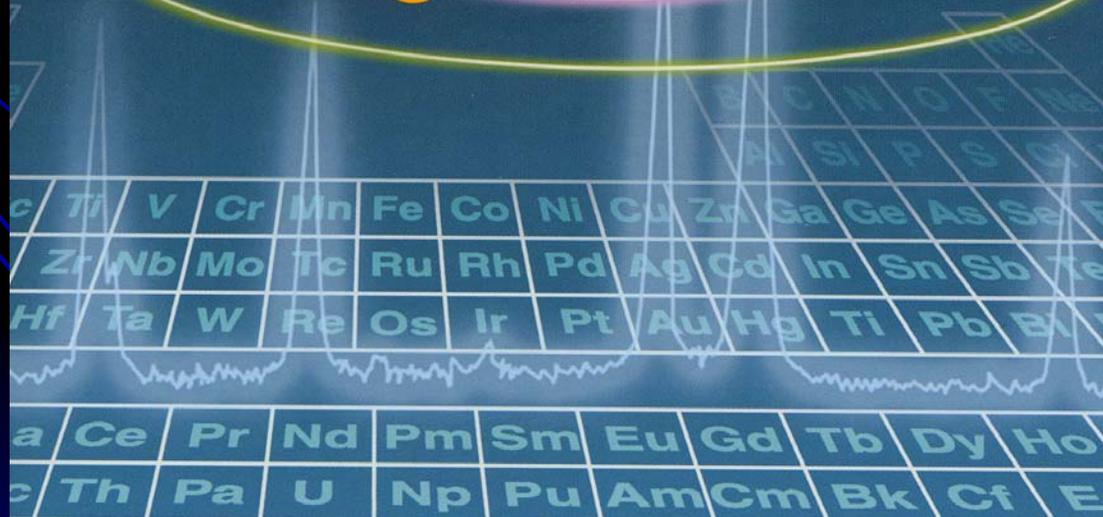
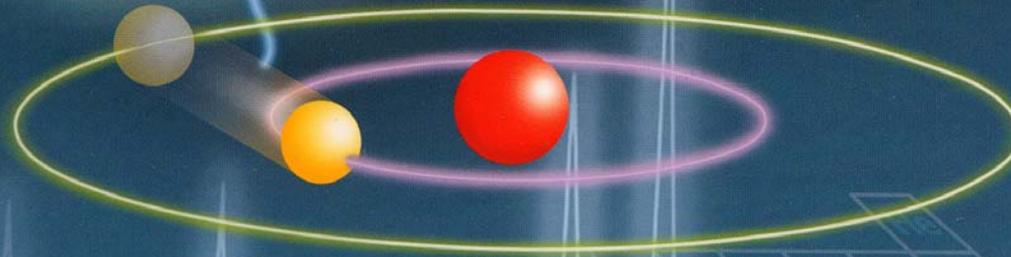


# Teoría de XRF

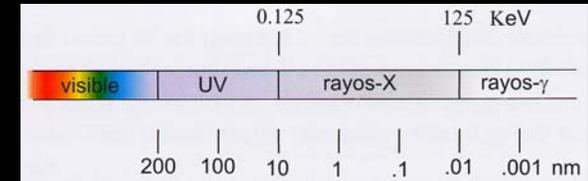
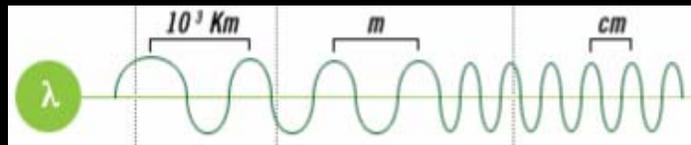
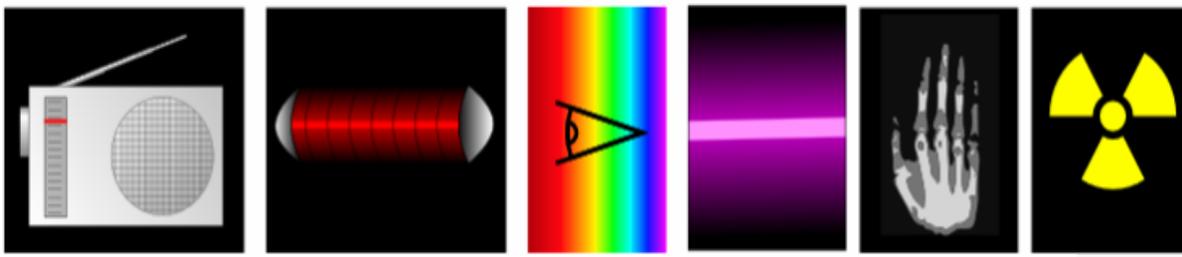


# INTRODUCCIÓN TEÓRICA A LA FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

- **método de análisis químico de todo tipo de materiales**

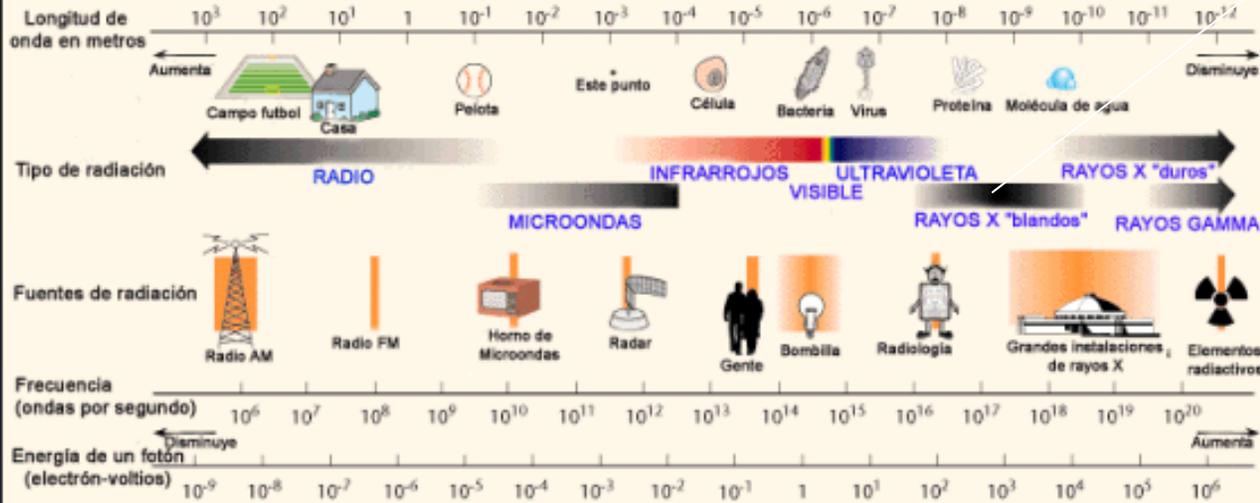
*También se usa a veces para calcular espesores y analizar recubrimientos*

- **rápido, preciso y no destructivo, preparación de la muestra sencilla y sólo se requiere una pequeña cantidad de la misma**
- **amplias aplicaciones**
- **método espectroscópico atómico (no molecular)**
- **el análisis se realiza en tres etapas:**
  - 1) **excitación de la muestra**
  - 2) **medida de la intensidad**
  - 3) **conversión de intensidades a concentración (calibración y corrección del efecto matriz)**



$$1\text{m}=10^9\text{ nm}=10^{10}\text{Å}$$

## El espectro electromagnético



$$E \cdot \lambda = h \cdot c = 1,23993 \text{Å} \cdot \text{eV}$$

Radiación no ionizante

Radiación ionizante

# TIPOS DE SISTEMAS ESPECTROSCÓPICOS DE XRF

**EDXRF:** Fluorescencia de rayos-X midiendo dispersión de energías

**WDXRF:** Fluorescencia de rayos-X midiendo dispersión de longitudes de onda

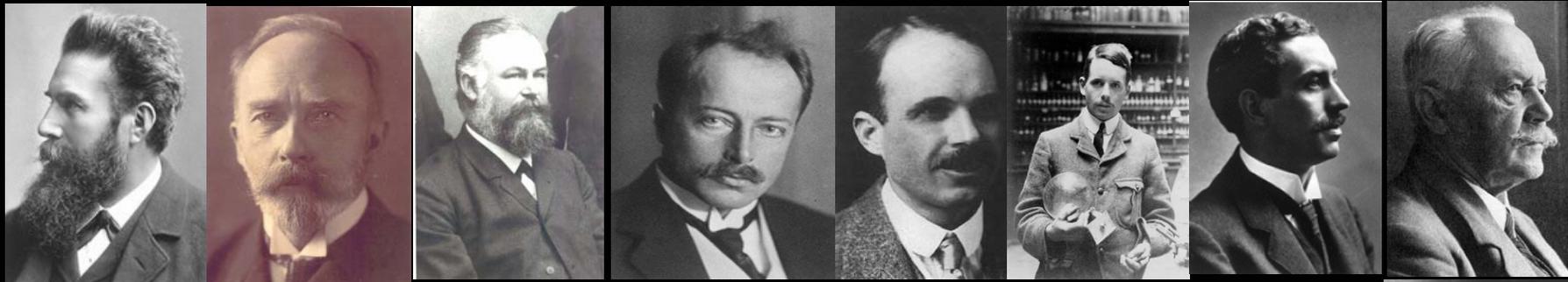
Los elementos que se pueden medir y sus límites de detección dependen del sistema que se use.

Para EDXRF desde Na al U y para WDXRF desde Be al U.

La concentración que se puede medir va desde subppm hasta el 100%.

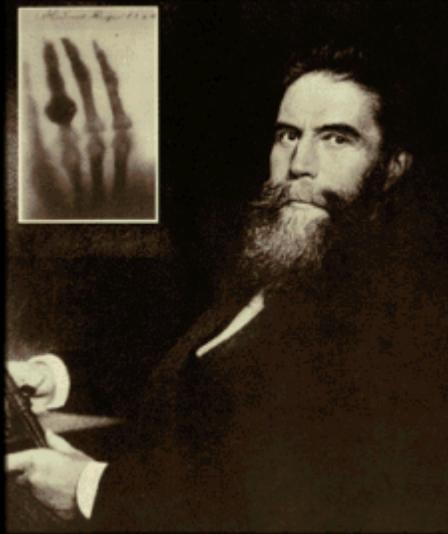
En general los elementos de elevado número atómico tienen mejores límites de detección que los elementos ligeros





# UN POCO DE HISTORIA

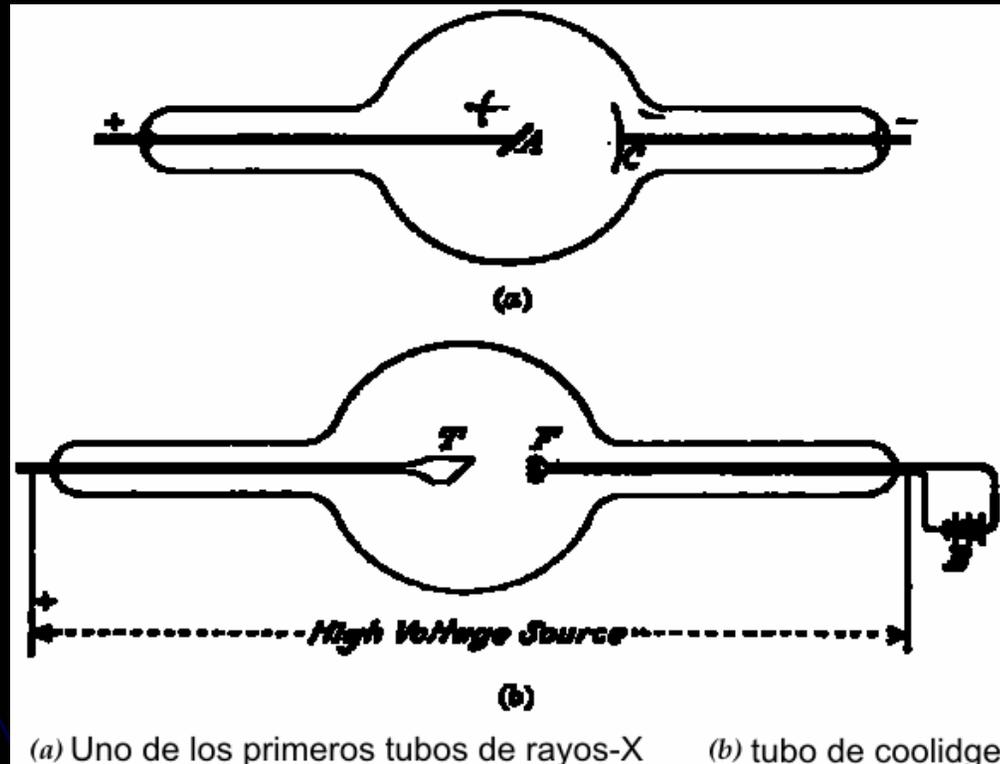




Los rayos-X son una radiación invisible que se generaba con un haz de electrones en un tubo Colidge.

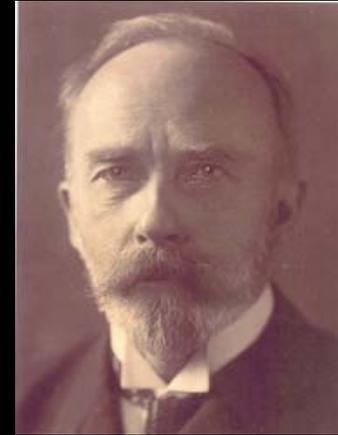
Los rayos-X tenían una  $\lambda$  muy corta, impresionaban las emulsiones fotográficas, ionizaban los gases y **atravesaban los materiales opacos**, propagándose en línea recta sin ser influenciada por campos magnéticos.

Wilhelm Röntgen (1885)





Adolf August Winkelmann



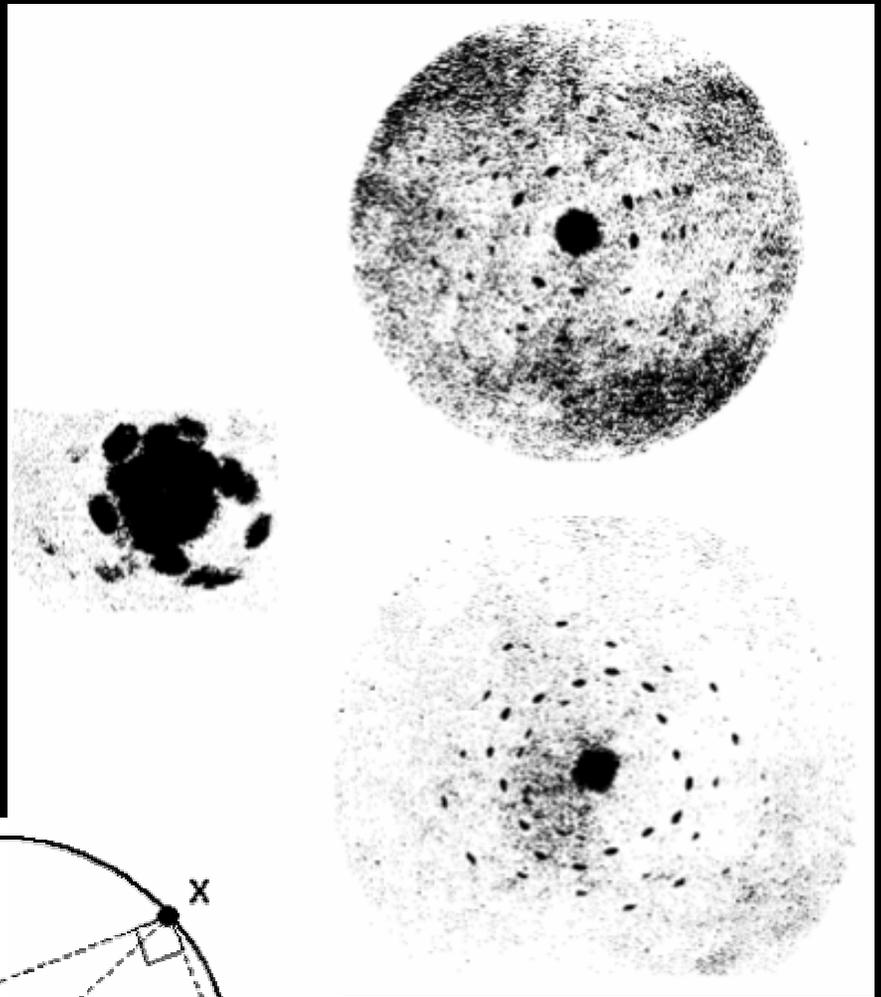
Rudolf Constantin Straubel

Descubrieron la fluorescencia de rayos-X secundarios por rayos-X primarios.

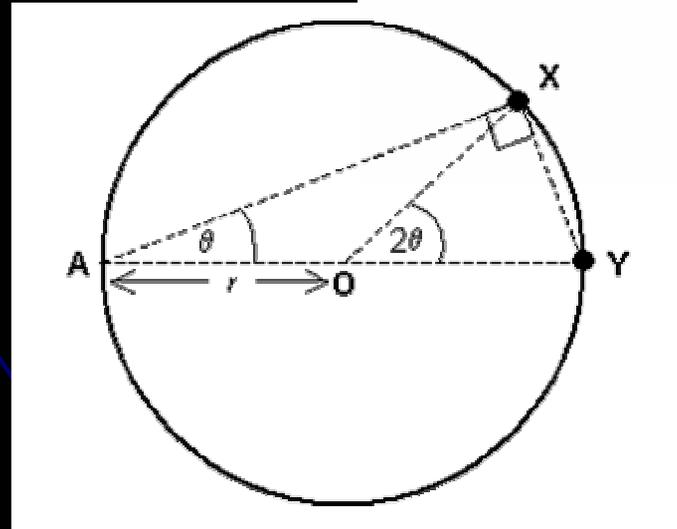


Max von Laue

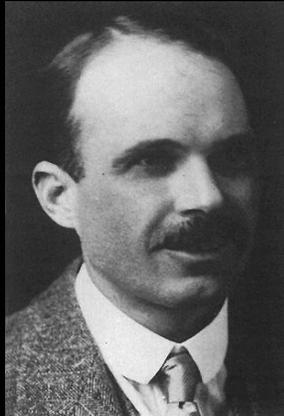
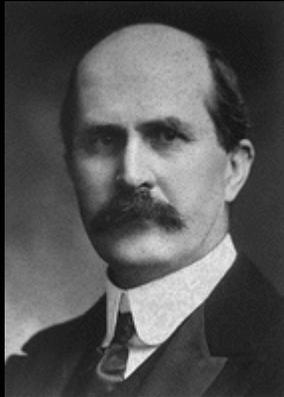
Demostraron la difracción de rayos-X  
y la naturaleza discreta de la materia



Paul Peter Ewald

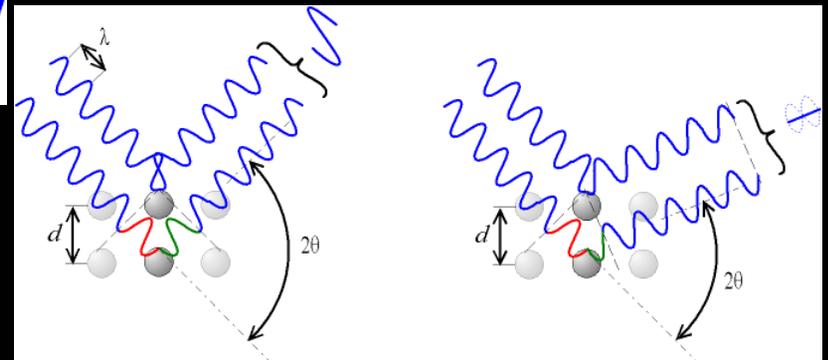
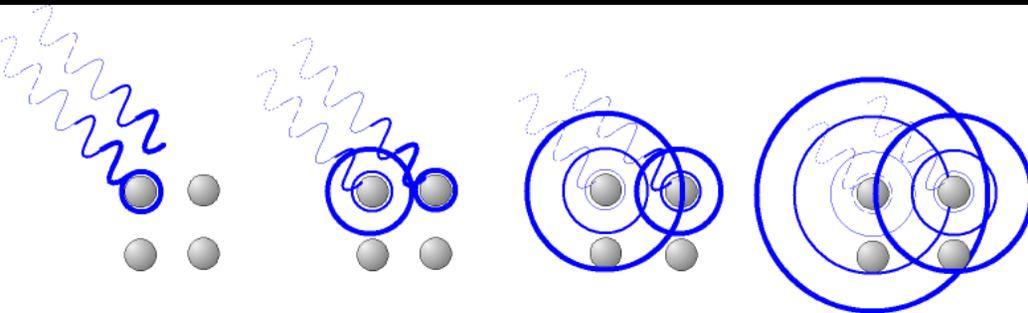
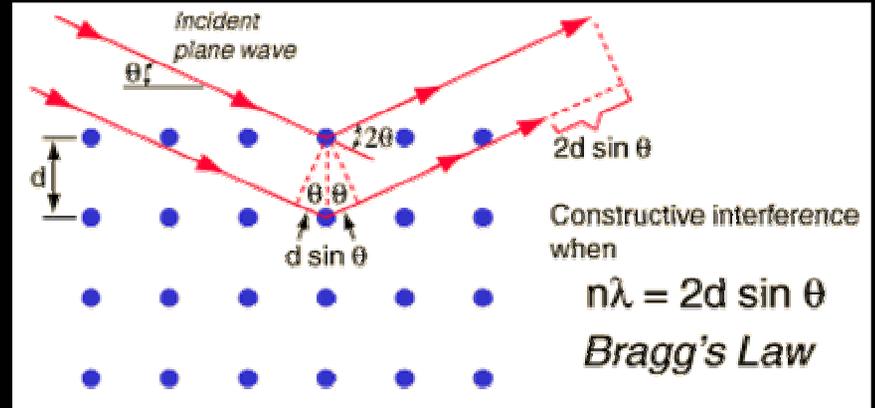


Haga y Wind (1889) experimentaron la difracción y establecieron su posible longitud de onda en unos  $\lambda \approx 10^{-10}$  m



W. Henry Bragg

W. Lawrence Bragg



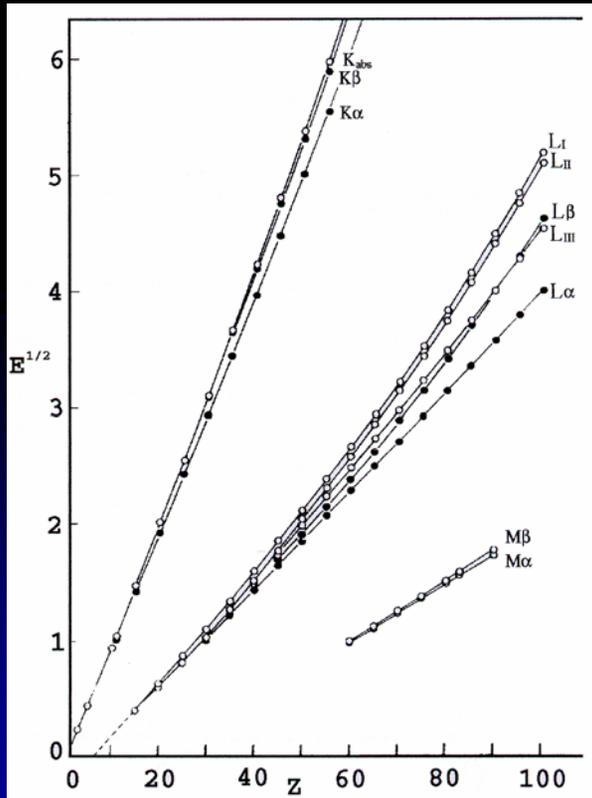
Los Bragg demostraron definitivamente la teoría de difracción y obtuvieron el primer diagrama de NaCl. Propusieron una sencilla relación entre la estructura y la  $\lambda$  de los rayos-X:  $n \lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta$



Henry G. J. Moseley

Investigó las emisiones de rayos-X características con diferentes anticátodos, descubriendo una sistemática progresión de las energías o longitudes de onda con el incremento del nº atómico de los elementos que constituían esos anticátodos.

Por dicha regularidad predijo la existencia del hafnio y del rhodio



$$E_q = eV_q \propto (Z\sigma)^2$$

$E_q$  energía necesaria para arrancar un electrón de un nivel electrónico dado

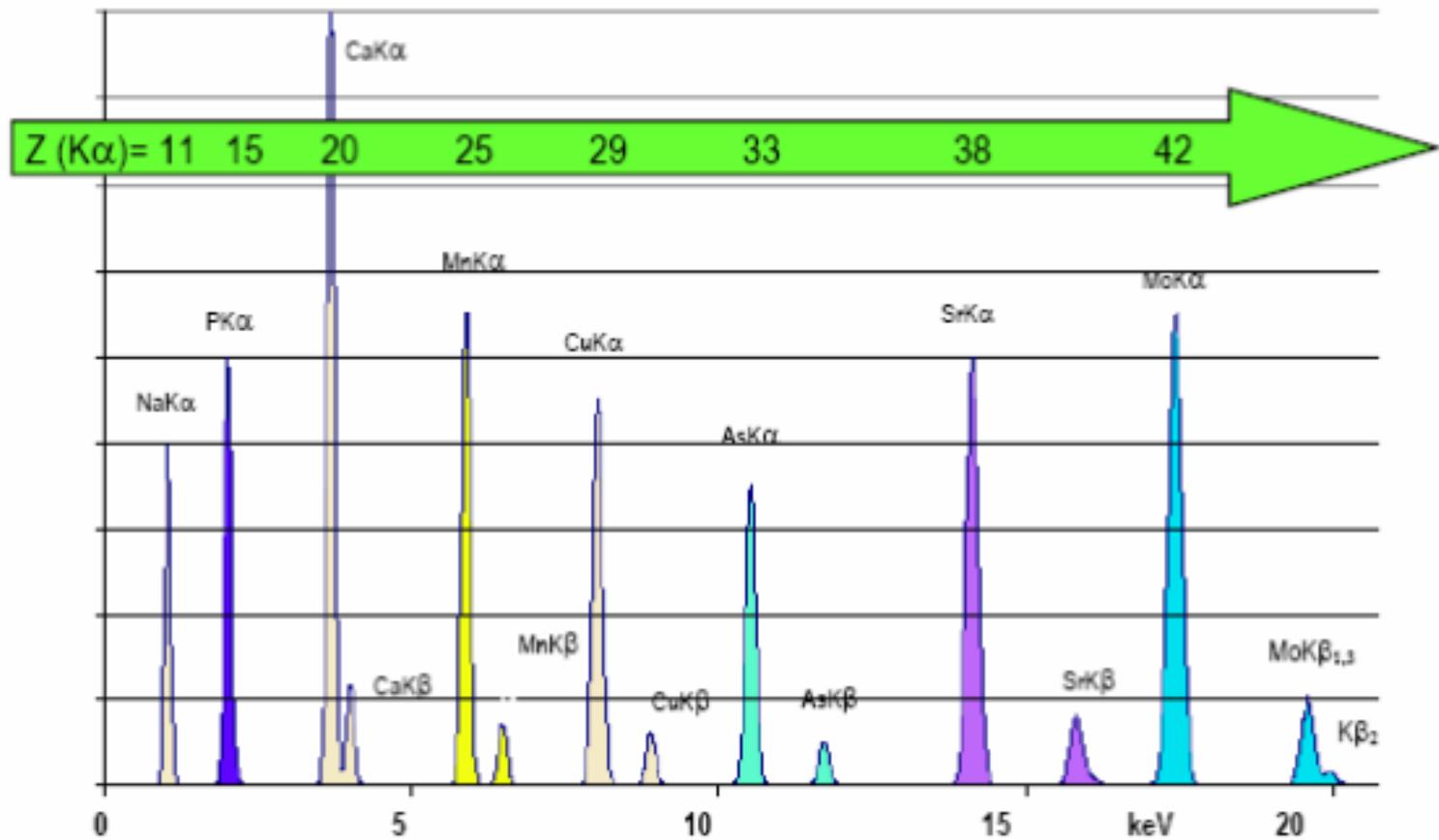
$e$  carga del electrón

$V_q$  potencial mínimo requerido para expulsar un electrón

$Z$  número atómico

$\sigma$  constante de proporcionalidad que depende del nivel electrónico involucrado (K, L, M, etc)

## Energías características y número atómico



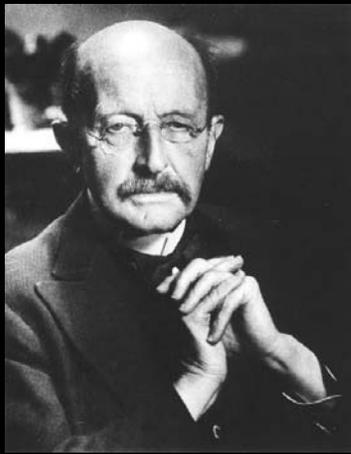


Charles Glover Barkla

Realizó el descubrimiento de la radiación característica Röntgen de los elementos.

Fue el primero en mostrar que la interacción de los rayos-X con la materia producía dos tipos de emisiones, una que no variaba su  $\lambda$  y otra radiación fluorescente característica de cada sustancia.

**Descubrió la polarización de los rayos-X** con lo que demostró que esta radiación se podía comportar de forma similar a la luz ordinaria. Determinó el número de electrones del átomo de carbono.



Max Karl Ernst Ludwig Planck

En 1900 fue el primero en considerar la estructura atómica en términos de la teoría cuántica de la energía. Propuso que un átomo oscilando no debería tener cualquier energía arbitrariamente, sino que sólo podía tener ciertos valores determinados “cuantos”.

Además si sólo esos niveles de energía eran posibles, debería haber una relación entre la energía del átomo que sufre un cambio y la energía que emite durante el proceso.

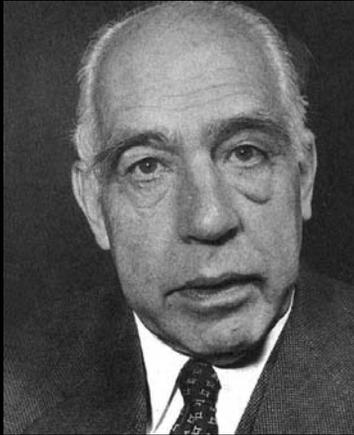
**Propuso además una constante universal que relacionaba la energía con la frecuencia o la longitud de onda de una radiación electromagnética**

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12,3993}{\lambda} \text{ KeV}$$

$$h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

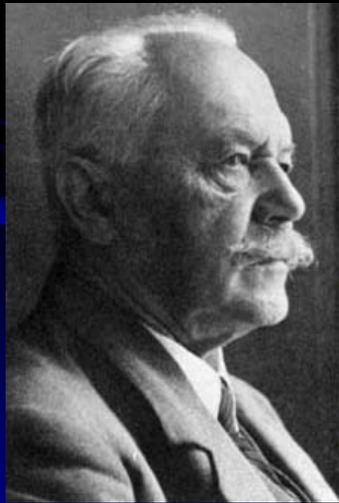
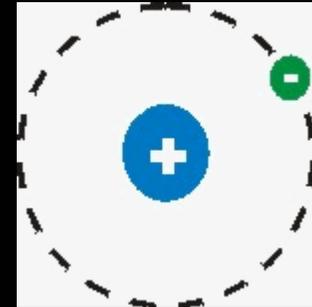
$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$E(\text{eV}) \text{ es equivalente a } 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$



Niels Bohr

Realizó la primera aplicación de la teoría cuántica, explicando la estructura del átomo de hidrógeno, en el que considera que los electrones giran en ciertas órbitas permitidas alrededor del núcleo, de forma similar, en muchos aspectos, a como lo hace un satélite alrededor de su planeta



Arnold Johannes  
Wilhelm Sommerfeld

Perfeccionó el modelo atómico de Bohr intentando paliar los dos principales defectos de este.

Para hacer coincidir las frecuencias calculadas con las experimentales, postuló que los núcleos no permanecieran inmóviles, sino que oscilaran muy poco alrededor de su centro de masa, y para explicar el desdoblamiento de las líneas espectrales, supuso que las orbitas del electrón podían ser circulares y además elípticas. Por ello, introdujo el número cuántico secundario o azimutal, en la actualidad llamado  $l$ , e indicó el momento angular del electrón en la orbita en unidades de  $h/2\pi$ , determinando los subniveles de energía en cada nivel cuántico y la excentricidad de la orbita



Según el principio de incertidumbre, ciertos pares de variables físicas, como la posición y el momento (masa por velocidad) de una partícula como por ejemplo un electrón, no pueden calcularse simultáneamente con la precisión que se quiera sino que existe una fluctuación que sólo nos permite conocer la distribución de la probabilidad con la que podríamos encontrarlo, es decir, es intrínsecamente estadística.

Werner Karl Heisenberg



Estudió las propiedades ondulatorias de los electrones orbitantes. Se trató de un trabajo que ayudó a resolver una antigua paradoja al mostrar que los electrones pueden ser descritos ya sea como partículas o como ondas, según las circunstancias.

Louis de Broglie



Estudió el problema de unificar la gravitación y el electromagnetismo. Se interesó por la física del átomo, pero considerando sólo la constitución ondulatoria de las partículas con una interpretación estadística.

Erwin Schrodinger

# ESTRUCTURA ATÓMICA

Transiciones electrónicas posibles durante la interacción de partículas de alta energía con los átomos de la muestra

Los electrones en los átomos tienen una alta probabilidad de ocupar regiones de energía bien definidas y reguladas (Mecánica Cuántica)

## números cuánticos

**n:** “número cuántico principal”

**l:** “número cuántico angular o azimutal”

**m:** “número cuántico magnético”

**s:** “número cuántico de spin”

## Números cuánticos de los niveles de energía K y L

	(max nº elect.= $2 \cdot 1^2=2$ )		(max nº elect.= $2 \cdot 2^2=8$ )									
n	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
l	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	
m	0	0	0	0	-1	-1	0	0	1	1	1	
s	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2
	1s <sup>2</sup>		2s <sup>2</sup>		2p <sup>6</sup>							

## Asignación de nº cuánticos específicos a los electrones

- consideraciones termodinámicas
- principio de exclusión de Pauli
- considerando los orbitales desde un punto de vista energético, (influencia de las interacciones entre el momento magnético de spin y el movimiento orbital del electrón) se define un nuevo número cuántico  $j=l \pm s$  (vector suma de l y s) con la restricción de que no puede ser negativo.

Diferentes niveles de energía dentro de cada uno de los orbitales

Nivel	K		L			M				
n	1		2			3				
l	0	0	1		0	1		2		
j	1/2	1/2	1/2	3/2	1/2	1/2	3/2	3/2	5/2	
E	K	L <sub>I</sub>	L <sub>II</sub>	L <sub>III</sub>	M <sub>I</sub>	M <sub>II</sub>	M <sub>III</sub>	M <sub>IV</sub>	M <sub>V</sub>	

Los electrones del nivel K de un elemento están enlazados al núcleo por niveles de energía  $E_K$ .

La capa L contiene tres subniveles de energía  $EL_I$ ,  $EL_{II}$  y  $EL_{III}$ .

La capa M tiene cinco subniveles  $EM_I$ ,  $EM_{II}$ ,  $EM_{III}$ ,  $EM_{IV}$  y  $EM_V$ .

El n° de electrones que pueden acomodar los subniveles es  $2j + 1$

Los átomos liberan energía cuando sufren transiciones desde un estado de energía más alto a uno más bajo

Sin embargo, algunas transiciones son más probables que otras, y algunas están prohibidas de hecho

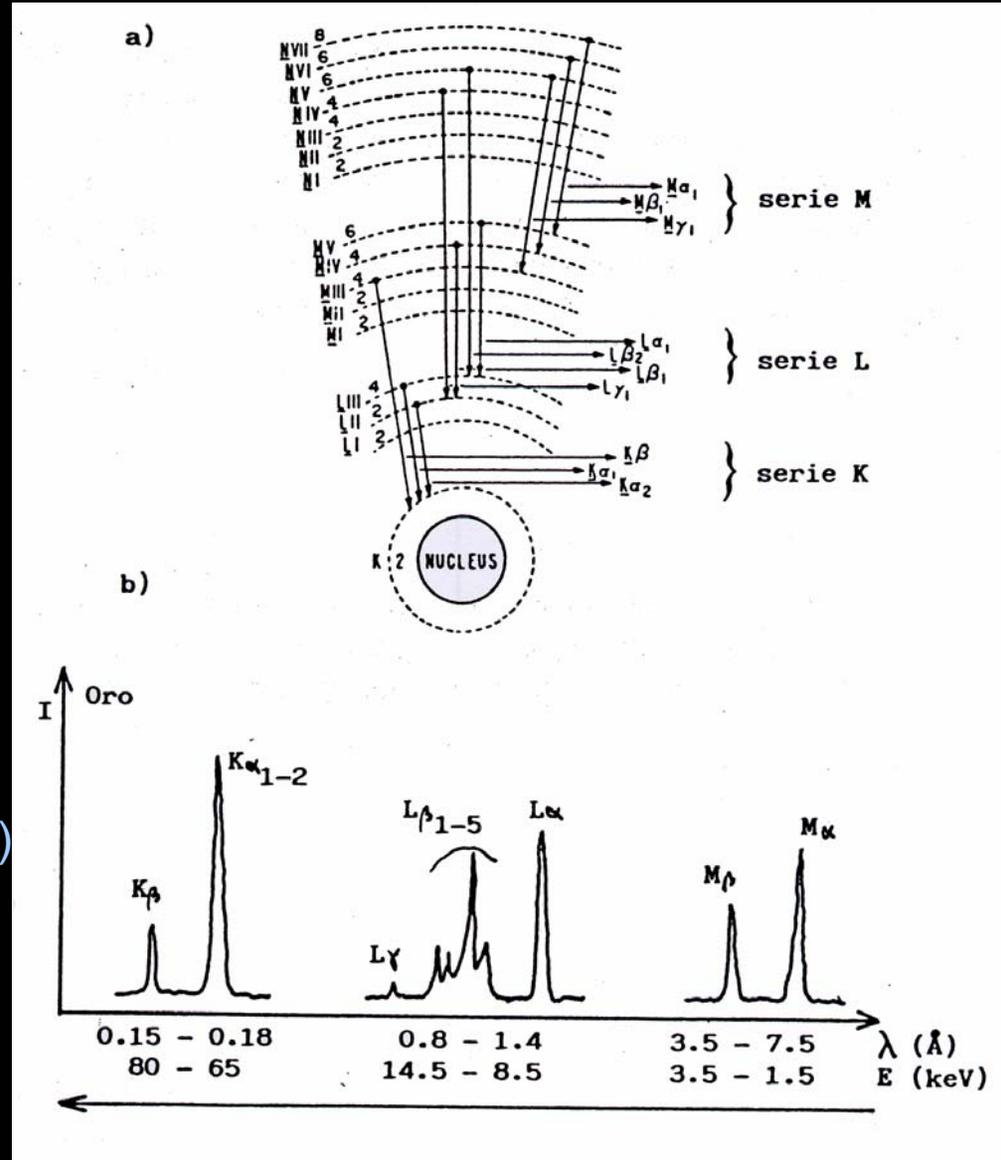
### reglas de selección

$\Delta n < 0$  dirección única

$\Delta l = \pm 1$  debe ser +1 o -1

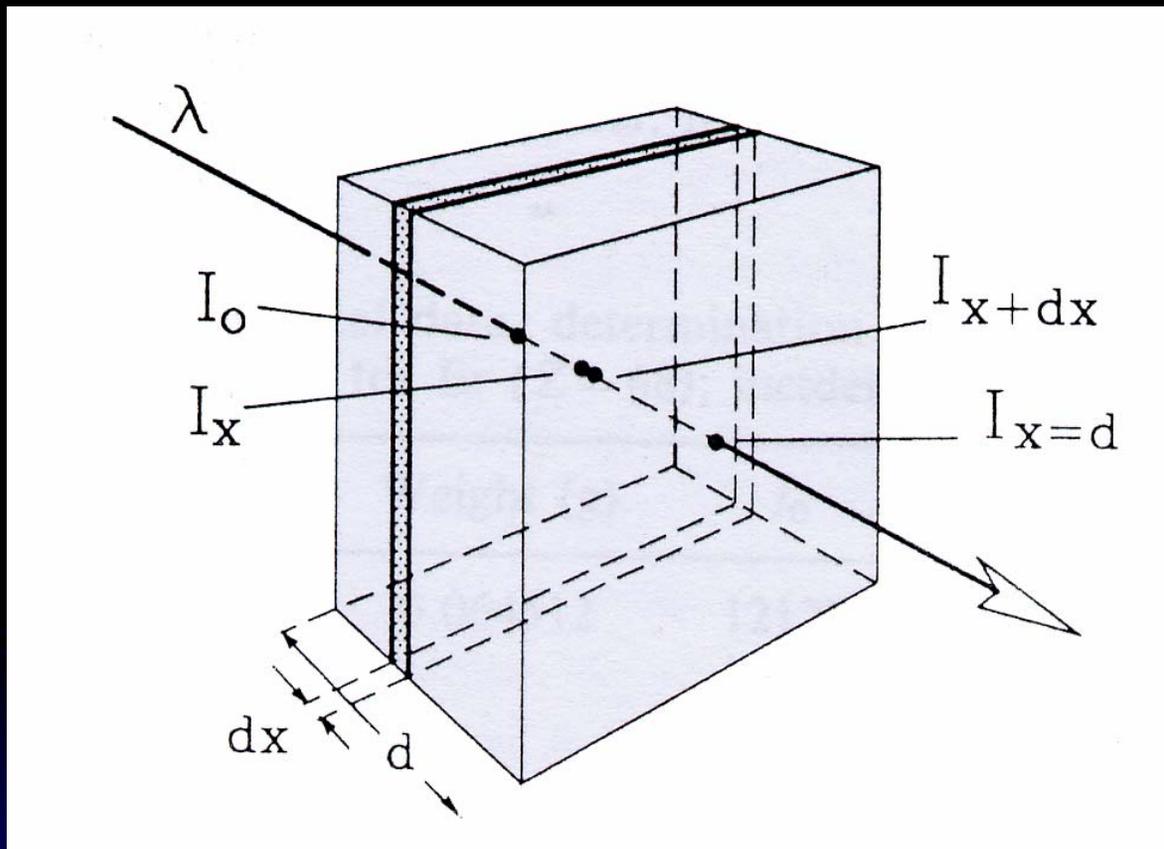
$\Delta j = 0 \pm 1$  puede ser -1, 0, +1

Si  $\Delta l = 0$  no se puede dar ( $L_I - K$  prohibido)



líneas importantes del Au

# INTERACCIÓN DE LOS RAYOS-X CON LA MATERIA



$dI = -\mu_1 \cdot I_0 \cdot dx$  (caso de una capa de espesor infinitesimal de material puro atravesado por una radiación monocromática).

$\mu_1$  = coeficiente lineal de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )

$dx$  = espesor infinitesimal atravesado

Para un espesor finito, integramos la expresión y nos da:

$$I_x = I_0 \cdot e^{(-\mu_1 \cdot x)}$$

$\mu_1$  = representa la fracción de intensidad absorbida por centímetro de material atravesado

En XRF es más útil considerar la absorción por gramo y entonces se define el coeficiente másico de absorción

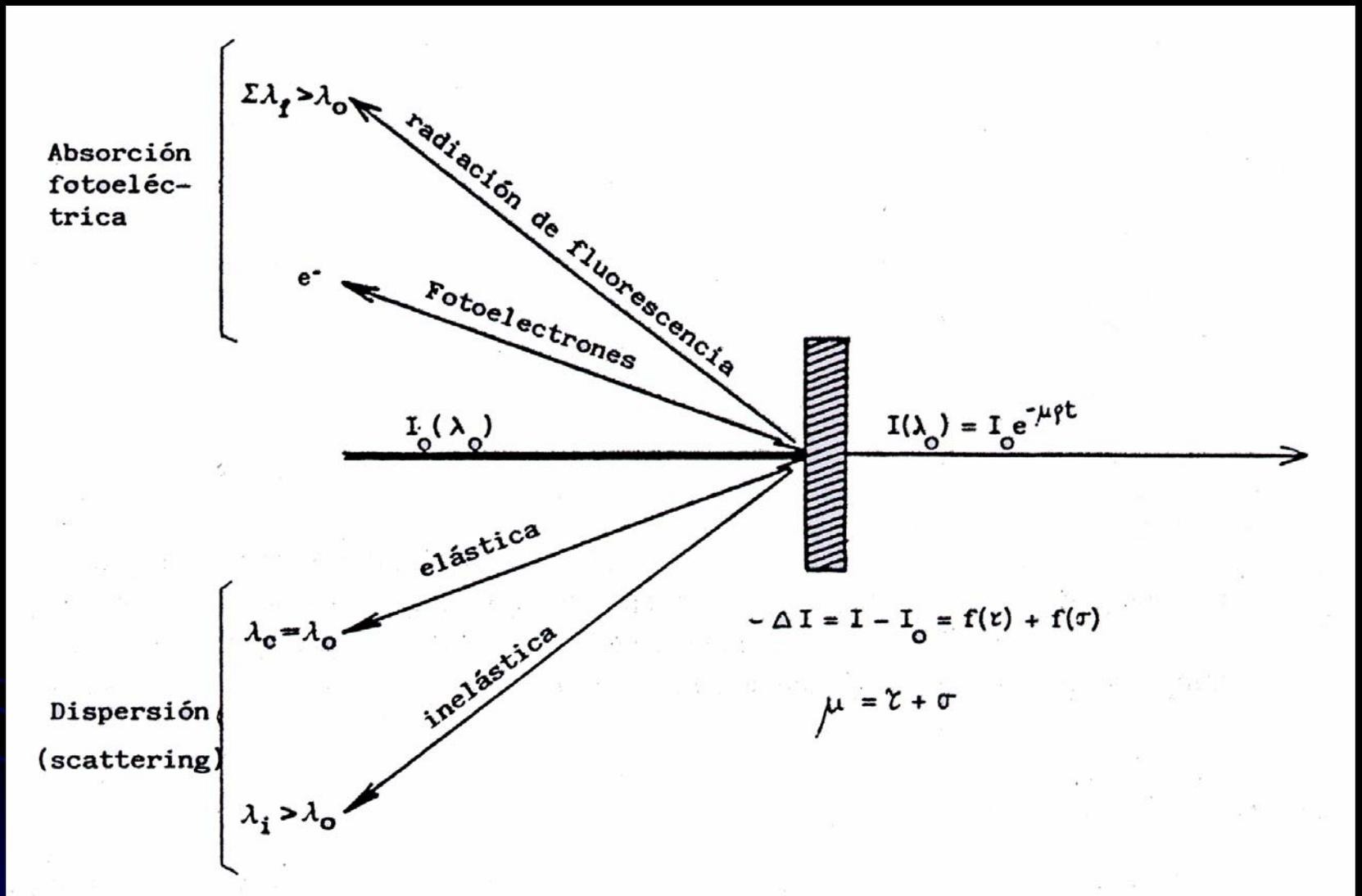
$$\mu = \frac{\mu_1}{\rho}$$

$I_x = I_0 \cdot e^{(-\mu\rho x)}$  donde  $\rho x$  es la masa por  $\text{cm}^2$ . ( $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{cm} = \text{g}/\text{cm}^2$ )  
 $\mu$  se expresa en  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Tiene la ventaja de ser comparable para varios elementos:

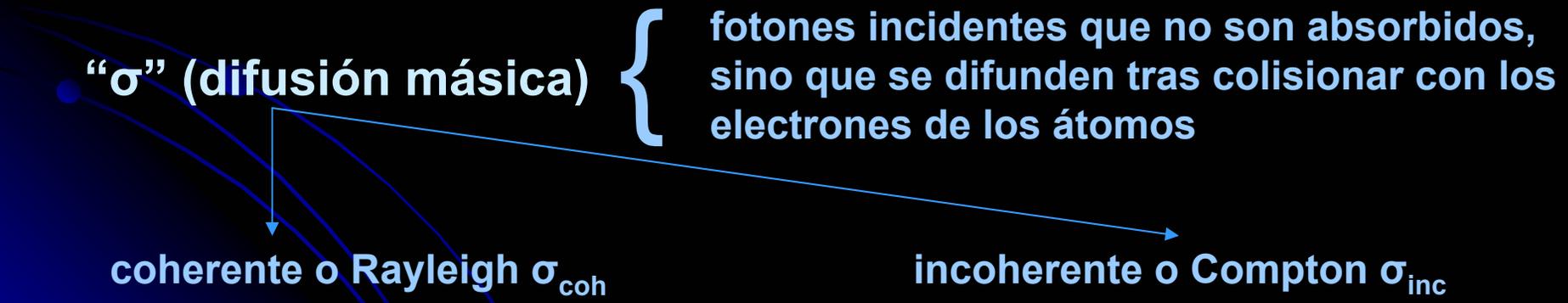
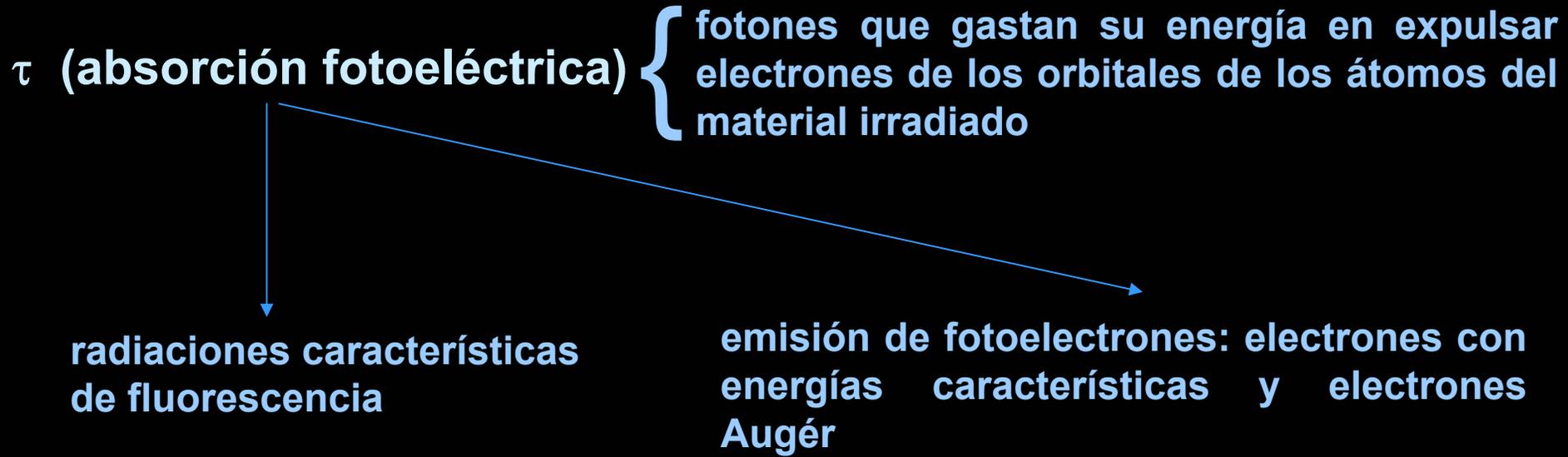
$$\mu_s = c_i \mu_i + c_j \mu_j + \dots = \sum_i c_i \cdot \mu_i$$

$\mu$  es una propiedad atómica de cada elemento y depende de la longitud de onda.

$\mu$  es una medida de la fracción de intensidad que no es transmitida en la misma dirección de los fotones incidentes.



La diferencia de intensidades  $I_0 - I_x$  se debe a dos procesos: absorción fotoeléctrica  $\tau$  y difusión  $\sigma$ .  $-\Delta I = f(\tau) + f(\sigma)$   
 $\mu = \tau + \sigma$  (coeficiente másico de absorción es la suma del coeficiente de absorción fotoeléctrica más el coeficiente de difusión másico)

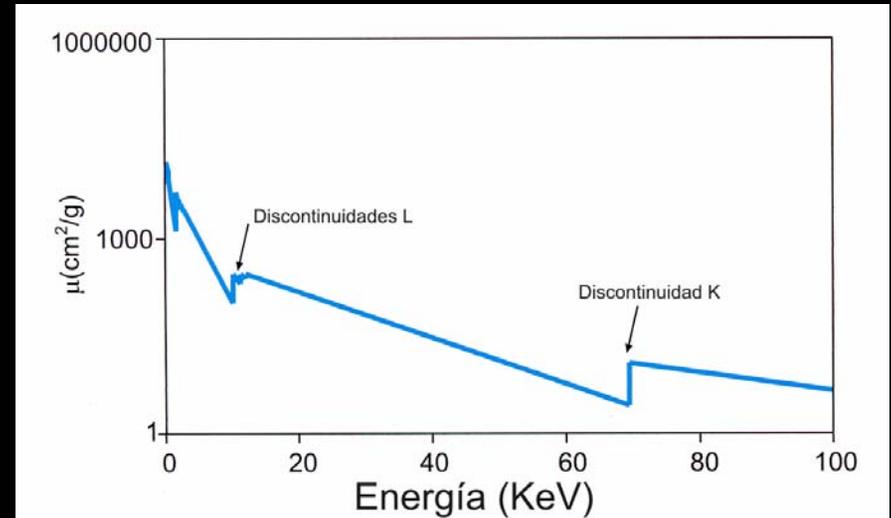


$$\mu = \tau + \sigma_{coh} + \sigma_{inc}$$

# DISCONTINUIDADES DE ABSORCIÓN

La variación de  $\mu$  es función del elemento absorbente y de la longitud de onda utilizada.

$\lambda$ (Å)	$\mu_{\text{Fe}}$ (cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (Å)	$\mu_{\text{Ni}}$ (cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
0.746	43.1	0.746	53.6
0.876	66.8	0.876	82.6
1.177	149.7	1.106	154.5
1.295	193.5	1.295	237.0
1.542	309.9	1.436	320.0
1.659	388.0	1.500	44.0
1.757	53.0	1.937	89.0
2.085	86.5	2.291	144.0
2.748	189.0	2.504	165.9
3.359	334.2	2.748	243.4
3.742	438.0	3.359	419.8



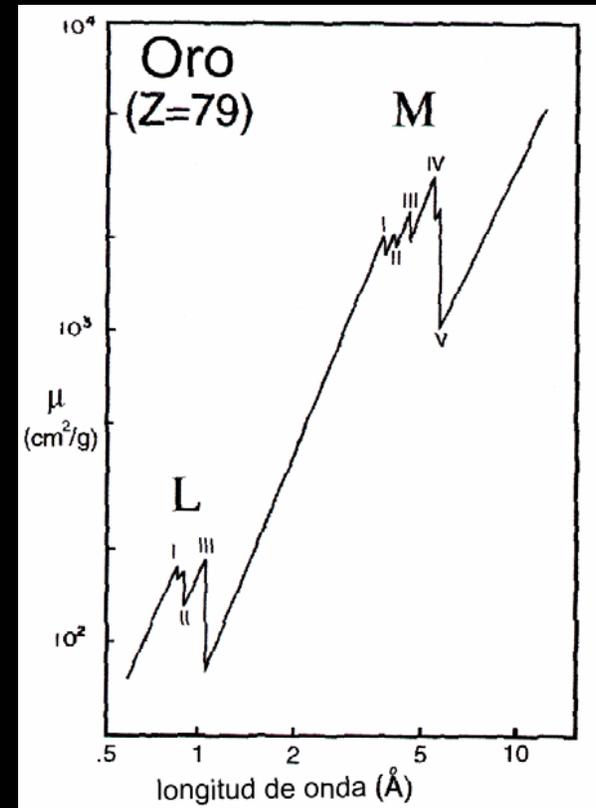
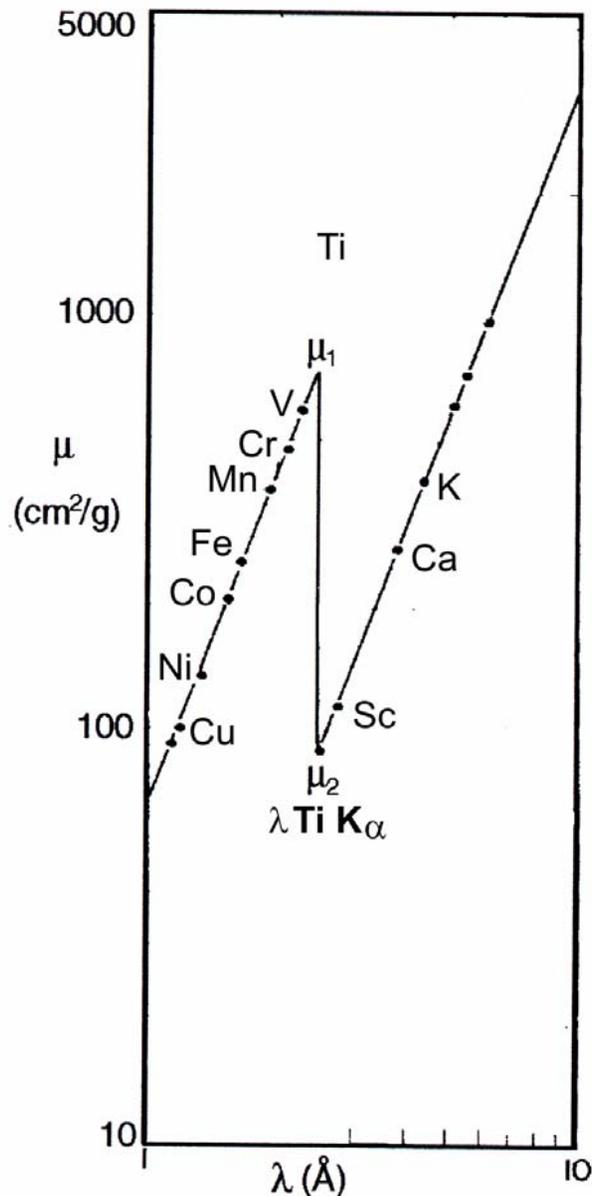
La curva se puede expresar:  $\mu = c \cdot \lambda^n$

$$\mu \propto c' \cdot Z^3 \cdot \lambda^n$$

$c'$  es una constante que varía ligeramente con el número atómico y con la  $\lambda$ .

$n$  es otra constante entre 2,5 y 3,0 que también varía ligeramente con  $Z$  y  $\lambda$ .

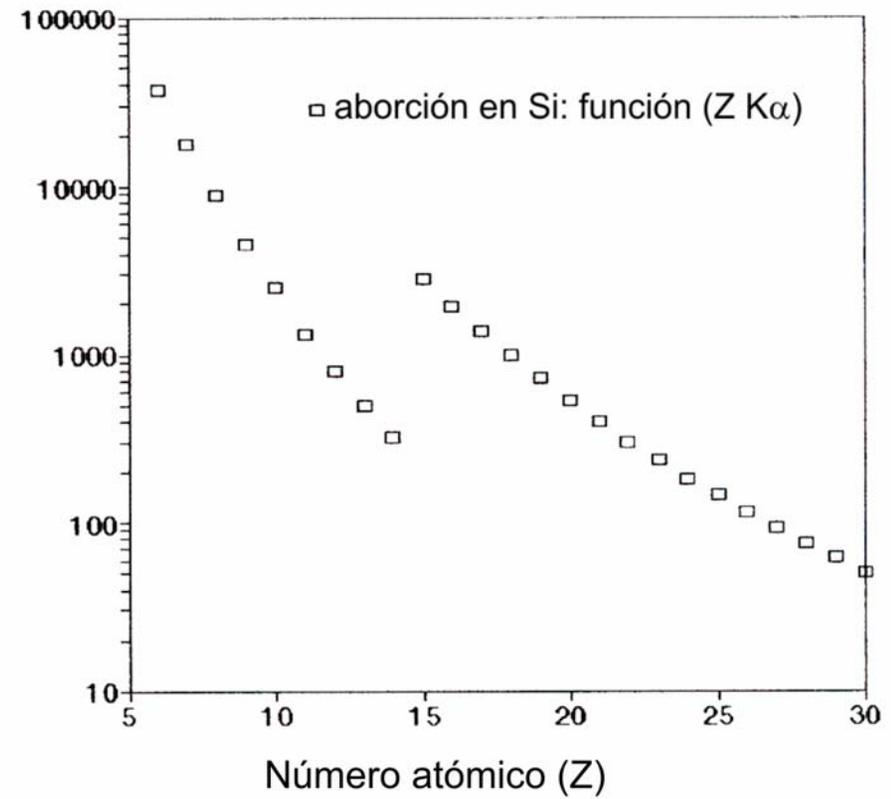
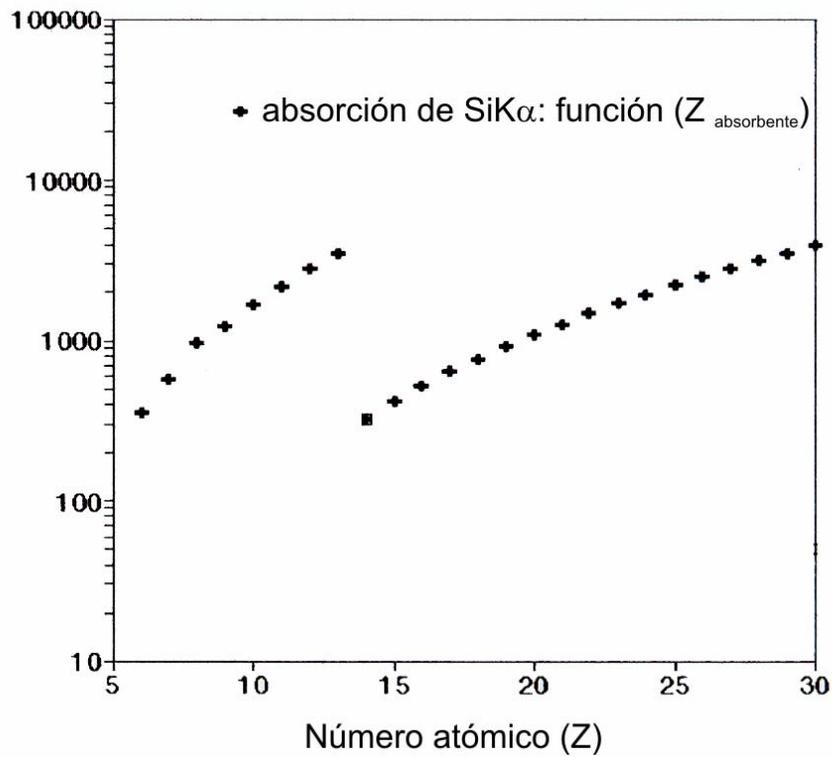
$n$  es la pendiente de la línea recta que aparece cuando se representa  $\mu$  frente a  $\log \lambda$



Discontinuidades de absorción másica L y M para el Oro

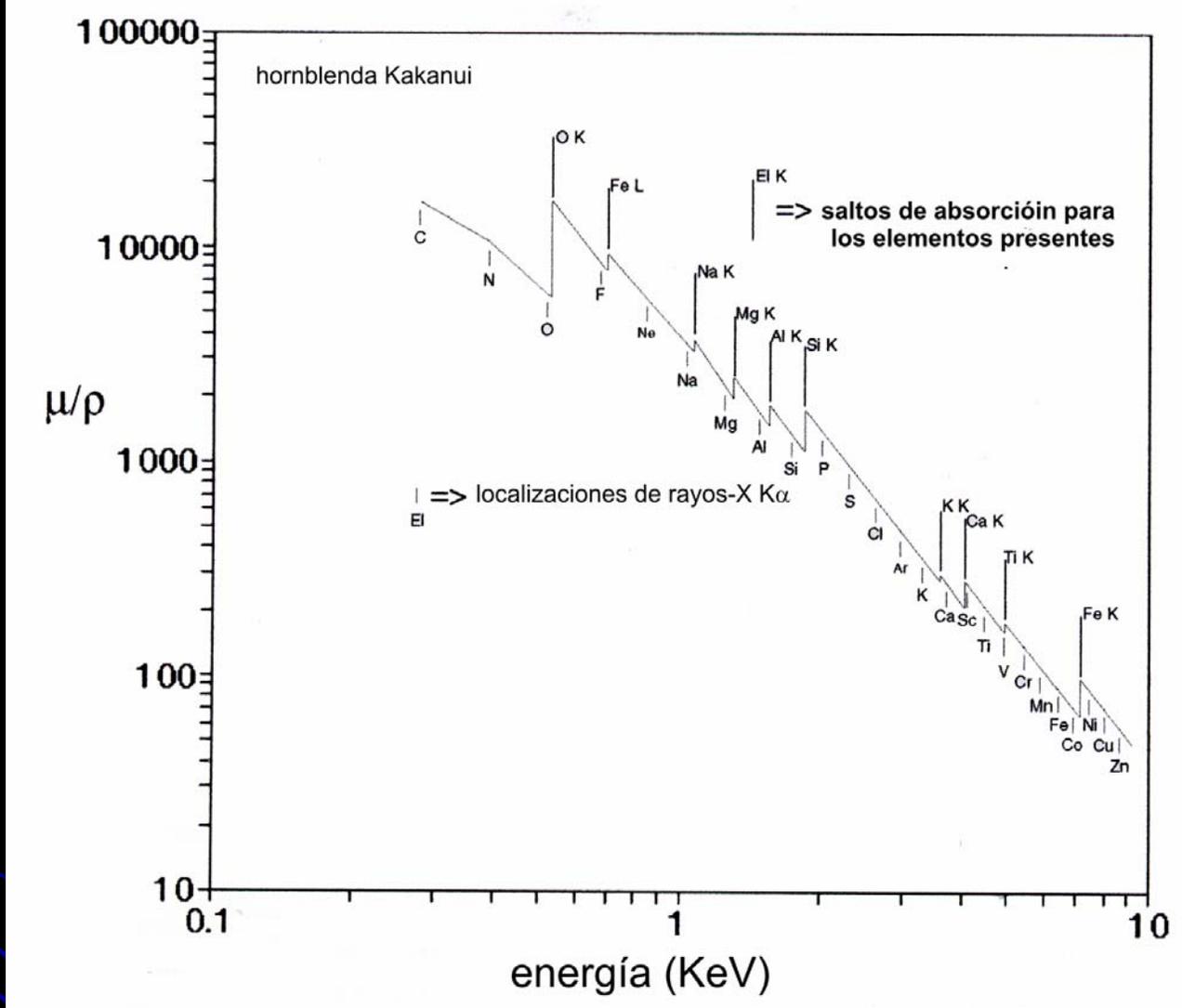
**El Ti es relativamente transparente a los rayos TiK $\alpha$  y opaco a VK $\alpha$**

Coeficientes másicos de absorción para el Ti, representando la ionización de nivel K



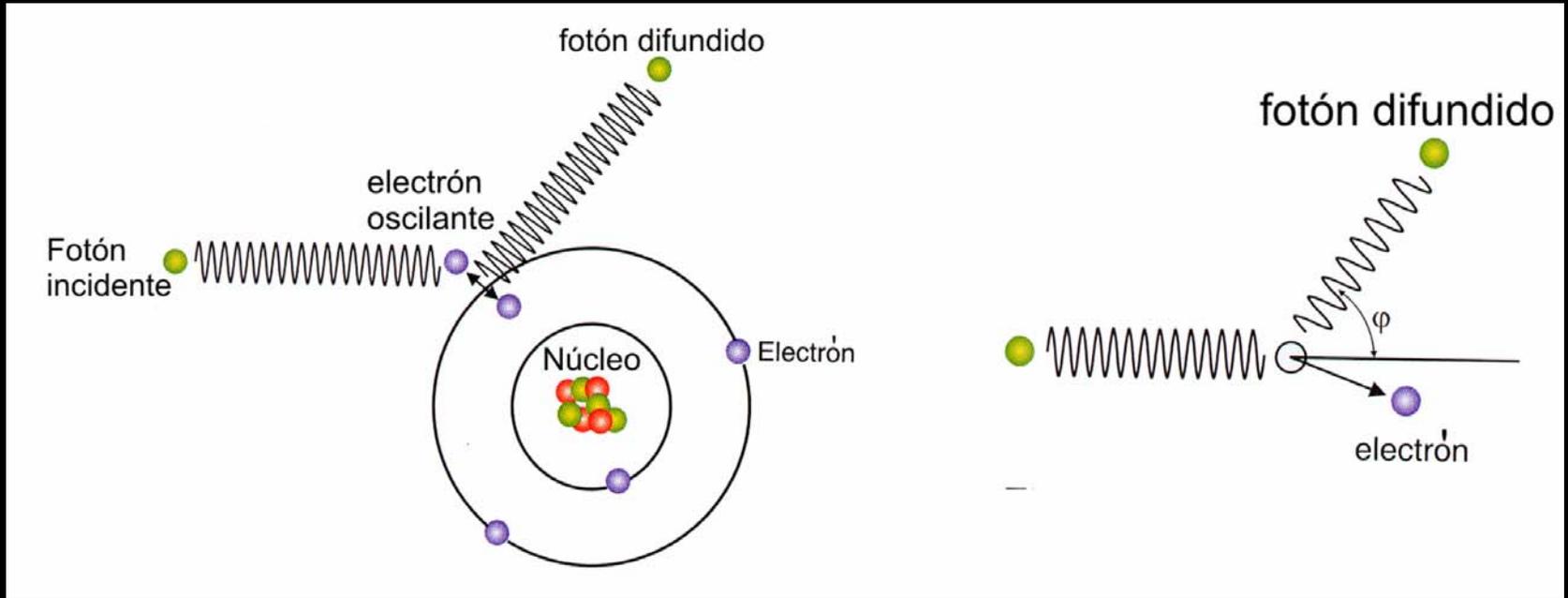
la absorción para elementos pesados es relativamente elevada

fuerte disminución de la absorción con el crecimiento de Z



En muestras multielementales es más difícil la cuantificación. Cada elemento puede presentar más de un salto y el grado en que cada radiación de cada elemento es absorbido por la muestra multielemental dependerá de las relaciones de las energías de los rayos-X característicos de los elementos respecto de los saltos de absorción

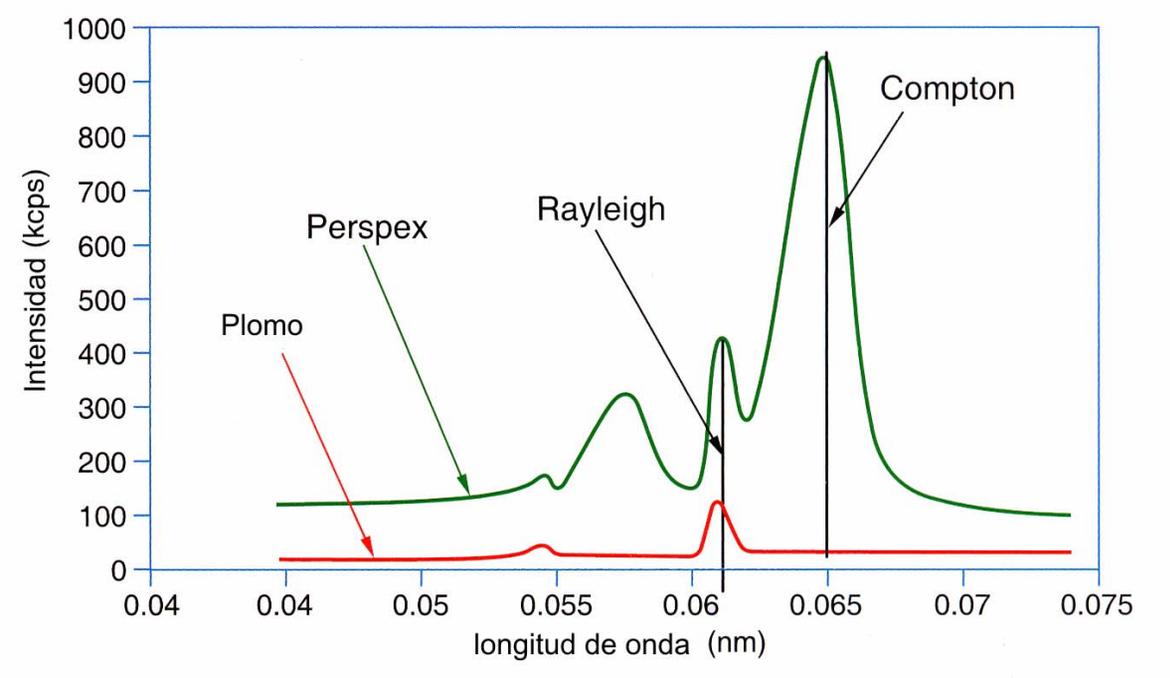
# DIFUSIÓN



**Difusión coherente:** Se produce por el impacto de fotones sobre electrones fuertemente enlazados (p.e. elementos pesados) que los hacen vibrar con la misma  $\lambda$  de la radiación incidente

**Difusión incoherente:** Se produce por el choque inelástico de los fotones contra los electrones de los átomos de la muestra

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \phi)$$



## Comparación de picos de difusión Compton para elementos ligeros y pesados

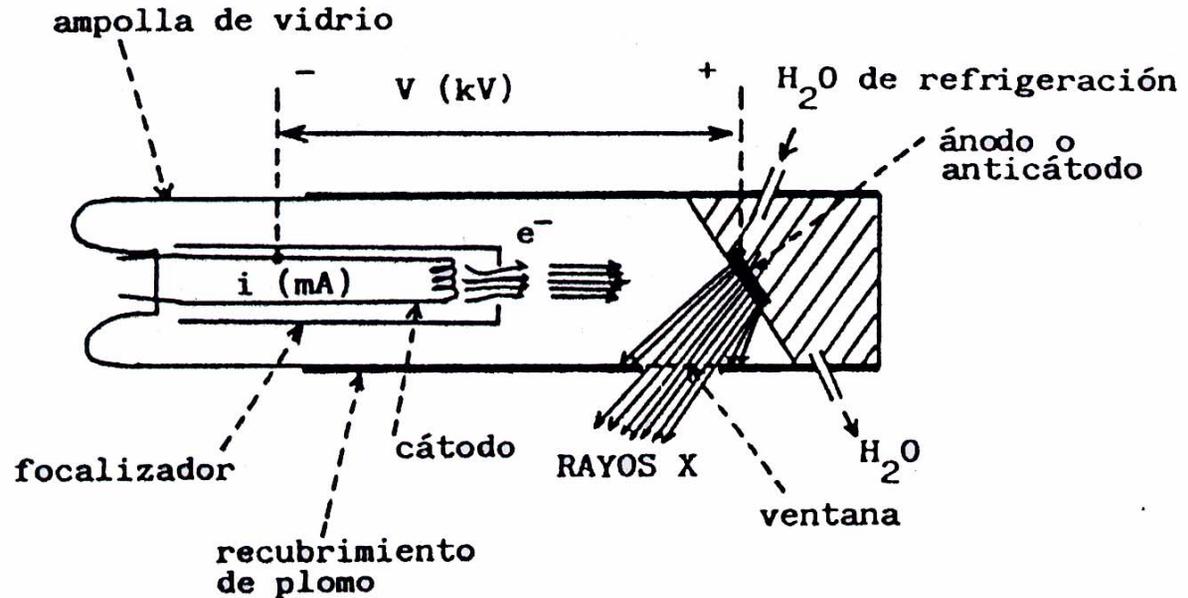
## Contribución de la absorción y difusión al de $\mu$ del Fe

KeV	$\lambda$ (Å)	$\tau$	$\sigma_{\text{coh}}$	$\sigma_{\text{inc}}$	$\mu$
30	0.413	7.665	0.293	0.128	8.087
20	0.620	25.10	0.532	0.117	25.75
15	0.827	56.78	0.768	0.105	57.66
10	1.240	171.5	1.241	0.085	172.8
8	1.550	306.8	1.3594	0.074	308.5
7,112	1.7433	413.4	1.796	0.068	415.2
7,111	1.7435	50.30	1.796	0.068	52.17
6	2.066	82.45	2.216	0.059	84.63
5	2.480	138.9	4.486	0.051	141.4
4	3.100	259.7	2.917	0.042	262.6
3	4.133	570.2	3.419	0.031	573.6

# GENERACIÓN DE RAYOS-X

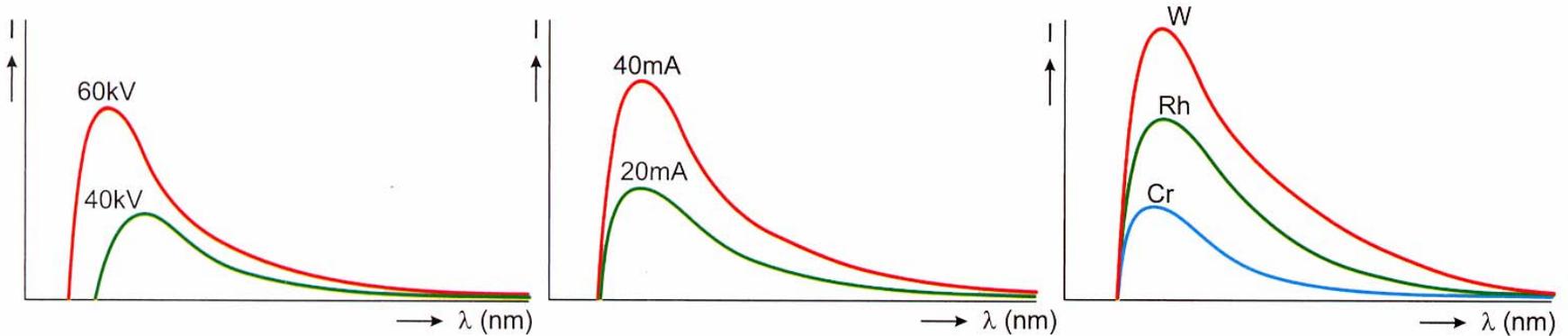
Se producen rayos-X siempre que una partícula con masa muy pequeña y dotada de gran energía cinética, sufra una brusca desaceleración por el choque con algún material

$$E_c = e \cdot V = \frac{1}{2} m v^2$$



# ESPECTRO CONTINUO

Se produce como consecuencia de desviaciones no cuantizadas de energía por fuerzas electrostáticas (repulsiones) y por choques con electrones libres



Dependencia del espectro continuo de rayos-X del voltaje, del amperaje y del material del anticátodo

Posee tres atributos importantes:

- Límite inferior de  $\lambda$  ( $\lambda$  mínima)
- Intensidad total emitida
- Distribución espectral

ej. tubo de W (74) a 45 Kv y 30 mA;  $I = 1.4 \cdot 10^{-9} \cdot 0.03 \cdot 74 \cdot 45 \cdot 10^6 = 6 \text{ w}$

$45 \cdot 10^3 \cdot 0.03 = 1350 \text{ w}$

$$\lambda_{\text{mín}} = \frac{12.3981}{Kv}$$

$$I = K i Z V^2$$

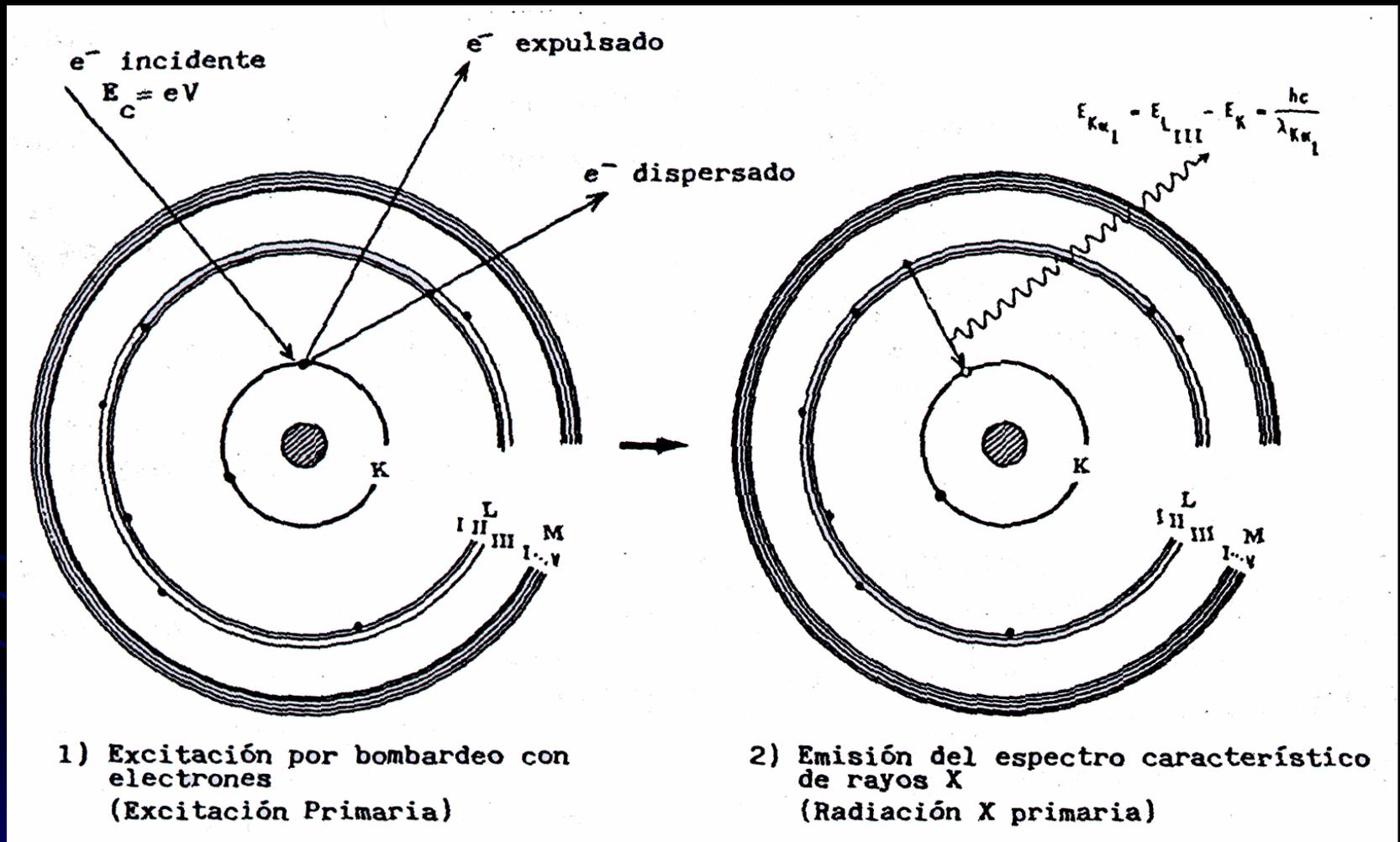
$$I_{\lambda} = C \cdot Z \cdot \frac{1}{\lambda^2} \left( \frac{1}{\lambda_{\text{mín}}} - \frac{1}{\lambda} \right) + BZ^2 \cdot \frac{1}{\lambda^2} \quad \text{expresión de Kulenkamff (1922)}$$

$$I_{\lambda} = C \cdot Z \cdot \frac{1}{\lambda^2} \left( \frac{\lambda}{\lambda_{\text{mín}}} - 1 \right) \quad \text{Ley de Kramers (1923)}$$

- **El espectro continuo es la parte principal de excitación de los elementos en la muestra**
- **La radiación característica sólo excita elementos cuyas líneas estén muy próximas a dicha radiación**



# GENERACIÓN DE LOS RAYOS-X CARACTERÍSTICOS



Las energías de transición son una propiedad fundamental de cada elemento y por tanto, podemos determinar  $\lambda$  características de cada elemento en un espectrómetro

# PROBABILIDAD DE EXCITACIÓN 2-3 K y 4-10 L

- Razón de salto de absorción “r”
- Intensidad relativa “f” de una línea característica dentro de su serie
- Campo de fluorescencia “ω”.

**Razón de salto de absorción:** es la probabilidad de que una absorción específica pueda darse.

$$r = \frac{\mu_{m\acute{a}x}}{\mu_{m\acute{i}n}}$$

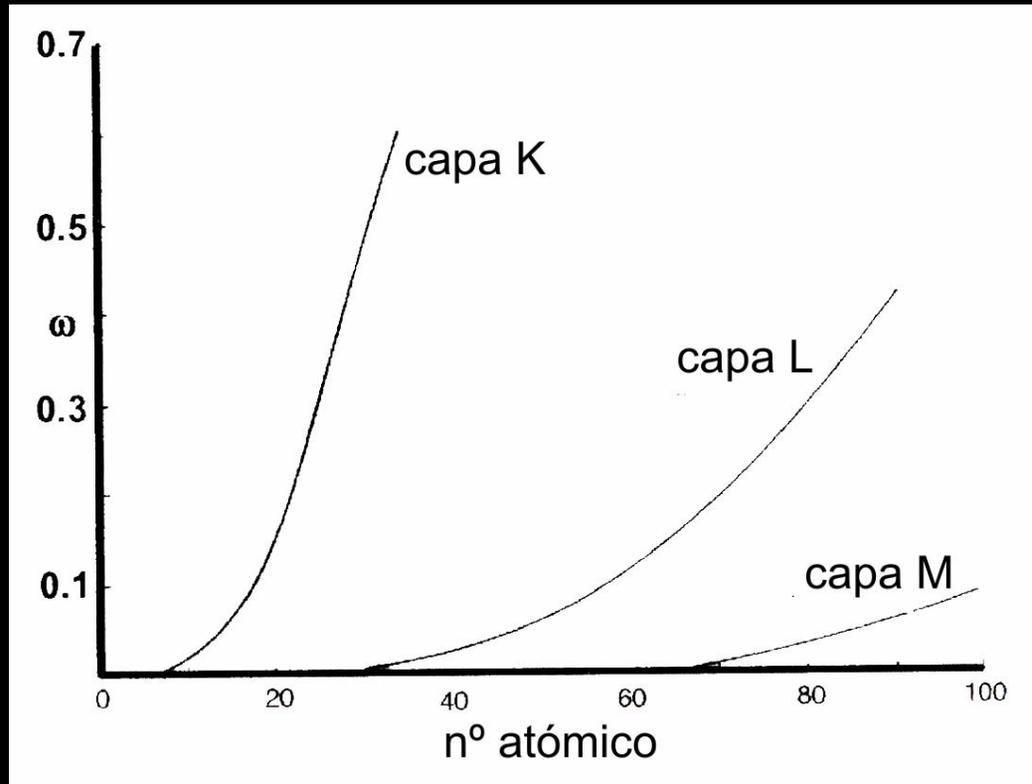
para cada discontinuidad de absorción

**Intensidades relativas de las líneas características dentro de cada serie K, L, M:**

$$f_{K-L_{2,3}} = \frac{I_{K-L_{2,3}}}{I_{K-L_{2,3}} + I_{K-M_3}} \text{ y } f_{K-M_3} = 1 - f_{K-L_{2,3}}$$

**Campo de fluorescencia:** probabilidad de que el fotón de fluorescencia deje el átomo sin ser reabsorbido dentro del mismo

$$\omega = \frac{n_s}{n_p}$$



**Campo de fluorescencia “ $\omega$ ” para las familias de niveles o capas en función del  $n^\circ$  atómico**

p.e. Na (11);  $\omega_{KNa}=0,02$