

EMPLEO DE LA COMPUTADORA EN LA INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS DE FLUORESCENCIA POR RAYOS X

Francisco José Fabregat-Guinchard *
Luis Manuel Guerra-Garduño **

RESUMEN

Se ofrece un programa de computación (FORTRAN IV) para la interpretación cualitativa de los difractogramas por fluorescencia de rayos X que se emplean en los laboratorios de análisis minerales. La finalidad propuesta es ahorrar tiempo y favorecer las labores rutinarias de los analistas mediante este procedimiento de tecnología aplicada.

SOMMAIRE

Présentation d'un programme (FORTRAN IV) pour l'interprétation qualitative des diffractogrammes de fluorescence "X" employés dans les laboratoires d'analyse. L'utilisation de cette technologie appliqué permet d'une part un gain de temps, et d'autre part de favoriser les travaux routiniers des analystes.

INTRODUCCION

La generalización lograda actualmente en los análisis de materiales por el método de fluorescencia de rayos X, gracias a la indestructibilidad de la muestra y a su rapidez, ha hecho que este método sea muy empleado en los laboratorios.

El procedimiento es realmente sencillo y comprende dos etapas:

- a) Obtención del difractograma por fluorescencia.
- b) Su interpretación en tablas adecuadas.

Esta interpretación requiere atención y tener en cuenta varias circunstancias analíticas que pueden falsear los resultados. Para ayudar a los analistas en esta rutina cotidiana y ofrecerles seguridad, a la par que facilidad en sus determinaciones cualitativas, se presenta un programa de computación. No pretende ser este artículo una investigación revelante de nuevos caminos, sino sencillamente una investigación tecnológica que favorece las labores habituales.

LA RADIACION ROENTGEN

Resultan los rayos X en el impacto de un haz de electrones de suficiente energía, contra un obstáculo llamado anticátodo. Si este choque es elástico no se libera energía y la radiación difundida se llama *coherente* (difusión de Rayleigh), y tiene la misma longitud de onda λ que la del rayo incidente. Se producen un espectro continuo con otro característico superpuesto. La difracción de los rayos X es un caso especial sencillo de difusión coherente. También pueden producirse rayos X radiando un material con un haz roentgenológico primario: parte de la energía se absorbe y parte se difunde con longitud de onda λ , mayor. Esta difusión se llama *incoherente* (difusión Compton) produciendo sólo un espectro característico (o discontinuo). El término "fluorescente" se debe a esta segunda manera de producción de rayos X.

El total σ de radiación difundida se compone de sus dos partes, coherente e incoherente:

$$\sigma = \underbrace{Z f^2}_{\text{coherente}} + \underbrace{(1 - f^2)}_{\text{incoherente}}$$

* Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, UNAM.

** Consejo de Recursos Minerales, México, D. F.

en donde f es el llamado factor electrónico de estructura.

Las líneas del espectro característico sólo se producen cuando los electrones incidentes llegan al anticátodo con suficiente energía para desplazar electrones desde las cubiertas más internas del átomo: El espectro característico se divide en series K, L, M, . . . según que se origine por las vacantes en las cubiertas K, L, M, respectivamente (Figura 1).

Por lo tanto, la línea K_{α} tiene una longitud de onda inversamente proporcional a la diferencia $E_k - E_{L_{\alpha}}$, siendo E_k y $E_{L_{\alpha}}$ respectivamente los potenciales de ionización de los orbitales atómicos K y L. Cuando se registran estas radiaciones en un contador

(de tipos Geiger, de centelleo o proporcional), se obtiene un espectro con tantos máximos (líneas o picos) cuantos estados de energía haya disponibles para un electrón transferido. Las líneas estadísticamente más probables son la K_{α} y la K_{β} para el orbital K y de la L_{α} a la L_{γ} para el orbital L. Las series M y N de orbitales atómicos se presentan únicamente en elementos de número atómico muy elevado, careciendo de interés práctico en los análisis por espectroscopía de Rayos-X.

Como es obvio por las energías de transición de los orbitales K y L, la espectroscopía por fluorescencia de Rayos-X cubre el rango del espectro electromagnético comprendido entre 0.1 y 100 Angstroms.

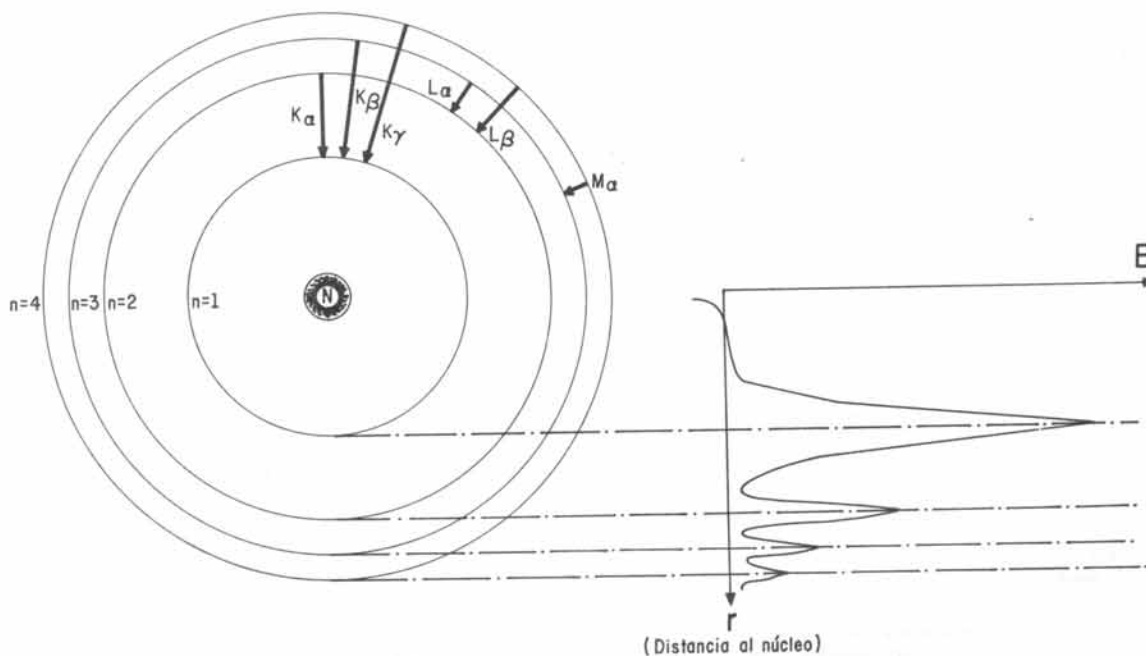


Figura 1.- Emisión de radiaciones por las cubiertas electrónicas del átomo.

LA INTERPRETACION DEL DIAGRAMA

Se hace posible la determinación de unos 80 elementos mediante el difractómetro por fluorescencia, desde aquellos cuyo número atómico $Z > 10$, y concentraciones muy variadas: a partir de unas 200 p.p.m.; más en los casos extremos se requieren de técnicas especiales.

NOTA: Elementos desde 23.V al 60.Nd con las series K y desde 62.Sm al 92.U en las series L. Ambiente de vacío o de helio: 11.Na al 22.Ti —La ventana del Geiger es un problema puesto que el berilio es relativamente opaco a las series K del Na, Mg, Al, Si y P. El poliéster Mylar es casi transparente a la radiación K del carbono. Teflón es bueno para F; nitrocelulosa y formar para ondas de unos cuantos centenares de Å.

Para cada elemento, se logra en el difractograma (gráfica) una serie de máximos correspondientes a su radiación característica. Conociendo de antemano las líneas de un elemento, se puede analizar el espectro de una muestra para identificarlas y determinar si ese elemento en particular existe o no en la pieza analizada.

Para interpretar los diagramas por fluorescencia se mide la posición angular (2θ) de los máximos. Hay tablas con esos valores 2θ para varios cristales analizadores. (Cf. Bibliografía).

Como por el programa se comparan directamente los valores calculados (tabulados) desaparecen automáticamente las posibles líneas de no diagrama,

las de Compton y los reflejos anómalos. Además de la interpretación de los picos leídos, para juzgar si representan en realidad algún elemento presente, se impone a la computadora condicionar la decisión a la presencia simultánea de 2 líneas $K\alpha_1$ y $L\beta_1$; más no una separadamente. Las segundas de cada par siempre menos intensas que las primeras, excepto en el caso del Pb en que no es así.

Para eliminar las líneas del anticátodo se evitan sencillamente sus valores tabulados, aunque no se puede prescindir el entrar en comparación con ellas porque alguno de sus máximos podría ocultar el pico de cierto elemento presente.

Hay varias razones que impiden la correspondencia matemática de la posición angular de los máximos con sus valores tabulados (afinación de equipo, cambios de temperatura, alteraciones de λ

sobre todo al decrecer Z ,... para tolerancia de lo cual se impone a la computadora un margen de coincidencias con ± 0.4 grados 2θ .

EL EQUIPO

No está en la índole de este artículo la descripción detallada del equipo y de los procedimientos operatorios, sino sólo recordar algunas particularidades que ayuden directamente a la comprensión del programa de computación propuesto.

El difractor es de cristal plano, tipo no focalización. Parte de la radiación fluorescente emitida por la muestra llega a la superficie de un cristal analizador tallado paralelamente a los planos difractantes que se hayan de emplear. El cristal y el detector se mueven con ángulos θ y 2θ con respecto al primer colimador (Figura 2).

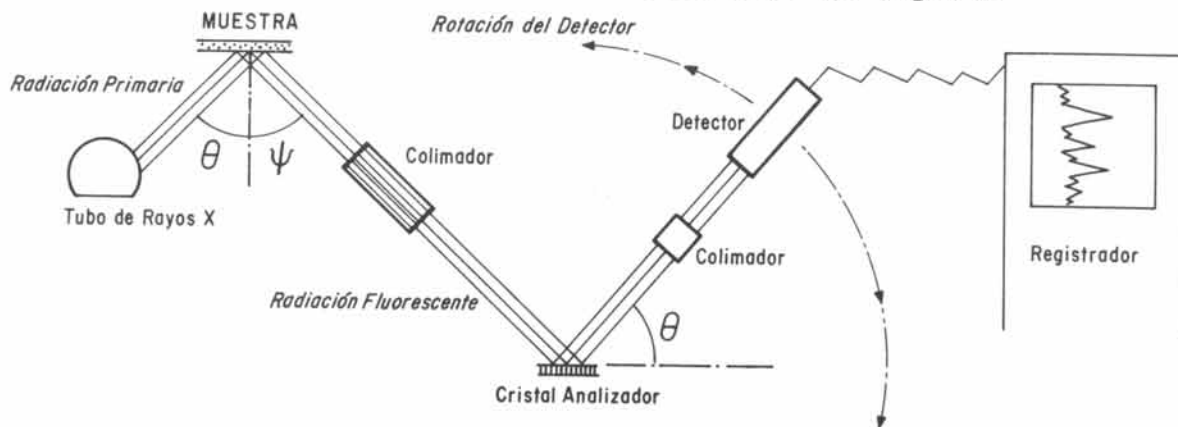


Figura 2.—Esquema de los rayos en el difractor de fluorescencia.

Suelen emplearse de preferencia los tubos de W, Cr y Ti, ...; no debiendo usarse anticátodos cuya radiación característica interfiera con la del elemento que se analice (la de W interfiere con las de Ni, Cu y Zn; la del Cr, con la de Mn). En general, se deberá emplear la radiación cuyas líneas características sean un poco menores que las aristas de absorción de los elementos por analizar. Los tubos de Cr o de Mo no son apropiados para determinar trazas de silicatos.

VENTAJAS CON EL EMPLEO DEL PROGRAMA DE COMPUTACION

Las ventajas que proporciona la aplicación de un programa de computación a la interpretación cualitativa de un difractograma por fluorescencia son:

- Ayuda a la síntesis de los datos tabulados.
- Evita los errores de repetición por rutina.
- Facilita una comparación más exacta porque pasan en revisión todos los datos.
- Tiene cuenta de todas las constantes y correcciones impuestas.
- Reduce el tiempo de interpretación. El tiempo requerido para obtener una gráfica es de unos 55 minutos y el de su medición de unos 10 minutos. Este es común para cualquier procedimiento de interpretación.
- Si la interpretación es manual, requiere de 20-35 minutos.
- Con la interpretación electrónica se necesitan unos 4 minutos para perforación de tarjetas o transcripción en teletipo, y sólo 2.86 segundos de proceso.

CRISTALES ANALIZADORES (Figura 3).

		Plano refl.	Espaciado d (Å)
• Topacio		300	2.712
• Fluoruro de Li	LiF	220	2.848
• Fluoruro de Li	LiF	200	4.028
• Cloruro de Na	NaCl	200	5.641
• Silicio	Si	111	6.271
• Germanio	Ge	111	6.532
• Cuarzo		1011	6.686
• Pentaeritrol	PE	002	8.742
• Tertrato-de-etilendiamina	EDDT	020	8.808
• Fosfato diácido de amonio	ADP	110	10.646
• Yeso		020	15.185
• Etalato ácido de K	KAP	001	26.63

* Son los más empleados

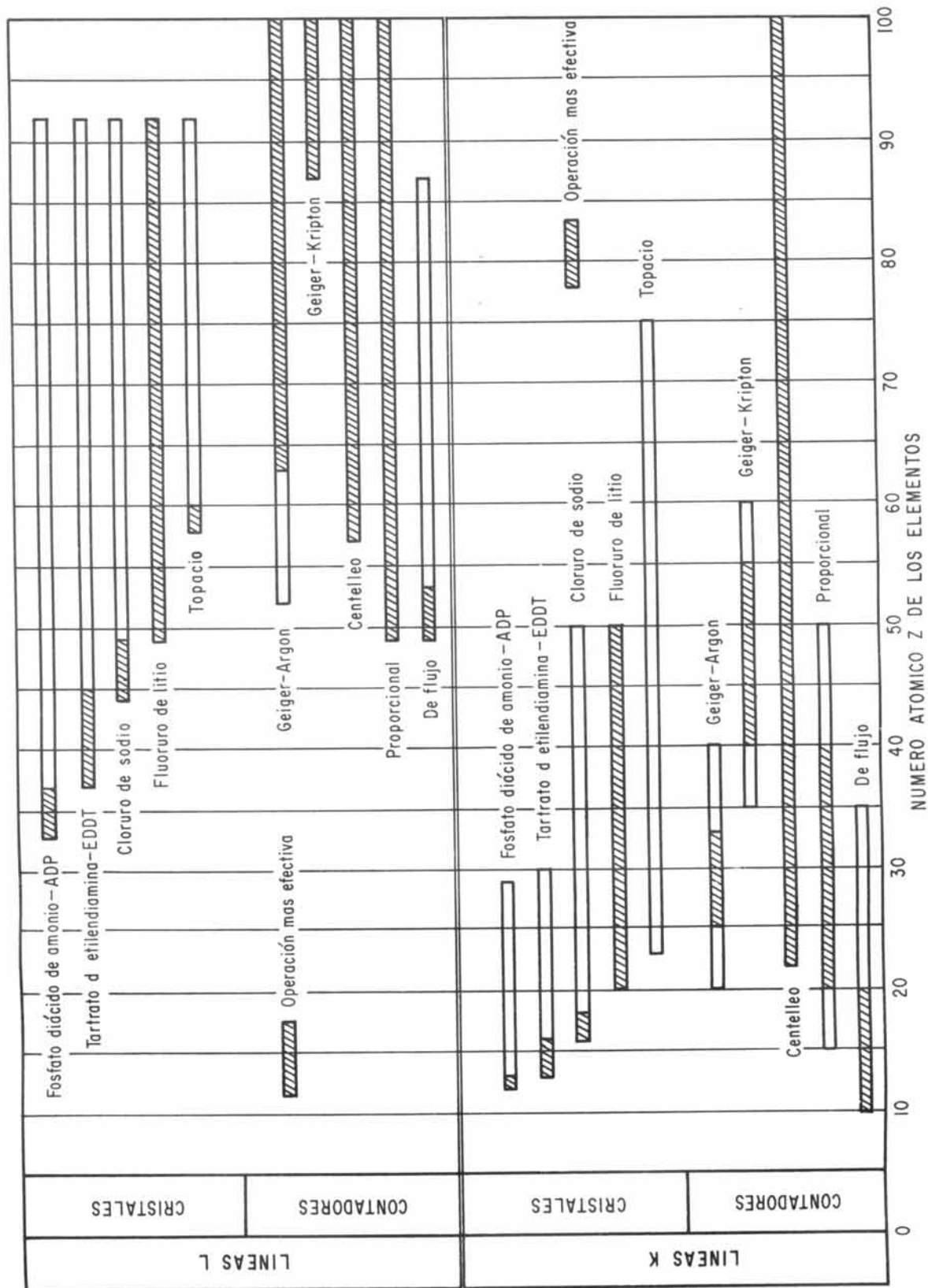


Figura 3.—Esquemas para la selección de cristales analizadores y de contadores (Norelco).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

OBRAS FUNDAMENTALES

- Birks, L. S. (1959) "X-ray Spectrochemical Analysis". Interscience, New York.
- Jenkins, R. y de Vries, J. L. (1967) "Practical X-ray Spectrometry" Centrex, Eindhoven.
- Liebhaafsky, H. A. *et al.* (1960) "X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry". Wiley, New York.

REVISTAS

- Advances in X-ray Analysis
Analytical Chemistry
Applied Spectrometry
Analytical Review (bianual de Analytical Chemistry)

APENDICE

A continuación se presenta el desarrollo del programa correspondiente.

TABLAS

- Powers, M. C. (1957) "X-ray Fluorescent Spectrometer Conversion Tables for Topax, LiF, NaCl, EDDT and ADP Crystals". Philips Electronics Instruments, New York.
- White, E. W. *et al.* (1965) Crystal chemical studies by X-ray fluorescence. *Adv. X-ray Analysis* 2, 239.

```

C ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X. PRGR. 158
C
C EBCDIC.- BURROUGHS 8700.- FORTRAN IV.
C
C TARJETAS DE DATOS
C
C TARJETA 1.- DATOS DE CONTROL:
C   COL.1-3   K= NUMERO DE MAXIMOS LEIDOS EN LA GRAFICA (AQUI SE SUPONE ANTICA
C             TADO W)
C   COL.4-6   MM= NUMERO DE TARJETAS DEL PAQUETE DE FLUORESCENCIA (TABLA), EX-
C             CEPTUANDO LA PROPIA DEL ANTICATODO, QUE SE HA DE RETIRAR -
C             (W=74)
C   COL.7-9   LL = CRISTAL EMPLEADO PARA FLUORESCENCIA:
C             1 - TOPACIO
C             2 - LIF
C             3 - NaCl
C             4 - EDDT
C             5 - ADP
C   COL.10-15 NN = NUMERO DE REGISTRO DE LA MUESTRA ANALIZADA
C TARJETA 2 Y SS.- MAXIMAS LEIDAS EN LA GRAFICA DIFRACTOMETRICA (FORMATO 10F8.2
C                 EN GRADOS 2THETA
C SE PODRAN EMPLEAR 2 O MAS TARJETAS, DE NO CABER EN UNA.
C TARJETA 3 Y SS.- PAQUETE DE TARJETAS CON LA TABLA DE FLUORESCENCIA, SEGUN EL -
C                 CRISTAL EMPLEANDO. CADA TARJETA COMPRENDE:
C                 N = NUMERO ATOMICO DEL ELEMENTO
C                 LE,LA,LO = NOMBRE DEL ELEMENTO (I,ORDEN)
C                 FLU(M) = POSICION DE LAS LINEAS KA1,KB1,LA1,LB1 COMPREN-
C                 DIDAS ENTRE 2TH=8 Y 114 GRADOS
C MAY QUE ELIMINAR DE ESTE PAQUETE LA TARJETA DEL ELEMENTO EMPLEADO COMO ANTI-
C CATODO (W=74)

```

```

DIMENSION FLU(4),PIC(50),V(4),CR(5) ,JOS(4,100)
PRINT 8888

8888 FORMAT (" UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO",/10X,"INSTITUTO
* DE GEOLOGIA",/14X,"* * * * *",/6X,"LABORATORIO DE CRISTALOG
*RAFIA",/14X,"* * * * *",/11)
READ 3,K,MM,LL,NN
3 FORMAT (3I3,16)
DATA CR/"TOPAC ","LIF ","NaCl ","EDDT ","ADP "/"
PRINT 8,CR(LL),NN
8 FORMAT (11//,20X,"ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X",/1,40X,
*CRISTAL EMPLEADO",A6,/1,40X,"RADIACION W",/1,40X,"MUESTRA NUMERO
*1",I6,/1,25X,"MAXIMOS INTERPRETADOS",/21X,"ELEMENTOS IDENTIFICADOS
* EN LA MUESTRA",/1)
READ 2,(PIC(L),L=1,K)
2 FORMAT (10(F8.2))
DO 9 I=1,MM
READ 1,N,LE,LA,LO,(FLU(M),M=1,4)
1 FORMAT (I3,1X,3A6,4(F8.2))
DO 4 L=1,K
AB=PIC(L)
J=4
DO 4 M=1,J
AA=FLU(M)-0.4
BB=FLU(M)+0.4
DATA V/"KA1 ","KB1 ","LA1 ","LB1 "/"
IF(AB.GT.AA.AND.AB.LT.BB) GO TO 5
JOS(M,L)=0
GO TO 4
5 PRINT 6,N,LE,LA,LO,V(M)
6 FORMAT (30X,I3,2X,3A6,1X,A4,/)
JOS(M,L)=1
4 CONTINUE
DO 9 L=1,K
DO 9 J=1,J
IF(JOS(1,L).EQ.1.AND.JOS(2,J).EQ.1) GO TO 10
IF(JOS(3,L).EQ.1.AND.JOS(4,J).EQ.1) GO TO 10
GO TO 9
10 PRINT 11,N,LE,LA,LO
11 FORMAT (75X,I3,2X,3A6,/)
9 CONTINUE
CALL EXIT
END

```

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
 INSTITUTO DE GEOLOGÍA

 LABORATORIO DE CRISTALOGRAFÍA

ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

CRISTAL EMPLEADO: LIF

RADIACION: W

MUESTRA NÚMERO: 24

MÁXIMOS INTERPRETADOS:

ELEMENTOS IDENTIFICADOS EN LA MUESTRA:

26 FE HIERRO KA1

26 FE HIERRO KB1

26 FE HIERRO

CENTRO DE SERVICIOS DE COMPUTO

30 ZN ZINC KB1

32 GE GERMANIO KA1

34 SE SELENIO KA1

36 KR KRIPTON KB1

38 SR ESTRONCIO KA1

38 SR ESTRONCIO KB1

38 SR ESTRONCIO

40 ZR ZIRCONIO KA1

70 YB ITERBIO LB1

80 HG MERCURIO LA1

84 PO POLONIO LA1

93 NP NEPTUNIO LA1