



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Tesis de licenciatura



**Instrumentación para el análisis cualitativo multi-
elemental en planta y suelos por EDXRF.**

Tesis Individual

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Ingeniería en Automatización

Presenta:

Alfredo Lombardo Alcántara

Dirigida por:

Dr. Ibrahim Serroukh

Alfredo Lombardo Alcántara
Alumno

Dr. Ibrahim Serroukh
Director de Tesis

Querétaro, México
Junio 2012

I. DATOS GENERALES

- **Opción de titulación:** Titulación por Tesis Individual.
- **Título del trabajo:** Instrumentación para el análisis cualitativo multi-elemental en planta y suelos por EDXRF.
- **Nombre del pasante:** Alfredo Lombardo Alcántara.
- **Expediente:** 126974.
- **Carrera:** Ingeniería en Automatización,
- **Línea terminal:** Electrónica Industrial.
- **Nombre del director de Tesis:** Dr. Ibrahim Serroukh.
- **Correo:** sr_freddy@hotmail.com

Capítulo 1

1.1 INTRODUCCIÓN

1.1.1 Abstract

El aporte de este trabajo se los procesos y herramientas implementadas para la optima obtención de un análisis cualitativo en plantas y suelos por medio de la técnica analítica de Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva, EDXRF, del como adaptar y optimizar algunos procesos como la calibración mediante el diseño de un Software con LabView que se requiere para tener un instrumento con más flexibilidad, facilidad en su manejo y factibilidad para su integración en próximos proyectos.

1.1.2 Determinación elemental y FRX

El poder determinar la composición química de un material o muestra representa una cuestión que es de gran interés ya que permite conocer su comportamiento y propiedades que lo definen. En la actualidad esto se a convertido en una factor significativo y muy importante a través de los diversos sectores que lo requieren como la industria e investigación en general.

A través de técnicas analíticas es posible hacer un análisis elemental y así, conocer su composición química ya sea de manera cualitativa, qué hay, como cuantitativa, cuánto hay. A su ves, es importante mencionar como cuestión especifica que estas pueden determinar los elementos presentes en: plantas, suelo, agua, materiales de construcción, aleaciones, pinturas, medicina, fertilizantes, comida en general, por nombrar algunos ejemplos. Entre estas técnicas, sobresalen: Cromatografía de gases, Espectrometría de Rayos X (XRS), ICP masas, absorción atómica e Infrarrojo.

Dentro de estas técnicas sobresalen los Rayos X y XRS de sus siglas en ingles X-Ray Spectrometry, ya que sus aplicaciones son amplias, desde conocer la estructura interna y cristalina por medio de la Difracción de Rayos X, XRD, hasta el contenido multi elemental por medio de la Fluorescencia de Rayos X, XRF.

Esta ultima, es la técnica que se toma para la realización de esta tesis de Ingeniería, donde la instrumentación de dicha técnica se implementa y estudia para poder llegar a un análisis cualitativo de manera semi-automatizada.

Cabe mencionar que las limitaciones también están presentes en los Rayos X y que serán tema de estudio y un punto de entrada para este trabajo. Como se menciona en el capítulo 5, *Consideraciones previas*, existen ciertas limitaciones en FRX como el hecho de no tener el conocimiento explícito de su resolución o sensibilidad en todo el rango de medición, tener que calibrar de manera repetitiva y requiere de conocimiento muy especializado para poder interpretar los resultados obtenidos. Estas limitantes serán explicadas más adelante en este trabajo y como el diseño y desarrollo de un software por LabView a través del análisis de señales facilita e incrementa las cualidades de ésta.

Capítulo 2

2.1 RAZÓN FUNDAMENTAL Y PROBLEMÁTICA

2.1.1 Particular

El equipo de EDXRF de la marca AMPTEK, por el que se ha optado; a pesar de tener la ventaja de ser un equipo que permite al usuario adaptar y configurar (geometría, parámetros) según la aplicación y contar con atributos competitivos, se convierte en una caja negra aislada ya que no se proporciona el software de manera abierta, dejando al usuario limitado en aplicaciones sencillas, sin posibilidad de adaptar el proceso de adquisición de datos para su posible optimización y sin oportunidad de integrar el equipo con algún otro proceso debido a que no contiene una interfaz que lo permita.

Todo esto, esta en función a su bajo costo en comparativa con otras técnicas como absorción atómica o por fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda, entre otras. Esto hace que el equipo requería desarrollo y diseño (instrumentación) tanto a nivel software como hardware para lograr los objetivos establecidos en el proyecto.

Al ser un equipo diseñado para diferentes aplicaciones, se debe establecer, calibrar y configurar para su puesta en marcha en la aplicación que se elija, en esta caso, la determinación multi-elemental en plantas y suelos. Para lograr esto se requiere un gran conocimiento en muchas disciplinas y experiencia en el área con la que no se cuenta. Demeritando un esfuerzo para el usuario iniciador que requerirá de este conocimiento necesario para poder usar el equipo, técnica, procesos, metodología y optimizar los procesos para el análisis cualitativo.

2.1.2 Indirecta

Internacionalmente la agricultura, minería, botánica, geología, medio ambiente, arte, criminología, restauración, industrias metalúrgicas, alimentarias, cementeras, químicas, petroquímicas, son ejemplos claros de sectores productivos, procesos industriales o áreas de investigación que emplean y demandan de métodos analíticos que sean capaces de determinar la composición química y brindar el contenido multi elemental.

La determinación elemental, particularmente en el caso de los metales pesados o elementos nocivos en tejidos animales y vegetales es un factor que nos atañe y que es primordial ya que desde el desarrollo de la industria química, se han liberado una gran cantidad de elementos nocivos para la salud hacia el medio ambiente, sin que exista una conciencia sobre el daño que pueden causar estos a los seres vivos y a nuestro planeta. Tan es así que en los últimos años ha surgido una nueva línea de investigación llamada bioacumulación, la cuál describe la tendencia de ciertas sustancias a acumularse en los tejidos de organismos vivos. Tomando en consideración la cadena alimenticia, el humano conforma un consumidor primario y secundario, de tal forma que la contaminación presente en animales y vegetales los recibe el humano también. Cabe mencionar y aclarar, que la problemática ambiental no es abordada en este trabajo, pero aquí se plantea únicamente como descripción del problema general y como un factor que propicia a una condición o zona en conflicto directamente.

Capítulo 3

3.1 ANTECEDENTES

3.1.1 Un poco de Historia

La espectrometría de rayos X (XRS), por supuesto, no es una técnica nueva. Los acontecimientos que dieron pauta a la experimentación, tuvieron lugar hace varias décadas. Poco después del descubrimiento de los rayos X en 1895 por Wilhelm Conrad Rontgen, la posibilidad de dispersión por longitud de onda (WDXRS) se demostró y Coolidge introdujo el “highvacuum” tubo de rayos X en 1913. Hubo un buen lapso de tiempo hasta entonces Friedmann y Birks construyó el primer comercial moderno espectrómetro de rayos X en 1948.

Con los semiconductores de Si (Li), anunció el nacimiento de XRF de energía dispersiva (EDXRF), se han desarrollado, principalmente en el Laboratorio Lawrence Berkeley, en torno a 1965. Una cambio en el ángulo y configuración fue publicado por primera vez por Yoneda y Horiuchi para dar nacimiento a reflexión total de fluorescencia de rayos X (TXRF). Ha habido manifestaciones de la posibilidad de micro-fluorescencia de rayos X (XRF) desde 1928 (por Glockner y Schreiber) y Chesley comenzó con las aplicaciones prácticas de los capilares de vidrio en 1947.

3.1.2 Nuestros tiempos; tecnología y electrónica para el desarrollo de XRS.

Durante la última década, el progreso notable y espectacular a menudo se ha hecho en el metodológico, pero aún más en los aspectos instrumentales de espectrometría de rayos X. Este progreso incluye, por ejemplo, mejoras considerables en la tecnología de diseño y producción de detectores, cañones y avances considerables en la parte óptica de rayos X, configuraciones especiales y métodos de computación. Todo esto se ha traducido en un mejor desempeño de análisis y nuevas aplicaciones, pero aún más en la perspectiva de mejoras posibles en el potencial de los rayos X en un futuro cercano.

Uno podría preguntarse si, a pesar de los avances notablemente estables, tanto instrumentales y metodológicos, XRS a llegado a un estado de saturación y la consolidación, típico de una técnica

de análisis madura y que se utiliza de forma rutinaria, pero es aquí donde las aplicaciones siguen en pie y se ve perfectamente reflejado en la historia que desde los inicios de los Rayos X con Rontgen en 1895, el avance tecnológico y aplicaciones son lo que ha ido transformando a los rayos X de un gran descubrimiento a una gran técnica.

Los rayos X siguen siendo los mismo desde el comienzo, es por eso que la instrumentación, desarrollo y diseño es lo que le a dado el impacto que hoy en día la Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía tiene.

3.3 Fluorescencia de Rayos X por Energia Dispersiva, EDXRF.

Los rayos X son conocidos en todo el mundo por el hecho de que son absorbidos por la materia con la que interactúan y en el caso de ser una placa fotográfica o material fotosensible, obscurecerla dejando en color blanco la sombra de los huesos (materia inorgánica, mineral). Gracias a los rayos X se puede contar con radiografías médicas u odontológicas que es la primera aplicación desarrollada después de su descubrimiento en 1895.

Una aplicación de los rayos X que no es muy conocida pero si utilizada a nivel industrial e investigación en general es la Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva, una técnica en el campo de la fluorescencia de rayos X muy interesante y cambiante, debido a sus múltiples aplicaciones que con el tiempo han ido implementándose en todos los ámbitos; industrial, comercial e investigación. Fue originalmente usada para analizar muestras de geología, minería, joyería, criminología y se vio desarrollada con avances en la computación y tecnología. Encontró su lugar en variados laboratorios analíticos, debido a sus ventajas como técnica frente a otras, siendo:

- Una técnica no destructiva en el sentido de que la muestra analizada permanece inalterada durante el análisis.
- Se obtiene un análisis inmediato, multi elemental y aplicado a cualquier tipo de muestra.
- Para el análisis cualitativo no es necesario un proceso de preparación de la muestra ni el calibrado con patrones.
- Al ser no destructivo, es aplicable para el análisis cualitativo de objetos de valor como son los bienes de interés cultural.
- Permita un amplio y rápido barrido del objeto que permite detectar heterogeneidades del material constituyente y zonas de composición homogénea.
- Bajo costo aunado a la rapidez en la adquisición del espectro y resultados.

La fluorescencia de rayos X puede ser adaptada al tipo de análisis mediante la adecuada elección de sus componentes: la fuente de excitación, colimador, detector y accesorios como una cámara de vacío. Sin embargo el equipo con el que se cuenta, a pesar de sus grandes ventajas como

técnica para el análisis analítico, se requiere instrumentación y caracterización para obtener resultados asertivos dependiendo de la matriz que se este analizando o la aplicación que se le vaya a dar. Es un equipo que se encuentra en modo genérico debido a la gran variedad de aplicaciones que se le puede otorgar a esta técnica, de tal forma que el usuario le de el uso requerido y no se limite su utilidad. De manera análoga desde el punto de vista de instrumentación se podría explicar este punto como el hecho de tener el sensor primario únicamente, por ejemplo, un fotodiodo y un fototransistor.

La aplicación de EDXRF que se estudia y desarrolla surge a partir del alto impacto presente en la calidad de productos alimenticios agrícolas de alto consumo en la dieta mexicana, como lo es el frijol en particular, debido a la introducción de especies transgénicas, fertilizantes o abonos químicos, gran contaminación por metales pesados, elementos no aptos para el consumo humano en el medio ambiente y producción intensiva de baja calidad. Todo esto repercute en la calidad del producto final, que en este caso, el producto a estudiar será el frijol por su gran uso en la cocina y tradición mexicana, un producto del campo mexicano junto con el maíz y la calabaza desde épocas prehispánicas y que hasta la fecha se cultiva en grandes cantidades en el campo mexicano.

El hecho de instrumentar para la consolidación de una técnica que permita hacer un análisis cualitativo y cuantitativo basado en estándares, así como la herramienta o software que permita gestionar (parametrizar) y servir como visor del análisis y procesos implícitos en el Hardware del detector; permite reducir costos en gran medida y de forma significativa, aunado al hecho de poder desarrollar y contar con una técnica analítica para el estudio de materiales, arte, agricultura, geología y más, dentro de la Facultad de Ingeniería, dando apertura y oportunidad a una gran cantidad de estudios derivados o soportados por esta.

En consecuencia, este proyecto busca enfocar y extender esta técnica en el análisis cualitativo y cuantitativo en plantas, a través de la adaptación y configuración conforme a lo requerido por la muestra (planta orgánica) y la caracterización en la respuesta del equipo en esta aplicación. De esta forma se obtiene un equipo y técnica no solo útil si no con grandes ventajas debido al control de la parametrización conforme una interfaz y programa que permitan tener un mayor control y análisis del espectro a obtener debido a su posible gestión y visión.

Capítulo 4

4.1 Justificación

4.1.1 Justificación de la aplicación. ¿Por qué plantas y suelo?

Técnicas analíticas para la determinación elemental en plantas como el frijol, calabaza, maíz, acelga, alfalfa son necesarias y de alta demanda ya que la de calidad del producto esta correlacionada con el nivel porcentual total de cada elemento presente en el producto alimenticio aunado a que son productos alimenticios de alto consumo en el país y se requiere un control de calidad del producto al igual que certificación en algunos casos de producción a nivel industrial. Simplemente *el frijol y el maíz forman parte de los 11 granos básicos de mayor interés en mundo (SAGARPA, “Granos y oleaginosas para el mediano y largo plazo a nivel nacional”)* y la segunda actividad más importante para el uso de suelo en el estado de Querétaro es la agricultura de temporal representando un 22% en la cual se siembran el maíz y frijol independientes y asociados siendo una práctica tradicional y ventajosa al asociar ambos cultivos debido a que los campesinos ven disminuido el riesgo por pérdida al sembrar un solo cultivo. (CONCYTEQ, “Potencialidad Agrícola”).

Es por esto que un análisis multi-elemental del sustrato (suelo) y planta es importante, ya que permitiría conocer la calidad del producto, que día a día a partir de fertilizantes químicos, contaminación y semillas genéticamente modificadas crean una baja en la calidad nutrimental del producto a consumir por la población.

4.1.2 Justificación particular

Mediante el diseño de un software con LabView se instrumenta, equipa y automatiza la técnica, facilitando el análisis con la auto detección de elementos, auto calibración y optimización de algunos procesos. Se tendrá mayor y mejor control al momento de calibrar y menor tiempo en análisis del espectro para mayor productividad y obtención de resultados fiables.

Con este trabajo, a través de la instrumentación y diseño se suma un valor agregado al potencial implícito en la técnica analítica como tal y con esto, se facilita un método semi-automatizado, impactando en la Universidad Autónoma de Querétaro y México, dando apertura y vinculación a la Facultad de Ingeniería con otras carreras y proyectos de la Universidad como Química, Biología, Ingeniería Civil, geociencias, suelos, Arqueología, y restauración en Bellas Artes entre muchas más, así como con industrias o instituciones en el exterior.

Es necesario ver el capítulo siguiente donde se habla de las consideraciones que se deben de visualizar para mayor comprensión del alcance y limitaciones.

4.3 Justificación de la técnica. ¿Por qué EDXRF?

Una técnica con gran potencial debido sus cualidades Vs costo, portabilidad, rapidez en medición, no destructiva, con gran flexibilidad para su uso en diferentes aplicaciones y con gran factibilidad y viabilidad de implementación en México aunado al hecho que hay muy pocos equipos en México de EDXRF: Instituto de Física (IF) de la Universidad de Guanajuato (UG) en León, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) e Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) y portátiles solo en León y UNAM. Mientras que en países como Europa y China cuentan con una cantidad significativa.

Country	Relative contribution (%)	Language
China	13.4	25 % English 75 % Chinese
Russia	10.2	70 % English 30 % Russian
Japan	8.0	55 % English 45 % Japanese
Other Asian	4.8	100 % English
Germany	9.3	95 % English
Italy	6.3	100 % English
UK	4.8	100 % English
Other European	26.2	100 % English
USA	5.4	100 % English
Other American	5.4	100 % English
Australia	3.6	100 % English
Africa	2.7	100 % English

Comparativa de la participación de laboratorios de diferentes países en cuanto a las publicaciones generadas en el año de 1998 sobre Espectrometría de Rayos X y lenguaje en el que fueron publicadas, estudio realizado por Analytical Abstracts.

Es importante a su vez remarcar que, si bien el presente proyecto requiere de un gran monto de conocimientos en ingeniería en instrumentación, electrónica, programación y análisis de señal, como en física atómica, metrología, probabilidad, estadística, espectroscopia, química analítica, tecnología de materiales, la conjunción interdisciplinaria de dichas aptitudes científicas está totalmente orientada hacia una aplicación práctica demandada en varios sectores de la sociedad. El dominio e integración de estas áreas del conocimiento; ciencias básicas y de la ingeniería es necesario para la realización de este proyecto, haciendo de esto, una tarea complicada pero muy interesante con gran impacto científico y tecnológico en nuestro País.

Capítulo 5

5.1 Consideraciones previas.

Se debe tener en cuenta que en el análisis de suelos mediante EDXRF, en cuanto a la sensibilidad de la técnica analítica respecta, tiene algunas limitaciones que se pueden centrar en tres aspectos: el análisis se realiza a nivel superficial y por lo tanto no se obtienen resultados de los estratos más internos del suelo, Dos, sólo detecta elementos con un número atómico entre 11 y 92, es decir, elementos inorgánicos y tres, el análisis es puntual.

Para la primera consideración, no existe alguna posibilidad de mejora debido a que es una limitante intrínseca del equipo y técnica analítica pero en lo que respecta al punto 2 y 3, se aborda y se habla al respecto en este trabajo más adelante pero es importante recalcar que no son puntos para abordar como problemática, es decir, solo se hace referencia a ellos para que el lector tenga mayor entendimiento de la técnica.

En cuanto al análisis puntual de la muestra, una mesa de coordenadas XY, da la oportunidad de mover la muestra de manera semi automatizada y de esta forma realizar varias mediciones en varios puntos de la muestra. En lo a la sensibilidad respecta, se podría aumentar la eficiencia, incorporando una cámara de vacío o nitrógeno que purgue la atmósfera entre el cañón y la muestra de tal forma que menos absorción de fotones se presentaría en dicho espacio.

Otro aspecto que se debe considerar es que este trabajo se desarrolló para en análisis en plantas y suelo. De requerir otra aplicación, será necesario ciertas modificaciones en la configuración y parámetros. El que EDXRF pueda aplicarse a una gran gama de aplicaciones, esto no indica que este listo para hacerlo.

Capítulo 6

6.1 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

6.1.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X, XRF

6.1.1.1 Sobre los rayos X

Desde el descubrimiento de los rayos X en 1895 por *Wilhem Conrad Röntgen* en la Universidad de Würzburga través del tiempo los físicos buscaron definir la naturaleza de esos rayos desconocidos. Destacando los siguientes hallazgos:

- □ Straubel y Winkelmann, descubrieron la fluorescencia de rayos X secundarios por rayos-X primarios.
- Ewald y Von Laue [6], demostraron la difracción de rayos X y la naturaleza discreta de la materia
- Haga y Wind, experimentaron la difracción y establecieron su posible longitud de onda en unos $\lambda \approx 10^{-10}$ m
- W. H. Bragg y W. L. Bragg, demostraron definitivamente la teoría de difracción y obtuvieron el primer diagrama de NaCl. Propusieron una sencilla relación entre la estructura y la λ de los rayos X:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

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 [7]:

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda}$$

(2)

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

Los rayos X poseen una serie de propiedades que podemos resumirlas de la siguiente manera [5]:

1. Se propagan en línea recta con una velocidad de aproximadamente 3×10^8 m/s.
2. No son afectados por campos magnéticos ni eléctricos.
3. Son absorbidos diferentemente al atravesar materia de composición, densidad y espesor variable.
4. Son reflejados, difractados, refractados y polarizados.
5. Son capaces de ionizar gases.
6. Son capaces de afectar propiedades eléctricas de líquidos y sólidos.
7. Son capaces de liberar fotoelectrones y electrones de retroceso.
8. Son capaces de producir reacciones biológicas, como el daño y muerte de células vivientes como así también producir mutaciones genéticas.
9. Pueden ser emitidos en un espectro continuo.
10. Pueden ser emitidos también como una línea espectral característica de los elementos químicos.

6.1.1.2 Generación de líneas espectrales

El espectro de líneas XRF de un elemento se origina cuando uno a más electrones son expulsados de los niveles internos de los átomos a los que están ligados, creándose vacantes en uno o más orbitales y convirtiendo a los átomos en iones inestables (figura 4.3) [2]. Para que los átomos alcancen de nuevo un estado más estable las vacante de las capas internas son ocupadas por los electrones de orbitales superiores. En estas transiciones los electrones sufren pérdidas de energía que pueden dar lugar a fotones denominados rayos X. Así, la creación de una vacante en la capa K ($n = 1$) es seguida por una sucesión de transiciones espontáneas de electrones, cada una llena una vacante en un nivel inferior produciéndose la emisión de un rayo X, dejando a su vez una vacante en un nivel superior.

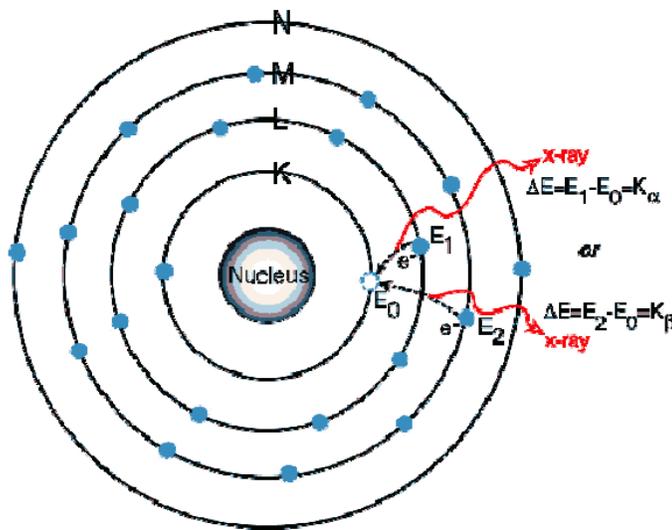


Figura 4.1 Reacomodo de electrones dando lugar a rayos X característicos

Como la transición electrónica corresponde a la diferencia de energía entre dos orbitales atómicos, el fotón emitido tiene una energía característica:

$$\Delta E = E_f - E_i \quad \square \square \square$$

que corresponde a la diferencia de energía de estos dos niveles, y por tanto, es distintivo del átomo. Las transiciones son prácticamente espontáneas, produciéndose dentro del intervalo de los 10⁻¹² y 10⁻¹⁴ segundos después de la creación de la vacante electrónica en la capa. El resultado de este proceso en un gran número de átomos, es la generación simultánea de transiciones, una serie de rayos X, formando un espectro para cada elemento.

6.1.1.3 Nomenclatura de las líneas de fluorescencia

Las líneas del espectro de fluorescencia de un elemento están agrupadas en series (K, L, M, ...). Comúnmente se utiliza la nomenclatura dada por Siegbhan que consiste en:

1. El símbolo del elemento químico
2. El símbolo de la serie (K, L, M, ...) indica en que capa se encuentra la vacante que se llenó
3. Una letra griega (α,β,γ,...) usualmente con un subíndice denota la línea particular de cada serie.

6.1.1.4 Rendimiento de fluorescencia de rayos X

No todas las ionizaciones que ocurren en un átomo conducen directamente a la emisión de rayos X, ya que existen fenómenos competitivos. De tal forma que se han ido realizando ajustes del rendimiento de fluorescencia mediante ecuaciones empíricas hasta llegar a la forma estándar dada por la siguiente expresión [21]:

	Línea K	Línea L
C ₀	0.037	0.178
C ₁	0.03112	0.003
C ₂	0.544X10 ⁻⁴	0.89X10 ⁻⁴
C ₃	-0.125X10 ⁻⁵	-0.267X10 ⁻⁶

$$W = \frac{\left(\sum_{i=0}^3 c_i Z^i\right)^4}{1 + \left(\sum_{i=0}^3 c_i Z^i\right)^4} \quad \square \square \square$$

Tabla.- Coeficientes para a línea k y L

Una representación que lo hace más entendible, aparece en la siguiente figura, en donde se observa como los rendimientos de fluorescencia para la línea K aumenta a medida que aumenta

el número atómico del elemento y, por lo tanto, para elementos ligeros la producción de electrones Auger domina sobre la de rayos X.

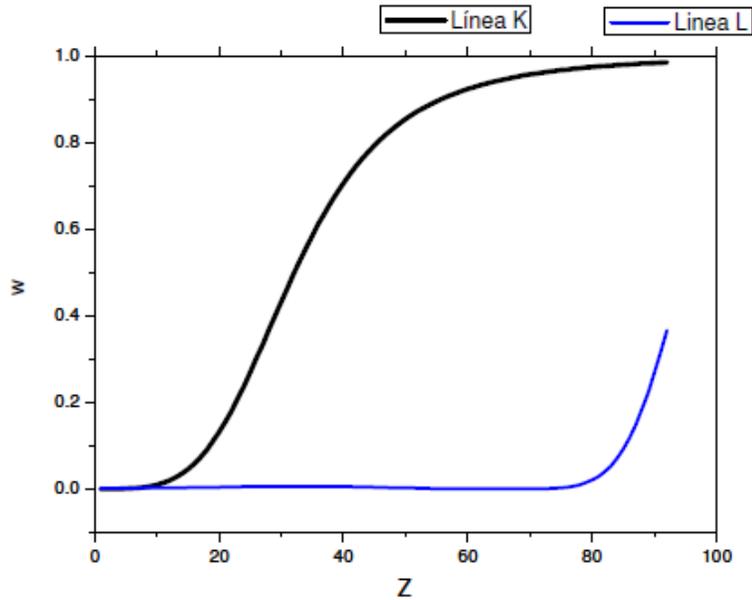


Figura 4.2 Eficiencia de las líneas espectrales respecto al número atómico **Z**

6.1.2 INSTRUMENTACIÓN

6.1.2.1 Generador de rayos X

Utilizamos un haz de rayos X formado por el bremsstrahlung generado en un tubo de rayos X y las líneas de fluorescencia propias del ánodo. El bremsstrahlung está constituido por un espectro continuo de fotones cuyas energías varían desde los 0 keV hasta un valor máximo que depende del potencial al que trabaja el tubo de rayos X.

Los elementos constituyentes en las plantas y suelos presentan un amplio intervalo de valores de números atómicos. Desde los más ligeros como el silicio, fósforo, azufre y el potasio, además de los componentes de los compuestos orgánicos y nitrógeno, hasta los más pesados como el mercurio, plomo y arsénico. Por esta razón, es necesaria una fuente de rayos X que pueda excitar un amplio rango de elementos. El tubo de rayos X cumple muy bien estas premisas y se ajusta a los criterios mencionados en el apartado anterior, por lo que el sistema de generación de rayos X seleccionado.

Respecto al intervalo de potencial de trabajo, hay que tener en cuenta que el potencial óptimo para la excitación mediante continuo propia de un tubo de rayos X es el que sitúa el máximo de la curva de intensidad en función de la longitud de onda en un valor de esta última mayor que el borde de absorción de una de las líneas de fluorescencia de rayos X propias del elemento que se analiza.

Hay que tener en cuenta que los métodos físicos de análisis elemental mediante esta técnica no sólo dependen de la emisión de las líneas correspondientes a las energías de la capa K, sino que también se puede contar con la detección de energías características de las capas L y M. En el caso de elementos de alto número atómico, las líneas de fluorescencia de las series L y M menos energéticas, son detectables con un equipo de bajo voltaje.

Otro parámetro importante que hay que considerar es la intensidad del tubo de rayos X. Su elección depende principalmente de la tasa de conteo capaz de discriminar el detector de rayos X seleccionado, En cualquier caso, debe tenerse en cuenta que [23]:

Debe evitarse el fenómeno de apilamiento del espectro adquirido, que da lugar a la aparición de picos suma debido a la llegada de dos fotones al detector en un tiempo muy corto. Estos picos pueden inducir a error en la interpretación del espectro al asignarle un elemento inexistente.

El tiempo muerto del detector no debe ser alto. Cada potencia de trabajo tendrá una intensidad de corriente óptima que evite los anteriores problemas.

6.1.2.2 Detector

Existen unos parámetros que caracterizan a un detector y cuyos valores son relevantes para optimizar los resultados del equipo de detección [24][25][26].

- Resolución energética, parámetro importante que indica la capacidad de distinguir dos fotones de energía parecida. Eficiencia geométrica, intrínseca y de foto pico

Para definir la eficiencia, consideramos una fuente puntual de fotones de energía E_0 la eficiencia geométrica corresponde a la fracción de radiación emitida por la muestra que geoméricamente interceptada por el detector. La eficiencia intrínseca se define como la fracción de fotones que son detectados frente a los que inciden en el volumen sensible del detector. La eficiencia a bajas energías se ve afectada por la absorción en la ventan del detector, mientras que a altas energías viene limitada por el grosor del detector.

- Ventana del detector

Es un factor relevante dado que constituye la zona muerta donde los fotones pueden ser absorbidos. La ventana de entrada del detector debe ser diseñada de acuerdo con el tipo de radiación y la energía que se vaya a detectar.

Para rayos X, el material y el espesor de la ventana deben ser elegidos con el fin de ser lo más transparentes posible a la radiación, suficientemente duro, de bajo número atómico y duradero.

- Sistema de Adquisición

Este sistema se encarga, principalmente, de codificar, clasificar y almacenar las señales que proporciona el detector.

6.2.3 Calibración

Puesto que los rayos X característicos son el principal factor en la toma de una medición en FRX, es fundamental para poder medir las energías con precisión la calibración previa. En este caso, el equipo que requiere de calibración es el detector y el analizador multi canal, MCA.

Una vez que los rayos X inciden sobre el detector, el detector envía un impulso eléctrico al MCA. Uno puede pensar en el MCA como un clasificador de monedas de escritorio. Así como el clasificador de monedas será el lugar de cada moneda en su contenedor correspondiente, dependiendo del tamaño de la moneda, el MCA depositará en el canal correspondiente a los rayos X dependiendo de su energía. Los datos registrados son un conjunto de números, cada número representa el número total de rayos X para cada nivel energético o energía (intensidad). La colocación de los números de la matriz representa el número de canal, en orden ascendente (Figura 7).

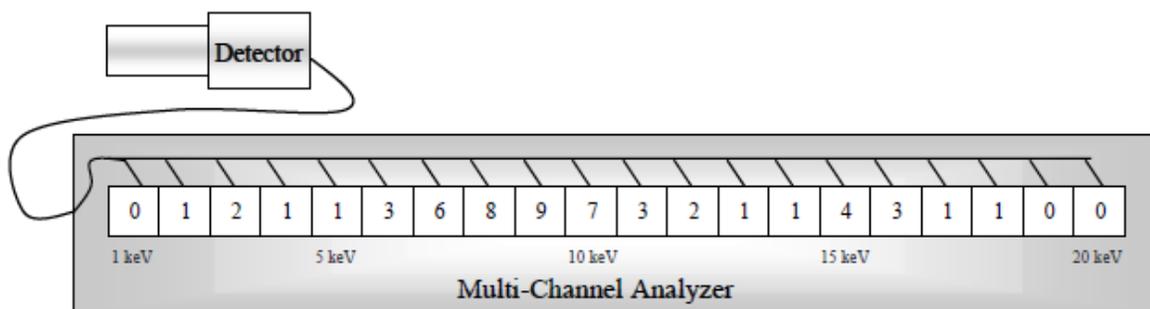


Figura 7.0 Imagen que explica de manera sencilla como vendría siendo un analizador multi canal, MCA, de sus siglas en ingles Multi Channel Analyzer

La calibración es un proceso en el que los valores específicos de energía se asignan al canal correcto en el MCA. Esto se hace mediante el envío de los rayos X de energía conocida al MCA, una vez que el usuario identifica los canales por donde los rayos X fueron asignados, se podrán asignar los valores de energías conocidas a esos canales. Ya que no es práctico asignar valores de energía para cada canal de forma manual, el proceso de calibración consiste en la identificación de seis-ocho canales con valores de energía conocidas y luego aplicar una curva técnica de conexión a los puntos de datos. A través de este método, todos los canales en la MCA se puede calibrar indirectamente.

Capítulo 7

7.1 HIPOTESIS Y OBJETIVO

7.1.1 OBJETIVO GENERAL

A través de la Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva, EDXRF, y la instrumentación requerida, poder realizar un análisis cualitativo semi-automatizado en plantas y suelos, de tal forma que se permita determinar óptimamente el contenido multi-elemental.

7.1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS:

Facilitar el análisis cualitativo a través del desarrollo e implementación de un software que determine automáticamente los elementos químicos en plantas y suelos.

Generar la documentación que sea requerida para dar guía a los procesos involucrados en el análisis cualitativo.

Optimizar los procesos de la técnica EDXRF comercial mediante la implementación de algoritmos implícitos en el diseño de un software por LabView y así dejar la base para futuros trabajos.

Capítulo 8

8.1 METODOLOGÍA

Recopilación de información para su estudio y análisis

A través del estado del arte en investigaciones concernientes a fluorescencia de rayos X en interdisciplina con botánica, agricultura, química, biología y medio ambiente en general se recopilará información que permita tener historial y fuentes fidedignas que permitan tener una base para el análisis y estudio de este proyecto.

Construcción del espectrómetro de EDXRF.

La primera etapa consiste en la adquisición de un cañon portatil de rayos X y su fuente de poder. Este dispositivo permitira la estimulación de la muestra (planta o suelo) para la obtención de los rayos X característicos de los diferentes elementos químicos. Los espectros de rayos X se colectarán mediante un detector semiconductor de tipo Si-PIN.

Capacitaciones

Dada la naturaleza de la investigación que requiere de muchas disciplinas, capacitaciones y cursos dados por especialistas en temas específicos será requerido para poder incrementar y optimizar el tiempo en la curva de desarrollo/aprendizaje de tal forma que se pueda tener los conocimientos base para empezar a realizar pruebas con su debida precaución y seguridad debido a que la técnica a implementar tiene un peligro inherente que debe ser tomado a consideración antes de su uso. Es por eso que cursos (llevados en instituciones certificadas y especializadas) en seguridad radiológica, uso de patrones y técnica en FRX serán tomados en cuenta como una parte significativa dentro de esta metodología a seguir.

Pruebas

Ya con conocimiento teórico y previas capacitaciones será posible realizar las primeras pruebas con el equipo para obtención de primeros resultados sin considerar muestras y análisis.

Adaptación y caracterización

Ya con conocimiento teórico-práctico el comienzo de un análisis profundo del instrumento será llevado a cabo, mediante la caracterización del mismo. De esta forma será posible su adaptación para la búsqueda de la configuración pertinente a la aplicación.

Manejo de muestras

Parte fundamental para la correcta obtención de resultados cualitativos. Aquí se ve la importancia que tiene el material a estudiar (frijol y suelo) dentro de la técnica, las limitaciones y oportunidades que se tienen, así como comparativa con otras técnicas ya que el manejo de la muestra es un caso muy particular a tratar.

Instrumentación

La implementación del control y gestión del proceso es sumamente importante ya que permitirá resultados más veraces a través de la correcto manejo del equipo con el desarrollo de un software que sea gestor. Es decir el software es parte fundamental para el análisis del espectro fluorescente ya que permitirá visualizar y analizar los histogramas de las cuentas fotónicas en clases (canales) de energía, generando así los espectros de FRX

También forma parte en este punto, el diseño e implementación de los soportes vertical y horizontal para el cañon y detector, el porta muestras y adaptaciones menores como el hecho de cambiar una base de hierro que viene con el equipo de fábrica a un material más ligero.

Análisis

Cualitativo, semi cuantitativo y cuantitativo. Con el conocimiento teórico-practico, correcta gestión, configuración, calibración, caracterización, uso de patrones y muestras será posible analizar los espectros y darles una interpretación de tal forma que se pueda determinar la presencia de los elementos y en que cantidades, tanto relativas como absolutas a través de estandarez como normalización del proceso.

Resultados, conclusiones y difusión

Con hipótesis planteada, desarrollo y experimentación de pormedio, los resultados seán obtenidos de tal forma que se podrá dar conclusión al trabajo y con esto dar la difusión de resultados en foros científicos y publicación en artículos de ser posible.

Capitulo 9

9.1 RECURSOS MATERIALES Y HUMANOS

9.1.1. Recursos Materiales

Debido a la naturaleza de la investigación y al campo interdisciplinario al que se atiene, el trabajo se desarrollará en diferentes instituciones que se muestran a continuación, donde se colaborará y se hará uso de las instalaciones que son especializadas en el área de espectroscopia, metrología, Química e Ingeniería.

- Laboratorio de Física Química en la Facultad de ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro, UAQ
- Rancho Amazcala de la Universidad Autónoma de Querétaro, Amazcala
- Instituto de Geociencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM
- Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ININ.
- Instituto de Física de la Universidad de Guanajuato. UG

El equipo que se tiene disponible para el desarrollo de este trabajo:

- Equipo de Fluorescencia de Rayos X, AMPTEK
- Tubo de rayos X con ánodo de plata
- Detector de Si-PIN con ventana de 25 mircas de Berilio

9.1.2. Recursos Humanos

Integrantes y función de colaboración en el proyecto:

- 1) Alfredo Lombardo Alcántara - Universidad Autónoma de Querétaro.
Colaboración: Estudiante de licenciatura, autor de Tesis
- 2) Dr. Ibrahim Serroukh – Universidad Autónoma de Querétaro
Colaboración: Director de Tesis, asesor y coordinador de proyecto de EDXRF
- 3) M.C. Gilberto D. Gutiérrez D. – Instituto de Física de la Universidad de Guanajuato
Colaboración: Asesor para conocimiento Teórico y practico en Física cuántica, espectroscopia de rayos X.
- 4) Samuel Tejeda – Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Colaboración: Estándares, normas y protección para rayos X.

Capítulo 10

10.1 RESULTADOS

- Se cuenta con una técnica analítica por EDXRF semi-automatizada, capaz de determinar los elementos químicos con un número atómico mayor a 12 y en concentraciones mayores a 10ppm, en plantas y suelos.
- El desarrollo de un software que facilita y optimiza el análisis cualitativo gracias a la identificación semi-automática de los elementos presentes en los espectros fluorescentes, siempre y cuando la relación ruido-picos de interés, sea 1:10 y el criterio del FWHM se establece correctamente por el usuario.
- Implantación de una interfaz gráfica en el diseño del Software que integra los parámetros por gestionar, espectro, elementos detectados, función de ajuste y parámetros de la medición en general.
- Optimización en el proceso de calibración mediante:
 - La calibración automática del analizador multicanal MCA
 - La implementación de un algoritmo que ajusta el espectro basado en el resultado estadístico de materiales de referencia con su certificación de la IAEA.
- Generación de la documentación necesaria para el correcto análisis cualitativo por EDXRF en plantas y suelos compuesta por manual de usuario, procedimientos, fuentes de referencia y certificados.

- Algoritmo correctivo que permite al usuario darse cuenta si algún parámetro pueda ocasionar un análisis cualitativo con error mayor. De forma mas especifica (si la muestra por analizar esta mal posicionada, mediante el tiempo muerto es como se da cuenta el programa que esta muy lejos o muy cerca y lo indica con un mensaje)

10.1.1 Resultados, análisis.

Mediante este desarrollo y diseño de software es posible optimizar el proceso de análisis debido a la auto calibración, auto detección de elementos presentes en la muestra y deja bases a proyectos futuros para poder seguir desarrollando el programa de acuerdo a los requerimientos y necesidades que su aplicación demande.

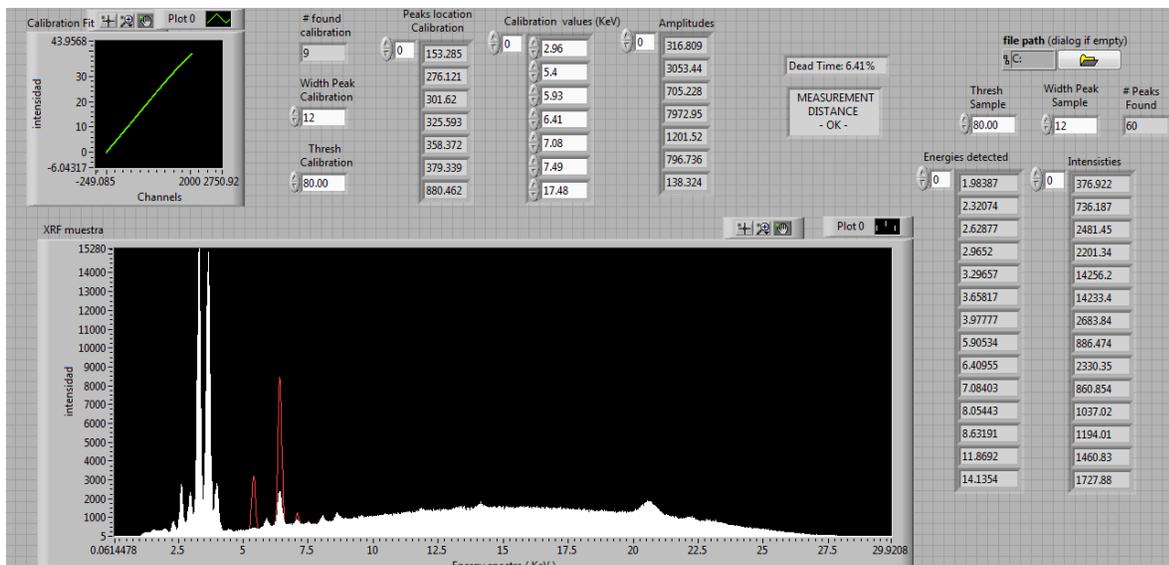


Figura 10.2

Panel grafico. Se puede ver la curva de ajuste (espectro verde) para la calibración, los elementos detectados (derecha) y los espectros, tanto de la muestra (espectro blanco) por analizar y el patrón (espectro rojo)

En cuanto a la calibración, se opta por el método de cubic spline para calibrar el equipo de EDXRF, específicamente el MCA y optimizar este proceso. Estudios previos marcan que entre

mas puntos de referencia, energías conocidas, se utilicen, mejores resultados y menor error en el proceso cualitativo y cuantitativo. Se utilizan 6 energías conocidas para ajustar y calibrar el espectro.

Aunado a esto, se implementa un proceso de calibración automática de tal forma que el usuario no tiene que preocuparse por calibrar cada vez que prenda el equipo. Que en sus principios era mucho tiempo invertido y un tanto tedioso.

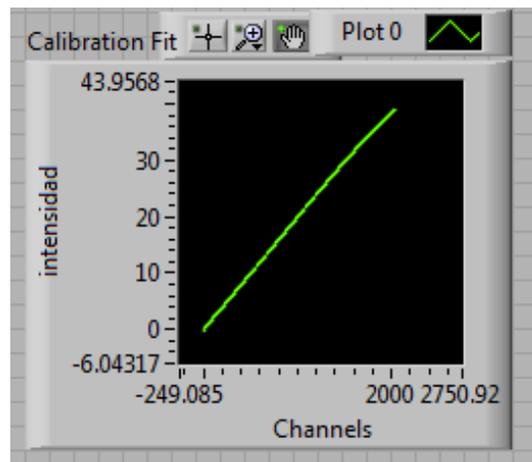


Figura 10.3

La figura 10.3, muestra la linealidad de la calibración. Al ultimo se puede ver como no es tan lineal como al principio debido que la matriz a analizar (planta y suelo) tiene la mayoría de los elemento en las primeras $\frac{3}{4}$ partes del espectro, el 80% de las energías específicas están localizadas en el primer cuarto del rango de tal forma que se opta por calibrar con 6 picos conocidos ubicados en las primeras $\frac{3}{4}$ partes del rango total del instrumento.

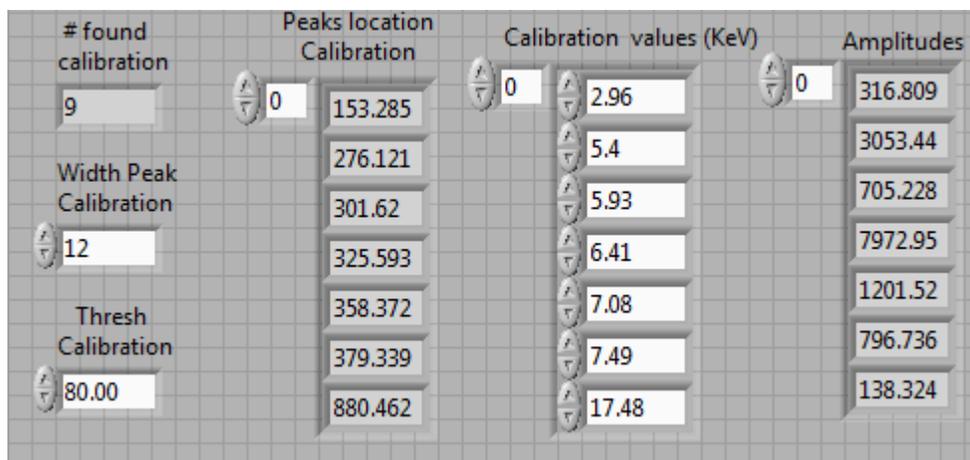


Figura 10.4

En la figura anterior, 10.4, se puede ver parte de la interfaz grafica con el usuario en donde el programa indica cuales fueron los picos que utilizo para calibrar, en medio los valores conocidos de los mismos en KeV y sus amplitudes. Width y treshold son dos parámetros que la persona al mando, define con ayuda del manual de usuario y procedimientos (documentación).

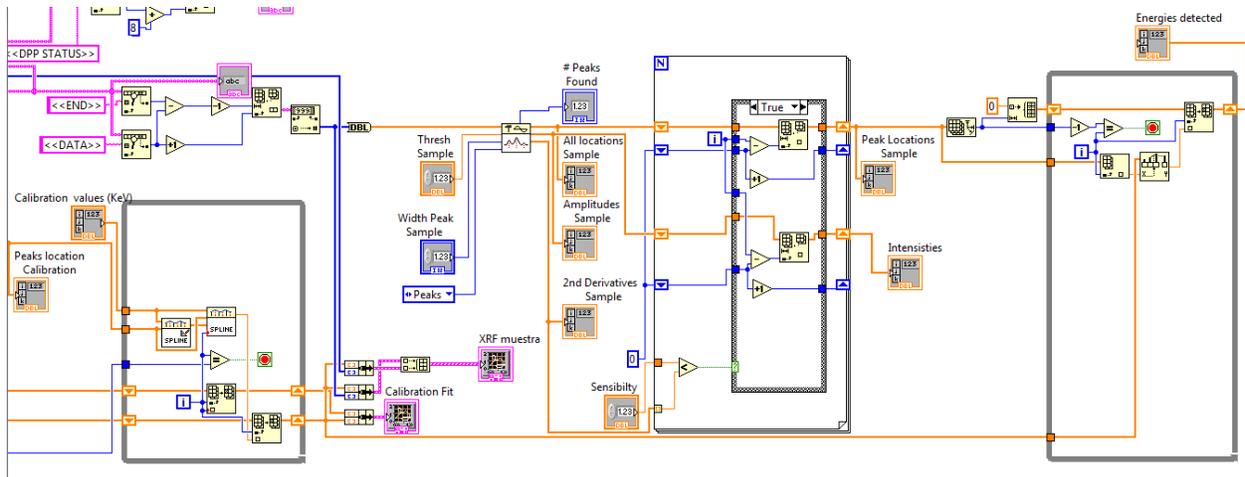
Específicamente ayudan al programa a decidir que es un pico y que es ruido. El treshold establece que los picos por debajo del valor indicado deben ser tomados como ruido o energías que no me interesan y width, ancho, indica el numero de puntos a tomar para determinar que es un pico. Si un pico en el espectro se forma con menos de 12, en este caso, no se considera para la calibración.

A continuación el resultado obtenido del software desde la parte algorítmica y esquemática, que integra la optimización mediante la auto calibración, ajuste con cubic spline y detección de picos semi automatizado. Para su explicación más detallada favor de referirse al manual de usuario que se encuentra en el laboratorio de Física Química de la Universidad Autónoma de Mexico, como parte de la documentación generada como parte de la instrumentación del proceso de análisis cualitativo en plantas y suelos por EDXRF.

Dentro del manual de usuario y procedimientos, se indica claramente los puntos que el usuario debe de tomar en cuenta para un análisis cualitativo correcto. El software no resuelve todo, es necesario que las condiciones y parámetros estén establecidas correctamente para que la medición sea satisfactoria y pueda el software detectar los picos sin mayor problema y con una

efectividad del 95%. Esto se explica en la documentación con más detalle; cuestiones que delimitan el buen funcionamiento de la técnica optimizada:

- Width deberá estar sintonizado correctamente entre 10-14 donde 12 es el valor que por default se establece debido a que 12 puntos resultó ser el valor óptimo encontrado después de medir 3 patrones diferentes, 3 veces cada uno con diferentes valores de Width. Los patrones tienen certificado por la IAEA donde indican los elementos presentes, de tal forma que la auto detección de energías específicas (picos) tendrían que cuadrar con los elementos que el certificado tiene.
- Treshold es otra variable que el usuario puede modificar pero de hacerlo incorrectamente podría causar una mala detección de picos o energías de manera automática. Esta variable esta en función al tiempo de muestreo, ya que entre más tiempo de muestreo la línea de fondo del espectro fluorescente se suaviza y los picos presentes se acentúan de tal forma que mayor intensidad o amplitud se obtiene.
- En el manual de usuario y procedimientos se establece que para matrices de tipo vegetal (plantas) y suelos se recomienda utilizar 5 min de muestro con 30KV a 10 microA en el cañon. De esta forma la auto detección de picos será asertiva en un 95% de lo contrario podría disminuir si no se ajustan los valores de manera proporcional. Tiempo de muestreo, intensidad, tiempo muerto, distancia, amplitud, auto detección de pico están intrínsecamente ligadas dando a entender como el hardware y el software están de la mano y no se puede aislar uno del otro.



Capítulo 11

11.1 CONCLUSIONES

La culminación del análisis cualitativo por fluorescencia de rayos x, EDXRF no solo se alcanza si no es mejorado en algunos procesos como la calibración y el análisis. Facilitando el análisis cualitativo gracias a la detección semi-automática de energía específicas de elementos preentes en las muestras a analizar.

A partir de la optimización y documentación implementada, gracias al desarrollo, diseño e instrumentación en general, ahora el análisis cualitativo es admisible a cualquier usuario que cuente con conocimientos mínimos y la factibilidad de un análisis cualitativo es grande. Áreas de oportunidad se crean ya que nuevos usuarios o interesados podrán seguir desarrollando por LabView , nuevos usuarios que no tienen conocimiento en espectroscopia y demandan el uso del equipo.

Optimización en el tiempo de análisis da como resultado mayor eficiencia para la investigación o interpretación de resultados siendo esto una gran ventaja ya que la técnica como tal se da a conocer por su rapidez y bajo costo. Esto crea un valor agregado a la técnica brindando atributos de competitividad.

12.1 REFERENCIAS

- [1] Gilberto D. Gutiérrez V, Tesis de Maestría: *Espectroscopia de EDXRF aplicada al análisis de contenido metálico en sustratos orgánicos*, Diciembre 2007
- [2] National Instruments Corporation, LabView User's Manual, Part Number 320999E-01, April 2003 Edition
- [3] R. Cesareo, G. Gigante, A. Castellano. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 428, 1999, 171-181
- [4] ININ, "Manual para EDXRF", Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, 2011
- [5] Carlos Alberto Pérez, Tesis doctoral, Análisis por microfluorescencia de rayos X con radiación sincrotrón utilizando óptica capilar: principios, desarrollos y aplicaciones.
- [6] W. Greiner: Quantum Mechanics – Special Chapters, Ed. Springer, 1998
- [7] Galindo A., Pascual P., Quantum mechanics I, Ed. Springer, 1990
- [8] E. P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, pag. 60, Plenum Press, New York (1970).
- [9] R. E. Van Grieken and A. Markowicz, Handbook of X-Ray Spectrometry: methods and techniques, Marcel Dekker, New York (1993).
- [10] J. H. Hubbell and I. Øverbø, J. Phys Chem. Ref. Data, Data 8, 69 (1979).
- [11] J. H. Hubbell et al., J. Phys Chem. Ref Data 4, 471(1975).
- [12] G. R. Lachance, F. Claisse, Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application, John Wiley & Sons Ltd. (1995).
- [12] Graham Lawes, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanálisis. Analytical Chemistry by Open Learning. ACOL. London

- [13] Gabriel, B.L. SEM: A User's Manual for Materials Science. ASM. USA, 1985
- [14] Bousfield, Surface Preparation and Microscopy of Materials. Wiley. UK, 1992
- [15] Feliu Ortega M.J. La Microscopia Electrónica de Barrido en el estudio de Materiales Arqueológicos, Cuadernos del Instituto Aragonés de Arqueología, Teruel, 1996
- [16] García Ramos, G.; Linares López, M.D.; Abad Casal, L. Estudio Físicoquímico y Mineralógico de algunas pinturas murales y revestimientos murales de Bolonia, 1977-78
- [17] GARCIA P. Francisco, "Acumulación de arsénico en el cultivo de habas", Agronomía Costarricense, Costa Rica, 2007
- [18] 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).
- [19] J.H. Scofield, Phys. Rev. A, 9, 104 (1974).
- [20] Ron Jenkins, X-Ray Fluorescence Spectrometry, 2nd Edition, Volume 152 in Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications.
- [21] R. Cesareo: X-Ray Detectors Centro Interdipartimentale di ricerca per l'analisi dei modelli e dell'informazione nei sistemi biomedici, Università di Roma(1995)
- [22] HERMAN Winick, X-Ray Data Booklet, Lawrence Berkeley National Laboratory, 33p-70p, 2011