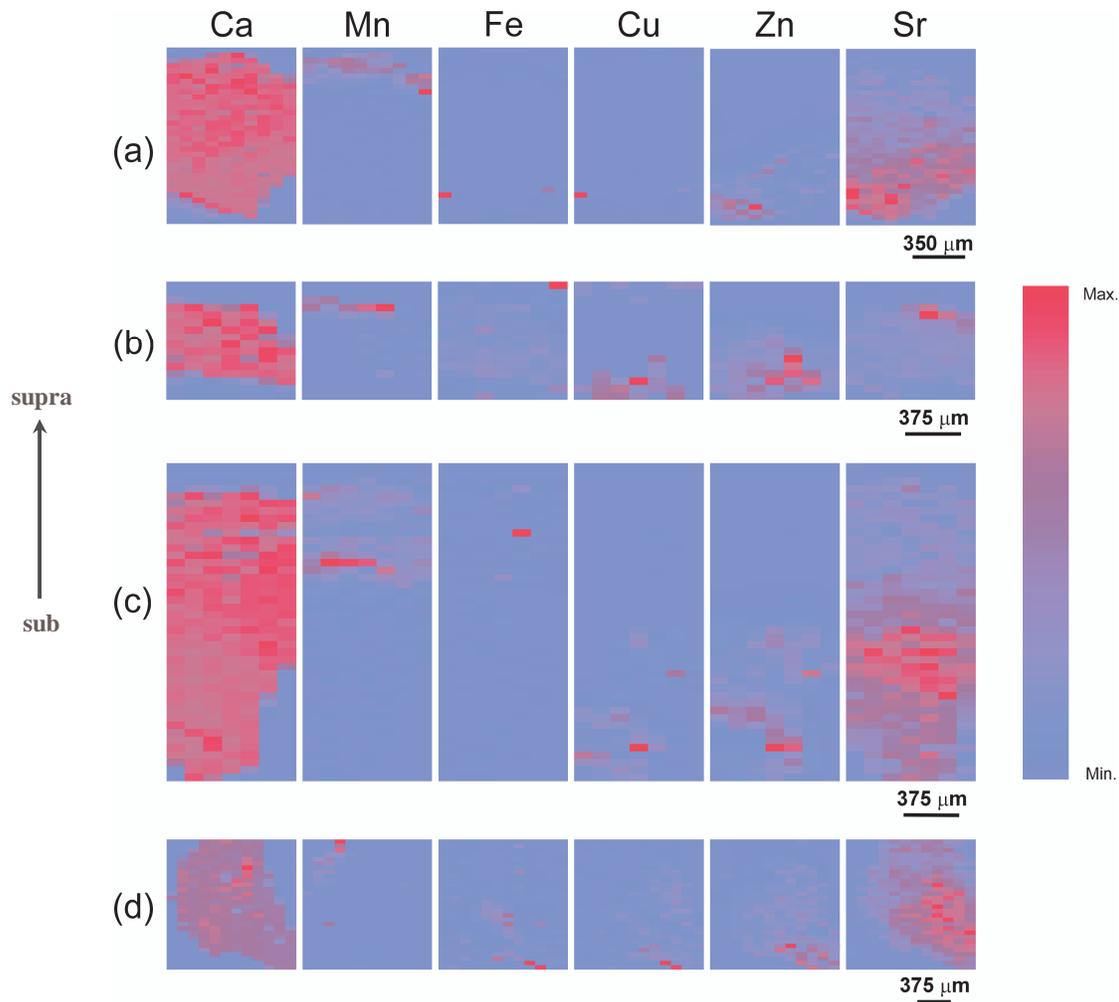


Figura 7-2. Mapeo de la distribución de Ca, Mn, Fe, Cu, Zn y Sr en cálculos dentales humanos. (a) muestra HDC-1, 10x34 pixels; (b) muestra HDC-2, 7x16 pixels; (c) muestra HDC-3, 7x43 pixels; (d) muestra HDC-4, 12x30 pixels.

En particular, las distribuciones de Cu y Zn muestran una marcada correlación espacial punto a punto con valores máximos de intensidad en la interfase más interna del cálculo dental (superficie dental).

Se realizaron barridos lineales a lo largo de una dirección que coincide con el sentido de crecimiento del cálculo dental. Las distribuciones obtenidas para los elementos detectados fueron comparados entre sí y los resultados se muestran en la Figura 7-3 para el caso de la muestra HDC-3 (la aparente discrepancia observada entre las tasas de crecimiento de las intensidades de Ca y Sr en los primeros 250 μm en el barrido d) se debe a los diferentes rangos usados en las escalas verticales para su comparación). Comportamientos similares pueden ser observados en las otras muestras.

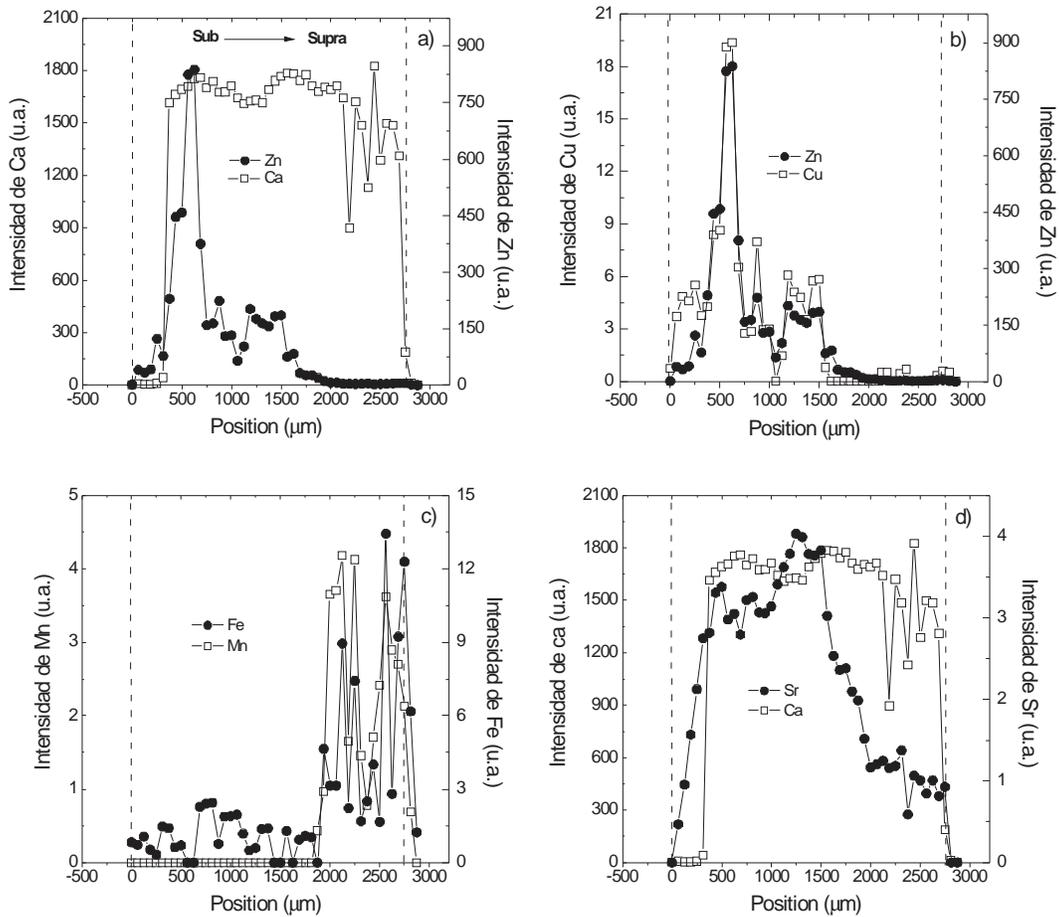


Figura 7-3. Comparación de los barridos lineales para diversos elementos medidos en la muestra HDC-3. a) Ca-Zn; b) Zn-Cu; c) Fe-Mn; d) Sr-Ca.

Las Figuras 7-2 y 7-3 muestran que el Zn está localizado principalmente cerca de la superficie del diente y no cerca de la superficie oral. Esto indicaría que el fluido gingival es más rico en cationes de Zn que en la saliva y dado que su pH está entre 5 y 6, estas condiciones parecen facilitar la adquisición e interacción de Zn^{2+} con la superficie de los grupos fosfatos. El pH de la saliva es alrededor de 7 por lo que favorece una mayor calcificación en la superficie de los cálculos. Estos resultados se encuentran en buen acuerdo con los obtenidos por otros autores en ensayos realizados con soluciones de Zn en minerales de fosfato de calcio sintético [20].

Por otro lado algunos autores han reportado un comportamiento similar para Zn en tejido óseo [4]. En ese trabajo los autores muestran que el Zn detectado en osteones no está uniformemente distribuido, alcanzando su valor máximo de concentración en la superficie del hueso haversiano. Ellos observaron también que la distribución de Zn muestra una correlación con la presencia de la proteína fosfatasa alcalina (ALP) lo que indica claramente su contribución a la mineralización del hueso.

Fueron utilizadas las curvas de distribución unidimensional de Cu y Zn para realizar un análisis semicuantitativo de estos elementos usando las curvas de calibración correspondientes. La Figura 7-4 muestra los perfiles de concentración obtenidos.

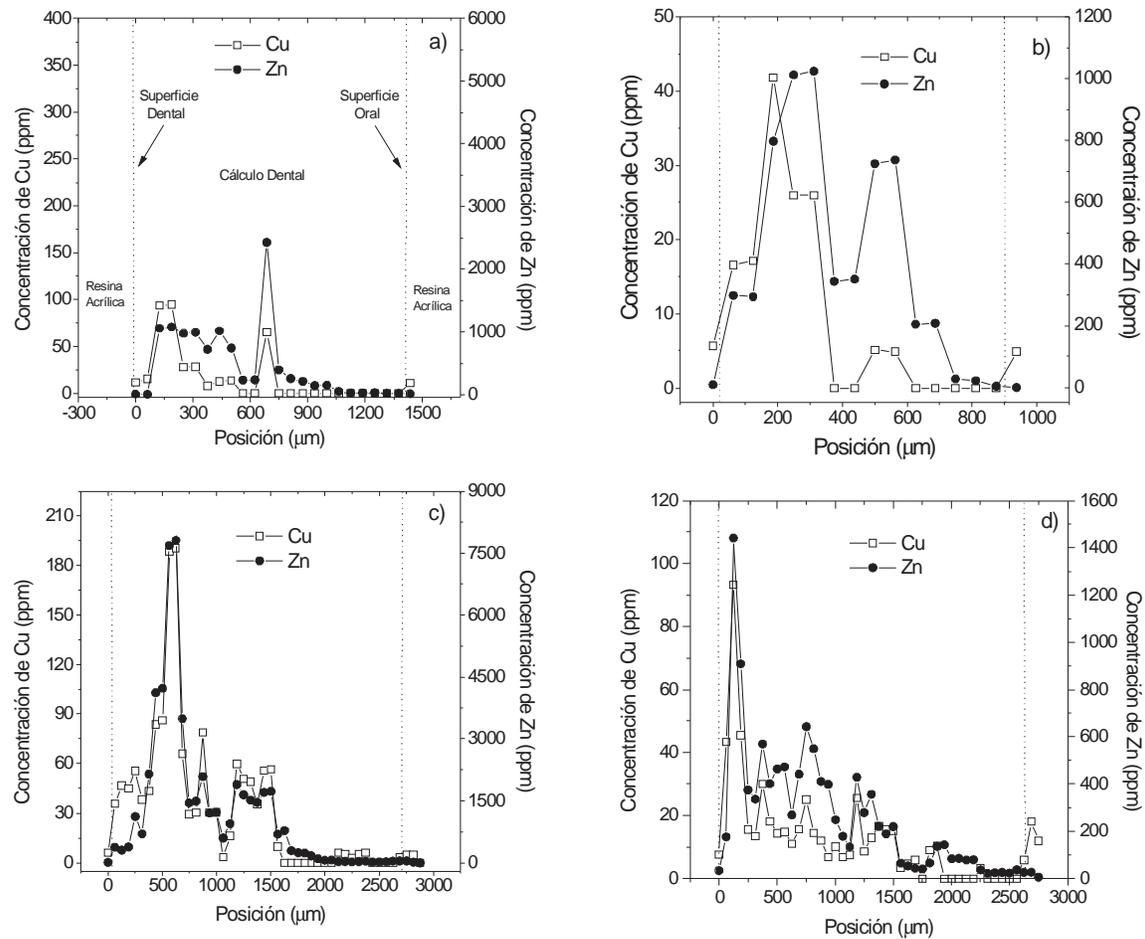


Figura 7-4. Perfil de concentración de Cu y Zn como función de la posición a lo largo de la dirección de crecimiento del cálculo dental. a) HDC-1; b) HDC-2; c) HDC-3; d) HDC-4.

Comparando estos resultados con los obtenidos con muestras en polvo de cálculos dentales [22], una buena aproximación puede encontrarse si consideramos en forma separada los valores medios de concentración de los puntos medidos en la región sub- y supragingival respectivamente.

Datos reportados por otros autores [15] muestran que el valor medio de concentración de Zn en cálculo subgingival es cuatro veces mayor que en el cálculo supragingival lo cual está en buen acuerdo con los resultados obtenidos (ver Figura 7-4).

La alta correlación espacial entre Cu y Zn mostrada en la Figura 7-4 (el coeficiente de correlación obtenido para cálculo subgingival es 0.74) puede indicar que ambos elementos tienen un comportamiento similar con respecto a los grupos aniónicos en tejidos mineralizados [21]. Una evidencia de esta relación ya fue obtenida usando análisis por fluorescencia de rayos-X por dispersión en energía en un conjunto de 34 muestras de cálculos dentales preparados en forma de polvos [22]. Debido a una buena linealidad entre el Cu y Zn, la proporción Cu/Zn podría ser utilizada como indicador de anomalías en el crecimiento de células las cuales parecen frecuentemente estar asociadas con cambios en los niveles de Cu y Zn. Esta proporción ha sido utilizada para establecer índices de actividad de enfermedades en pacientes con leucemia linfocítica crónica [23]. Más aún, Gal y col. [24] sugirieron que la proporción Cu/Zn podría ser usada como indicadora de tumores ginecológicos malignos en

cáncer de ovarios a través de la determinación de la proporción Cu/Zn en muestras de suero. Una determinación similar podría ser realizada también en cálculos dentales subgingivales debido a que ellos están en contacto con el exudado gingival cuyo origen es seroso.

Otras investigaciones deben ser llevadas a cabo para determinar la razón por la cual existe una alta concentración de Cu y Zn cerca de la superficie del diente (cálculo subgingival). De los resultados podemos sugerir que la acumulación de Cu y Zn cerca de la superficie del diente podría estar relacionada a un efecto de bacterias y proteínas presentes en la primera etapa de mineralización de la placa dental. Estos pueden interactuar con las fases de fosfatos cálcicos formados, inhibiendo su crecimiento y disolución y también permitiendo que más fases solubles se acumulen [25]. Ellos también disponen de grupos cargados en posiciones favorables que podrían ligar cationes tales como Cu^{2+} y Zn^{2+} dependiendo de su disponibilidad en el fluido crevicular y en el exudado inflamatorio. Otra posible fuente de estos iones podría ser un proceso de desmineralización que puede ocurrir en la superficie del diente en las etapas más tempranas de formación del cálculo. En ambos casos, la magnitud de la variación local del pH cumplirá siempre un papel muy importante.

También es importante considerar diversos factores que afectan la formación del cálculo dental tales como los hábitos alimentarios, medicamentos y enfermedades de los pacientes que forman frecuentemente cálculos dentales.

Pudo ampliarse el conocimiento sobre los posibles mecanismos de formación del cálculo dental humano estudiando también la incorporación de estos iones en las principales estructuras presentes en los mismos. En la siguiente sección se describen las mediciones realizadas así como los resultados obtenidos por la técnica de EXAFS que permitieron dar una interpretación sobre la forma con que uno de los elementos detectado, en este caso el Zn, se incorpora al cálculo subgingival, en donde el Zn posee sus más altos valores de concentración.

7.2.4 Estudios Adicionales sobre la Incorporación de Zinc en Cálculos Dentales Humanos

Fueron llevados a cabo estudios tendientes a analizar la estructura local en torno del átomo de Zn, de modo de poder comprender la incorporación “*in vivo*” de este elemento en los fosfatos cálcicos presentes en los cálculos dentales subgingivales [26][27]. Para ello fue utilizada la técnica de EXAFS [28]. Particularmente se estudiaron las muestras HDC-3 y HDC-4 puesto que ellas presentaron los niveles de Zn más altos. Las medidas fueron realizadas haciendo un barrido en energías con radiación monocromática, producida por un cristal de Si(111), alrededor del borde de absorción del Zn ($E_0 = 9659$ eV). En ambas muestras, el tamaño del haz fue seleccionado de modo de cubrir la mayor parte de la región del cálculo subgingival.

Previo a las medidas de EXAFS, y considerando que no fué posible un análisis por difracción de rayos-X para determinar las fases de fosfatos de calcio presentes debido a la poca cantidad de muestra disponible, fue realizado alternativamente un análisis semicuantitativo por microscopía electrónica de barrido (SEM) a fin de determinar la proporción molar Ca/P presente en las muestras de cálculos subgingivales e inferir los posibles fosfatos cálcicos presentes. Los resultados obtenidos por SEM indicaron la coexistencia de las fases β -TCP y HAP en ambos cálculos subgingivales estudiados. Estos estudios también mostraron la presencia de magnesio (Mg), normalmente asociado con la fase β -TCP [29][30], y cuya distribución mostró tener una marcada correlación espacial con la distribución de Zn encontrada por μ -SRXRF [13][27].

Para EXAFS fueron medidas muestras sintéticas dopadas con concentraciones conocidas de Zn. Se utilizó hidroxiapatita (Ca/P=1.69) (muestra s-Zn:HAP) y whitlokita (Ca/P=1.50)

(muestra s-Zn: β -TCP) dopadas con 200 ppm y 100 ppm de Zn adsorbido respectivamente. Se utilizó también óxido de zinc (ZnO) como patrón. Debido a la baja concentración de Zn en las muestras de cálculos subgingivales, las medidas de EXAFS fueron realizadas en el modo de fluorescencia utilizando un detector de estado sólido de Si(Li). La señal proveniente del detector fué filtrada con un analizador monocanal (SCA). El SCA fué calibrado de modo de discriminar la energía de la línea $K\alpha$ del Zn de la señal dispersada. Se utilizó la geometría estándar de 45° de incidencia y detección de la radiación. Las muestras sintéticas fueron medidas en el modo de fluorescencia utilizando un detector centellador de NaI(Tl). Las medidas del patrón de ZnO fueron realizadas en el modo de transmisión usando dos cámaras de ionización con aire a 1 atmósfera de presión.

Los datos experimentales obtenidos fueron analizados siguiendo un procedimiento estándar usando el programa de análisis IFEFFIT [31]. La Figura 7-5 muestra los datos experimentales correspondientes a las oscilaciones EXAFS de las muestras seleccionadas.

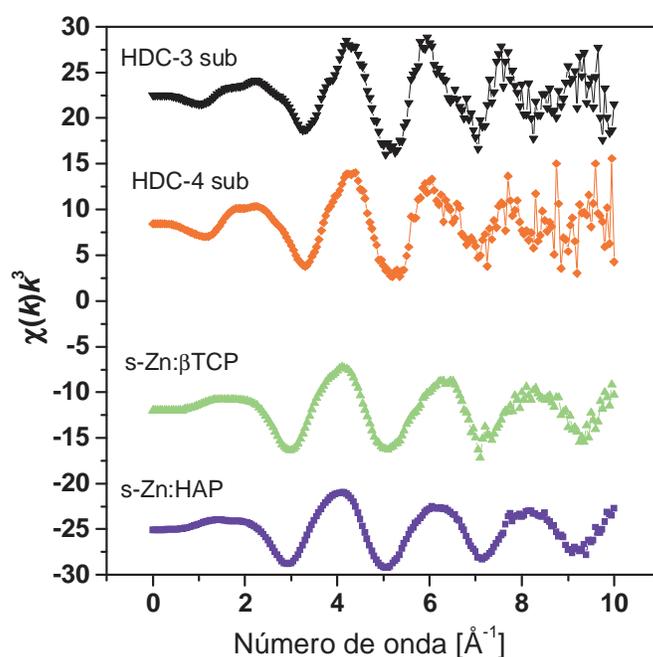


Figura 7-5. Oscilaciones EXAFS pesado en k^3 en las muestras sintéticas y biológicas.

La Figura 7-6 muestra las transformadas de Fourier de $\chi(k)k^3$ (en puntos) las cuales contienen la información sobre la función de distribución pseudo radial con relación al átomo absorbedor. Como se puede observar los primeros picos, atribuidos a la distancia entre el átomo de Zn y sus primeros vecinos (átomos de oxígeno), están centrados a una distancia mayor en las muestras biológicas que en las muestras sintéticas.

La contribución a las oscilaciones de EXAFS debido a los primeros vecinos fue aislada y posteriormente ajustada utilizando las funciones de amplitud y fase de la distancia Zn-O obtenida de la medida del patrón de ZnO (4 átomos de oxígeno separados a una distancia $R_{\text{Zn-O}}=1.96 \text{ \AA}$). La Figura 7-6 muestra (en líneas continuas) los mejores ajustes logrados. Los parámetros obtenidos del procedimiento de ajuste pueden apreciarse en la Tabla 7-1.

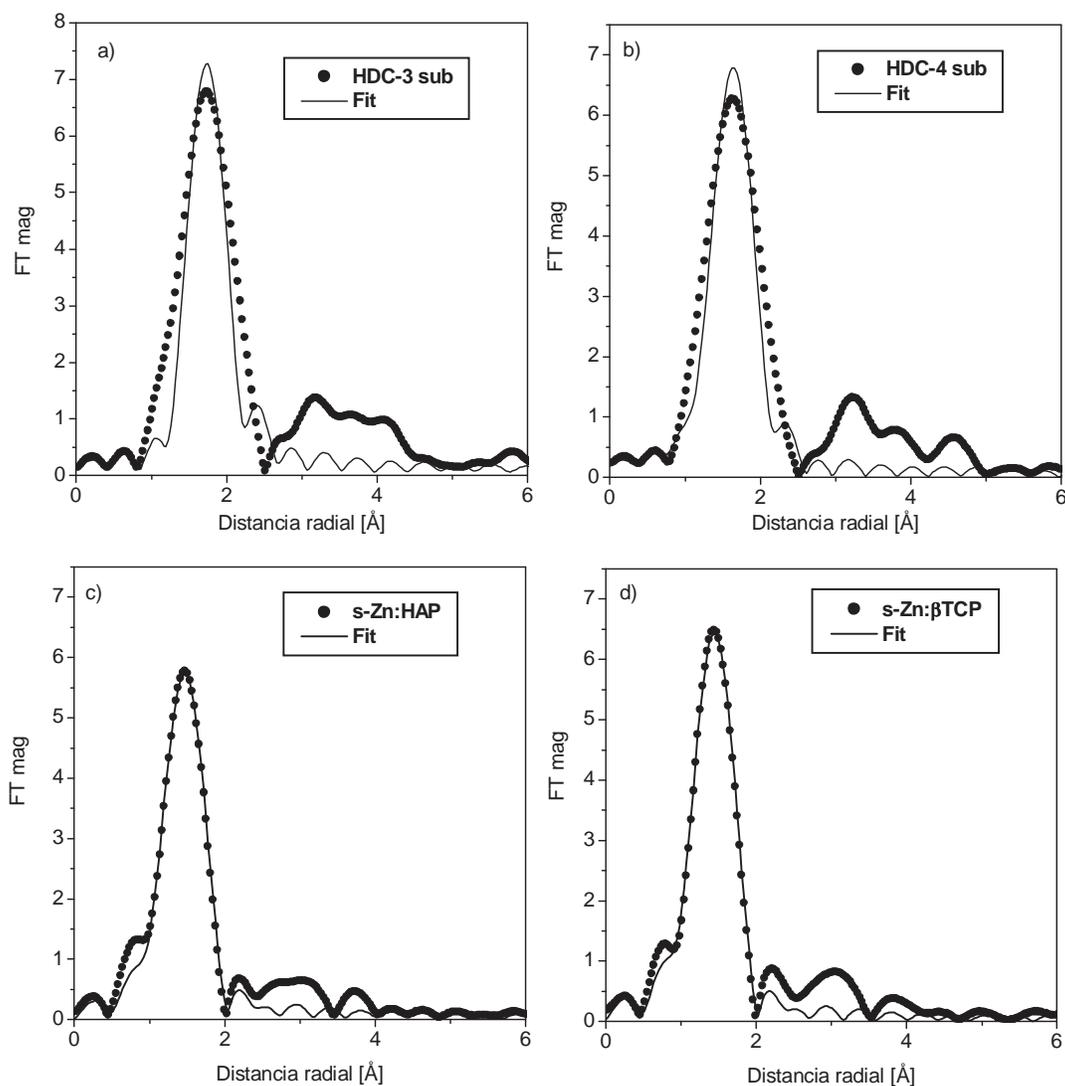


Figura 7-6. Magnitud de la transformada de Fourier de $\chi(k)k^3$ y curvas de ajuste de la primera esfera de coordinación para las muestras biológicas y sintéticas. a) HDC-3; b) HDC-4; c) s-Zn:HAP; d) s-Zn: β -TCP.

En las muestras sintéticas se observa que el número de coordinación obtenido así como las distancias Zn-O indican un entorno tetraédrico del Zn, como lo es en el patrón de ZnO. Sin embargo, para el caso de los cálculos subgingivales las distancias Zn-O y los números de coordinaciones son mayores lo que estaría indicando un entorno octaédrico del Zn. Los seis iones de oxígeno vecinos están coordinados a una distancia mayor que la observada en las muestras sintéticas. La distancia Zn-O y el número de coordinación encontrados sugieren que el Zn está localizado en un sitio catiónico en la red del fosfato de calcio.

Muestra	HDC-3	HDC-4	s-Zn:HAP	s-Zn: β TCP
Distancia (Å)	2.05 \pm 0.03	2.11 \pm 0.03	1.977 \pm 0.006	1.962 \pm 0.009
Número de coord. EXAFS	6 \pm 2	6 \pm 2	4 \pm 2	4 \pm 2
Número de coord. BVSM	5.5 \pm 0.3	5.9 \pm 0.3	4.1 \pm 0.2	4.0 \pm 0.2
Desviación de E _o (eV)	16 \pm 2	16 \pm 2	0.4 \pm 0.8	0.01 \pm 1
Factor DW [*] (Å ²)	0.010 \pm 0.008	0.006 \pm 0.008	0.009 \pm 0.001	0.009 \pm 0.002

*DW = Debye-Waller

Tabla 7-1. Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de la primera esfera de coordinación en un entorno del átomo de Zn en cálculos subgingivales y en ambas muestras sintéticas. Se indican también los valores obtenidos por el método BVSM.

Fueron considerados los sitios de Ca de las estructuras de la CHA y de la β -TCP como posibles sitios de localización. Los sitios de Ca en la HAP tienen tamaños de ligaduras Ca-O grandes si comparamos con los resultados obtenidos por EXAFS lo que indicaría que estos sitios no serían los más adecuados para colocar iones pequeños como el Zn ($R_{\text{iónico}} = 0.74$ Å). Por otro lado, los sitios de Ca en la β -TCP no ofrecen una geometría adecuada para el Zn, salvo el sitio M(5), el cual ya fue previamente sugerido como el sitio más apropiado para colocar pequeños iones como el Zn [32]. Este sitio en la estructura de la β -TCP tiene tres iones de oxígeno a 2.237 Å y otros tres a 2.285 Å, mientras que nuestros resultados experimentales muestran seis iones de oxígeno a una distancia media de 2.08 Å. La distancia relativamente menor encontrada para la ligadura Ca-O puede ser explicada si consideramos que el pequeño radio iónico de ión de Zn produce una contracción del sitio catiónico [33].

Si consideramos la marcada correlación espacial de Zn y Mg en las distribuciones unidimensionales unido al entorno octaédrico encontrado por EXAFS, se puede concluir que el Zn se incorpora en la estructura de la whitlockita en los cálculos subgingivales. Esto significa que el Zn participa activamente en el proceso de calcificación de las fases fosfatos presentes en la región subgingival.

Por otro lado, la baja concentración de Zn encontrada en la región supragingival del cálculo, en donde la CHA es la fase más abundante, unido a los resultados de EXAFS que demuestran que los iones de Zn son adsorbidos en la superficie del cristal, permiten concluir que el Zn fue adicionado posteriormente a la formación de fase apatítica.

El buen acuerdo entre los resultados obtenidos “*in vitro*” con nuestros valores es un buen indicativo de que el mecanismo propuesto de participación del Zn en el proceso de calcificación biológico es adecuado.

7.3 Aplicación al Estudio de Inclusiones Fluidas en Depósitos de Minérios Hidrotermales

7.3.1 Introducción

Las inclusiones fluidas (IF) son pequeñas porciones de fluidos aprisionados en las microcavidades de los minerales [34]. En ellas pueden estar presentes, además de los fluidos, fases sólidas aprisionadas accidentalmente ó precipitadas por la propia sobresaturación de los

fluídos ya presentes. La morfología y tamaño de las IF son extremadamente variables, no en tanto, son utilizadas generalmente para análisis aquellas que poseen tamaños entre 20 μm – 100 μm . Las IF son muestras de aquellos fluídos, desaparecidos hace mucho tiempo, que estuvieron presentes en el cuerpo de los yacimientos minerales en alguna época préterita y que, en algunos casos, pueden ser considerados como los verdaderos fluídos apartir de los cuales los yacimientos minerales se formaron. Es por este motivo que hoy en día ellas vienen siendo estudiadas extensivamente.

Uno de los mayores objetivos de la geología es la de comprender los procesos que dieron origen a la formación de la tierra tal como hoy la conocemos, tratando de reunir las diversas pistas dejadas en las rocas. En particular, las IF nos ofrecen varias de tales pistas. Los estudios de las IF permiten determinar ó estimar las condiciones físico-químicas reinantes durante esos procesos geológicos, contribuyendo de esa manera al conocimiento de la génesis de los diversos minerales y rocas.

Como es de esperar, en cualquier tentativa de interpretación del *modus operandi* geológico de tal conjunto de pistas tan antiguas y fragmentarias, existen muchas incertezas e ambigüedades en las respuestas. Admitiendo que tales dificultades no puedan ser eliminadas completamente, es importante darse cuenta que el estudio de las IF produjeron datos importantes sobre los orígenes y probables trayectorias de los fluídos de yacimientos minerales y casi todos los datos conocidos de las temperaturas, composiciones, densidades y presiones de los fluídos hidrotermales de estos yacimientos.

Las IF son formadas normalmente por el aprisionamiento y luego la preservación de un fluído único (homogéneo) a una temperatura elevada de la deposición del yacimiento mineral, no obstante, una variedad de transformaciones de fases pueden ocurrir hasta su enfriamiento a la temperatura ambiente. El cambio más común suele ser la formación de una burbuja de vapor debido a una contracción diferencial en el enfriamiento (el fluído se contrae mucho más que el cristal huésped), sin embargo, otras fases incluyendo cristales (minerales de saturación) pueden formarse en el fluído ó, raramente, todo el fluído se puede cristalizar. Las inclusiones son en general clasificadas como *primarias* cuando son aprisionadas durante el crecimiento del cristal circundante, ó *secundarias* cuando son aprisionadas como resultado de la cicatrización de fracturas formadas por el cristal huésped, después de su crecimiento en épocas desconocidas.

Los métodos analíticos usualmente utilizados para estudiar estos tipos de sistemas son la microtermometría [34] y la espectroscopía micro-Raman [35]. Un gran número de métodos analíticos están basados en la identificación óptica de las fases presentes en inclusiones individuales, y aunque ellos puedan cubrir solamente unos pocos constituyentes, los mismos ofrecen una cantidad sorprendente de datos cualitativos valiosos en poco tiempo y con bajo costo. Recientemente, la mayor parte de los trabajos han estado orientados al análisis cuantitativo, particularmente de inclusiones fluidas individuales de origen conocida, no obstante, este análisis debe siempre ser precedido por métodos microcópicos cualitativos. Por razones obvias, los procedimientos cuantitativos no destructivos son los preferidos puesto que permiten analizar nuevamente las mismas muestras por otros métodos no destructivos así como también pueden ser usados métodos destructivos en la cadena final de análisis de una IF. Debido a que la naturaleza intrínseca de las inclusiones fluidas impide obtener “verdaderos duplicados” de las muestras, la posibilidad de reanalizar una inclusión individual de origen conocida es atractivo puesto que ofrece una valiosa verificación de los datos analíticos así como de la exactitud y reproducibilidad del método.

Aunque los nuevos desarrollos en las técnicas y en la instrumentación para la investigación de las inclusiones hayan sido recientemente revisados [36], el progreso en muchas de esas

áreas ha sido rápido y la cantidad de nuevos análisis, hasta hace poco imposibles, ha crecido grandemente. Un punto a considerar en este avance es el hecho de que la mayoría de estos métodos precisa de instrumentación compleja y por eso han estado limitados relativamente a pocos centros de investigación.

El análisis de inclusiones fluidas mediante la técnica de μ -SRXRF ofrece la posibilidad de poder estudiar una inclusión individual, en forma no destructiva, y puede proveer un análisis cualitativo, semi-cuantitativo y ciertos casos cuantitativo de elementos mayoritarios así como de elementos minoritarios de número atómico medio y alto, cuyos límites de detección, en algunos casos, oscilan alrededor de 100 ppm.

7.3.2 Estudio en Inclusiones Fluidas Individuales contenidas en Esmeraldas y Cuarzo

Las muestras que fueron analizadas consistieron en: a) IF acuo-carbónicas primarias en esmeraldas de la región Capoeirana, Minas Gerais (Brasil) conteniendo fases líquidas y sólidas (accidentales o de saturación); b) IF acuosas primarias en cuarzo de la laguna de Xambioá, Tocantins (Brasil) con fases líquidas supersaturada y fases sólidas; c) IF acuo-carbónicas primarias en cuarzo de pegmatito de Paço do Ferreira (Portugal) con fases líquidas subsaturadas. Las dimensiones de las IF analizadas dentro de estos minerales normalmente poseen diámetros entre 12 μm y 490 μm con contornos que varían desde redondeados a rectangulares y se encuentran localizadas preferencialmente a profundidades que varían entre 6 μm a 70 μm de la superficie pulida del mineral [37]. Cabe mencionar que la profundidad a la cual se encuentra la inclusión fluída es un factor importante en lo que se refiere a la capacidad de detección de ciertos elementos. Esto puede deducirse de la Figura 7-7 en donde se muestra un gráfico del camino libre medio de la radiación fluorescente en matrices de cuarzo y esmeralda.

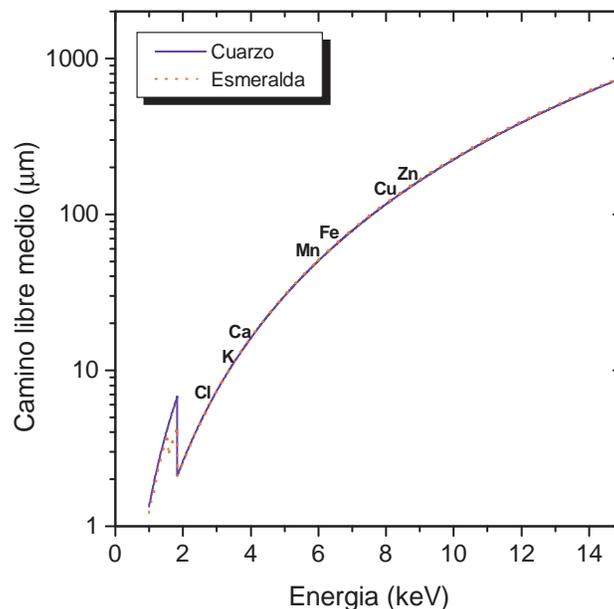


Figura 7-7. Camino libre medio de los rayos-X producidos en matrices de cuarzo y esmeralda.

El camino libre medio se define como el espesor para el cual 37% de los rayos-X producidos dentro de la inclusión atravesarán el mineral que las contiene hacia la superficie sin ser absorbidos. Claramente se puede observar del gráfico en la Figura 7-7 que, para optimizar la

detección de la radiación fluorescente del cloro (Cl) en una inclusión, lo más conveniente es que la misma esté localizada a no más de 10 μm de profundidad desde la superficie del mineral.

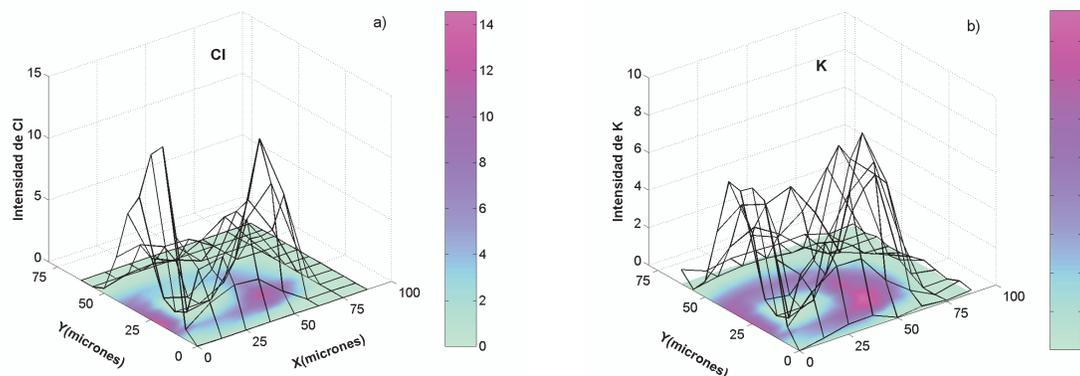
7.3.2.1 Mapeo de la Distribución de Elementos en Fases Líquidas y Sólidas

En esta sección se describirán algunos estudios sobre análisis cualitativo en fases líquidas y sólidas de inclusiones fluídas contenidas en esmeralda y en cuarzo provenientes de dos regiones diferentes de Brasil.

La Figura 7-8 (a) muestra una microfotografía de una inclusión fluída contenida en esmeralda obtenida de la región de extracción Capoeirana, Minas Gerais, Brasil. La misma posee aproximadamente 50 μm de tamaño y se localiza a 14 μm de profundidad a partir de la superficie del mineral. La Figura 7-9 muestra los resultados obtenidos de la distribución de los elementos detectados después del mapeo completo de la inclusión. Como se puede observar, existen diferencias en las distribuciones de los diversos elementos detectados, mostrando que el Cl y K se localizan preferencialmente en la fase líquida mientras que el Ca, Mn, Fe y Zn presentan picos de mayor intensidad sobre la fase sólida (ver diseño esquemático Figura 7-8 (b)).



Figura 7-8. Inclusión fluída en esmeralda proveniente de la región Capoeirana, Minas Gerais (Brasil). (a) Microfotografía; (b) Diseño esquemático.



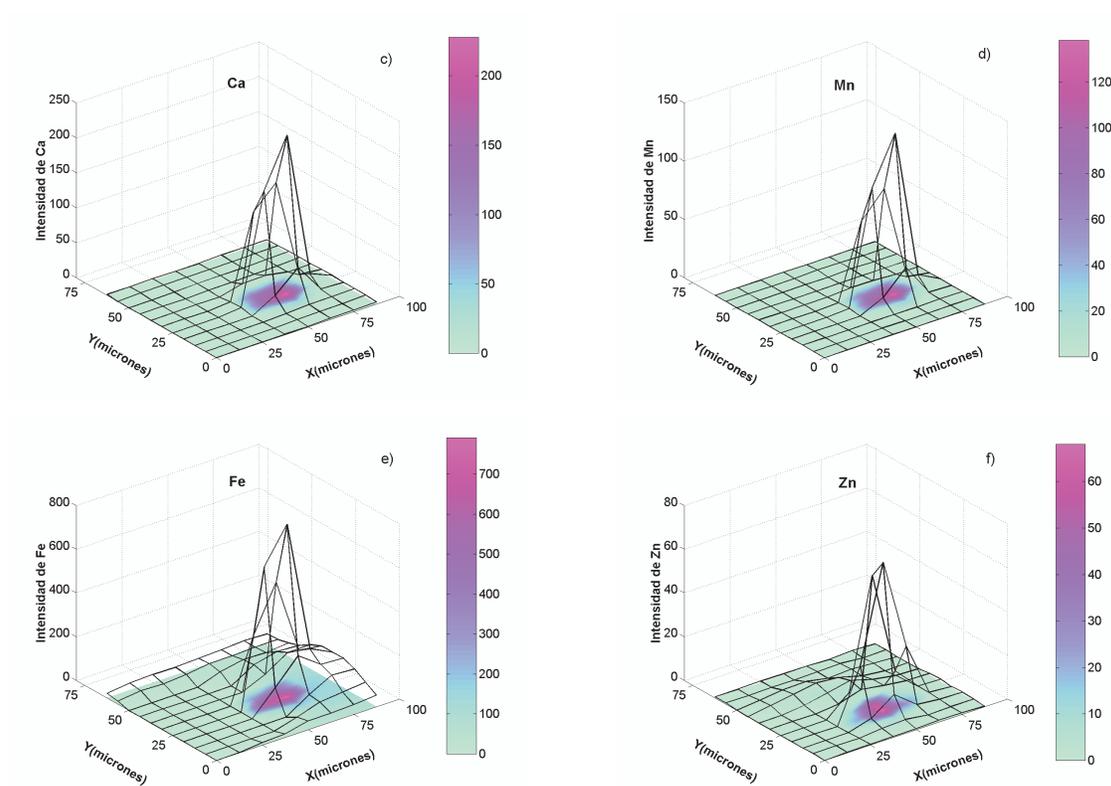


Figura 7-9. Mapeo de la distribución de Cl, K, Ca, Mn, Fe y Zn con un microhaz de $26 \mu\text{m}$ (h) x $20 \mu\text{m}$ (v). La área mapeada contiene 8×10 pixels con paso de $12.5 \mu\text{m}$ x $6.25 \mu\text{m}$ respectivamente.

Los estudios por microtermometría determinaron que la sanilidad del fluido en la inclusión está comprendida entre 2 a 17 % equivalente en masa de NaCl. Claramente la distribución de Cl obtenida por μ -XRF confirma la presencia de este elemento en este medio. Las mediciones también muestran la presencia de K lo que indicaría posiblemente la presencia de algún otro tipo de sal disuelta, tal como KCl. En las distribuciones de Cl y de K puede observarse también un leve aumento en la intensidad fluorescente de estos elementos sobre la región en donde se localiza la fase sólida de la inclusión. Esto indica que en el proceso de formación de la fase sólida estos iones precipitaron debido a una sobresaturación del fluido lo que confirma que la fase sólida formada es un mineral de saturación.

La Figura 7-9 muestra también los mapeos correspondientes a Ca, Mn, Fe y Zn en la inclusión. Estos elementos presentan distribuciones no homogéneas con localización preferencial en la fase sólida. Esto indica que estarían formando parte de la estructura del mineral de saturación, no obstante, ellos no se observan en el fluido como en el caso de Cl y K.

La Figura 7-10 (a) muestra otra inclusión fluida contenida en cuarzo proveniente de la región de extracción de cuarzo de la laguna de Xambioá, Tocantins (Brasil). La inclusión posee un tamaño aproximado de $280 \mu\text{m}$ y se encuentra a una profundidad de $37 \mu\text{m}$ de la superficie pulida del mineral.

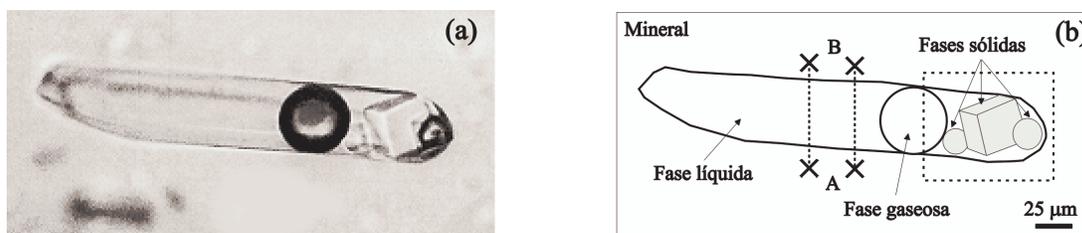


Figura 7-10. Inclusión fluída en cuarzo proveniente de la laguna de Xambioá, Tocantins (Brasil). (a) Microfotografía; (b) Diseño esquemático mostrando las regiones analizadas.

Primeramente fue realizado un barrido a lo largo de una línea que une los puntos A y B atravesando la fase líquida de la inclusión (ver Figura 7-10). Los resultados pueden apreciarse en la Figura 7-12. Los mismos muestran la presencia de diversos elementos (Mn, Fe, Zn e Sr) con distribuciones homogéneas, como es de esperar, debido a estar presentes en un medio acuoso. En general todos los elementos presentan valores altos de intensidad fluorescente al atravesar la fase líquida.

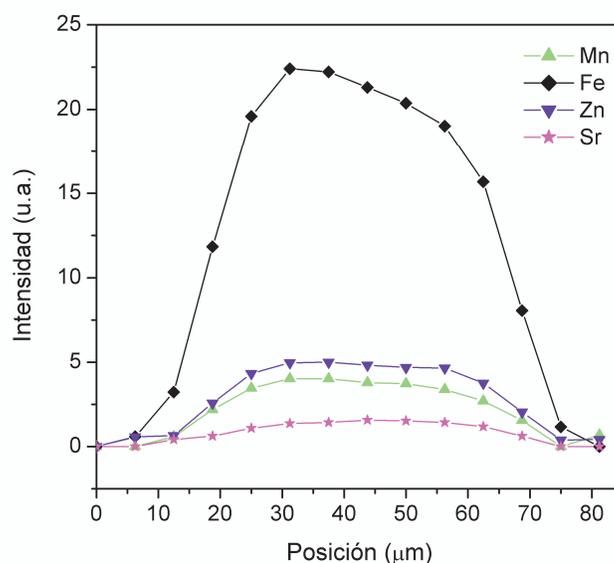


Figura 7-11. Barrido lineal mostrando las distribuciones de los elementos detectados en la fase líquida de la inclusión.

Por otro lado, debido a las dimensiones de esta inclusión no se realizó un mapeo completo sino que se seleccionó una región menor que abarcó preferencialmente las fases sólidas (ver Figura 7-10 (b)). Los estudios por microtermometría en esta inclusión indicaron que los minerales de saturación presentes son silvita (KCl) y halita (NaCl), no obstante, los picos de fluorescencia de Cl y K no fueron detectados debido a la profundidad a la que se encuentra dicha inclusión (37 μm).

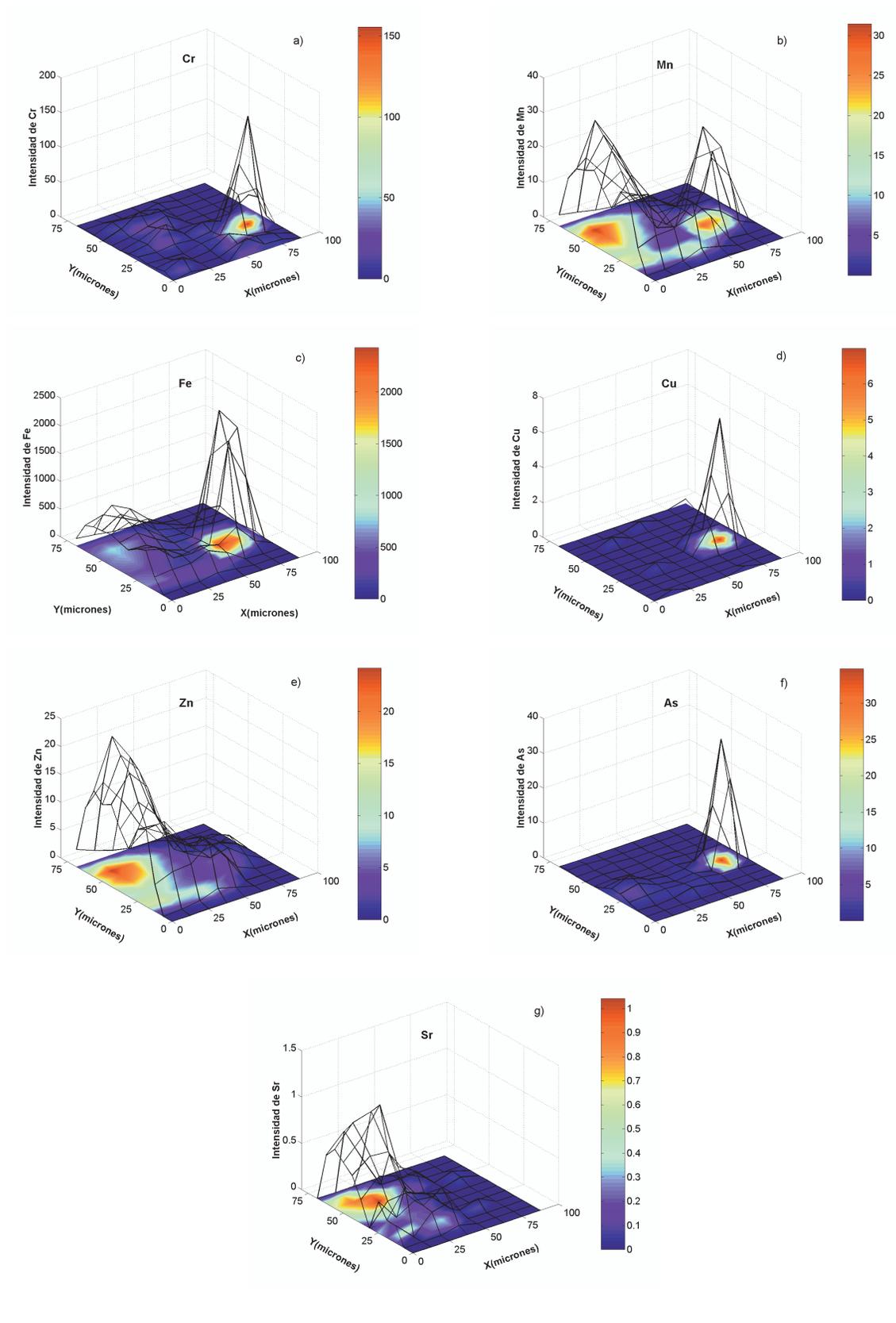


Figura 7-12. Mapeo de la distribución de Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As y Sr en la región donde se se localizan las fases sólidas de la inclusión.

Como se puede ver en la Figura 7-12, la región analizada abarca una parte que contiene una porción de la fase líquida de la inclusión, lo que puede confirmarse por la forma de las distribuciones de Mn, Fe, Zn y Sr (picos de intensidad fluorescente en la región superior izquierda de cada gráfico). Con excepción del Sr, se puede ver que estos elementos están presentes también en la fase sólida localizada a la derecha (ver Figura 7-12)). Es importante resaltar que otros elementos como Cr, Cu e As fueron encontrados en la misma fase sólida, no obstante, ellos no fueron observados en la fase líquida.

7.3.2.2 Análisis Semicuantitativo en Fases Líquidas de Inclusiones Fluidas

Fue llevado a cabo un análisis semicuantitativo para estimar los valores de concentración de los elementos detectados en fases líquidas de algunas inclusiones fluidas. Un análisis de este tipo requiere de la determinación de las correcciones por absorción en el mineral huésped, tanto de la intensidad de la radiación incidente así como de la intensidad fluorescente producida por los elementos presentes en la fase líquida. La Figura 7-13 (a) muestra un esquema de la geometría real de excitación-detección de una inclusión fluida. Como se puede observar, un cálculo exacto de la corrección por absorción precisa considerar las irregularidades de la inclusión, no obstante, esto introduce una complejidad en la expresión de los factores de absorción. Un modelo simplificado consiste en considerar la inclusión como una lámina delgada de fluido con área superficial infinita y espesor uniforme, d_{inc} , localizada debajo de una lámina delgada de mineral de espesor d_{host} (ver Figura 7-13 (b)).

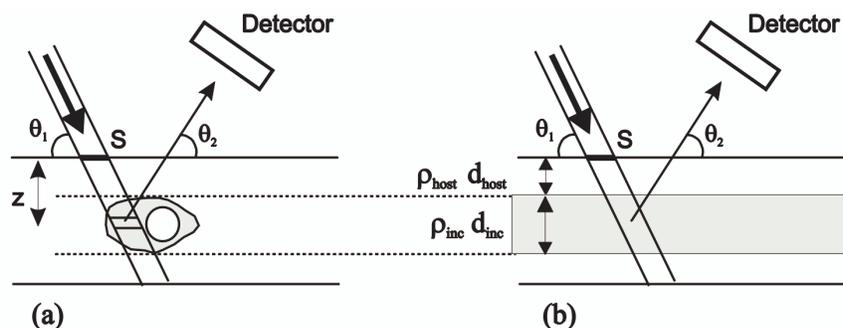


Figura 7-13. Diseño esquemático de la geometría de irradiación de una inclusión fluida dentro del mineral huésped. (a) situación real; (b) modelo simplificado.

Sobre la base de este modelo los factores de absorción de la radiación pueden ser calculados usando la expresión teórica de intensidad primaria de fluorescencia (ver ecuación 3.10) suponiendo que tenemos un sistema compuesto por dos láminas delgadas. Si además consideramos que la absorción de la radiación en el fluido es despreciable comparado con la del material huésped, una expresión para determinar la concentración másica de un elemento i en el fluido con relación a un elemento p de concentración másica conocida (patrón interno), independiente del tamaño del volumen analizado dentro de la inclusión, viene dado por:

$$\frac{C_i}{C_p} = \frac{R_{iK\alpha}}{R_{pK\alpha}} \times \frac{\omega_{pK} g_{pK\alpha} \epsilon_{pK\alpha}}{\omega_{iK} g_{iK\alpha} \epsilon_{iK\alpha}} \times \frac{\int_{E_{pK}^{borde}}^{E_{max}} \tau_{pK}(E) I_o(E) e^{-\left[\frac{\mu_{host}(E_{pK\alpha})}{\text{sen}(\psi_1)} \rho_{host} d_{host}\right]} dE}{\int_{E_{iK}^{borde}}^{E_{max}} \tau_{iK}(E) I_o(E) e^{-\left[\frac{\mu_{host}(E_{iK\alpha})}{\text{sen}(\psi_1)} \rho_{host} d_{host}\right]} dE} \quad (7-1)$$

La Tabla 7-3 muestra un glosario de la notación utilizada en la ecuación (7-1).

C_i, C_p	Concentración másica del elemento i y del patrón interno p
$R_{iK\alpha}, R_{pK\alpha}$	Intensidad fluorescente (cuentas/seg.) de la línea de emisión K_α del elemento i y del patrón interno p
ω_{iK}, ω_{pK}	Factor de producción de fluorescencia de la capa K del elemento i y del patrón interno p
$g_{iK\alpha}, g_{pK\alpha}$	Probabilidad de transición de la línea de emisión K_α del elemento i y del patrón interno p
$\epsilon_{iK\alpha}, \epsilon_{pK\alpha}$	Eficiencia en la detección de la línea de emisión K_α del elemento i y del patrón interno p
$E_{iK}^{borde}, E_{pK}^{borde}$	Energía del borde de absorción K del elemento i y del patrón interno p
τ_{iK}, τ_{pK}	Coefficiente de absorción fotoeléctrico másico de la capa K del elemento i y del patrón interno p
$E_{iK\alpha}, E_{pK\alpha}$	Energía de emisión fluorescente del elemento i y del patrón interno p
μ_{host}	Coefficiente de atenuación másico total del mineral
ρ_{host}	Densidad del mineral
d_{host}	Espesor de la lámina delgada del mineral
ψ_1	Ángulo de incidencia de la radiación con relación a la superficie del mineral

Tabla 7-2. Glosario de los términos utilizados en la ecuación (7-1).

La ecuación (7-1) fue utilizada para estimar los valores de concentración de elementos detectados en inclusiones fluídas cuyos tamaños variaron entre 10 y 50 μm y sus localizaciones no superaron los 15 μm de profundidad con relación a la superficie pulida del mineral. Para todos los casos analizados se consideró al elemento Cl como patrón interno dado que su valor de concentración fue estimado por mediciones previas hechas por microtermometría.

La Figura 7-14 muestra microfotografías de tres inclusiones fluídas contenidas en esmeralda proveniente de la región Capoeirana, Minas Gerais (Brasil). La línea de trazos blanca indica la región analizada en cada inclusión que corresponde al tamaño de haz utilizado.

En la Figura 7-15 se presentan los espectros obtenidos de las fases líquidas de cada inclusión comparado con el espectro del blanco que corresponde a una medida en el mineral huésped en una región próxima a la inclusión. Los elementos indicados en color verde son aquellos que tienen una contribución neta que proviene de la fase líquida en cada inclusión.

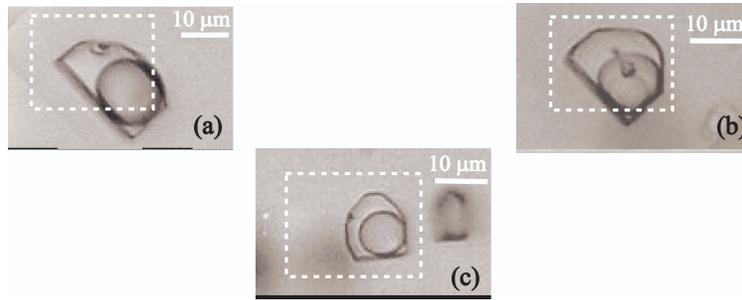


Figura 7-14. Microfotografía de las inclusiones fluidas contenidas en esmeraldas. (a) tamaño: 25 μ m, profundidad: 10 μ m; (b) tamaño: 17 μ m, profundidad: 10 μ m; (c) tamaño: 12 μ m, profundidad: 6 μ m.

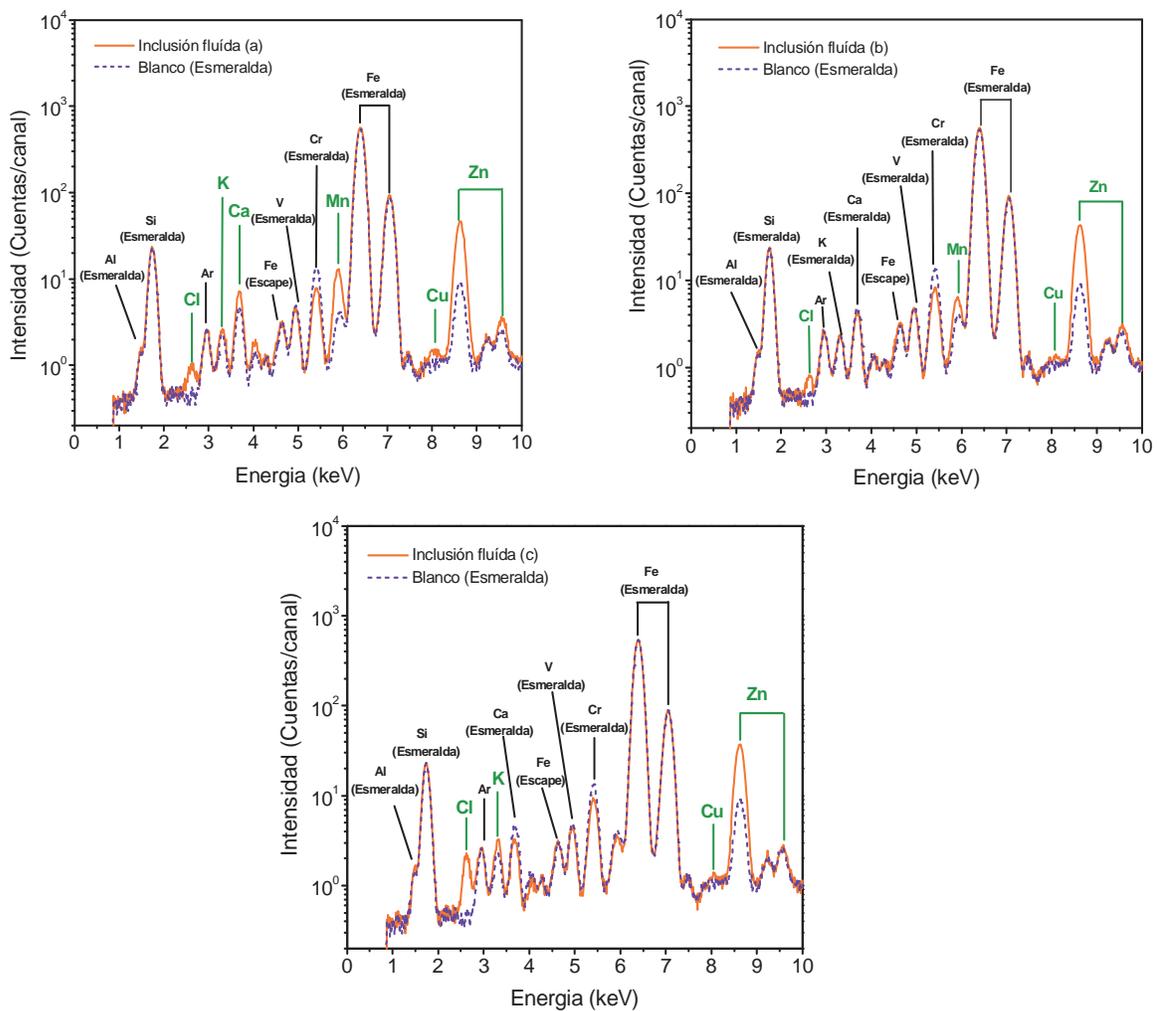


Figura 7-15. Espectros de las fases líquidas de las inclusiones fluidas de la Figura 7-14. El tiempo de adquisición por espectro fue de 500 segundos.

Es importante resaltar que en todos los espectros se observa el pico de emisión fluorescente del Cl, lo que indica el posicionamiento correcto del microhaz sobre la fase líquida de cada

inclusión. Los resultados obtenidos del análisis semicuantitativo pueden apreciarse en la Tabla 7-3.

Inclusiones en Esmeralda de Capoeirana			
Elemento	Inclusión (a)	Inclusión (b)	Inclusión (c)
K	5500 ± 1000 ppm	---	8500 ± 1000 ppm
Ca	2.5 ± 0.3 %	---	---
Mn	2.3 ± 0.3 %	1.2 ± 0.1 %	---
Cu	1100 ± 100 ppm	1100 ± 100 ppm	750 ± 100 ppm
Zn	15 ± 1 %	24 ± 2 %	10 ± 1 %

* Inclusiones fluidas con 13 a 14.5 % de equivalente en peso de NaCl.

Tabla 7-3. Valores de concentración de los elementos detectados en la fase líquida de tres inclusiones fluidas en esmeralda proveniente de la región de Capoeirana (Minas Gerais).

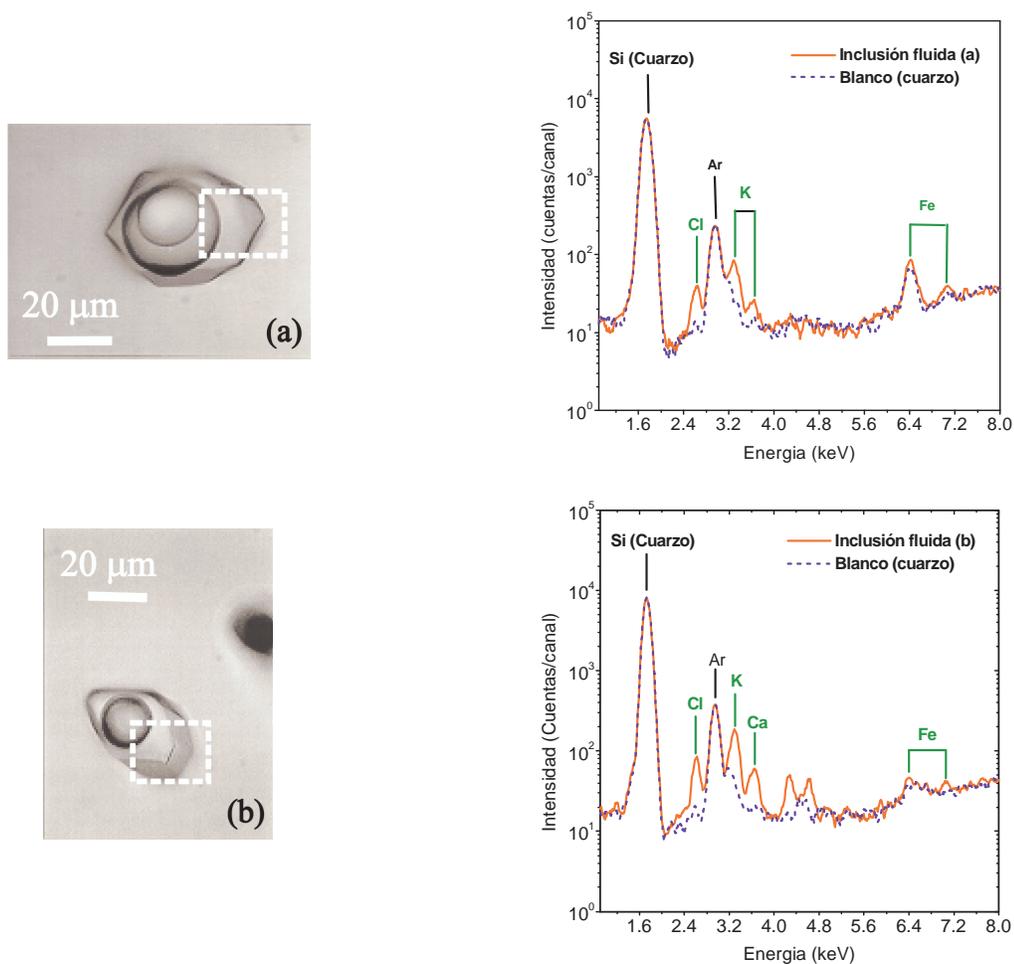


Figura 7-16. Microfotografías y espectros de fluorescencia de la fase líquida en inclusiones fluidas contenidas en cuarzo de la región norte de Portugal. (a) tamaño: 49 μm, profundidad: 14 μm; (b) tamaño: 40 μm, profundidad: 10 μm.

El mismo procedimiento de análisis fue utilizado para estimar los valores de concentración de los elementos detectados en la fase líquida de dos inclusiones fluidas contenidas en cuarzo proveniente de la región norte de Portugal. La Figura 7-16 muestra las microfotografías de cada inclusión indicando las regiones que fueron analizadas (línea de trazos blanca) y mostrando los respectivos espectros de fluorescencia y del blanco (cuarzo). Los resultados obtenidos pueden apreciarse en la Tabla 7-4.

<i>Inclusiones en Cuarzo de Portugal</i>		
Elemento	Inclusión (a)	Inclusión (b)
K	8500 \pm 700 ppm	1.5 \pm 0.1 %
Ca	---	1100 \pm 200 ppm
Fe	140 \pm 40 ppm	100 \pm 40 ppm

*Inclusiones fluidas con 7% de equivalente en peso de NaCl.

Tabla 7-4. Valores de concentración de los elementos detectados en la fase líquida de dos inclusiones fluidas contenidas en cuarzo proveniente del norte de Portugal.

7.4 Aplicación al Estudio de la Distribución de Metales en Plataformas de L'vov

7.4.1 Introducción

La espectroscopía de absorción atómica electrotrémica (ET AAS) es una técnica ampliamente utilizada para la determinación de metales. Mediante la misma es posible detectar niveles de concentraciones muy bajos ($\mu\text{g/L}$ ó ng/L) en muestras biológicas, alimenticias y de origen ambiental, debido a su alta sensibilidad y selectividad [38]. En esta técnica normalmente se utiliza un pequeño horno de electrografito en el cual se coloca una pieza semicircular, construida en grafito pirolítico, conocida como plataforma de L'vov. La Figura 7-17 muestra un diseño esquemático de esta plataforma.

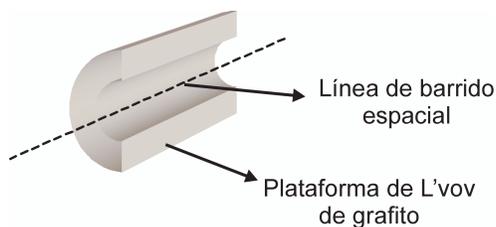


Figura 7-17. Diseño esquemático de la plataforma de L'vov. Línea en trazos representa el eje longitudinal de la plataforma.

La muestra a analizar, en forma de suspensión, es depositada en la parte central de la plataforma y posteriormente es sometida a un tratamiento térmico. El volumen de suspensión que normalmente se utiliza varía entre 5 μl a 100 μl . Este procedimiento de tratamiento térmico es controlado automáticamente por una unidad que permite programar una sucesión de pasos en temperatura y sus correspondientes intervalos de tiempo. La Tabla 7-5 muestra un ejemplo de un tipo de ciclo térmico al cual se somete una dada plataforma. Como se puede ver el mismo consta de 4 etapas denominadas de secado, pirólisis, atomización y limpieza. Durante la etapa de secado todo líquido presente en la muestra, en su mayor parte en la forma

de solvente, es eliminado. En la etapa de pirólisis, el material orgánico es degradado con el objetivo de eliminar concomitantes y de ese modo mejorar la atomización del elemento químico que se desea analizar (analito). En la tercera etapa, los átomos del analito son transferidos desde la superficie de la plataforma atomizadora hacia el volumen de observación. En el período de tiempo que dura este proceso, un haz de radiación de longitud de onda bien definida atraviesa este volumen, realizando una medida integrada de la absorción. La última etapa tiene por objetivo limpiar restos del analito que aún pueden estar presente en la plataforma de modo de dejarla preparada para ser utilizada posteriormente en una nueva determinación.

Pasos	Denominación	Temperatura (°C)	Rampa (seg.)	Duración (seg.)	Flujo de Ar (ml min ⁻¹)
1	Secado(1)	110	5	25	250
2	Secado(2)	130	15	30	250
3	Pirólisis	1100	10	20	250
4	Atomización	2400	0	3	0
5	Limpieza	2450	1	3	250

Tabla 7-5. Ciclo térmico de una plataforma de L'vov utilizada en la determinación de Al en suspensiones de leche.

El uso de modificadores químicos en ET AAS es de suma importancia dado que permite reducir la interacción entre la muestra y la plataforma llevando consecuentemente a un aumento en el tiempo de duración de la misma. Los principales modificadores químicos que se utilizan en ET AAS son: Mg, Pd, W, Zr, Ir, Rh. Hay dos modos de aplicar estos modificadores químicos. El primero consiste en mezclar el propio modificador químico con la muestra. Este modo se conoce como modificación química convencional. El segundo modo está relacionado con el tratamiento previo de la plataforma con una cantidad grande del modificador de modo tal de que se consigue medir una gran secuencia de muestras. Este último caso es conocido como modificador químico permanente. El uso de modificadores químicos permanentes está siendo ampliamente utilizado en el área de química analítica debido principalmente a la estabilidad operacional, incremento en la sensibilidad analítica, precisión de los datos así como también exactitud del método. Sin embargo en la literatura existen escasos conocimientos acerca de los mecanismos con que estos modificadores químicos permanentes actúan. En este contexto, el análisis de la distribución del mismo sobre la plataforma atomizadora, luego de sometida a gran número de ciclos de calentamiento, es importante no sólo para dar inicio a una mejor comprensión de los efectos de migración del modificador sobre la superficie de la plataforma sino también para evaluar la performance del mismo con relación a los modificadores químicos convencionales.

7.4.2 Mapeo de Zirconio en Plataformas de L'vov

Para llevar a cabo este tipo de estudio utilizamos la técnica de μ -SXRF para analizar la distribución de zirconio (Zr) en cinco plataformas de grafito pirolítico [39]. Estas plataformas fueron inicialmente tratadas con 500 μ g de Zr y posteriormente utilizadas para la determinación de aluminio (Al) en una suspensión de leche usando un espectrómetro de absorción atómica AAnalyst 600 (PE). El procedimiento seguido para el tratamiento de las

plataformas con Zr fue análogo al realizado para medir las muestras (ver Tabla 7-5), con la diferencia de que la etapa de limpieza fue eliminada al igual que los valores de temperaturas del programa de ciclo térmico fueron diferentes. Dado que se requieren altas temperaturas de pirólisis y atomización para la determinación de aluminio, la plataforma fue permanentemente tratada con Zr después de cumplir 50 ciclos de calentamiento.

Para verificar si la plataforma no estaba contaminada por algún metal, se realizó primeramente una medida de una plataforma nueva, es decir, sin tratamiento con modificador químico permanente y sin ciclos de calentamiento. Los resultados indicaron que ningún metal estaba presente en la plataforma como contaminante.

La Figura 7-18 muestra la distribución de Zr sobre una plataforma nueva (sin ningún ciclo de calentamiento) así como también aquellas sometidas a 50 y 200 ciclos de calentamiento. Puede observarse que la distribución de Zr en la plataforma nueva es no homogénea a lo largo del eje longitudinal de la plataforma.

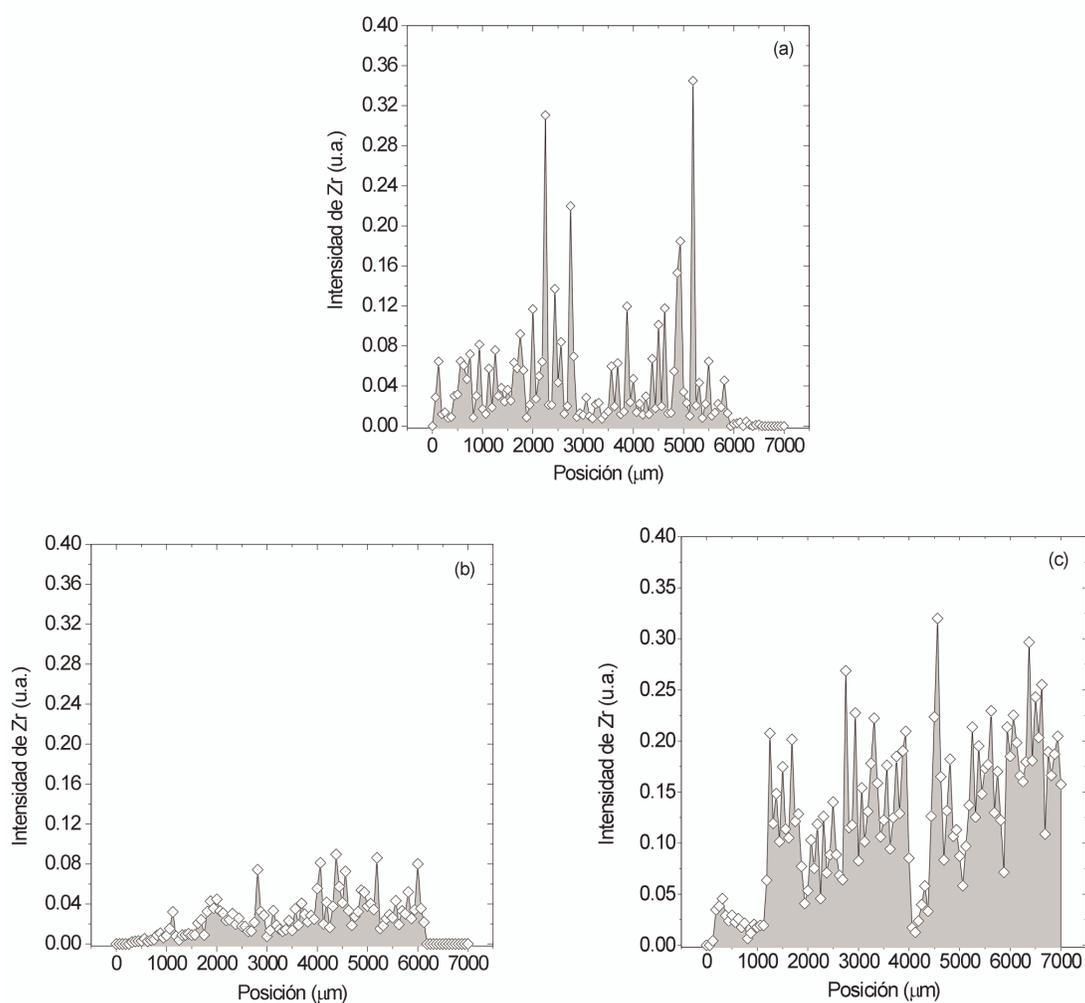


Figura 7-18. Distribución de Zr a lo largo del eje longitudinal de las plataformas (a) Plataforma nueva; (b) 50 ciclos de calentamiento; (c) 200 ciclos de calentamiento.

La Figura 7-18 (b) muestra la distribución de Zr para una plataforma con 50 ciclos de calentamiento. Se puede observar que existe una disminución en el valor de la intensidad del

Zr en cada punto en comparación con el valor observado en la plataforma nueva. La Figura 7-18 (c) corresponde a una plataforma con 200 ciclos de calentamiento en la que se observa que existe un leve aumento en la intensidad de Zr en la plataforma. En este último caso es de esperarse este comportamiento dado que, para ese número de ciclos de calentamiento, la plataforma fue tratada tres veces con Zr.

La Figura 7-19 muestra los resultados de la distribución de los elementos detectados en una plataforma sometida a 500 ciclos de calentamiento. En particular si observamos la distribución de Zr (Figura 7-19 (b)) vemos que el comportamiento es bien diferente al de los casos anteriores. El mismo presenta valores máximos de intensidad en dos posiciones bien definidas a lo largo del eje longitudinal de la plataforma (4000 y 7000 μm). Estas posiciones corresponden aproximadamente a puntos alrededor del centro de la plataforma. La región central, alrededor de 5000 μm , muestra una baja intensidad de Zr.

Las Figuras 7-19 (a) y (c) muestran las distribuciones de otros metales detectados, en este caso Ti y Hf, cuyas distribuciones son similares a la de Zr. La presencia de estos elementos se explica por el hecho de que los mismos poseen propiedades químicas similares pudiendo sustituir uno al otro por lo que aparecen como impurezas de la propia sal de Zr utilizada para preparar la solución.

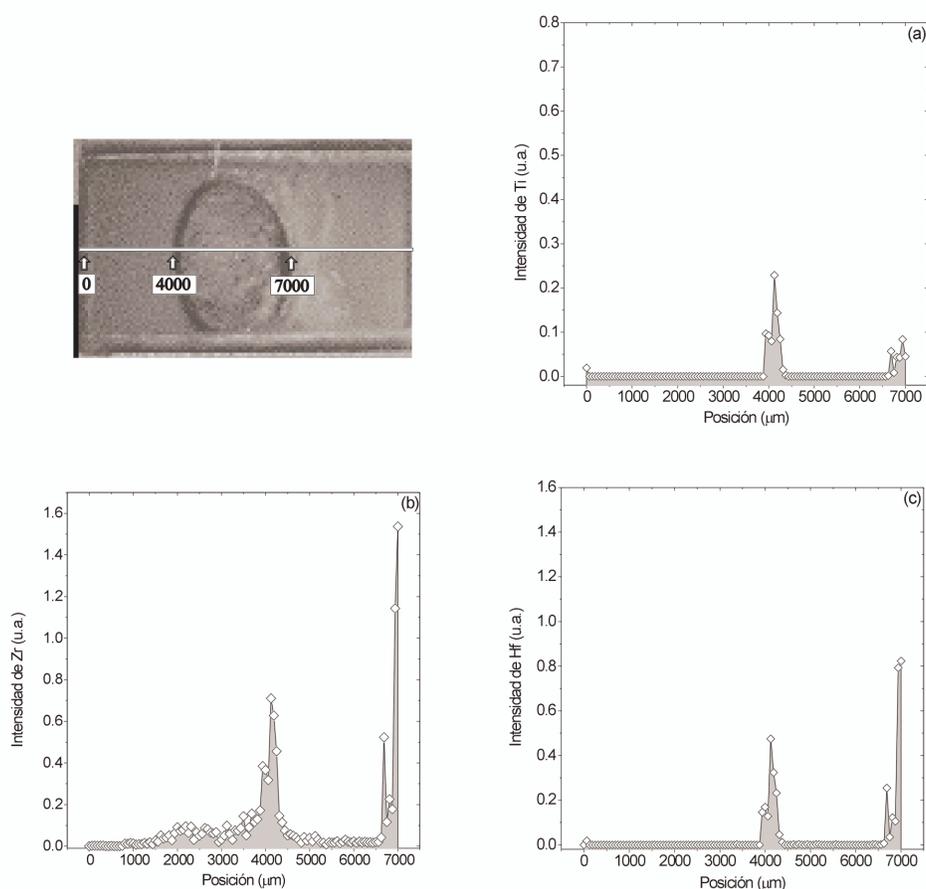


Figura 7-19. Distribución de metales en la plataforma de L'vov con 500 ciclos de calentamiento; a) Distribución de Ti; b) Distribución de Zr (modificador); c) Distribución de Hf.

Por otro lado se realizaron medidas sobre una plataforma de L'vov en donde fue utilizado nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) como modificador químico convencional para la determinación de aluminio (Al) en muestras de suspensión de leche. La plataforma fue sometida a 500 ciclos de calentamiento.

En este caso, pudo observarse un resultado interesante que consistió en la detección de residuos de Ca sobre la superficie de la plataforma, proveniente de la propia muestra de leche. Como puede observarse en la Figura 7-20, su distribución es homogénea. Este resultado estaría indicando que el uso de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico convencional no es suficientemente eficaz para la eliminación de Ca.

Por otro lado se verificó que en las plataformas tratadas con Zr no se detectó la presencia de Ca, mostrando de este modo una mayor eficiencia en la eliminación de este metal. El Zr mejoró la selectividad del método en la determinación de Al promoviendo la eliminación de Ca, cuya aparición está asociada a ciertos problemas que aparecen en la determinación de Al. Estos problemas están relacionados con resultados contradictorios obtenidos por el método de curva de calibración y el método de adición de patrones observados por Wiesteka y Drzewinska [40] y los efectos de memoria comentados por Manning y col.[41].

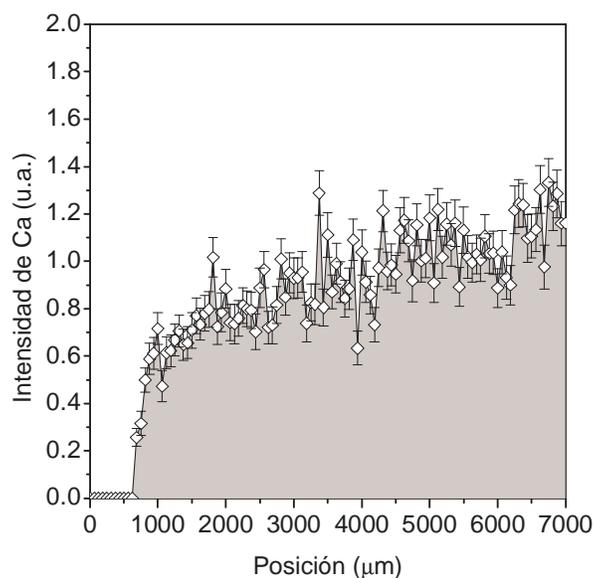


Figura 7-20. Distribución de Ca en una plataforma de L'vov tratada con modificador químico convencional de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para la determinación de Ca en leche.

Referencias

- [1] V. Valkovic and G. Moschini, *Revista Del Nuovo Cimento*, vol. 16, N° 10, 1-55 (1993).
- [2] R.M. Frank *et al.*, *Archs oral Biol.*, vol 34, N° 8, 593-597 (1989).
- [3] P. Anderson *et al.*, *J. Trace and Microprobe Techniques*, 14(3), 541-560 (1996).
- [4] S. Gomez *et al.*, *Bone*, vol. 25(1), 33-38 (2000).
- [5] S. P. Hazen, *Periondontology 2000*, 8, 125 (1995)
- [6] J. Linde, *Clinical Periondontology*, 2^{da} edición, editorial americana, (1992).

- [7] M. Litle *et al.*, *J. Dent. Res.*, **42**, 78-86 (1963).
- [8] M. Litle *et al.*, *J. Dent. Res.*, **43**, 645-651 (1964).
- [9] Lungberg *et al.*, *J. Periodontol. Res.*, **1**, 245 (1966).
- [10] T. Kani, M. Kani, Y. Moriwaki, *et al.*, *J. Dent. Res.*, **62**:92-95 (1983).
- [11] R.G. Russel and H. Fleisch, *Clin. Orthop.*, **69**:101 (1970).
- [12] E.D. Eanes *et al.*, *Calcif. Tissue Res.*, **6**:32, (1970).
- [13] C. A. Pérez, H. J. Sánchez, R. A. Barrea, M. Grenón, J. Abraham, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **19**(3), 392-397 (2004).
- [14] R. G. Schamschula *et al.*, *Arch. Oral Biol.*, **22**, 321-325 (1977).
- [15] M. Knuuttila *et al.*, *Scand. J. Dent. Res.*, **87**, 193-196 (1979).
- [16] Ingram *et al.*, *Caries Res.*, **26**, 248-253 (1992)
- [17] M. Knuuttila *et al.*, *Scand. J. Dent. Res.*, **88**, 513-516 (1980).
- [18] Van Espen P. Janssens K. and Nobels J. *Chemo Lab* ,**1**, 109 (1986).
- [19] NATICK, Matlab Mathwoks, MA (1995).
- [20] H. Davey, G. Emberry, D. Cummins, *Caries Res.*, **434**, 31 (1997).
- [21] M. Knuuttila, R. Lappalainen, M. Rajala and H. Markkanen, *Scand. J. Dent. Res.*, **91**(2), 130 (1983).
- [22] J. Abraham, M. Grenón, H. J. Sánchez, C. A. Pérez and R. A. Barrea, *Anal. Chem.*, **74**, 324 (2002).
- [23] Y. Beguin, F. Brasseur, G. Weber, J. Bury, J. M. Delbroux, I. Roelandts, G. Robaye, G. Fillet, *Cancer*, **60**, 1842 (1987).
- [24] D. Gal, S. Lischinsky, M. Friedman, O. Zinder, *Gynecol. Oncol.*, **35**(2), 246 (1989).
- [25] G. H. Nancollas, M. A. S. Johnsson, *Adv. Dent. Res.*, **8**(2), 307 (1994).
- [26] R. A. Barrea, C. A. Pérez, A. Y. Ramos, *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 990-992 (2001).
- [27] R. A. Barrea, C. A. Pérez, A. Y. Ramos, H. J. Sánchez and M. Grenón, *X-Ray Spectrom.*, **32**, 387-395 (2003).
- [28] D. C. Koningsberger and R. Prins, *X-Ray Absorption—Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, John Wiley and Sons, New York, (1988).
- [29] P. Grøn, G. J. van Campen, *Helv. Odont. Acta*, **11**, 71-74 (1967).
- [30] R. Z. LeGeros, *J. Dent. Res.*, **53**, 45 (1974).
- [31] M. J. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **8**, 322 (2001).
- [32] B. Dickens, L W Schroeder and W.E. Brown, *J. Solid State Chemistry*, **10**, 232-248 (1974).
- [33] A. Bigi *et al.*, *Inorg. Biochem.*, **66**, 259-265 (1997).
- [34] E. Roedder, *Review in Mineralogy*, **12**, Washington D.C.: Mineralogical Society of America (1984).
- [35] G. J. Rosasco *et al.*, *Science*, **190**, 557-560 (1974).
- [36] E. Roedder, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 495-507 (1990).
-

- [37] J. V. Alves, C. A. Pérez, K. Fuzikawa, *Activity Report 2000 LNLS*, 13-14 (2000).
- [38] N. Zhe-Ming, S. Xiao-Quan, *Spectrochim. Acta Part B.*, **42**, 937-949 (1987).
- [39] E. R. Pereira-Filho, C. A. Pérez, R. J. Poppi, M. A. Z. Arruda, *Spectrochim. Acta Part B.*, **57**, 1259-1276 (2002).
- [40] E. Wiesteska, A. Drzewinska, *Chem. Anal-Warsaw*, **40**, 207-218 (1995).
- [40] D. C. Manning, W. Slavin, G. R. Carnick, *Spectrochim. Acta B*, **37**, 331-341 (1982).
-

8 CONCLUSIONES

El principal objetivo planteado en este trabajo fue la implementación y utilización de la técnica de microfluorescencia de rayos-X con radiación sincrotrón (μ -SXRF) utilizando capilares concentradores como principal óptica de generación del microhaz.

Para comprender los aspectos analíticos de la técnica de μ -SXRF fue necesario primeramente describir en el capítulo 2 algunos de los fundamentos teóricos sobre los cuales se basa el análisis por XRF en general.

De lo descrito en el capítulo 3 es posible concluir que la utilización de luz sincrotrón como fuente de radiación es la más adecuada para producir eficientes microhaces de rayos-X debido a su alto brillo y además porque posee la propiedad de ser una fuente con alto grado de polarización lineal en el plano de la órbita de los electrones, lo que permite una mejora significativa en la relación señal/ruido. Esto lleva consecuentemente a una mayor capacidad para analizar elementos químicos a niveles de traza en muestras pequeñas.

El capítulo 4 introduce la técnica de μ -SXRF describiendo sus principios a la vez que se la compara con otras técnicas microanalíticas. De la comparación podemos levantar algunos aspectos importantes. En el análisis por μ -SXRF la profundidad de penetración de la radiación en la muestra es grande lo que lleva eventualmente a una pérdida de resolución espacial, no obstante, la misma demuestra estar más capacitada para realizar estudios en volumen. El uso de la técnica de μ -SXRF se adapta mejor también cuando se requiere analizar bajas concentraciones de elementos cuyo número atómico son superiores a $Z=15$. El uso de radiación monocromática muestra ser de gran utilidad para reducir el fondo en el espectro de fluorescencia y consecuentemente mejorar la relación señal/ruido, sin embargo también existe una pérdida en las intensidades fluorescentes de los elementos observados. Este último argumento no es del todo válido si el interés consiste sólo en el análisis de un único elemento dado que en este caso la energía de excitación puede ser sintonizada cerca del borde de absorción de ese elemento específico. Un aspecto importante relacionado a los tipos de muestras que pueden ser analizadas con las diversas técnicas microanalíticas es el daño inducido por el microhaz y en este sentido el análisis por μ -SXRF muestra tener más versatilidad dado que la deposición de energía sobre el espécimen se ve sustancialmente reducida cuando se usa rayos-X como fuente de excitación.

Fueron descritos los principales requerimientos para la formación de microhaces de rayos-X. Sin duda uno de los requerimientos más importante lo constituye el sistema óptico de condensación de rayos-X utilizado. Dado que existen diversos tipos de ópticas para generar un microhaz, la elección de un tipo particular deberá seguir un estudio riguroso de cálculos y simulaciones a fin de poder adaptarlo correctamente a las aplicaciones que pretenderán ser desarrolladas. De esta forma mostramos como debe llevarse a cabo este tipo de estudio analizando particularmente el caso de la implementación de un nuevo sistema de microfocalización compuesto por un par de espejos pequeños dispuestos en la configuración de Kirkpatrick-Baez los cuales son curvados dinámicamente a una forma elíptica.

En el capítulo 5 fue descrito los principios de la transmisión de rayos-X a través de capilares concentradores usados para generar microhaces. La necesidad de entender los posibles formatos de los perfiles que podrían generarse a la salida de estos tipos dispositivos ópticos estimuló a la creación de un programa que pudiese simular el trazado de rayos dentro de los mismos y poder obtener las formas de los perfiles del microhaz a diferentes distancias del extremo de salida del capilar. El modelo, basado en aproximar la forma geométrica del

capilar por una sucesión de tramos rectos, permite simplificar las expresiones que calculan los puntos de encuentro de los rayos con las paredes internas del capilar a medida que ellos son transmitidos hacia su salida. Este modelo presenta también la ventaja de poder introducir en forma más simple distorsiones en las paredes internas del capilar alterando algunos de sus tramos rectos, permitiendo de esta manera estudiar las alteraciones que sufre el perfil del haz debido a modificaciones de su forma geométrica ideal. El modelo además asume que tenemos simetría cilíndrica por lo que la propagación de los haces se realiza en un plano. Hemos presentado un método de cálculo, rápido y preciso, que permite determinar valores típicos de eficiencias y ganancias de capilares en función de sus parámetros físicos (densidad, diámetros de entrada y salida, longitud, etc.). Las simplificaciones que se han realizado (básicamente la representación del perfil del capilar mediante tramos rectos) no introducen desviaciones apreciables en los valores calculados. Las figuras presentadas muestran interesantes comportamientos de las eficiencias y factores de ganancias que no han sido reportados hasta el presente. De cada una de las curvas mostradas es posible obtener conclusiones acerca de las condiciones óptimas de fabricación y subsecuente funcionamiento del capilar.

Los estudios realizados usando el programa de simulación de transporte de la radiación a través de los capilares fueron acompañados por un amplio desarrollo experimental que consistió en el diseño y montaje de una línea de transporte de radiación sincrotrón y sus estaciones experimentales de trabajo en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) localizado en la ciudad de Campinas, estado de São Paulo, Brasil. El sistema de alineación del capilar de la estación de μ -SXRF basado en el uso de laminas flexibles curvadas representa una idea innovativa y dispone de varios grados de libertad así como una alta precisión en los movimientos de alineamiento. Las caracterizaciones realizadas en la estación experimental de μ -SXRF muestran que el mínimo tamaño de microhaz que puede alcanzarse con el capilar cónico es de $16 \mu\text{m} \times 23 \mu\text{m}$ en la dirección vertical y horizontal respectivamente a una distancia de aproximadamente 1 mm desde el extremo de salida del capilar. La divergencia del microhaz a la salida del capilar fue estimada en 3.4 mrad. Los valores del factor de ganancia y de eficiencia en la transmisión de la radiación a través del capilar cónico fueron medidos obteniéndose los valores de 29 y 61% respectivamente. Estos valores están en buen acuerdo con los valores teóricos obtenidos con el programa de simulación. La capacidad analítica de la estación de μ -SXRF quedó también demostrada a través de la determinación de sus respectivos límites de detección (LD). Para muestras patrones de espesor delgado, el valor mínimo del (LD) absoluto fue obtenido para el hierro (Fe), siendo este de 30 fg (fentogramos) para un tiempo de medida de 1000 segundos.

Finalmente en el capítulo 7 se describen los principales resultados obtenidos de algunas de las aplicaciones más importantes llevadas a cabo usando la técnica de μ -SXRF con capilares. Las medidas de μ -SXRF sobre cálculos dentales humanos representan un aporte original de este trabajo puesto que no son reportados en la literatura estudios relacionados a la distribución de elementos traza en este tipo de muestras.

Los estudios por μ -SXRF con capilares realizados sobre inclusiones fluídas significaron el aporte de nuevas informaciones que complementaron la ya existentes de modo de avanzar en la comprensión de los procesos geológicos de llevaron a la formación de los minerales de donde ellas fueron extraídas. A su vez sirvieron de base para mostrar las capacidades analíticas máximas que la técnica de μ -SXRF puede ofrecer actualmente puesto que se trata de muestras cuyos tamaños son comparables con el tamaño de microhaz utilizado. De los resultados obtenidos podemos concluir que para muestras de tamaño comparable al microhaz la técnica de μ -SXRF tiene sensibilidad para la detección de concentraciones de hasta algunas centenas de ppm para elementos con número atómico próximo al hierro.

Por último la aplicación de la técnica de μ -SXRF al estudio de plataforma de L'vov significaron nuevamente un aporte original puesto que datos no habian sido reportados hasta el momento. Queda demostrado de este modo la importancia de la utilización de la técnica de μ -SXRF en esta aplicación puesto que mostró ser eficiente para la determinación de la distribución de metales en plataformas de L'vov después de sometidas a varios ciclos de atomización. Estos resultados son importantes también puesto que abren la posibilidad de realizar estudios focalizados a entender los mecanismos de atomización que pueden estar ocurriendo en diferentes locales de la plataforma, elaborando modelos que expliquen los resultados obtenidos. También se demostró que es posible establecer una comparación de desempeño entre los modificadores químicos permanentes y convencionales.

En resumen, el desarrollo de un programa de trazado de rayos para simular el transporte de rayos-X a través de capilares, como el presentado aquí, permitió aportar nuevos resultados en la caracterización de capilares cuyas formas geométricas no han sido usadas hasta el momento (parabólica e hiperbólica) y poder comparar sus performances con las formas geométricas más usadas. La puesta en operación de una estación dedicada a experiencias de μ -SXRF con capilares es de notable relevancia puesto que es primera en su tipo en el hemisferio sur. La misma permitió llevar a cabo importantes avances en nuevas aplicaciones, como lo muestran los estudios realizados en cálculos dentales humanos y en plataformas de L'vov, cuyos resultados nunca antes habían sido obtenidos.
