

Fluorescencia de Rayos X (XRF): Desarrollo de Instrumentación para aplicaciones in situ

José Luis Ruvalcaba Sil

**Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación
y Conservación del Patrimonio Cultural LANCIC**

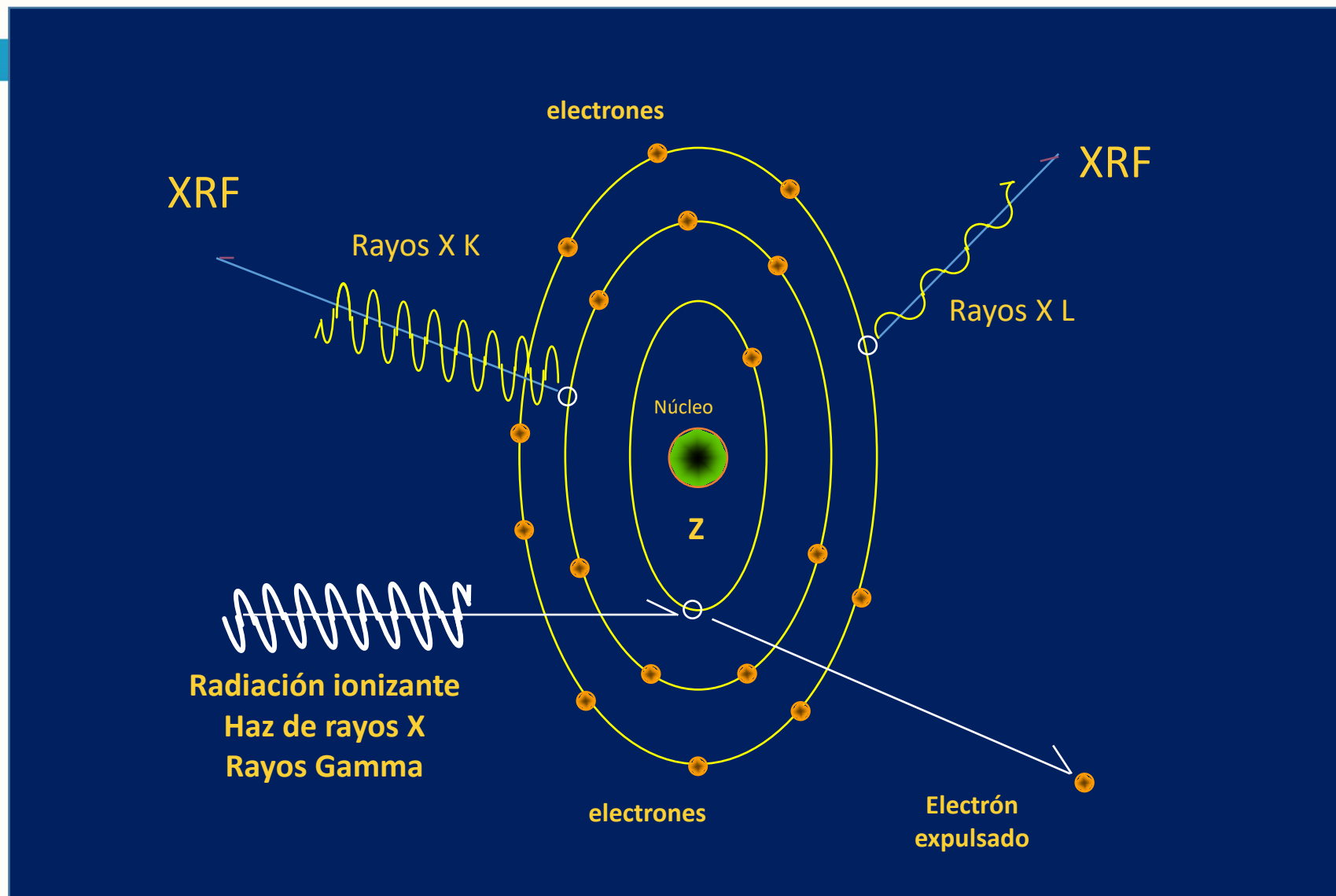
Instituto de Física

Universidad Nacional Autónoma de México

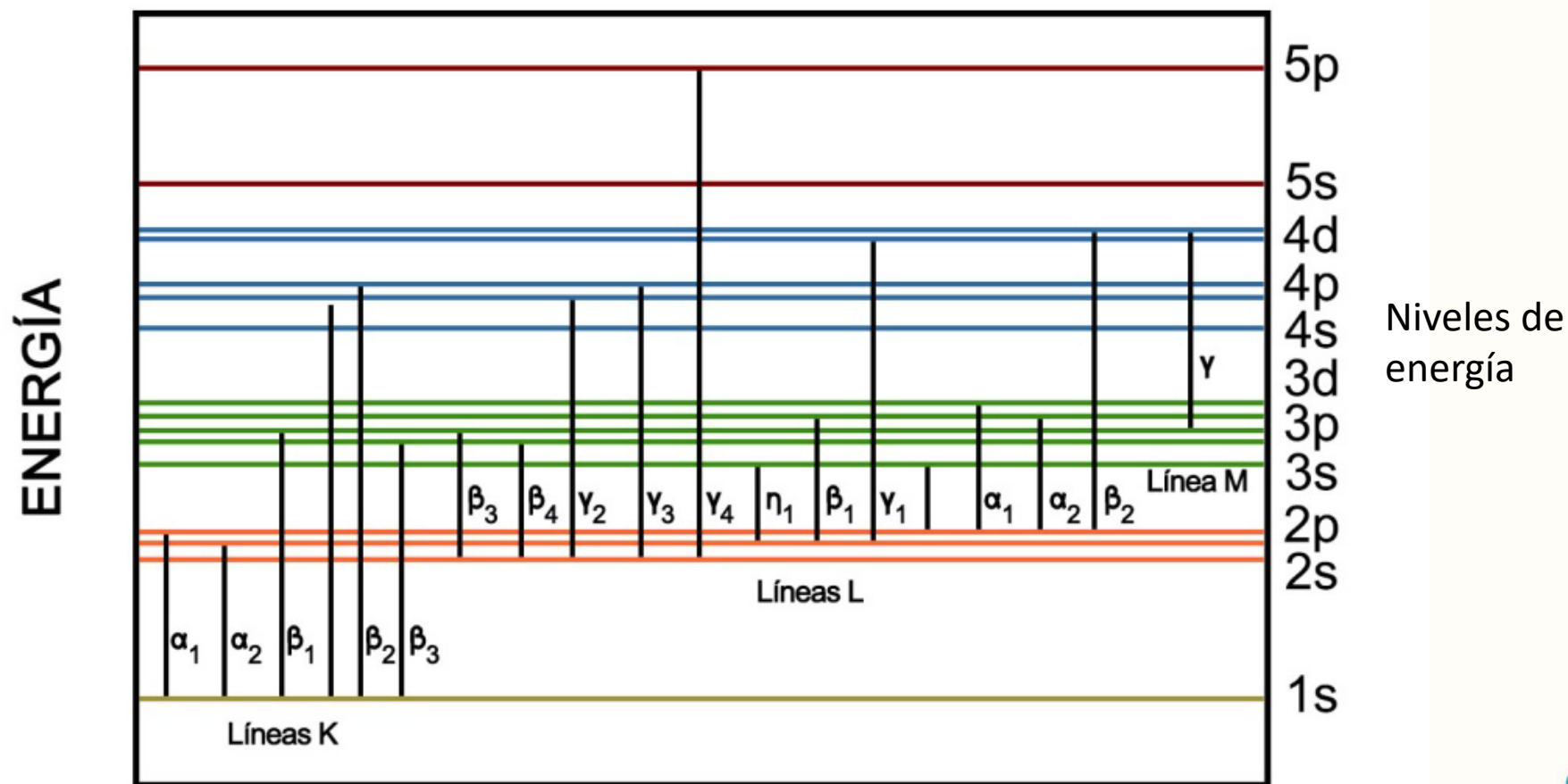
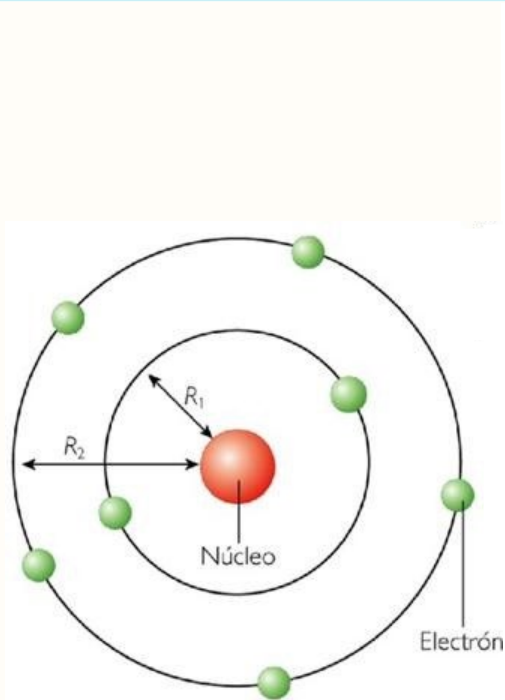
sil@fisica.unam.mx



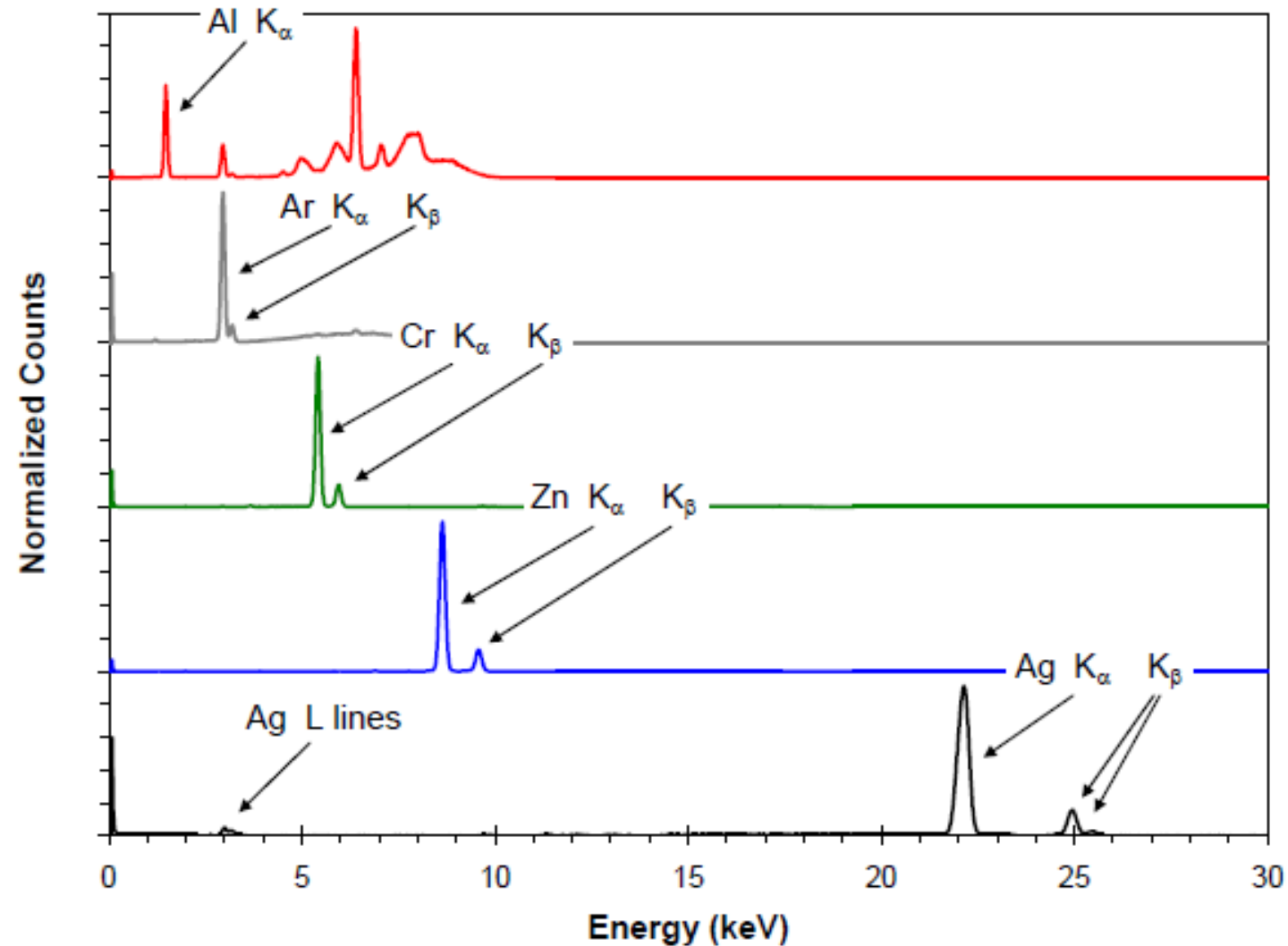
Efecto fotoeléctrico



Líneas de emisión características (K, L, M)



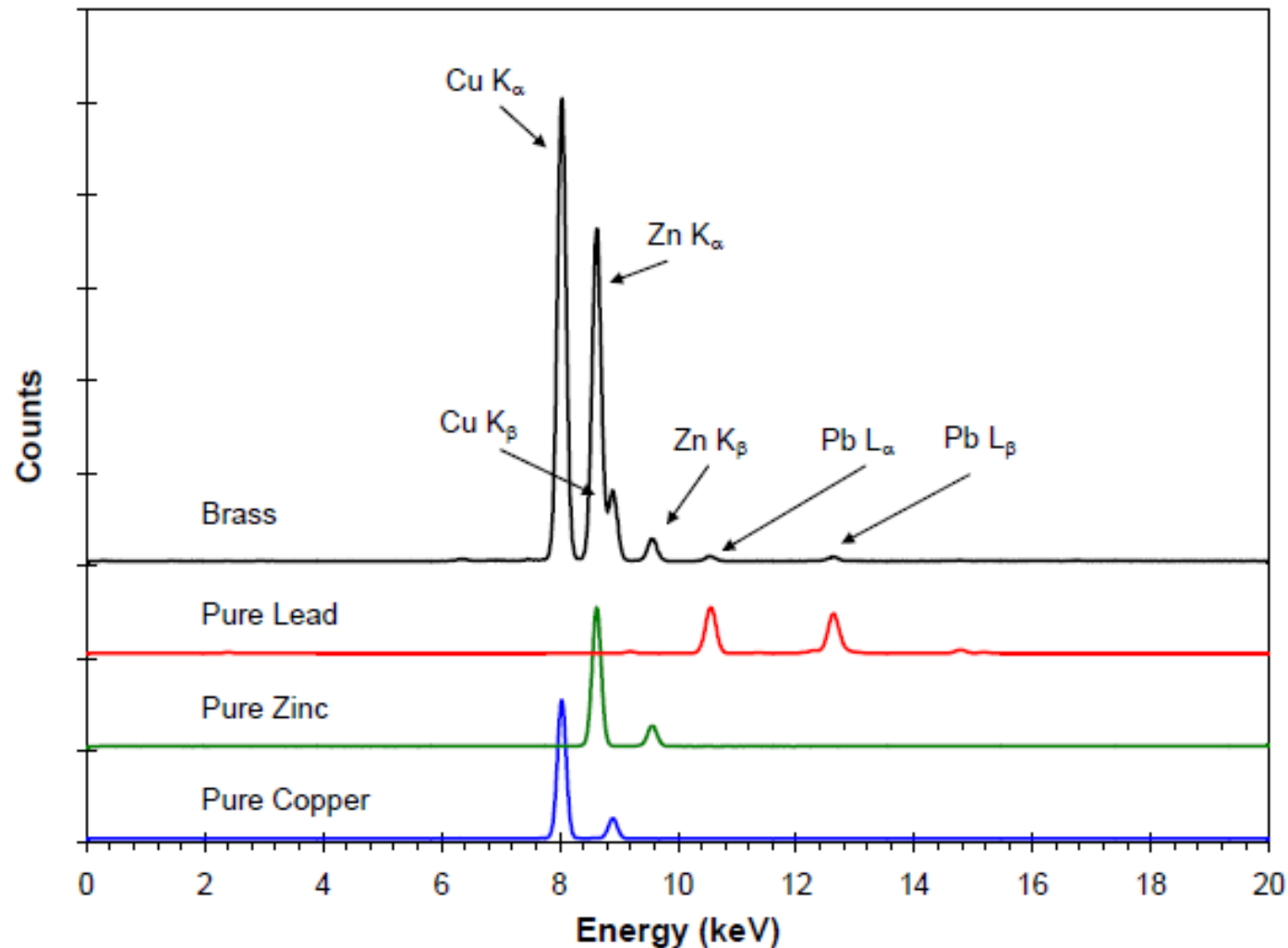
Espectros de Rayos X: Al - Ag



Tablas de emisión de rayos X característicos

Group IA	Key to Energy Values in keV																VIIIA						
H 1	IIA														IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He 2			
0.052 Li 3	0.110 Be 4	K_{α1} K_{β1} Au 79 L_{α1} L_{β1}												0.185 B 5	0.282 C 6	0.392 N 7	0.526 O 8	0.677 F 9	0.851 Ne 10				
1.04 1.07 Na 11	1.25 1.30 Mg 12	Group VIII																1.49 1.55 Al 13	1.74 1.83 Si 14	2.02 2.14 P 15	2.31 2.46 S 16	2.62 2.82 Cl 17	2.96 3.19 Ar 18
3.31 3.59 K 19	3.69 4.01 Ca 20	4.09 4.46 Sc 21	4.51 4.93 Ti 22	4.95 5.43 V 23	5.41 5.95 Cr 24	5.90 6.49 Mn 25	6.40 7.06 Fe 26	6.93 7.65 Co 27	7.48 8.26 Ni 28	8.05 8.90 Cu 29	8.64 9.57 Zn 30	9.25 10.26 Ga 31	9.89 10.98 Ge 32	10.54 11.73 As 33	11.22 12.50 Se 34	11.92 13.29 Br 35	12.65 14.11 Kr 36						
13.39 14.96 Rb 37	14.16 15.83 Sr 38	14.96 16.74 Y 39	15.77 17.67 Zr 40	16.61 18.62 Nb 41	17.48 19.61 Mo 42	18.41 19.61 Tc 43	19.28 21.66 Ru 44	20.21 22.72 Rh 45	21.18 23.82 Pd 46	22.16 24.94 Ag 47	23.17 26.09 Cd 48	24.21 27.27 In 49	25.27 28.48 Sn 50	26.36 29.72 Sb 51	27.47 30.99 Te 52	28.61 32.29 I 53	29.80 33.64 Xe 54						
30.97 34.98 Cs 55	32.19 36.38 Ba 56	57 - 71	55.76 63.21 Hf 72	57.52 65.21 Ta 73	59.31 67.23 W 74	61.13 69.30 Re 75	62.99 71.40 Os 76	64.89 73.55 Ir 77	66.82 75.74 Pt 78	68.79 77.97 Au 79	70.82 80.26 Hg 80	72.86 82.56 Tl 81	74.96 84.92 Pb 82	77.10 87.34 Bi 83	79.30 89.81 Po 84	81.53 92.32 At 85	83.80 94.88 Rn 86						
86.12 97.48 Fr 87	88.46 100.14 Ra 88		90.89 102.85 Ac 89	93.33 105.59 Th 90	95.85 108.41 Pa 91	98.43 111.29 U 92	101.00 114.18 Np 93	103.65 117.15 Pu 94	106.35 120.16 Am 95	109.10 123.24 Cm 96	111.90 126.36 Bk 97	114.75 129.54 Cf 98	117.65 132.78 Es 99	120.60 136.08 Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	Actinides 90-103					
Lanthanides 57-71		33.44 37.80 La 57	34.72 39.26 Ce 58	36.02 40.75 Pr 59	37.36 42.27 Nd 60	38.65 43.96 Pm 61	40.12 45.40 Sm 62	41.53 47.03 Eu 63	42.98 48.72 Gd 64	44.47 50.39 Tb 65	45.99 52.18 Dy 66	47.53 53.93 Ho 67	49.10 55.69 Er 68	50.73 57.58 Tm 69	52.36 59.35 Yb 70	54.06 61.28 Lu 71							
		4.65 5.04	4.84 5.26	5.03 5.49	5.23 5.72	5.43 5.96	5.64 6.21	5.85 6.46	6.06 6.71	6.28 6.98	6.50 7.25	6.72 7.53	6.95 7.81	7.18 8.10	7.41 8.40	7.65 8.71							

Superposición de señales: Aleaciones - latón

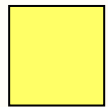


Fluorescencia de rayos X (XRF)

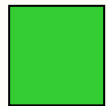
- **Excitación a partir de rayos X o rayos g**
- **Técnica de análisis superficial (10-100 μm)**
- **No destructiva**
- **Multielemental ($Z > \text{Na, Al}$)**
- **Análisis micro o macroscópico**
- **Rápida (1 – 10 min)**
- **Sensibilidad (hasta ppm)**
- **Portátil (análisis semicuantitativo)**
- **No es apropiada para compuestos orgánicos**

Análisis de elementos

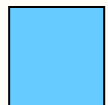
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rd
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sa	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fe	Md	No	L	



Posible

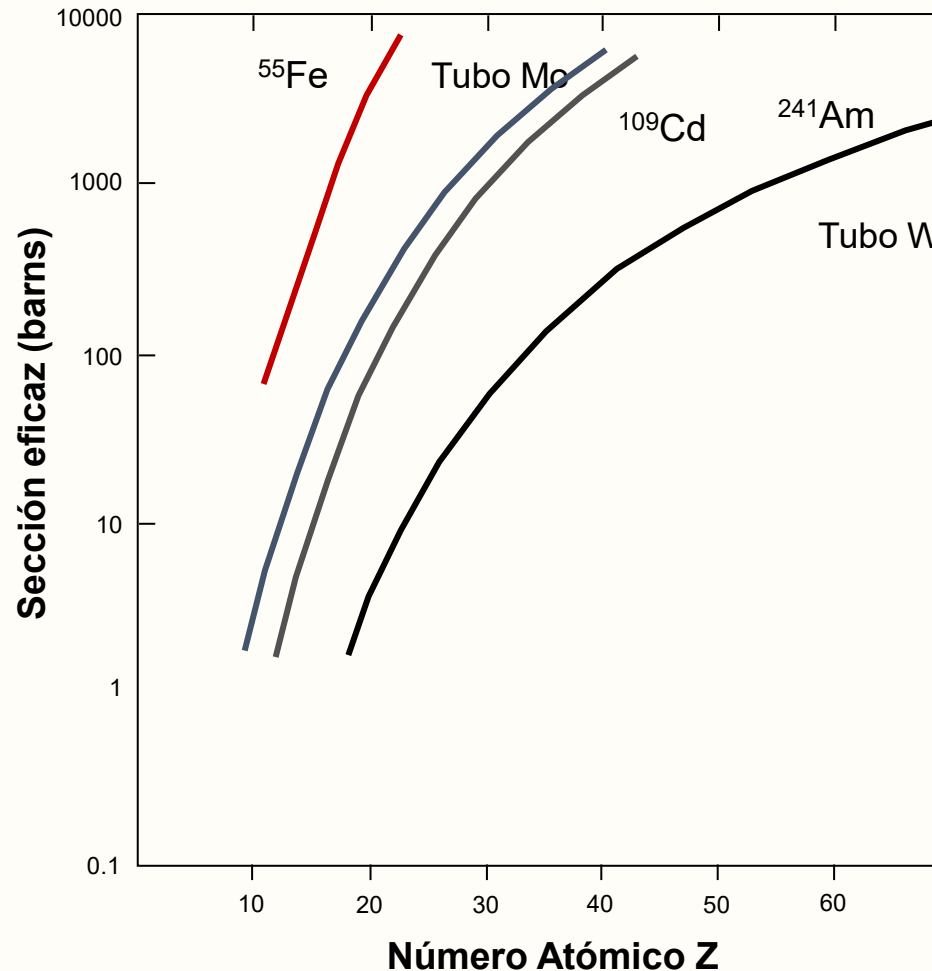


No posible



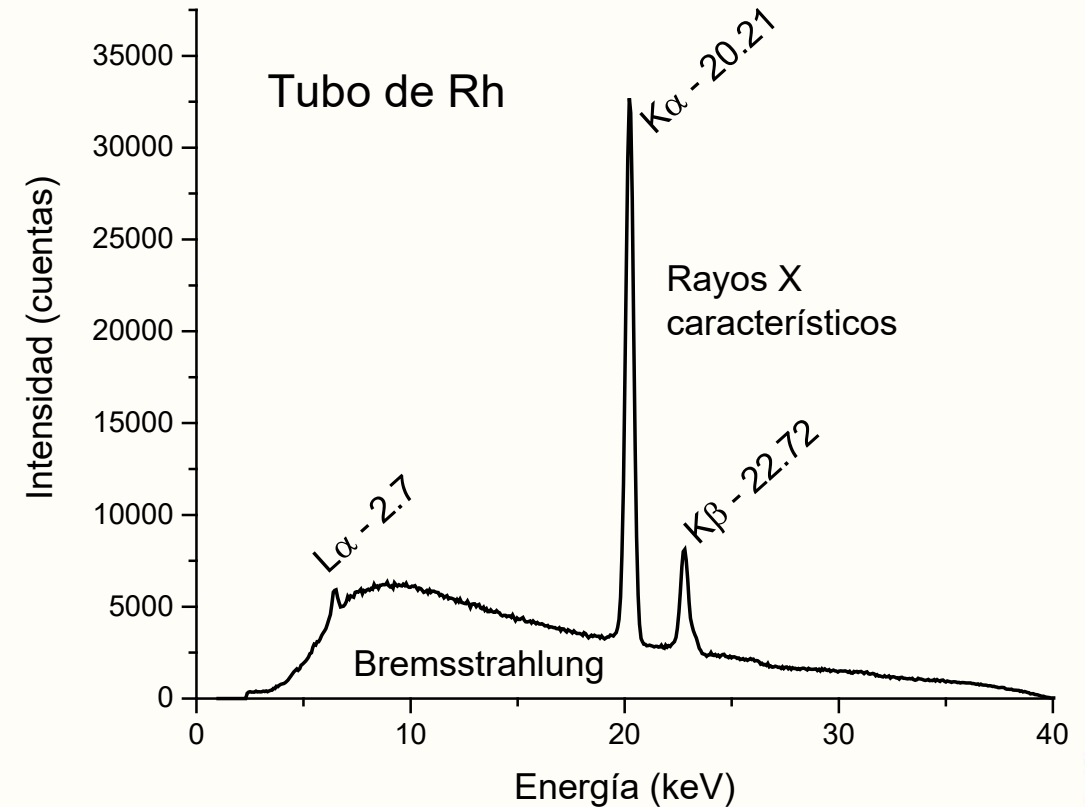
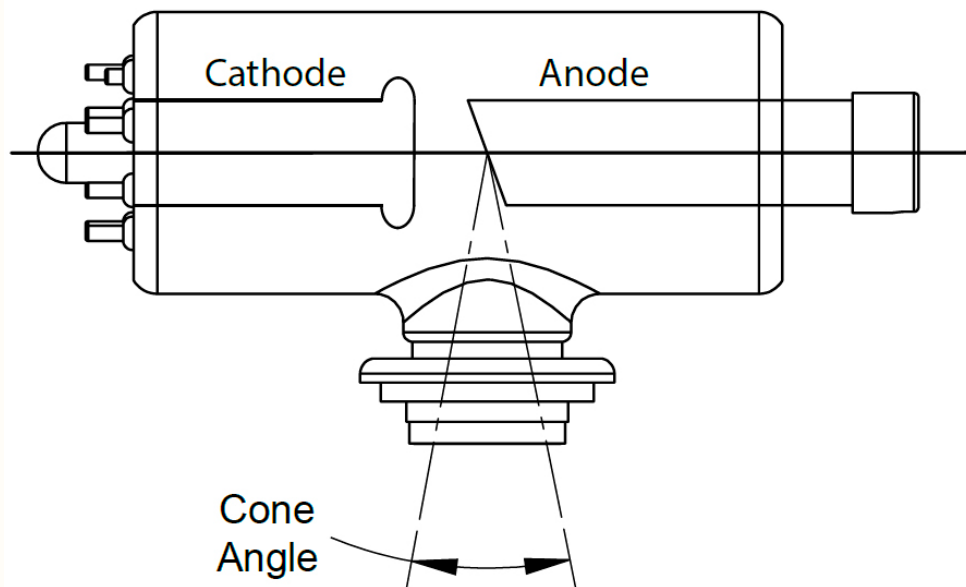
Factible - depende del material

Baja sección eficaz de ionización para elementos ligeros – depende excitación

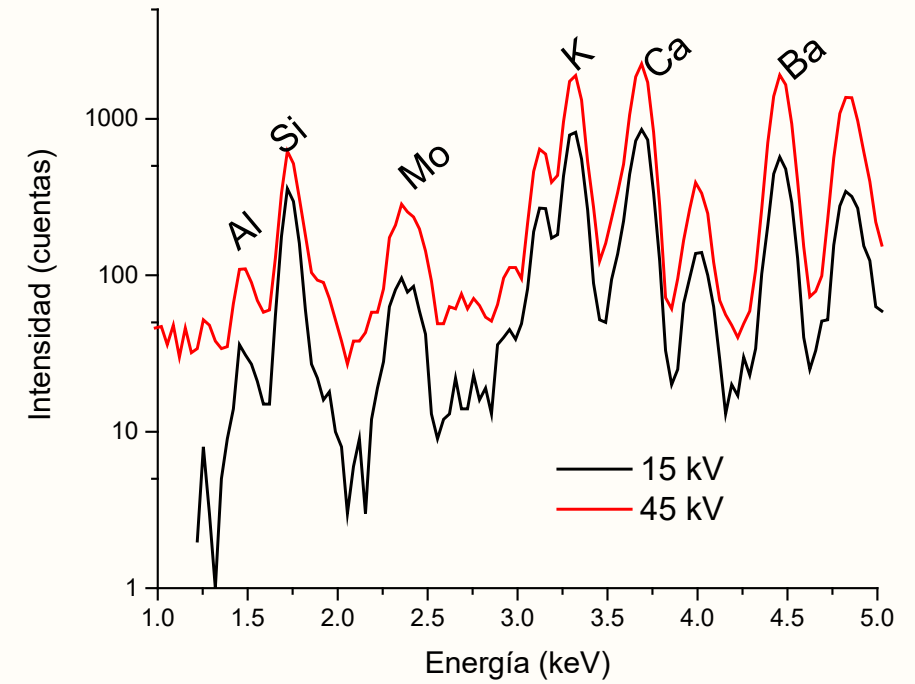
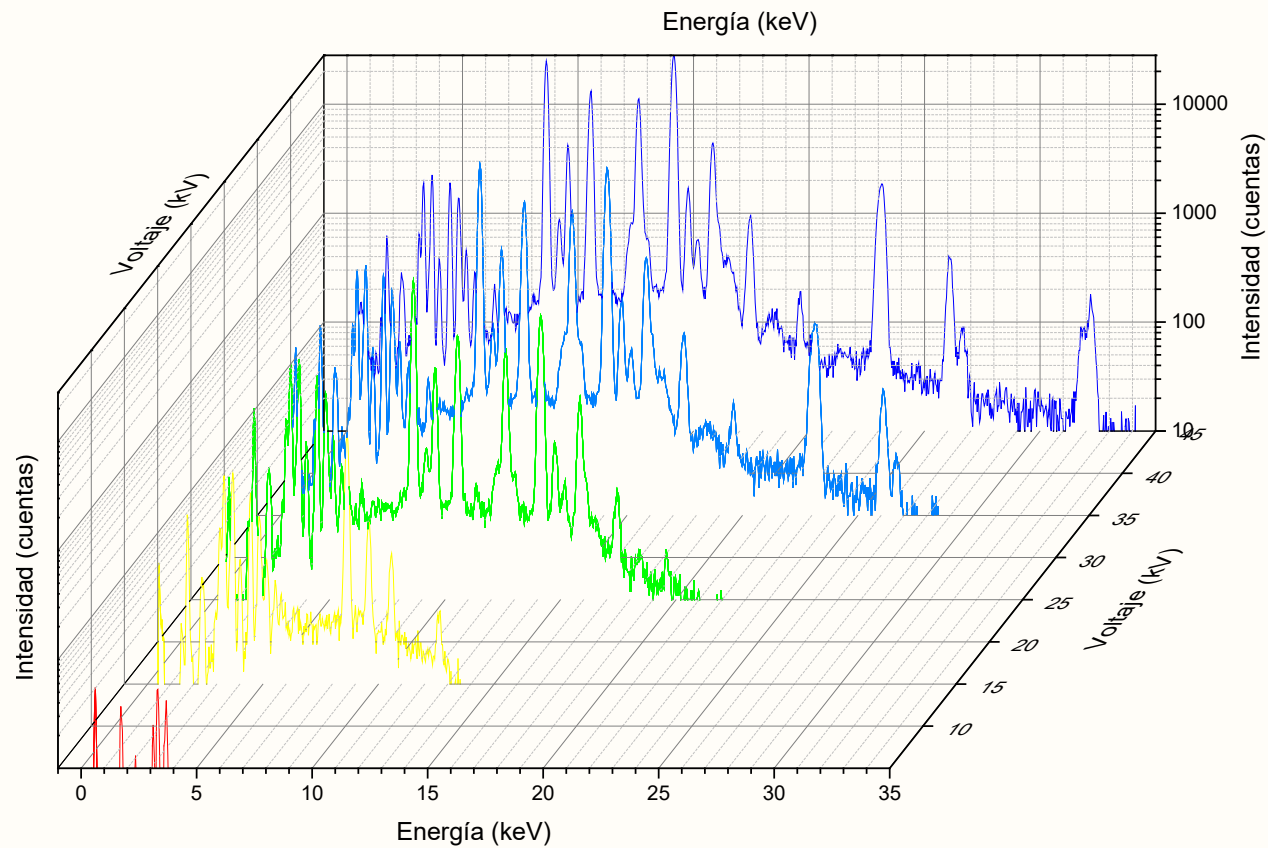


Fuente: tubo de rayos X

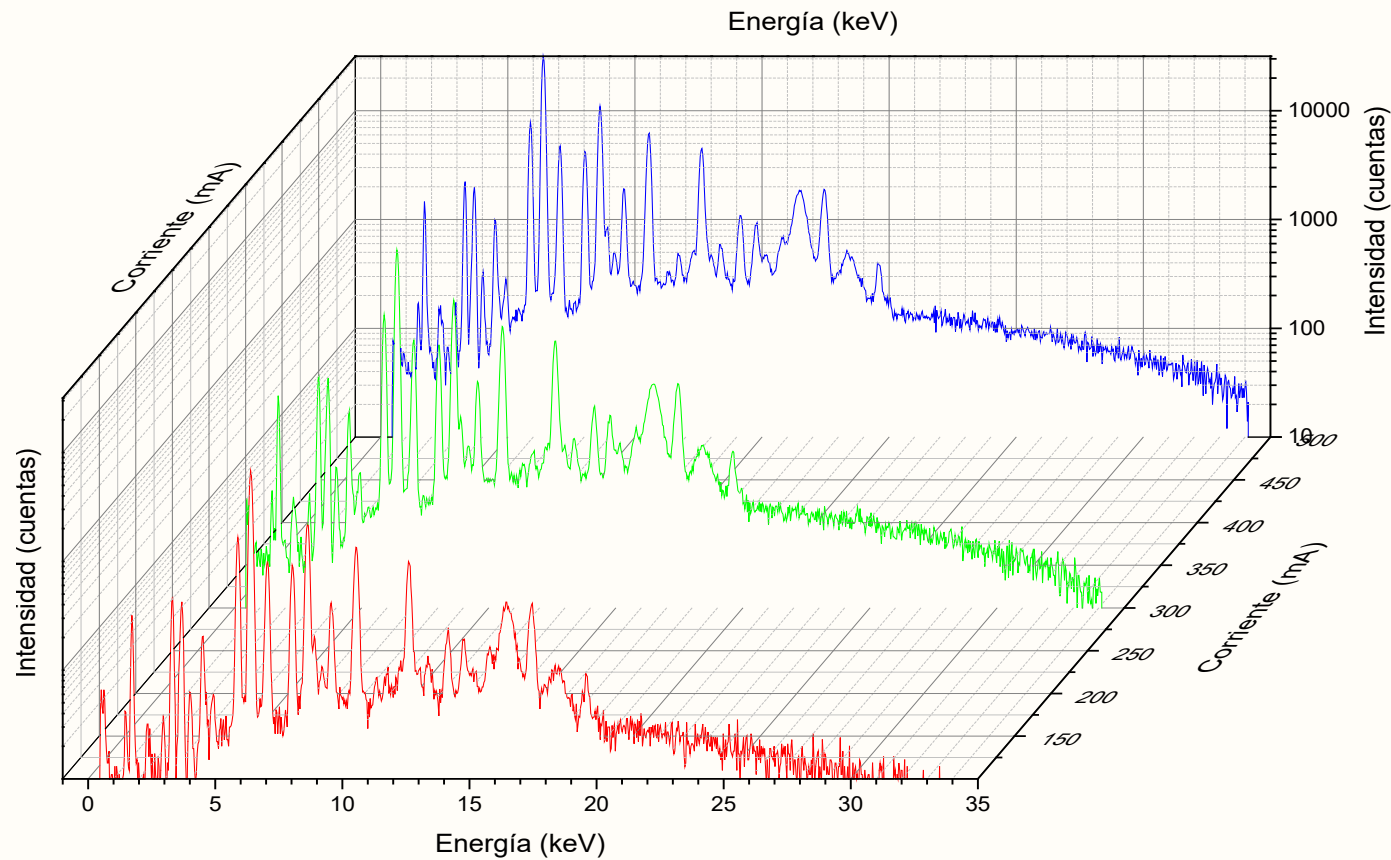
Rayos X característicos + Bremsstrahlung



Voltaje



Corriente



Incrementar corriente

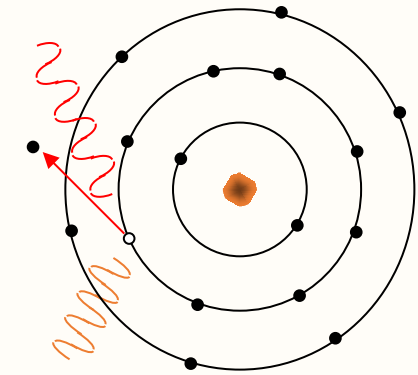
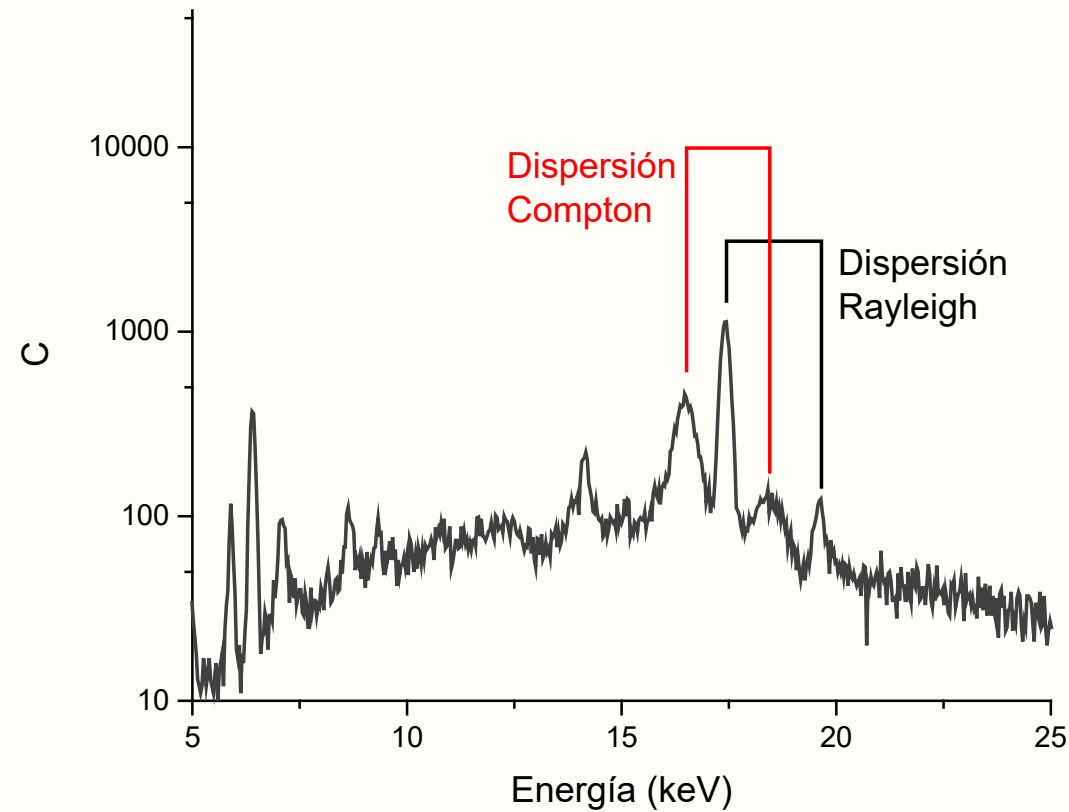
Ventajas:

- Mayor estadística
- Menor tiempo de adquisición

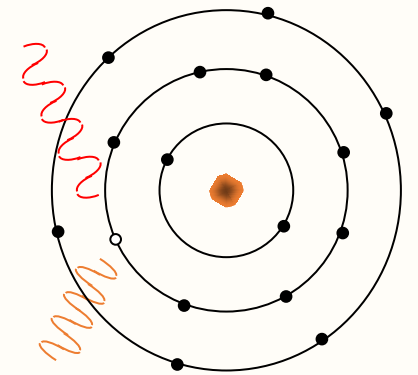
Desventajas

- Tiempo muerto
- Temperatura del tubo de rayos X
- Desgaste del tubo de rayos X

Dispersión Rayleigh y Compton

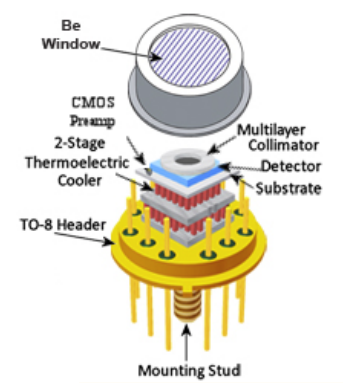
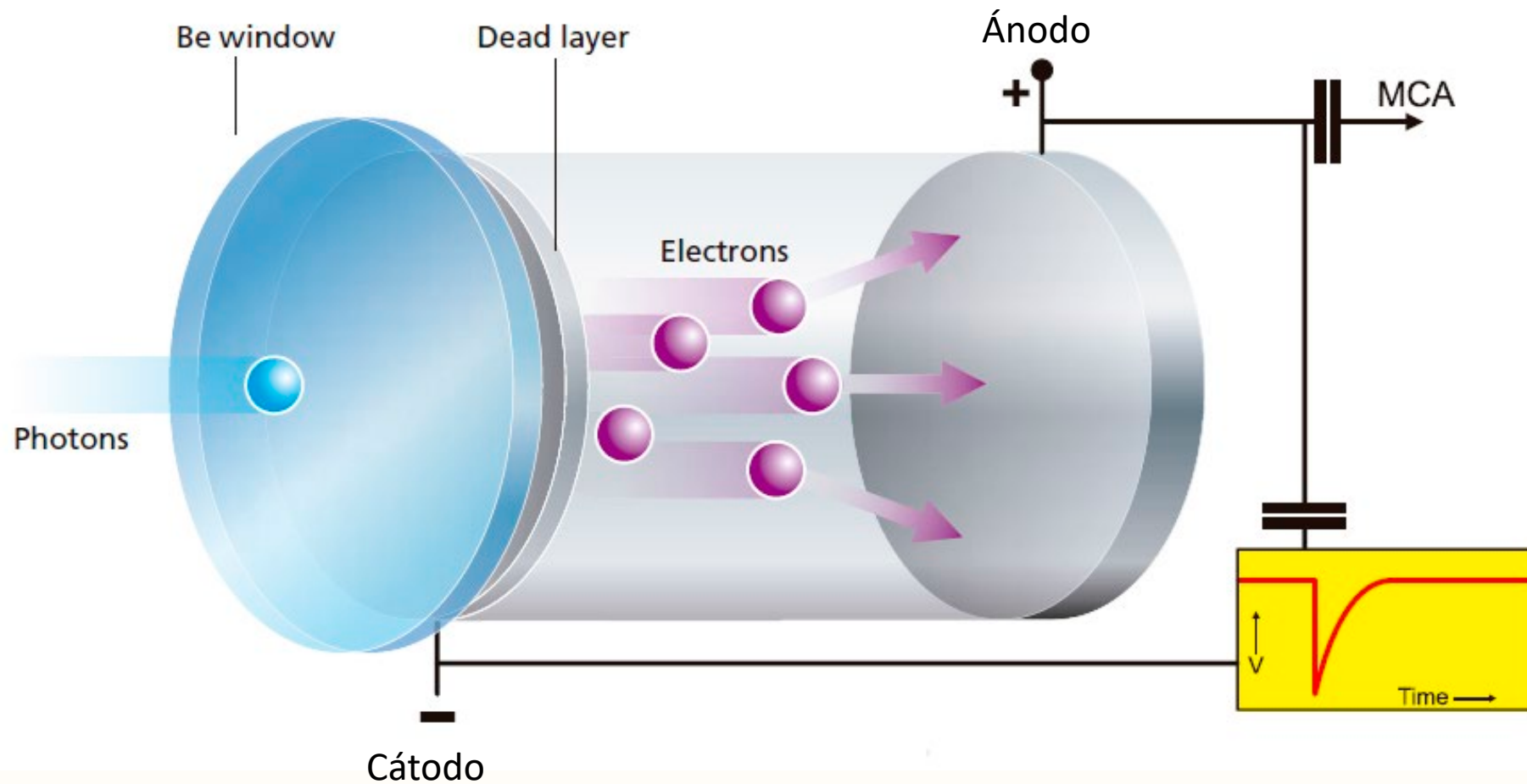


Dispersión Compton

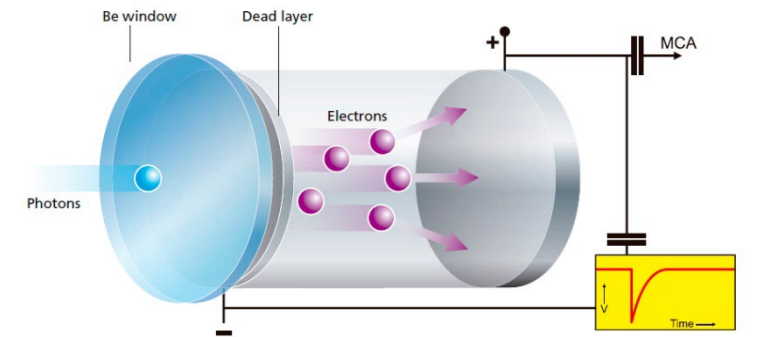
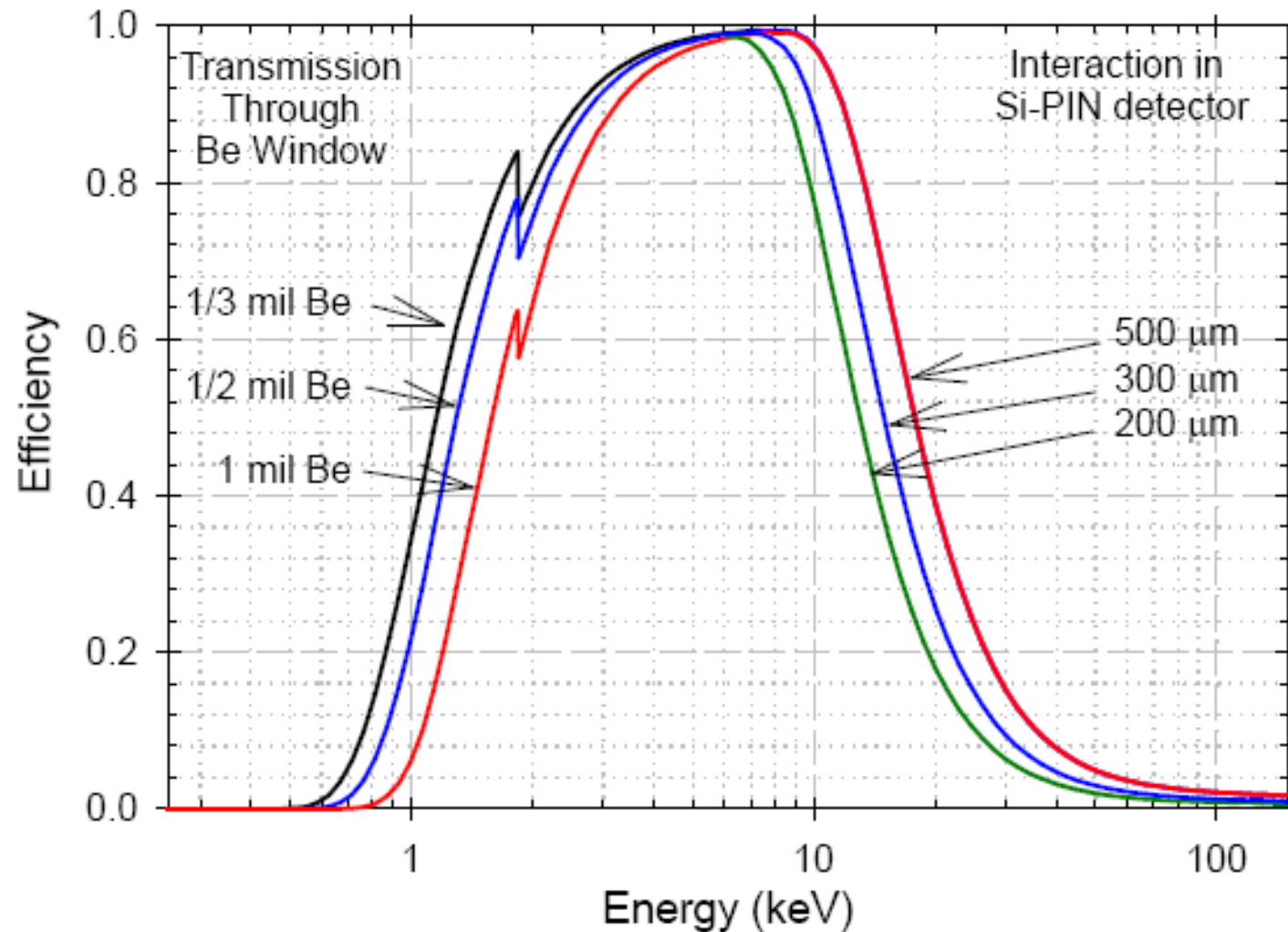


Dispersión Rayleigh

Detector de rayos X

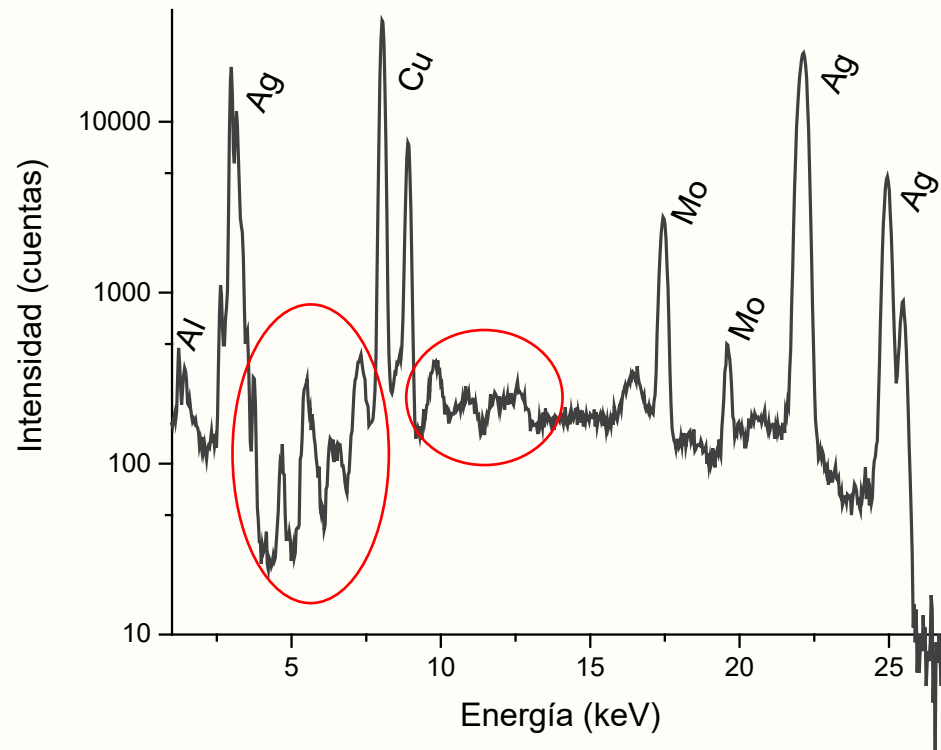


Eficiencia detector de rayos X

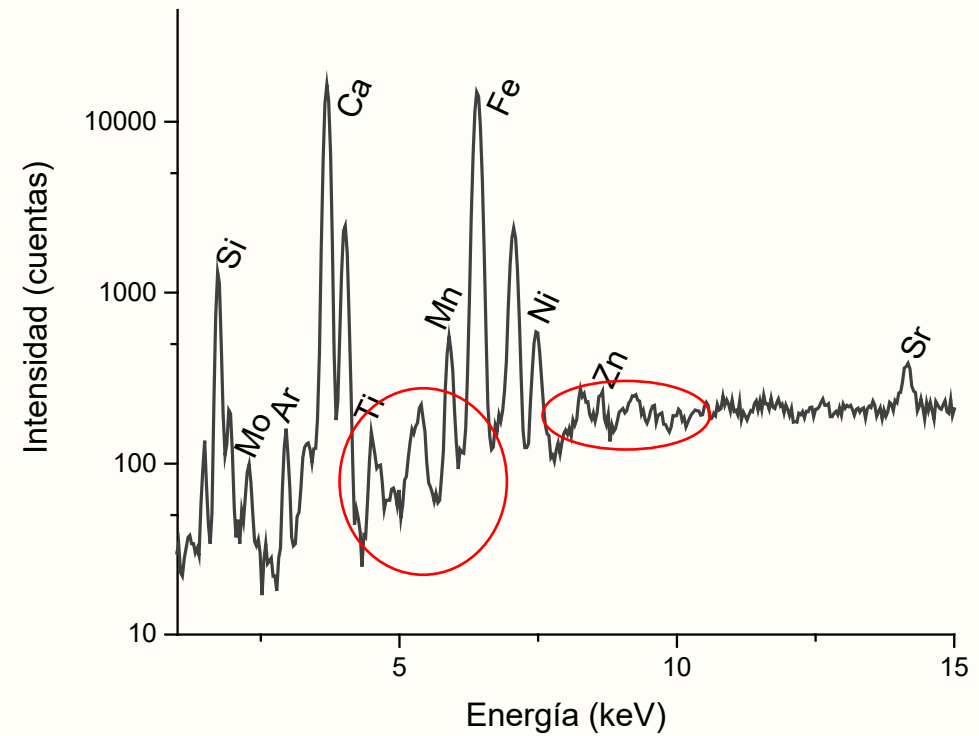


Picos de difracción

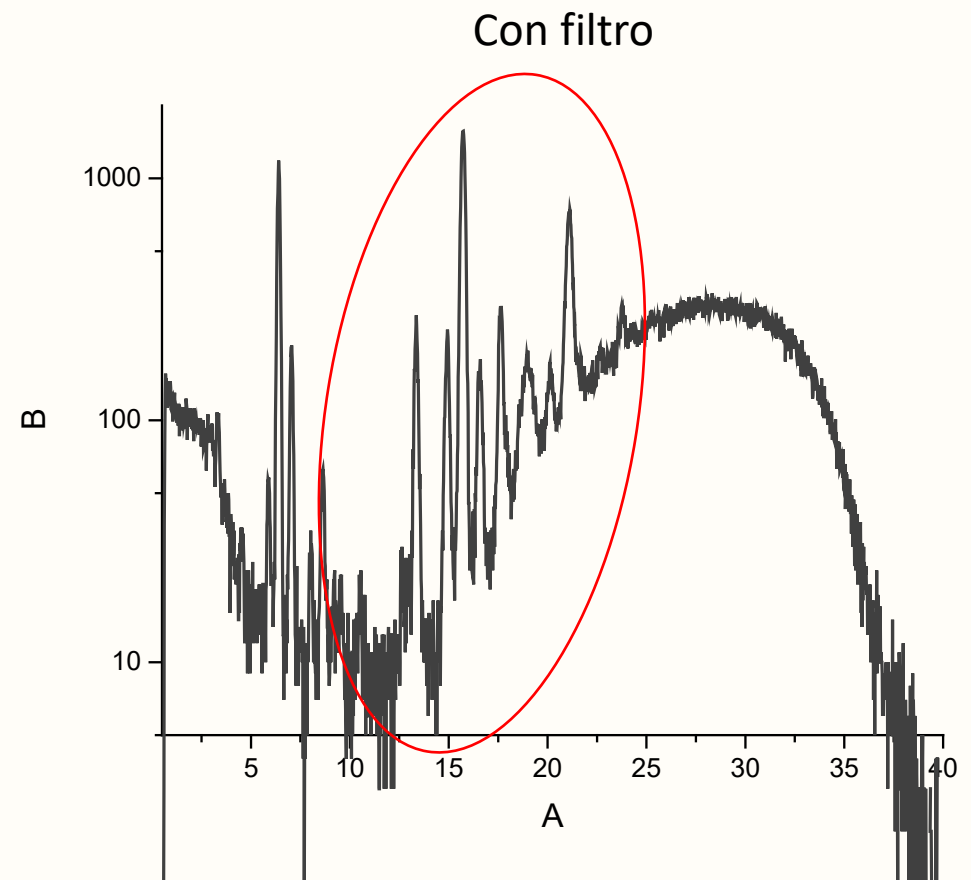
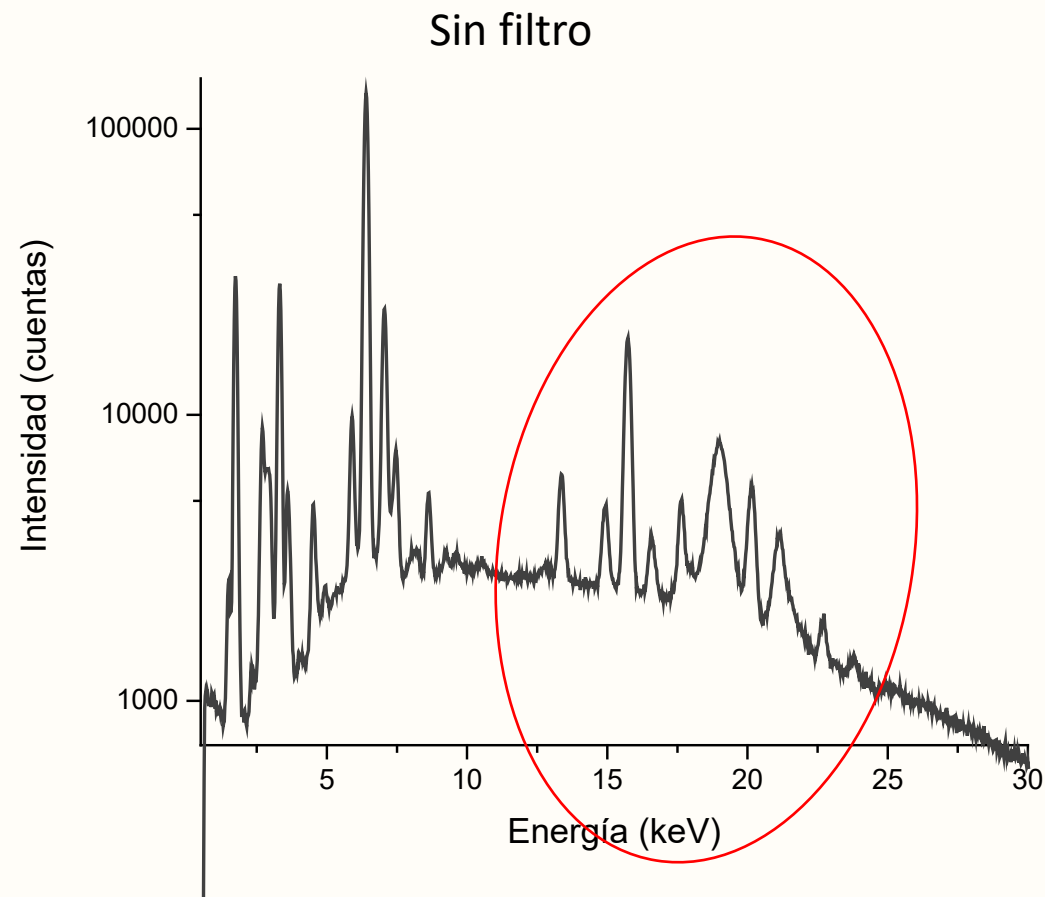
Moneda plata



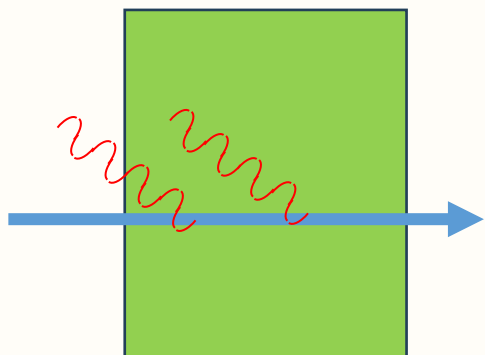
Jadeíta



Uso de filtros



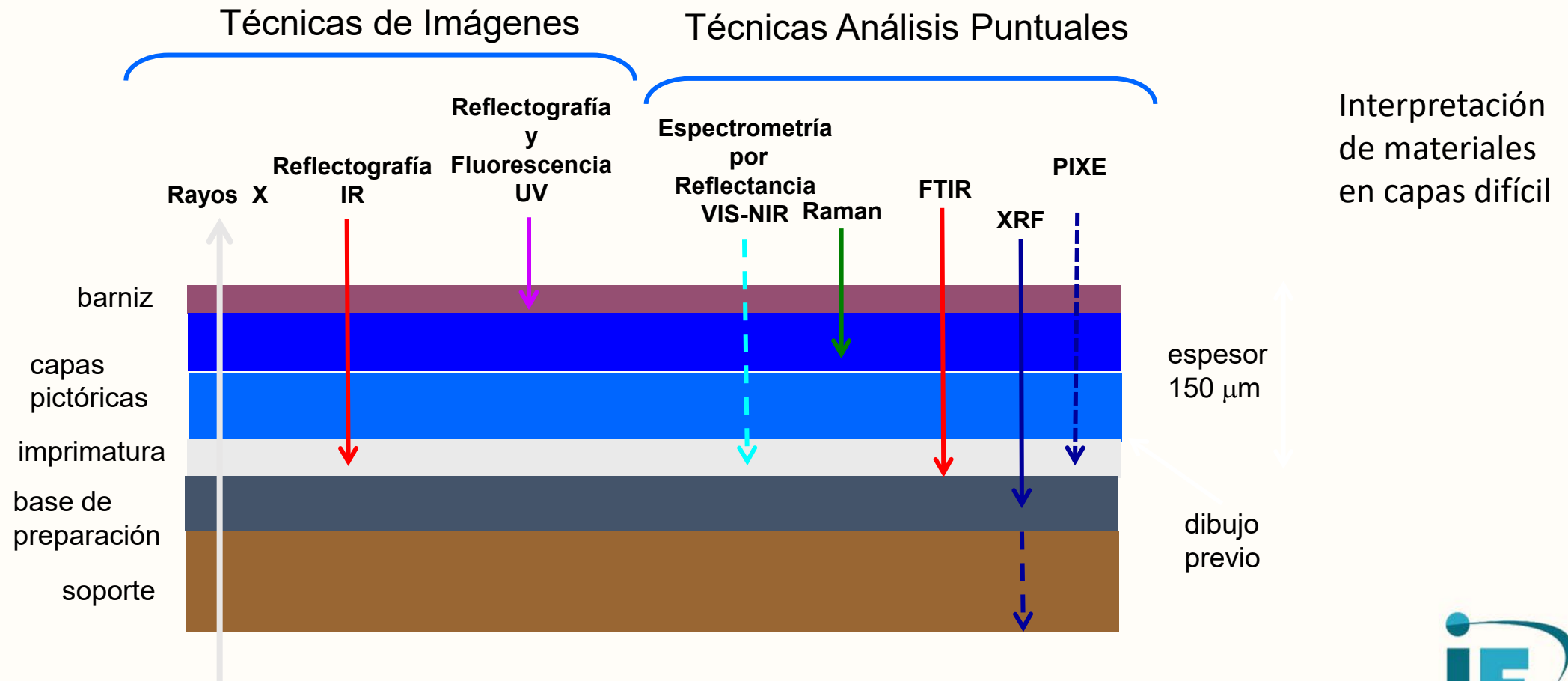
Profundidad de análisis diferenciada



Material	Elemento detectado	Profundidad a la cual se absorbe el 90% de la radiación
Fresco (CaCO_3)	S-K	25 μm
	Fe-K	250 μm
	Pb-L	1 mm
	Sn-K	1 cm
	Sn-L	70 μm
Bronce (Cu-Sn)	Cu-K	50 μm
	Pb-L	15 μm
	Sn-K	120 μm
Oro (Ag 75%)	Cu-K	5 μm
	Au-L	1 μm
	Au-M	10 μm
Cerámica vidriada	Fe-K	130 μm
	Pb-L	0.5 mm
Piedra (rica en SiO_2)	Si-K	10 μm
	Fe-K	130 μm
	Sr-K	1 mm

Análisis elemental mediante técnicas basadas en rayos X característicos: Fluorescencia de Rayos X y Emisión de Rayos X Inducida por Partículas, en *Arqueometria. Estudio Analítico de Materiales Arqueológicos*. Rémy Chapoulie, Marcela Sepúlveda, Nino Del-Solar-Velarde & Véronique Wright (eds.), Vol. 351 de Travaux de l'Institut français d'études andines, Université Bordeaux Montaigne, Universidad de Tarapacá, Lima, 2018, 61-90.

Profundidad de análisis



Cuantificación composición

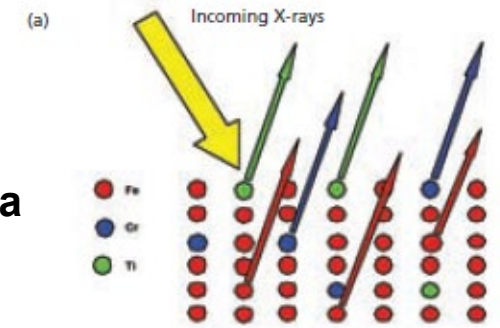
- Con materiales de referencia:

$$I_i = k \cdot c_i \cdot M$$

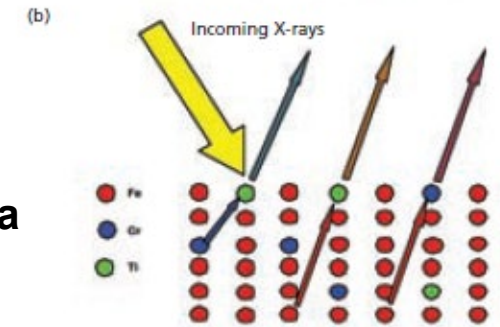
donde I_i es la intensidad de los rayos X,
 c_i es la concentración elemental,
 M , es el efecto de matriz.

- Efecto de matriz importante por la absorción de rayos X.
- Sin materiales de referencia se requieren programas de cálculo especiales.

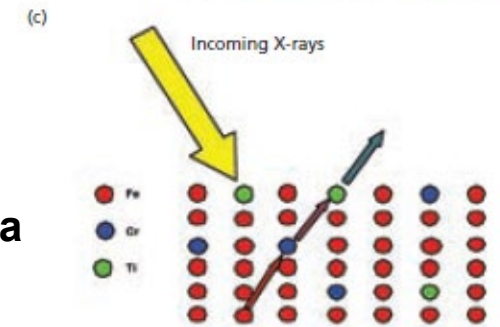
Fluorescencia primaria



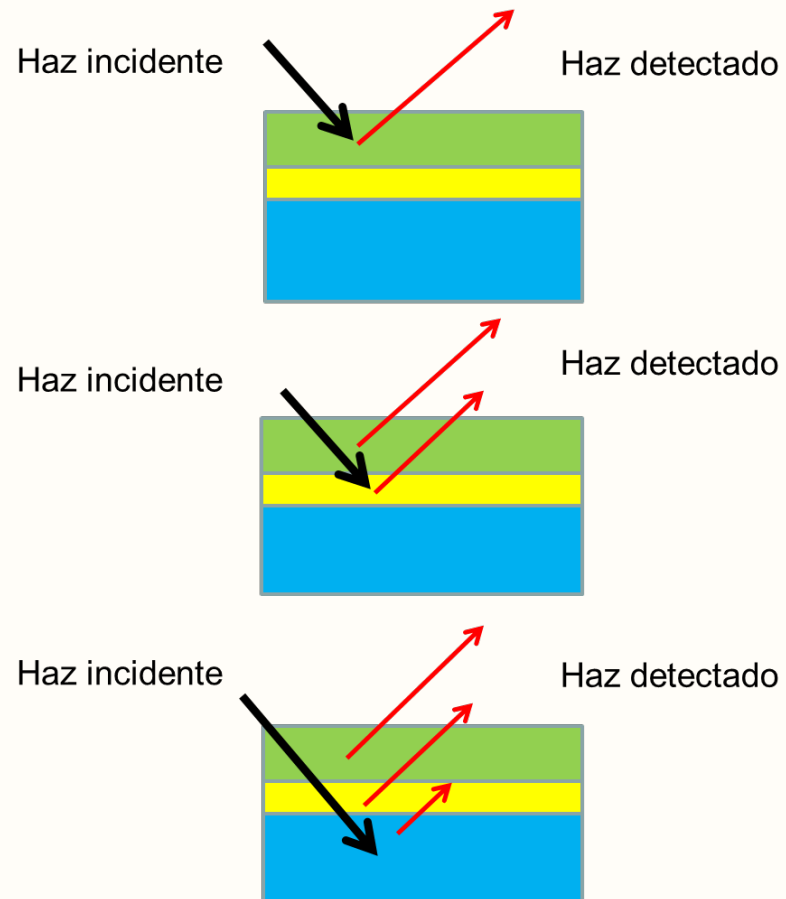
Fluorescencia secundaria



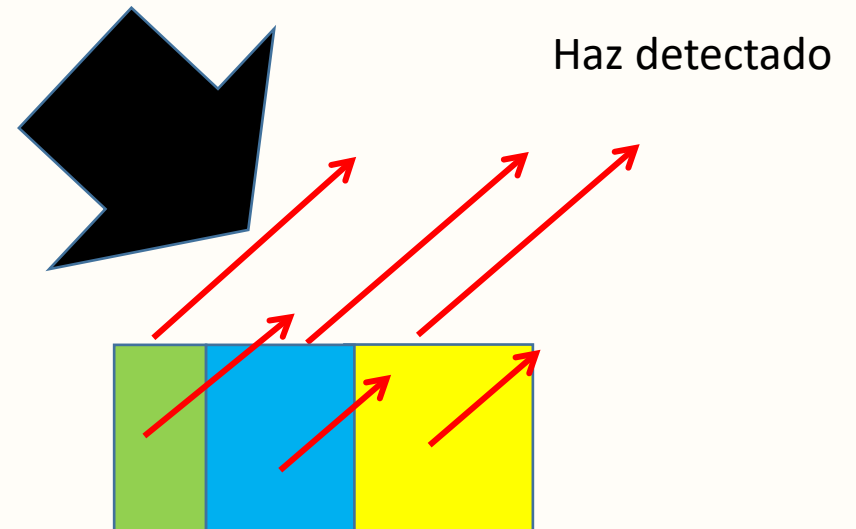
Fluorescencia terciaria



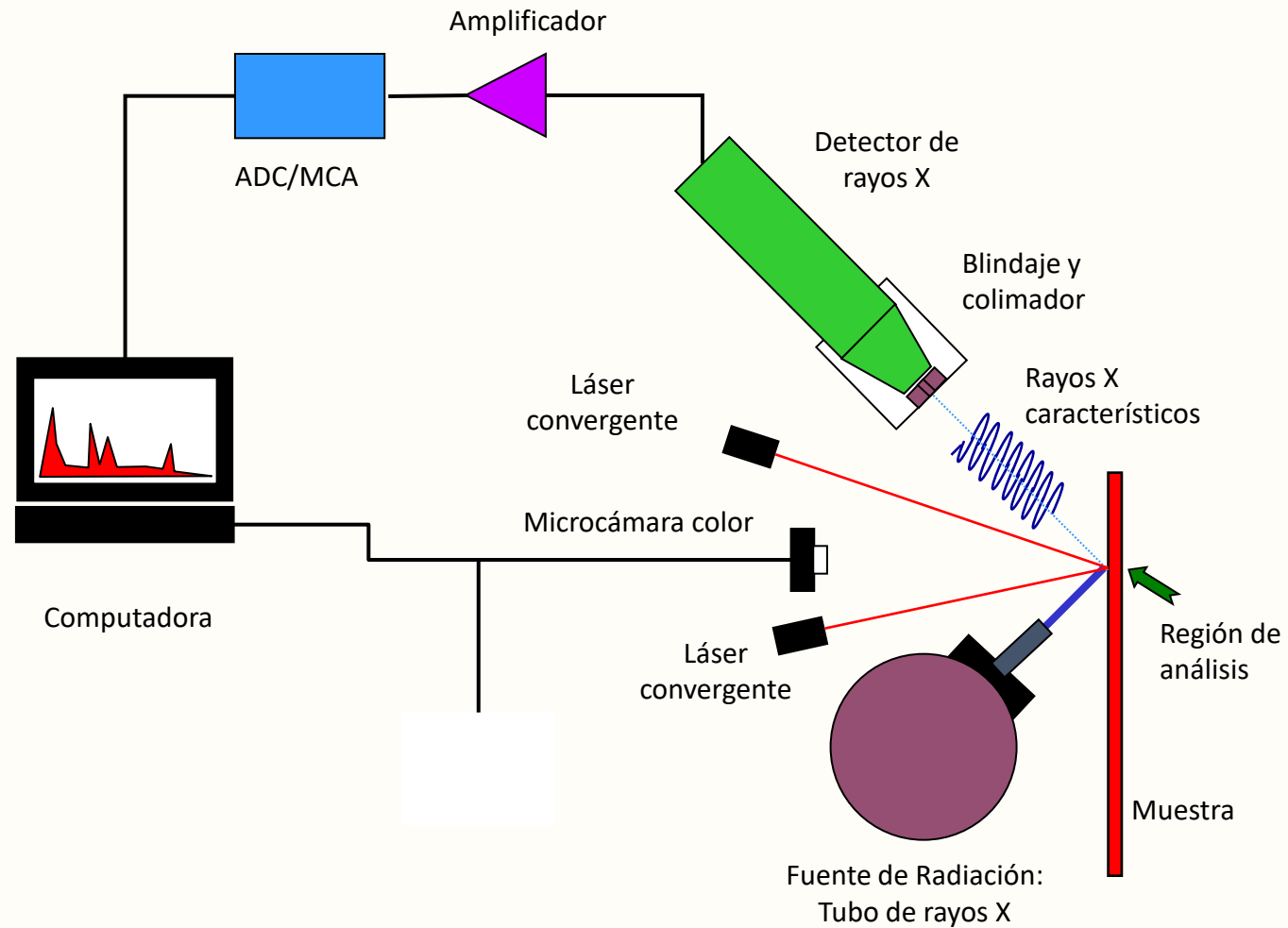
Dificultades Materiales Heterogéneos



Haz incidente



Sistema de XRF



Desarrollo de sistemas de XRF portátiles

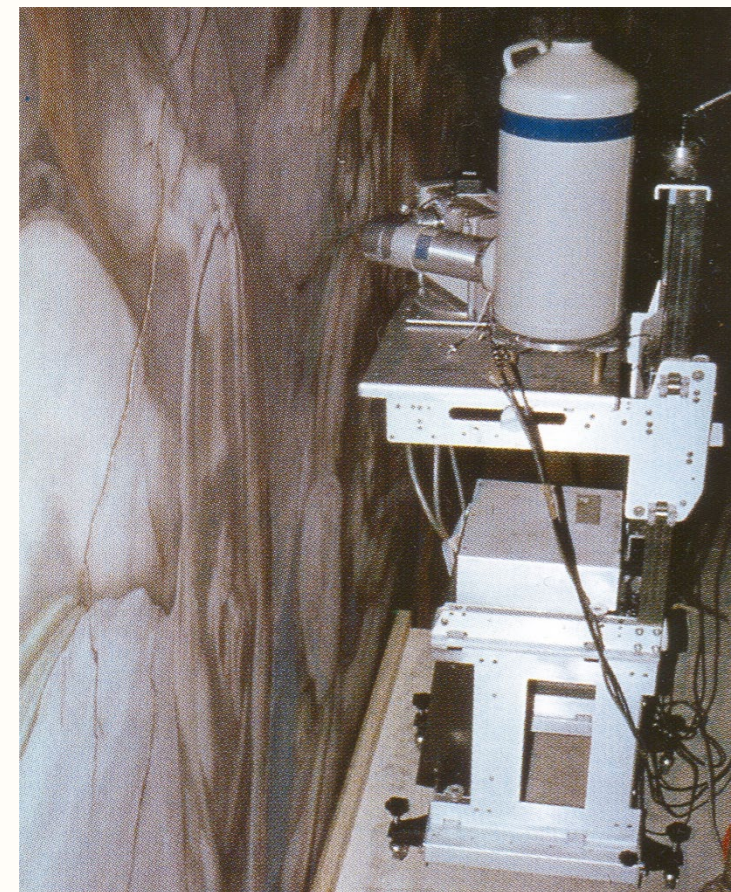
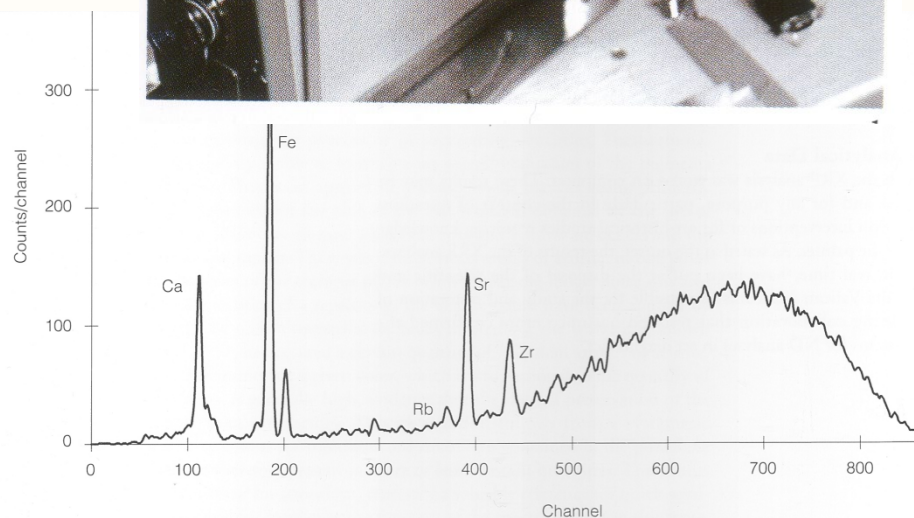
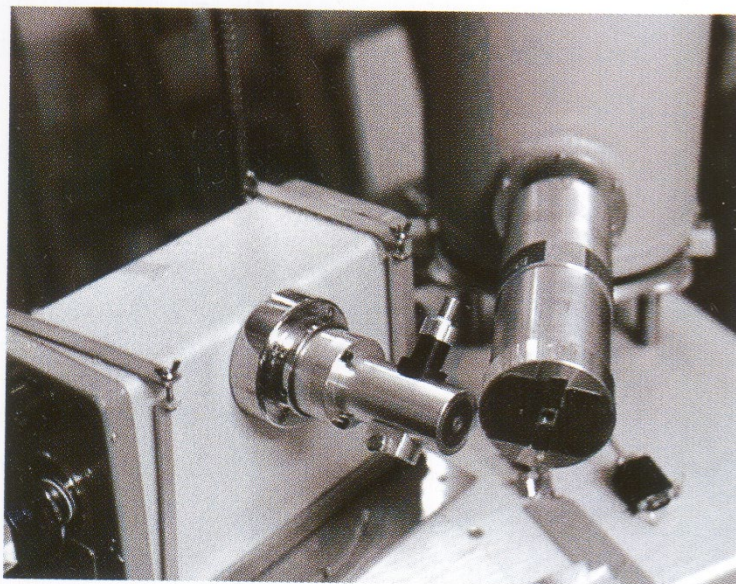


Tubo de rayos X + fuente de HV – grandes
Detector de rayos X con Nitrógeno

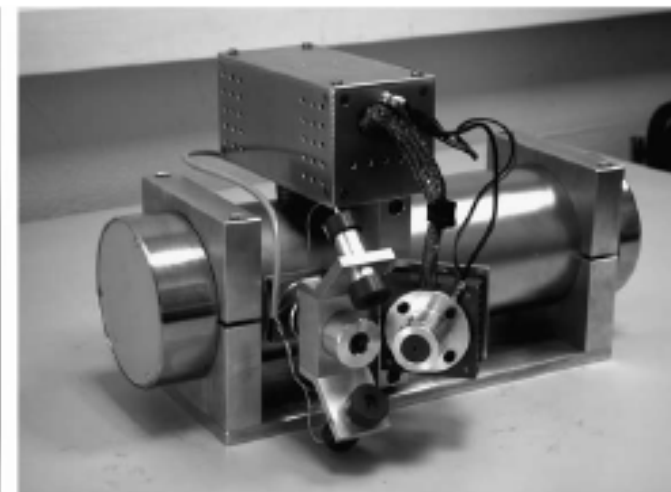
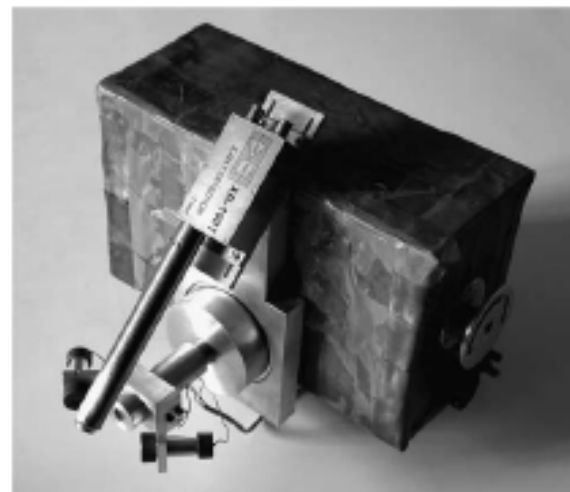
Desarrollo de sistemas de XRF portátiles



Juicio Final, Miguel Ángel
Capilla Sixtina



Desarrollo de sistemas de XRF portátiles



Equipos portátiles de mano



Con tubos de RX



Operación con batería

Con fuentes
radioactivas



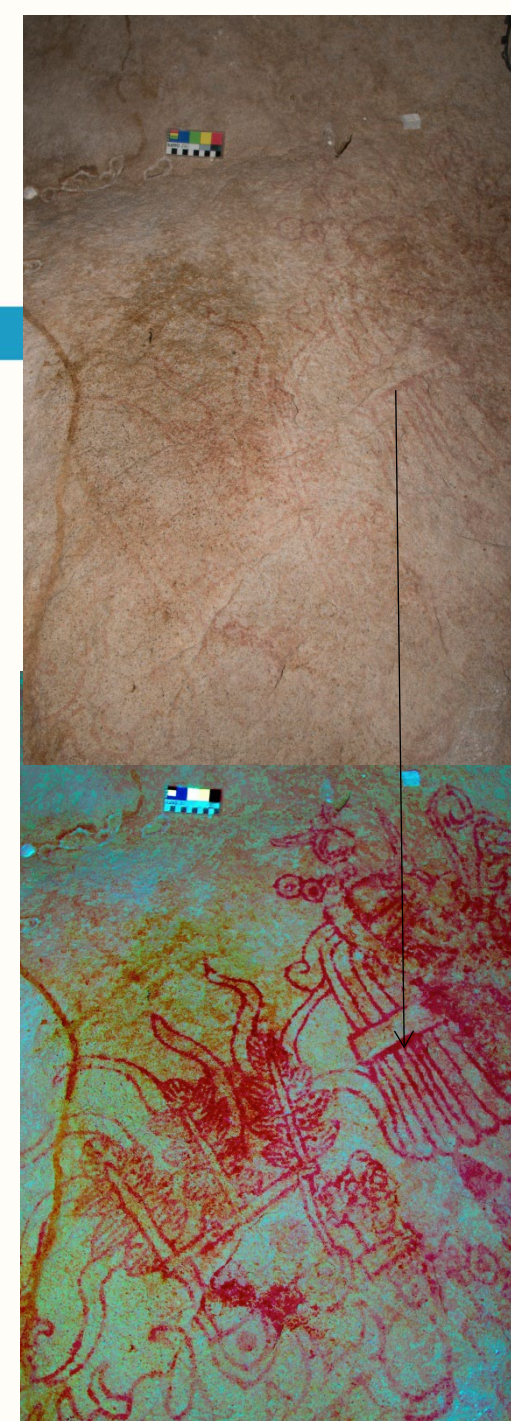
Equipos portátiles de mano

Campana de la
Independencia
Palacio Nacional
Ciudad de México



Pintura Rupestre Prehispánica y Colonial

Juchitán, Istmo Tehuantepec, Oaxaca



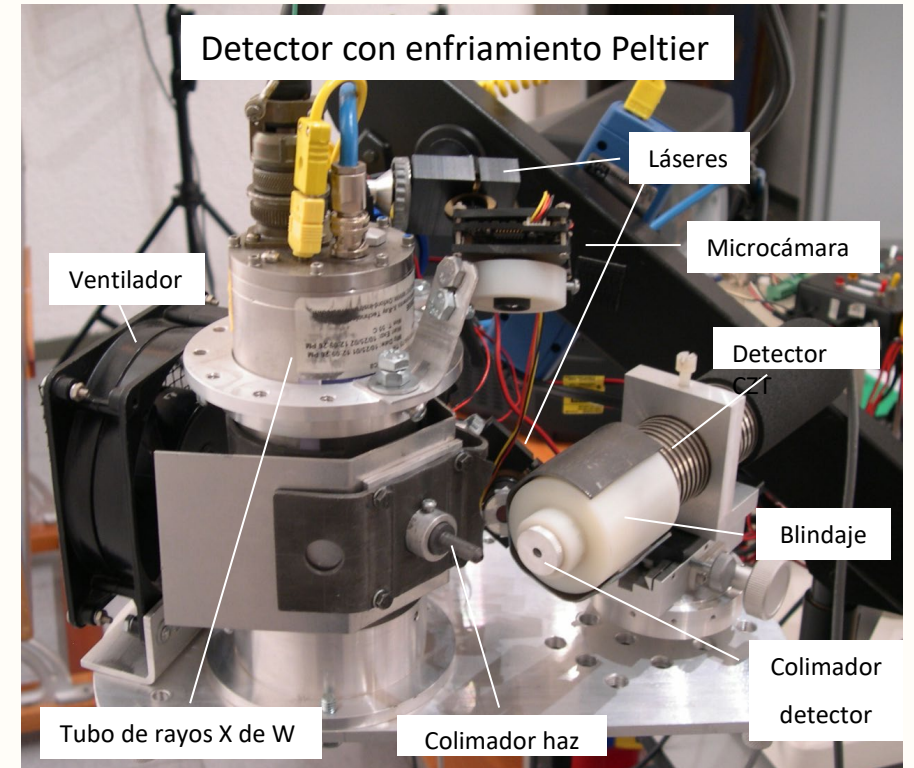
Miniaturización de componentes

Tubos de transmisión: ELIO Bruker



SANDRA

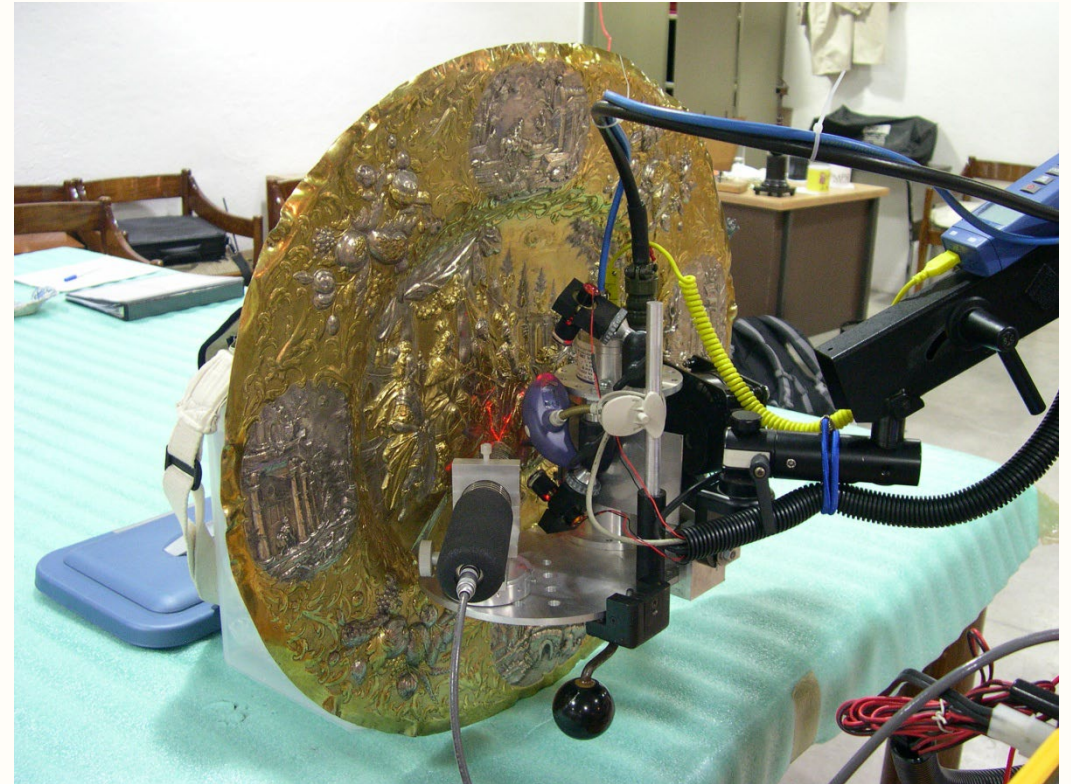
Sistema de Análisis No Destructivo por Rayos X



SANDRA

Sistema de Análisis No Destructivo por RA-yos X

**Real Provisión del
Escudo de Armas
de la Ciudad de
Puebla
Ayuntamiento de la
Ciudad de Puebla,
1538**



**Platería del siglo XIX
Museo Franz Mayer**

SANDRA

Sistema de Análisis No Destructivo por Rayos X



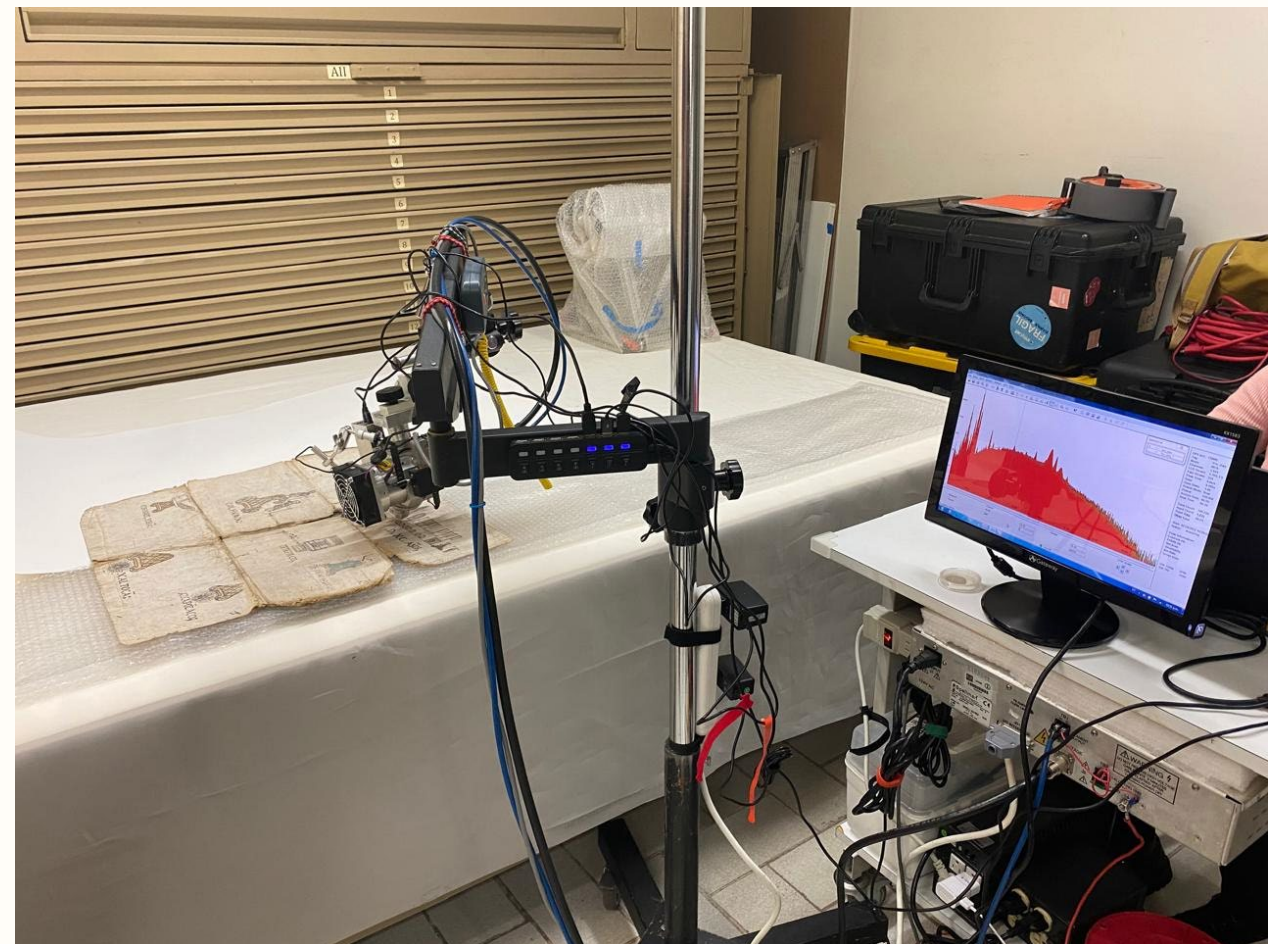
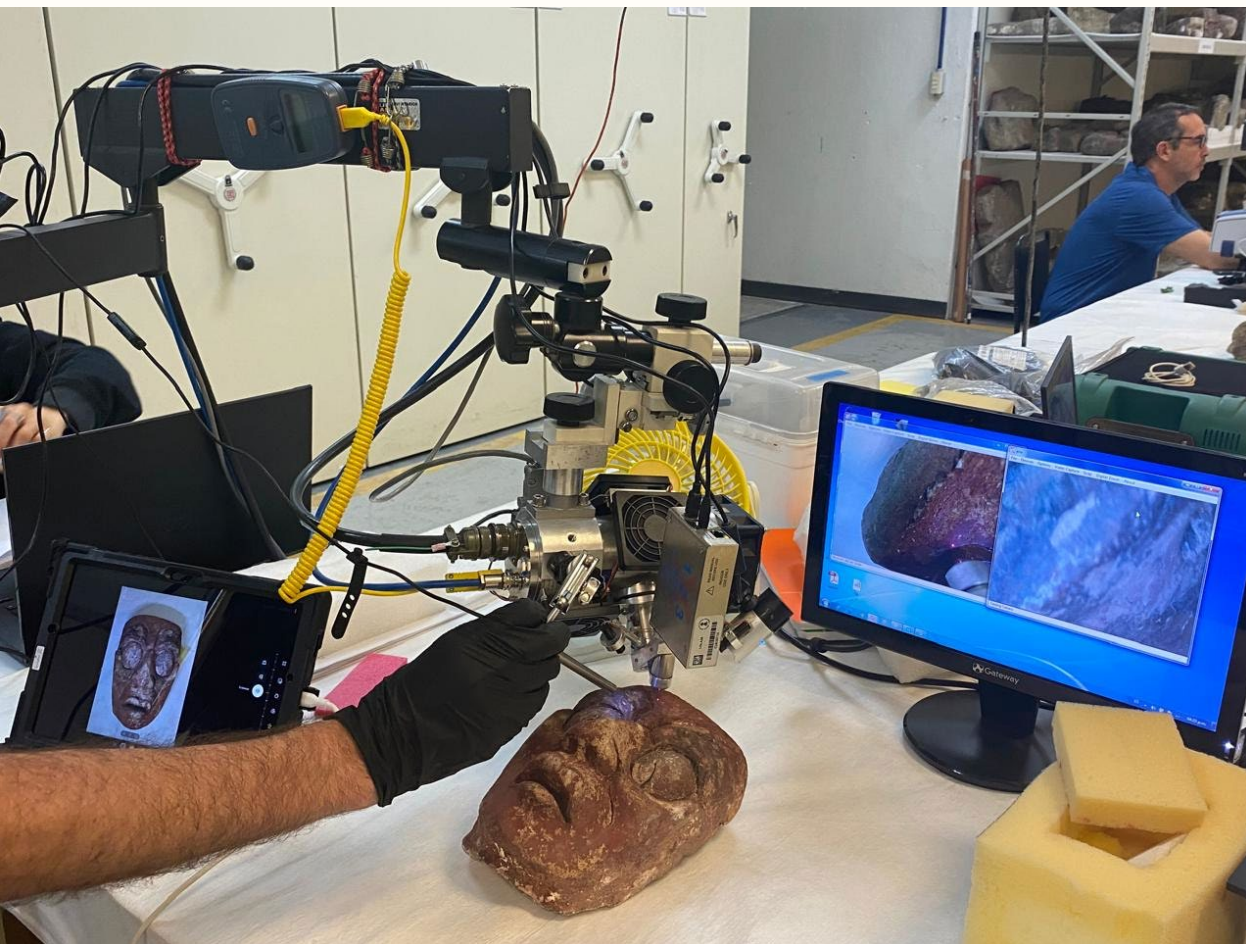
SANDRA
IF • UNAM

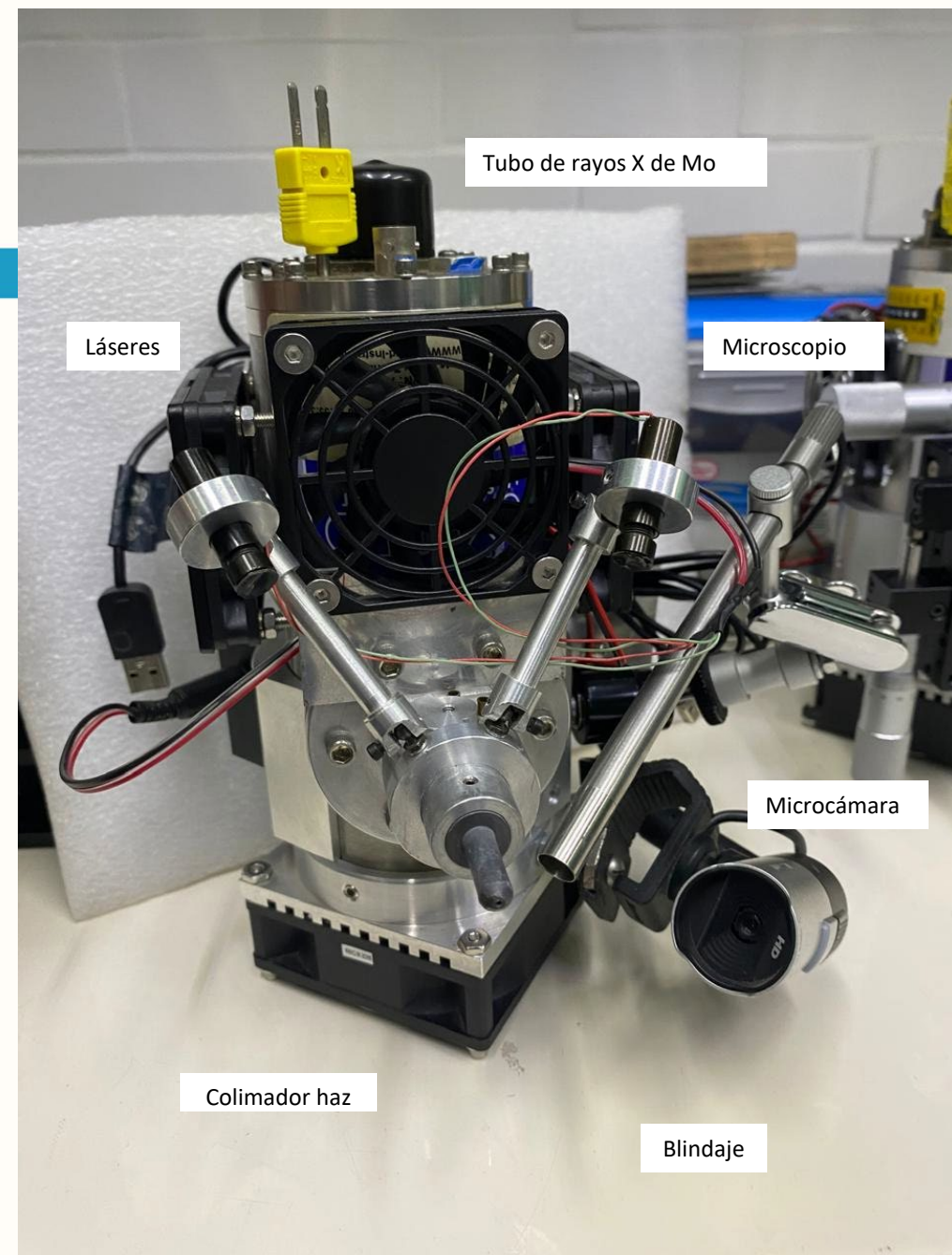
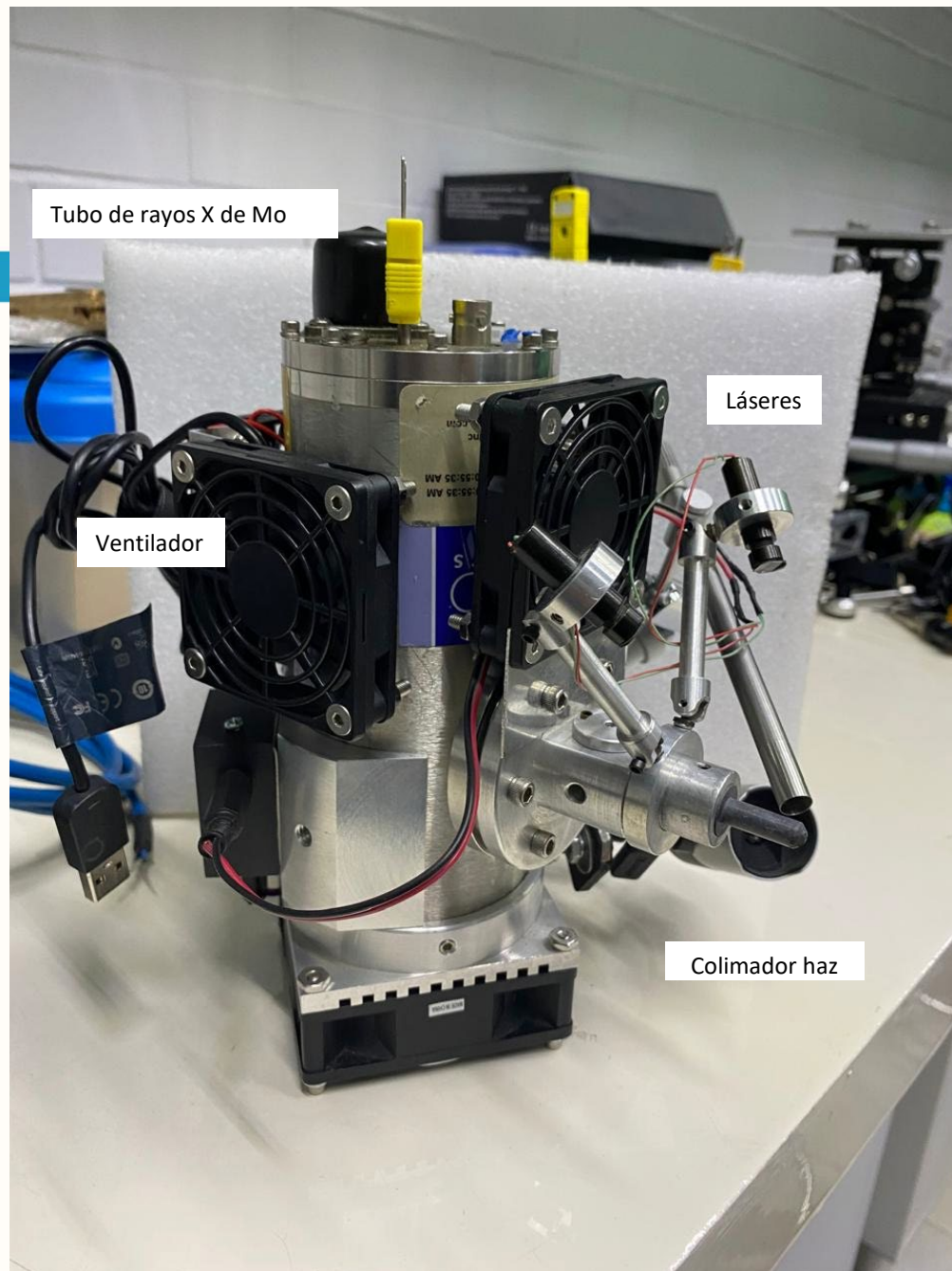


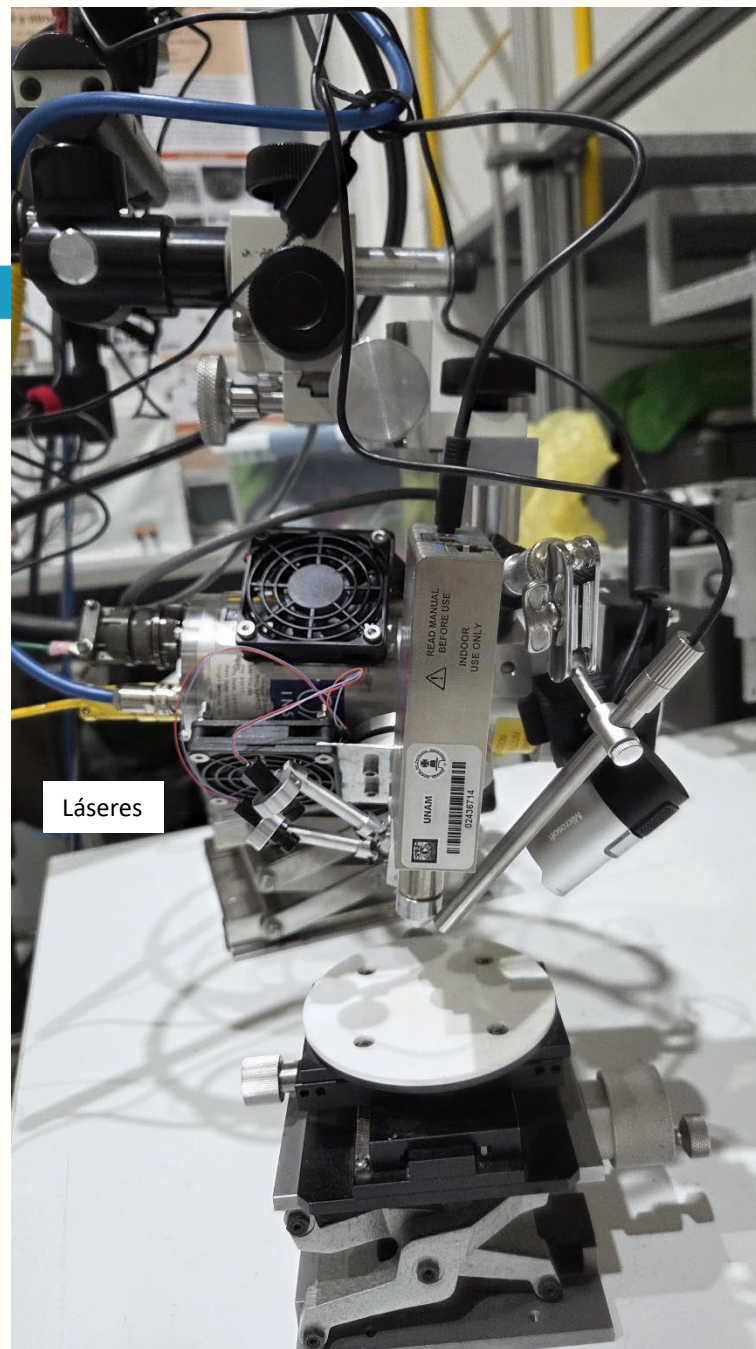
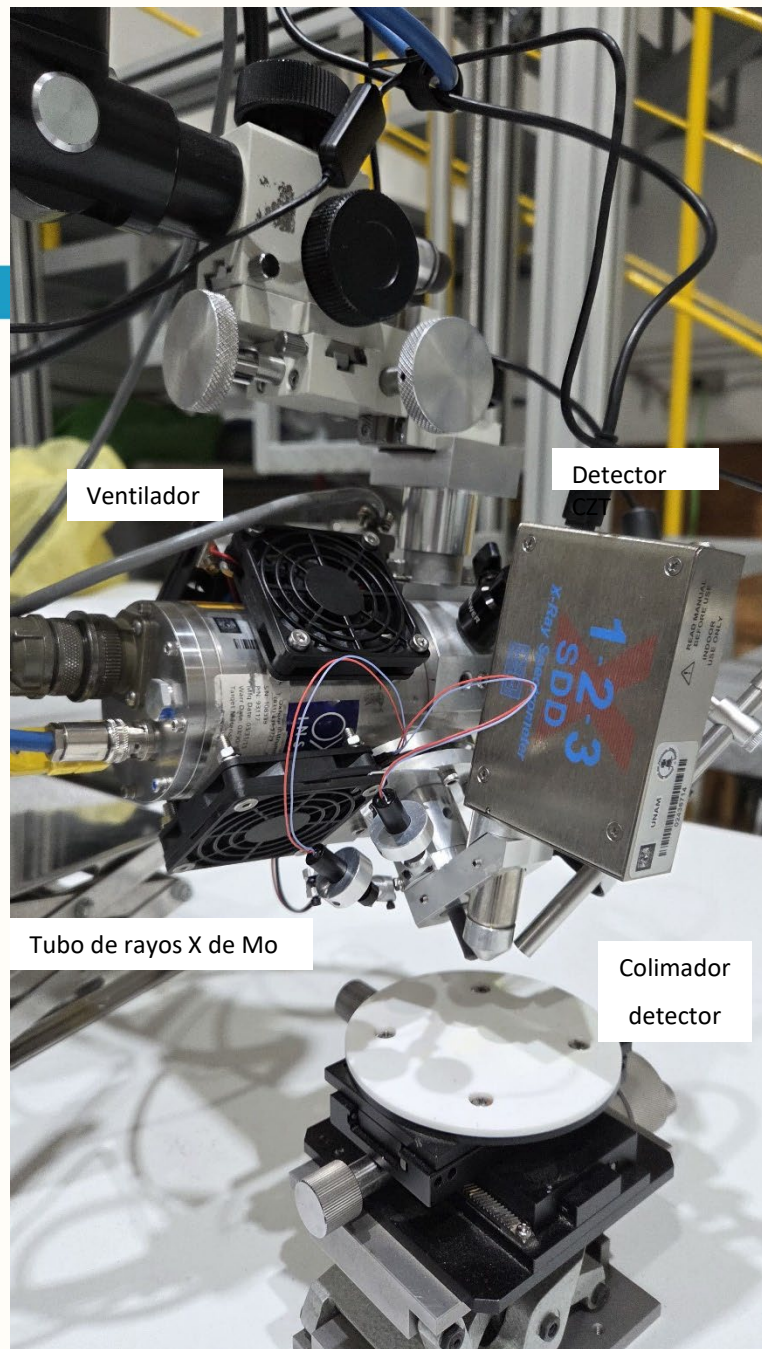
J.L. Ruvalcaba, D. Ramirez, V. Aguilar, F. Picazo. SANDRA: A Portable XRF System for the Study of Mexican Cultural Heritage X-ray Spectrometry 39 (2010) 338-345



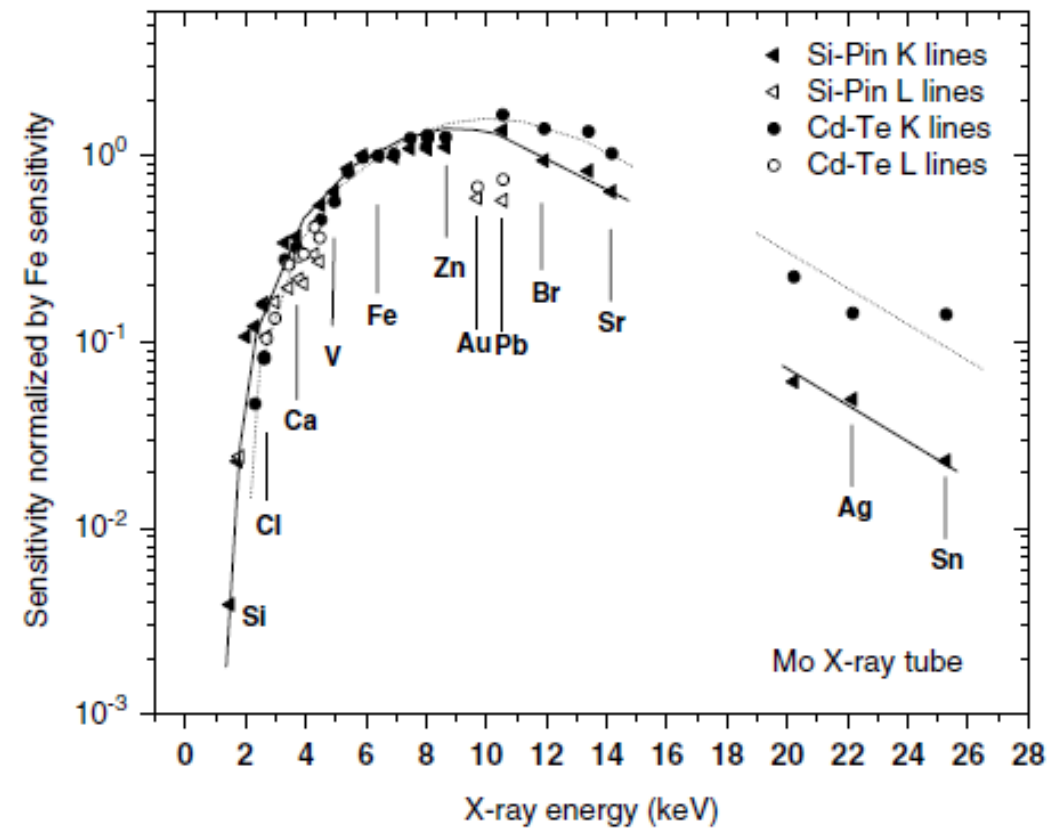
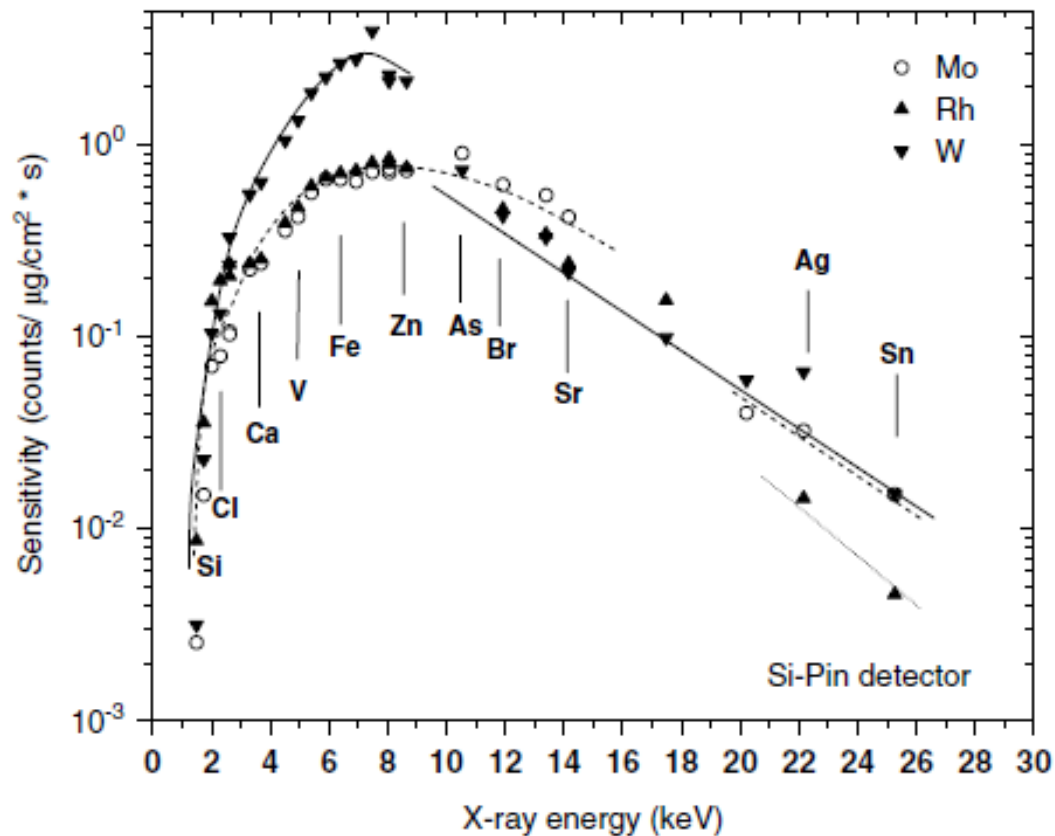
SANDRA en su versión actual

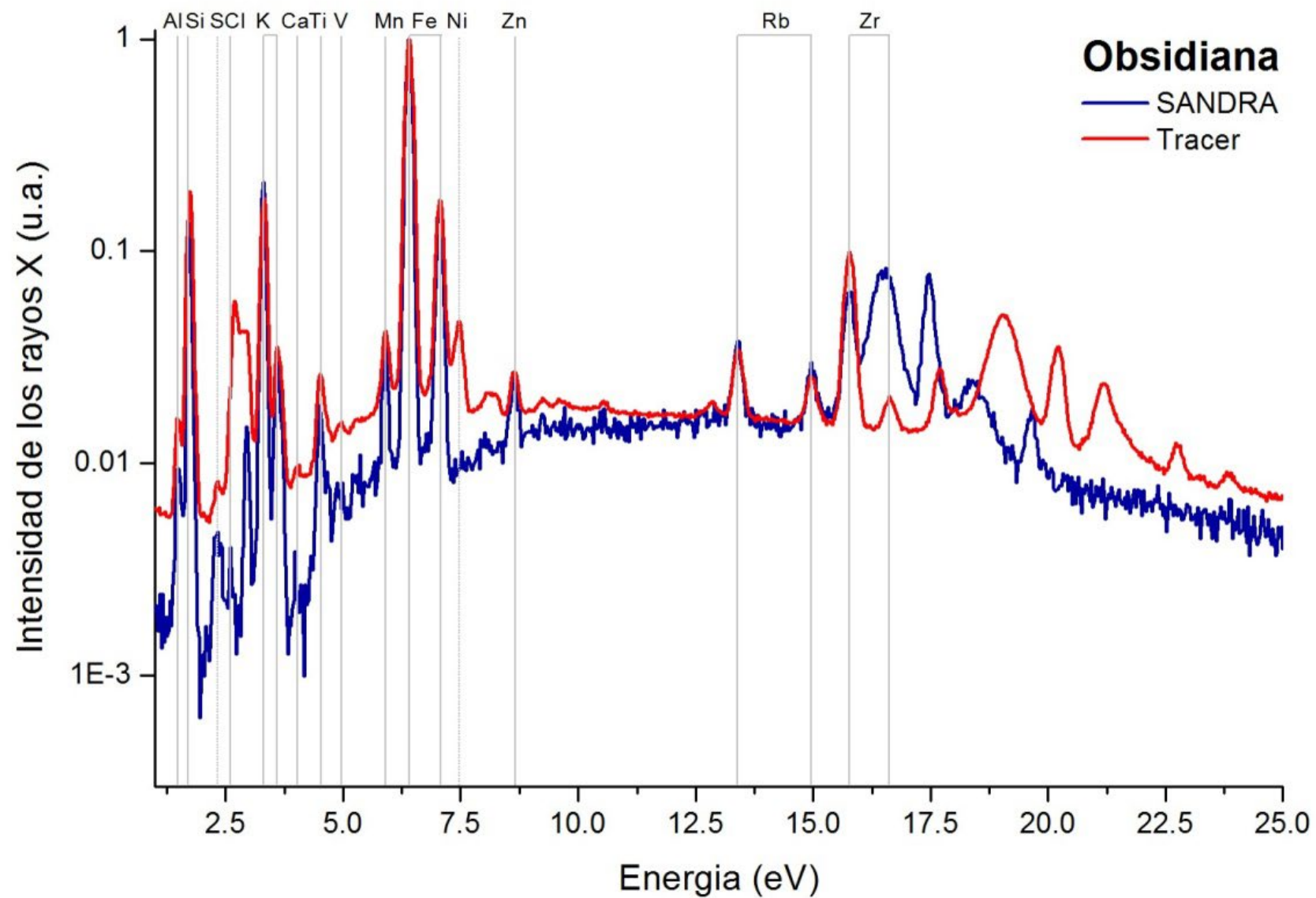




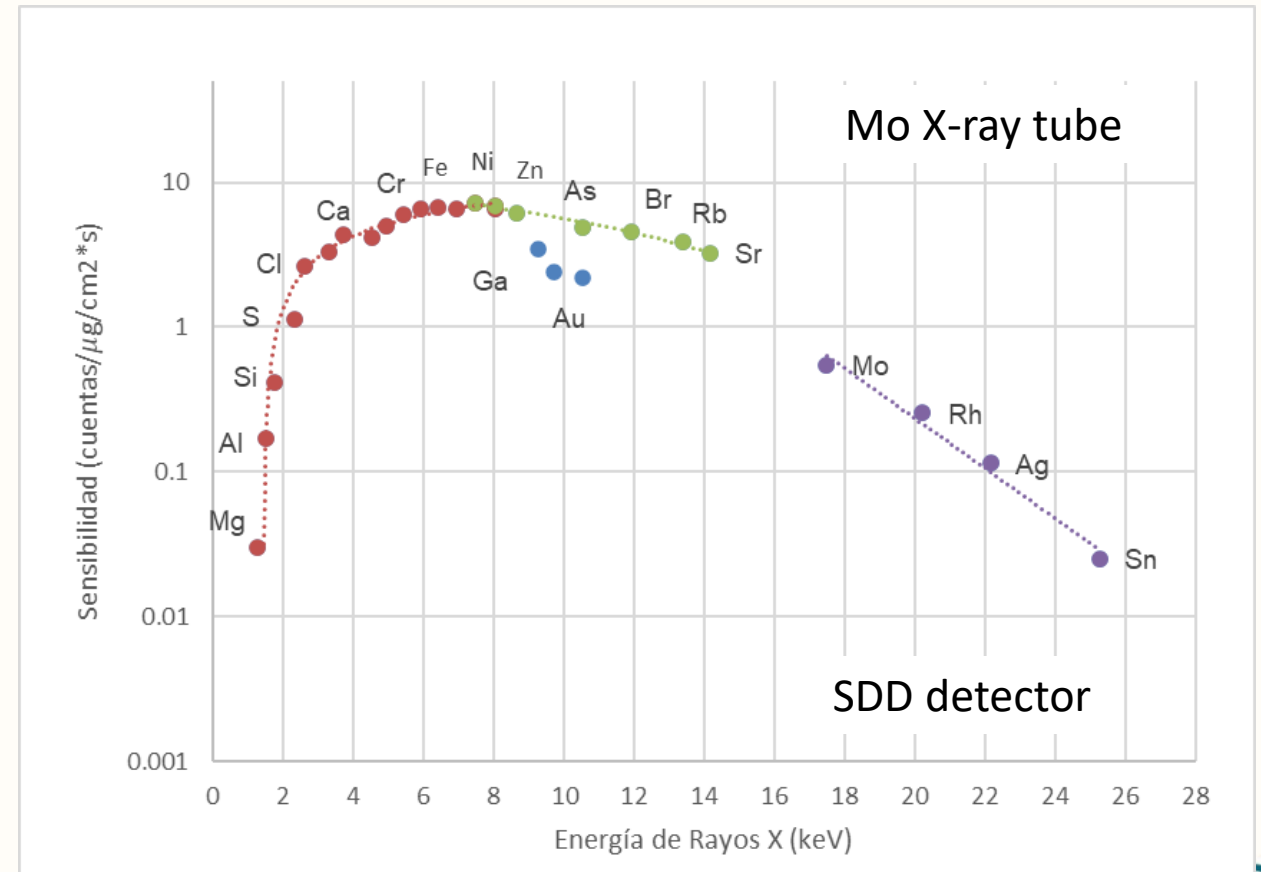
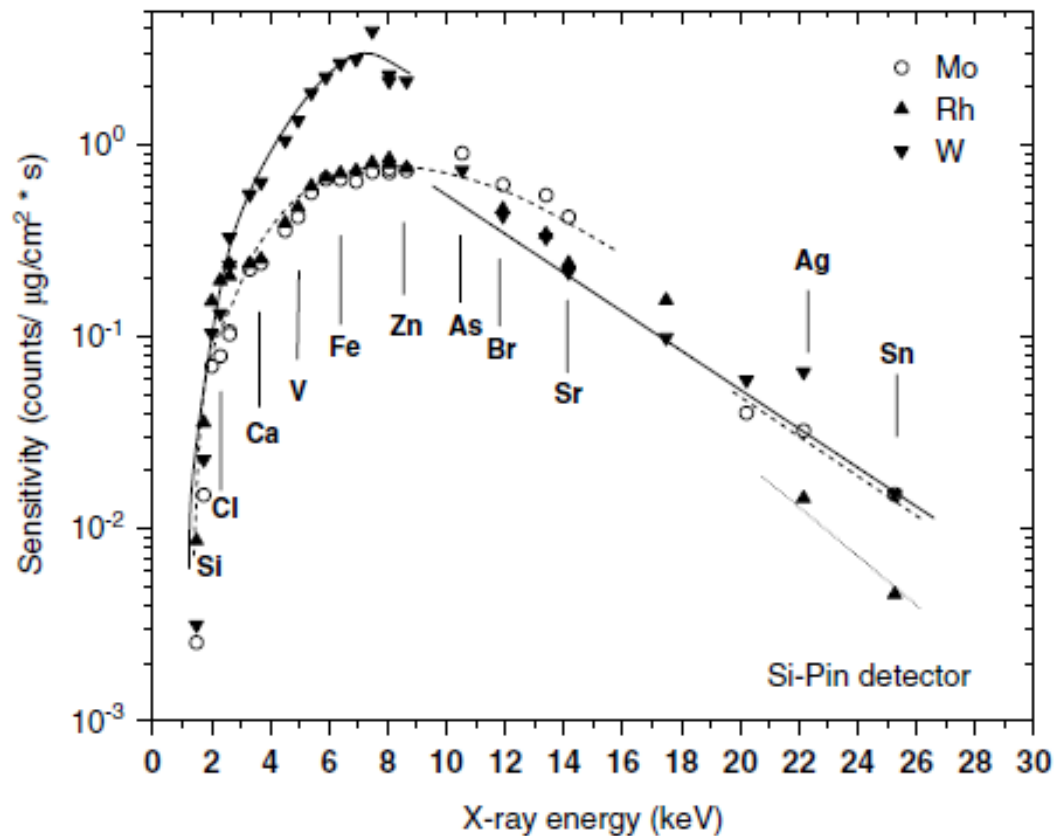


Curva de sensibilidad del SANDRA

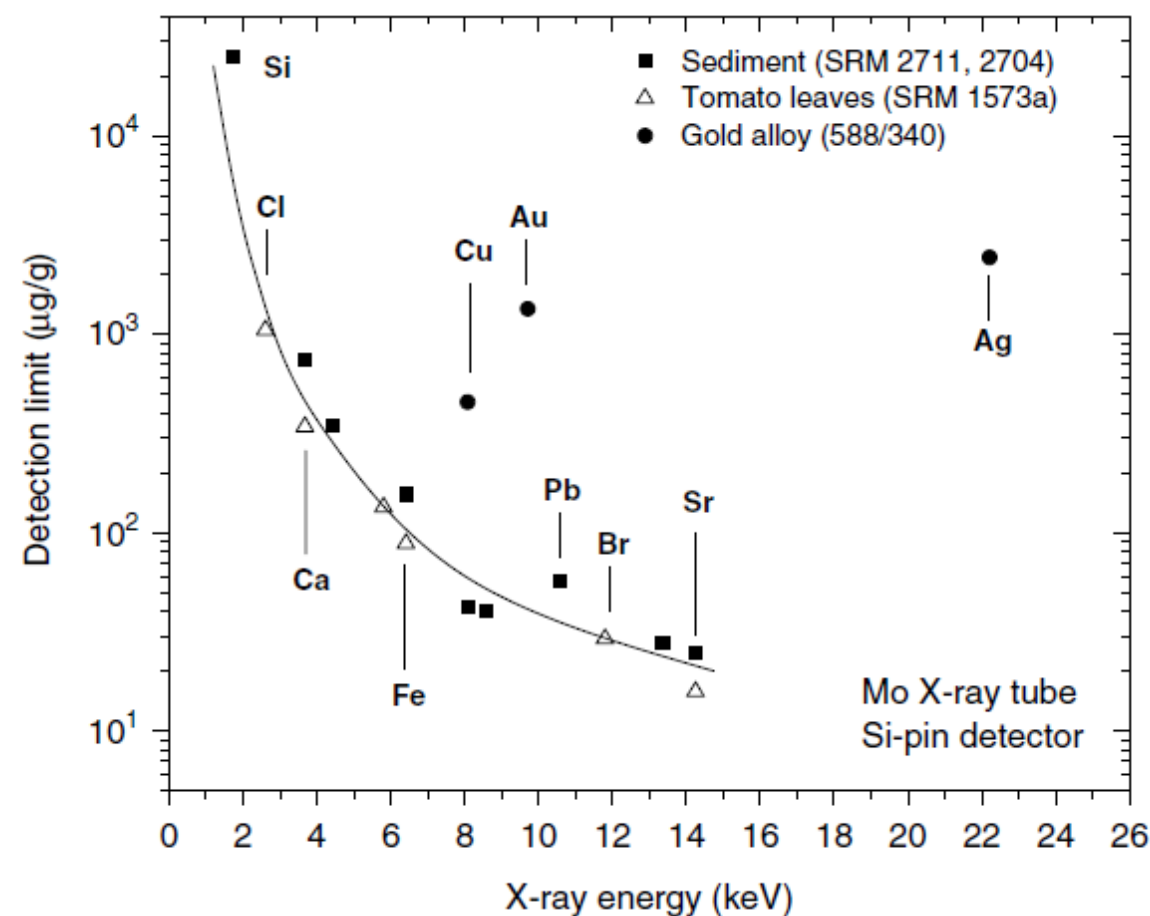
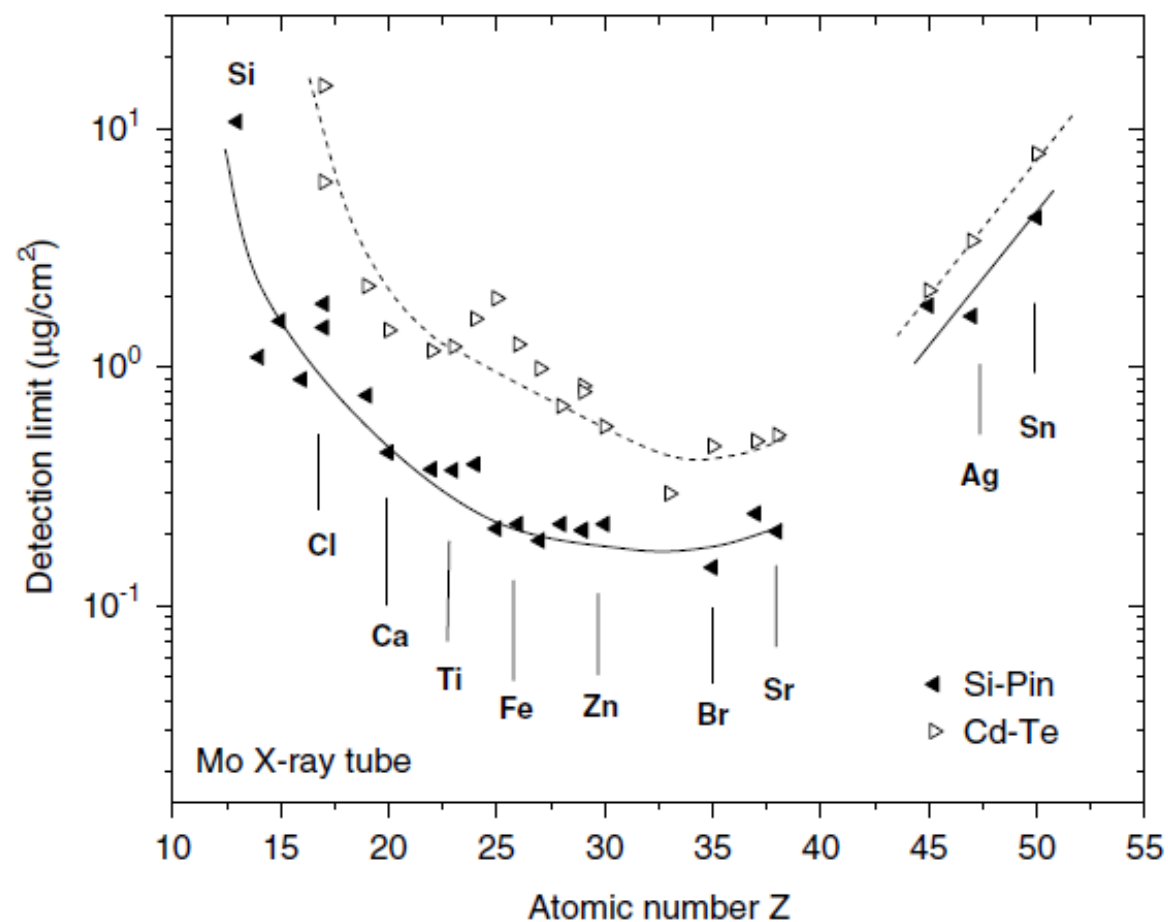




Curva de sensibilidad del SANDRA



Límites de detección del SANDRA

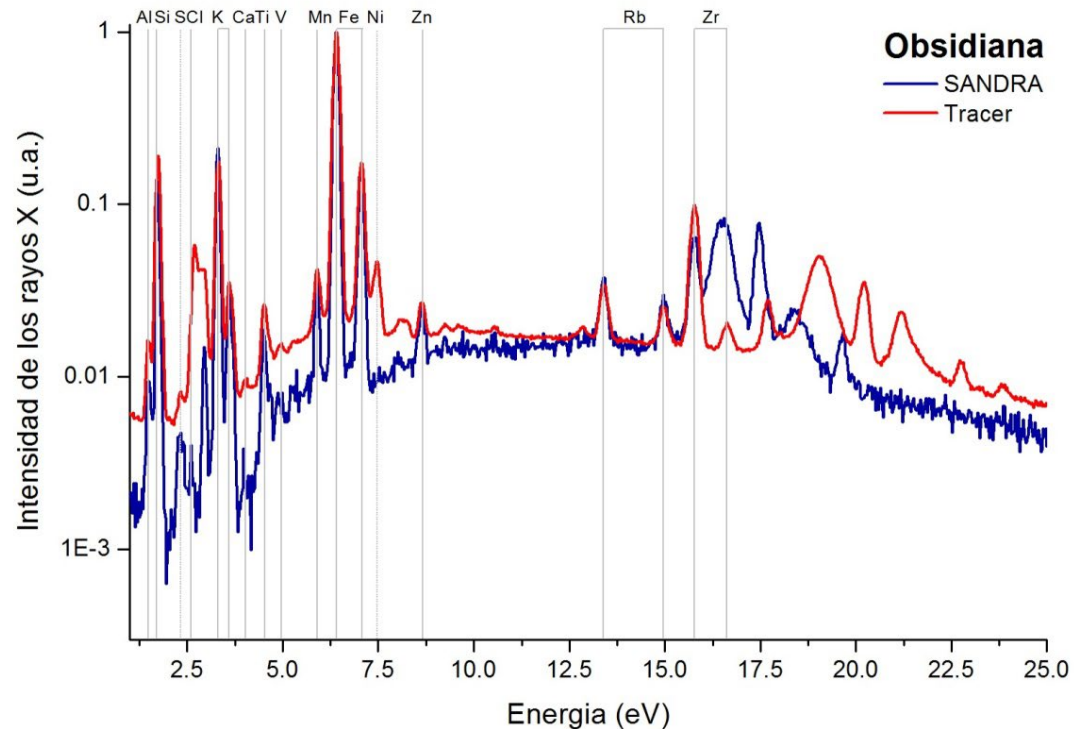


Comparación SANDRA vs Tracer III Bruker



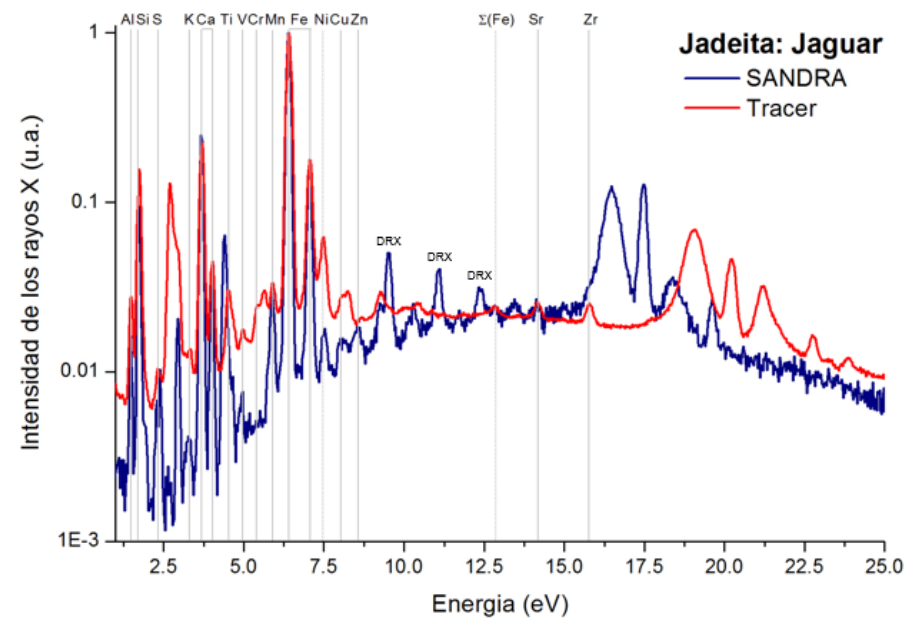
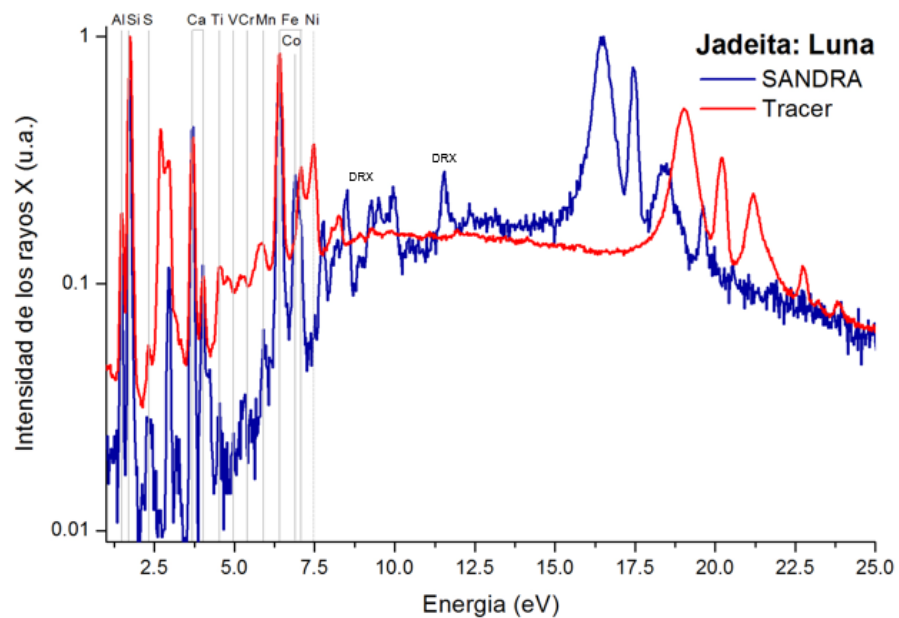
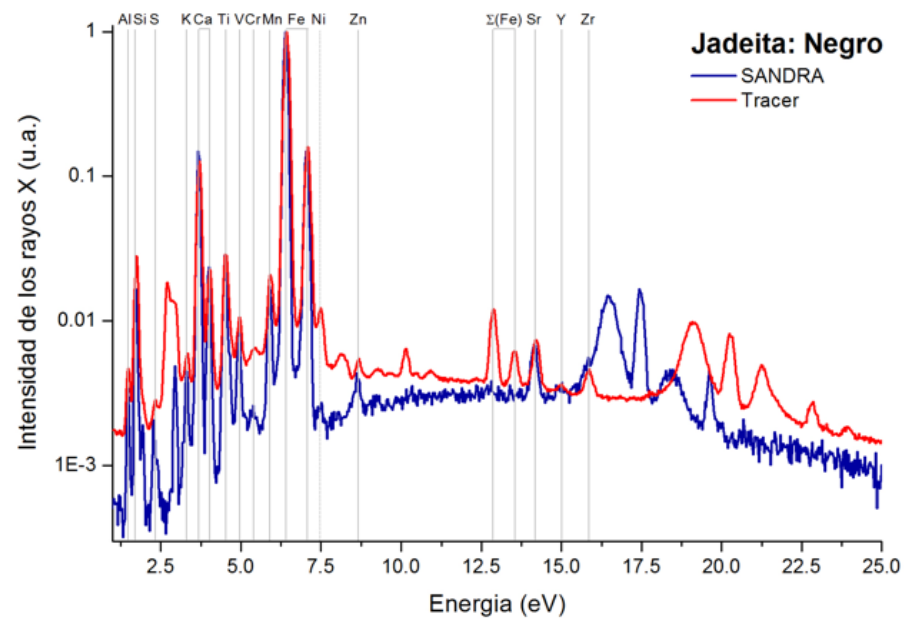
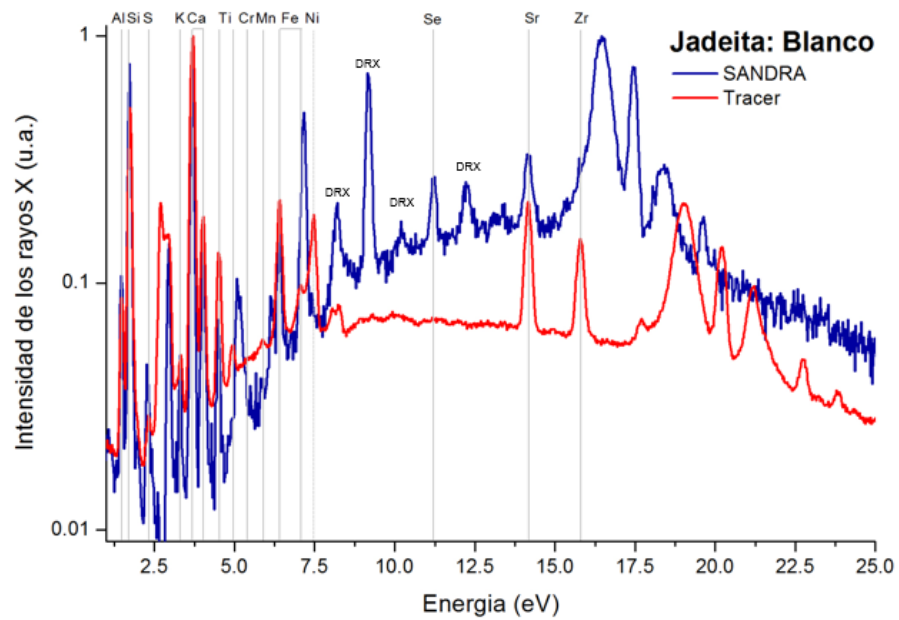
1-2 mm diam.

Análisis sin contacto



10X8mm

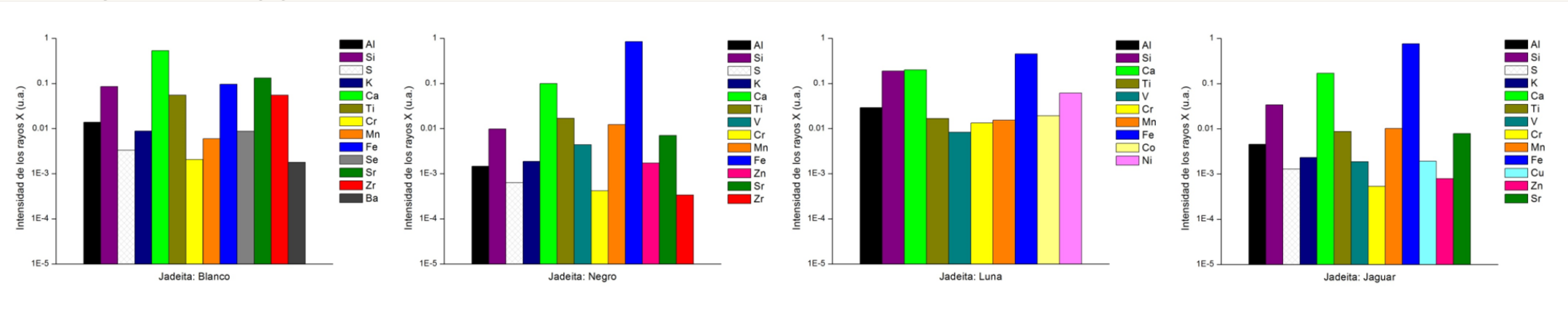
Contacto superficial



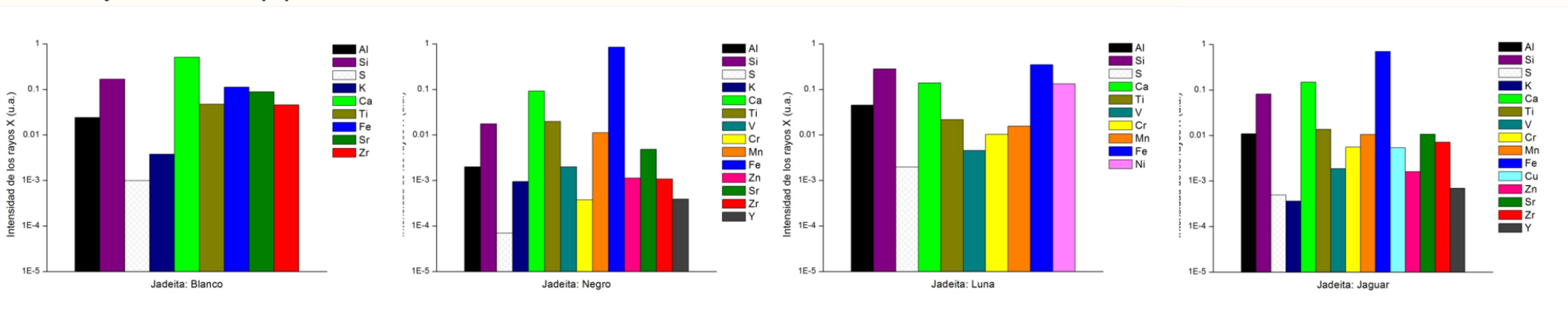
Comparación Jadeítas

Equipo	Elementos intrínsecos	Elementos con los que interfiere
SANDRA	Mo	S
Tracer III SD Bruker®	Rh-Pd	Cl, Ar
	Ti	Ti, Ba, V*
	Ni	Ni, Cu*

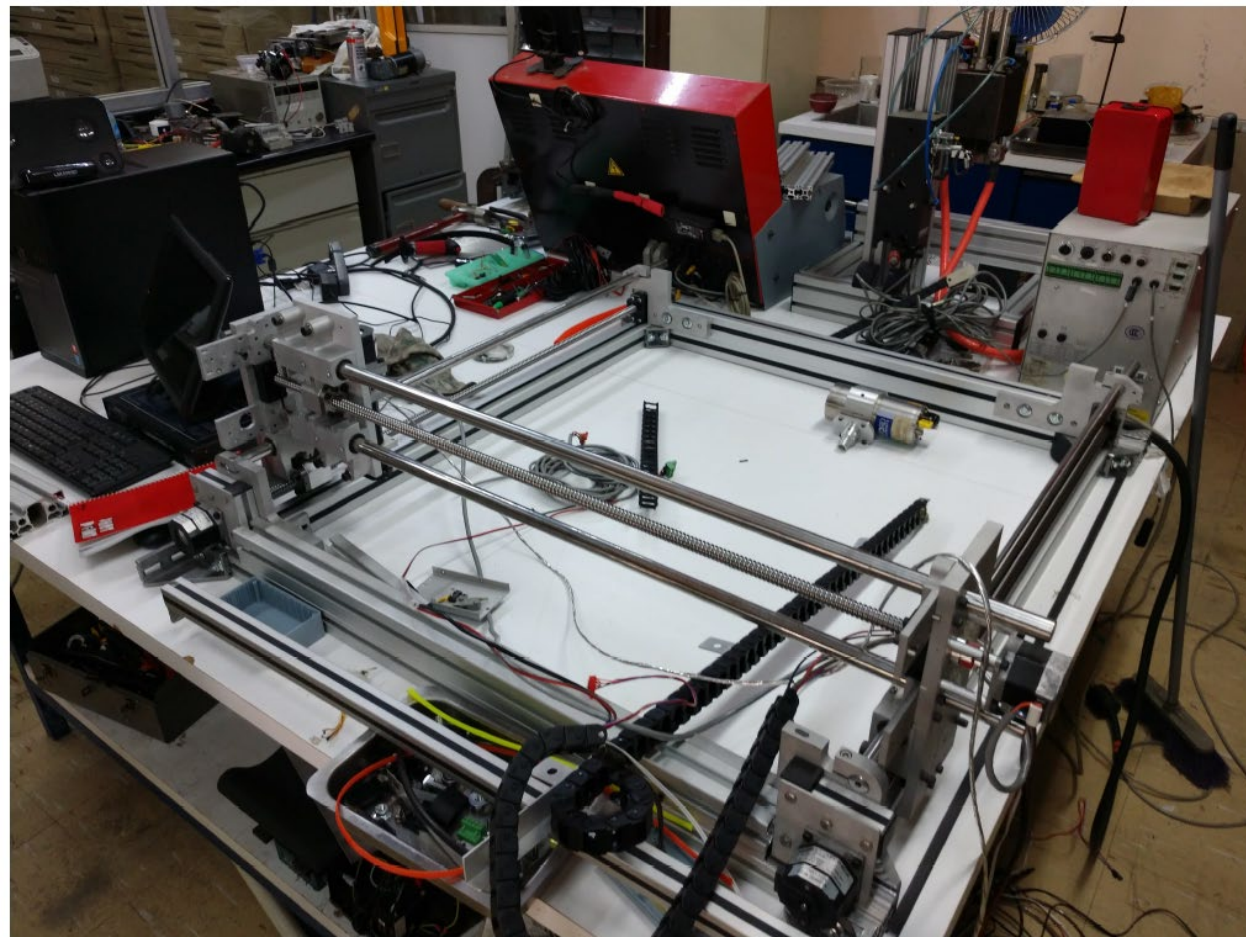
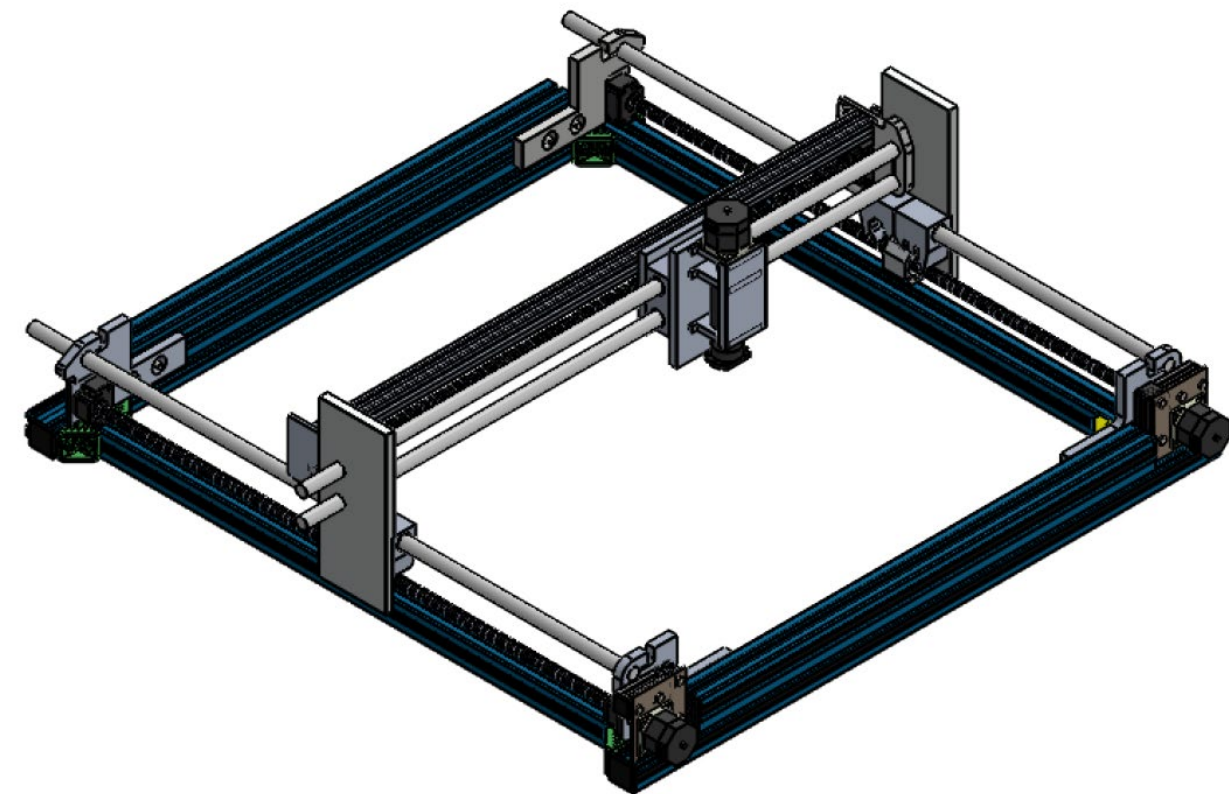
Análisis de jadeítas con el equipo SANDRA



Análisis de jadeítas con el equipo Tracer III SD®



Escaner XY mapeos

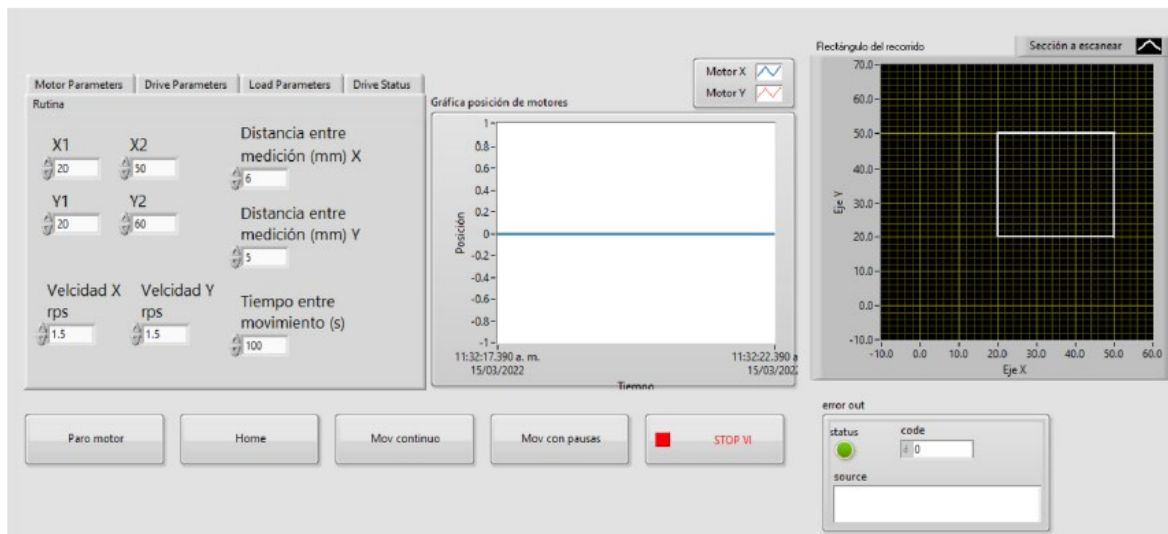


Escaner XY mapeos



Escaner XY XRF-FORS-?

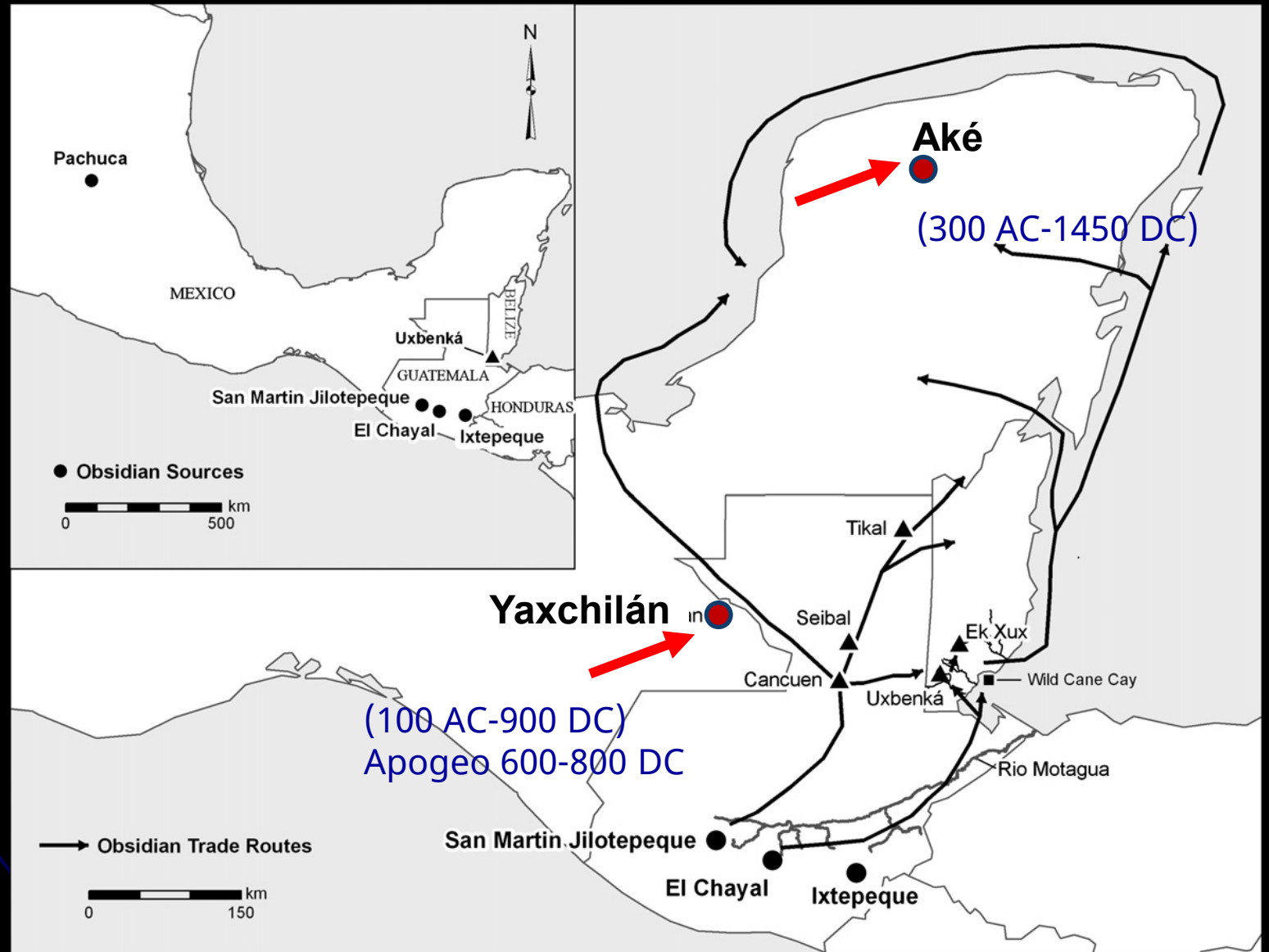
- Servo motores 20 Watts con una resolución de 1.8° por paso
- Movimiento en 2-dimensiones (X-Y) : 10 a 80 cm máximo, pasos de 25 μm a 100 μm
- Sensores de proximidad (ajustes eje Z) interfaz de control LabView
- Imágenes de 10^6 - 10^8 pixeles
- Sistema *compact Rio 9047* de National Instruments

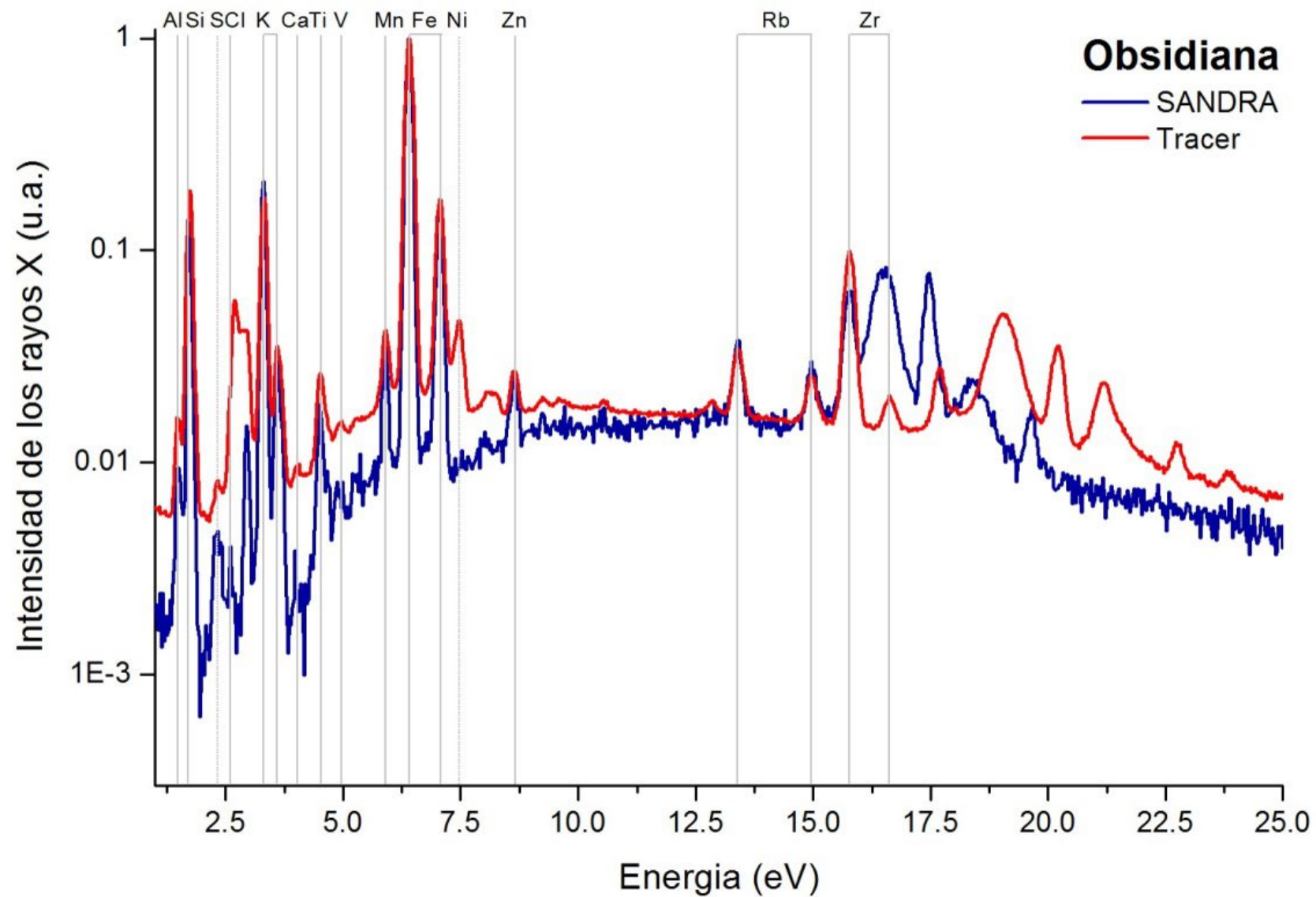


Obsidianas prehispánicas área Maya



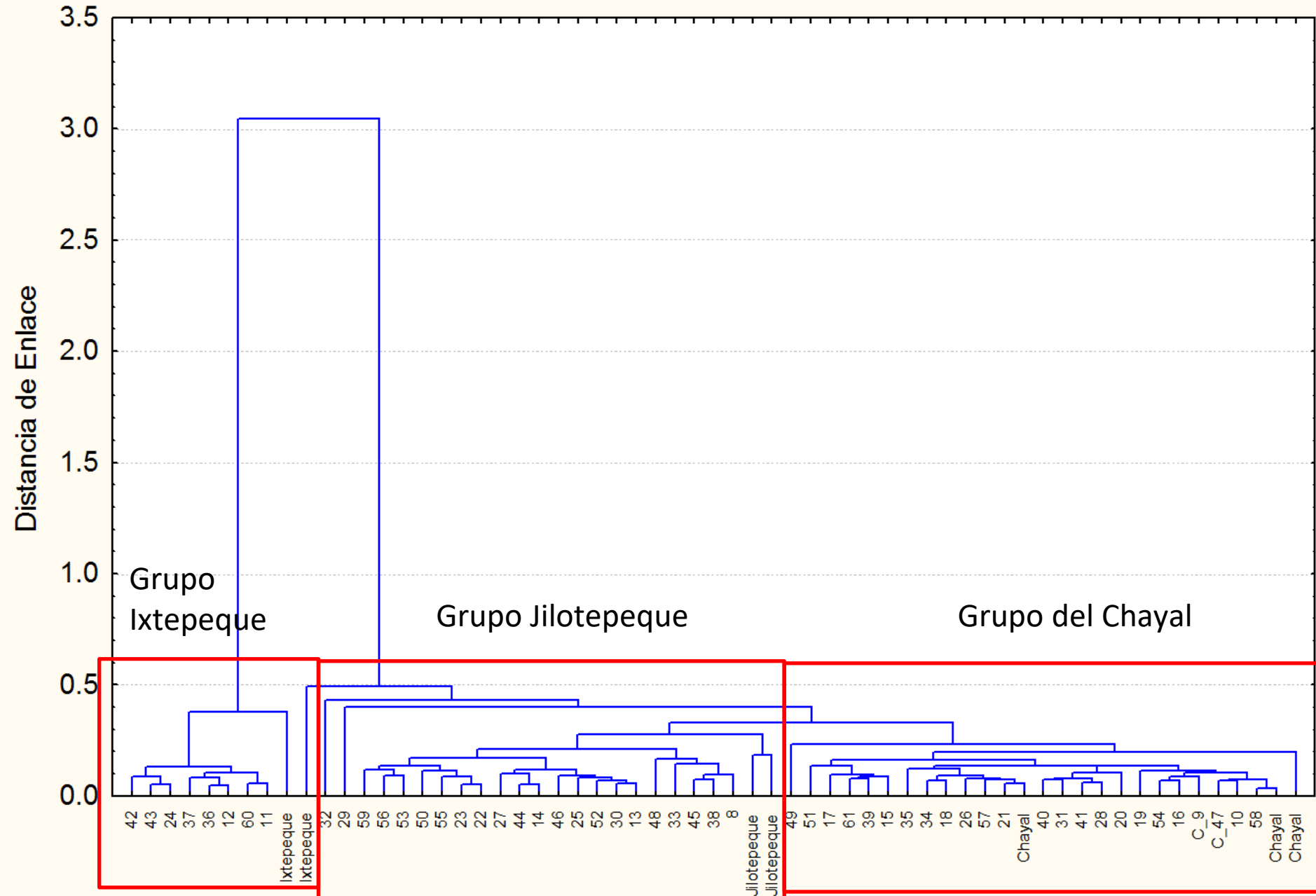
Análisis de piezas arqueológicas,
fuentes volcánicas y referencia
NIST SRM 278: 35 kV, 0.2 mA, 90 s



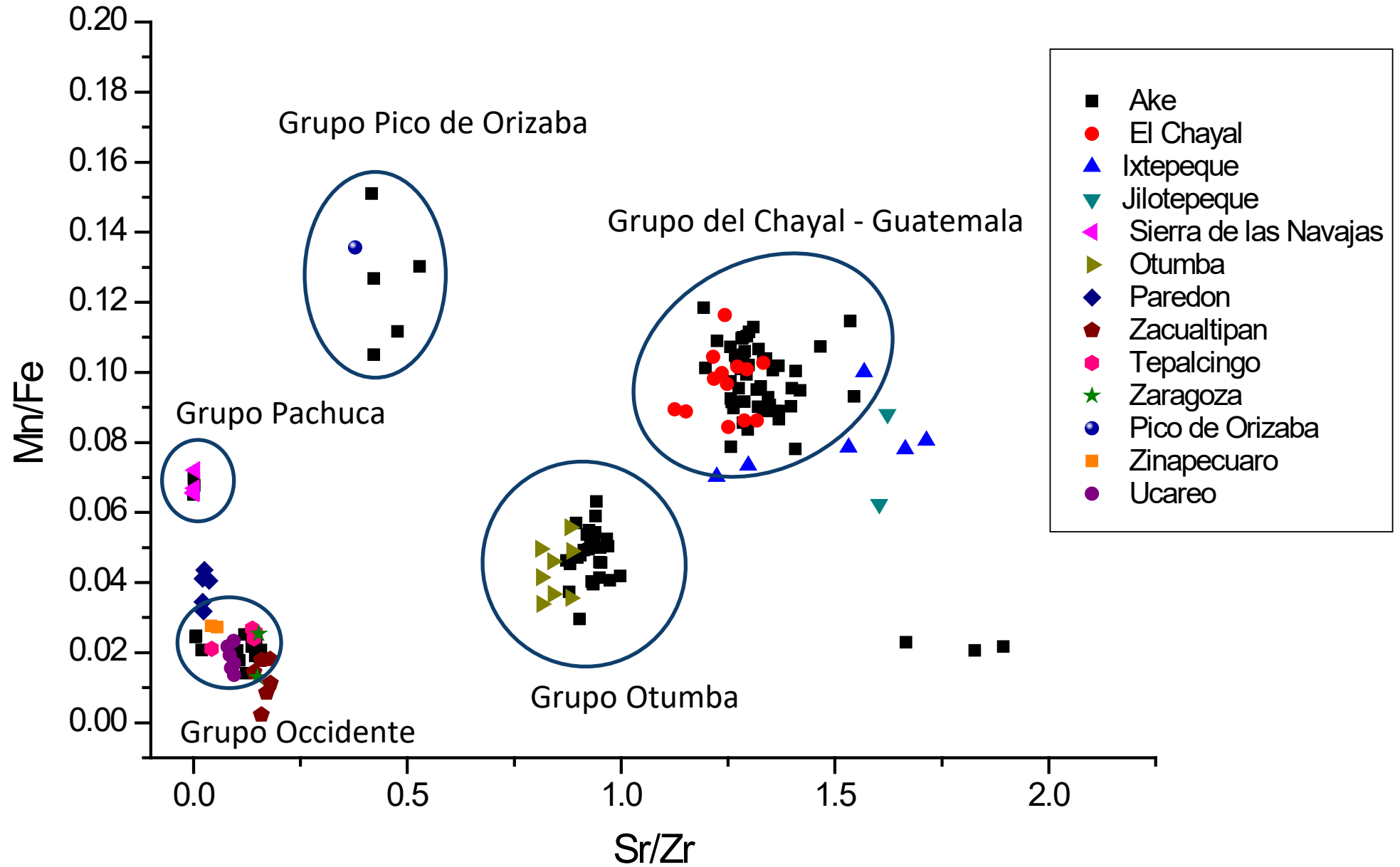


Obsidianas Yaxchilán, Yucatán

Weighted pair-group average, Euclidean distances



Obsidians Aké, Yucatán



Ajuar de Pakal, Palenque, Chiapas - XRF

Sistema

SANDRA*

Tubo de Mo.

Región de
análisis

1.5 mm
diámetro.

30kV, 0.2-0.4 mA

Detector Si-PIN

120-180 s. /
región

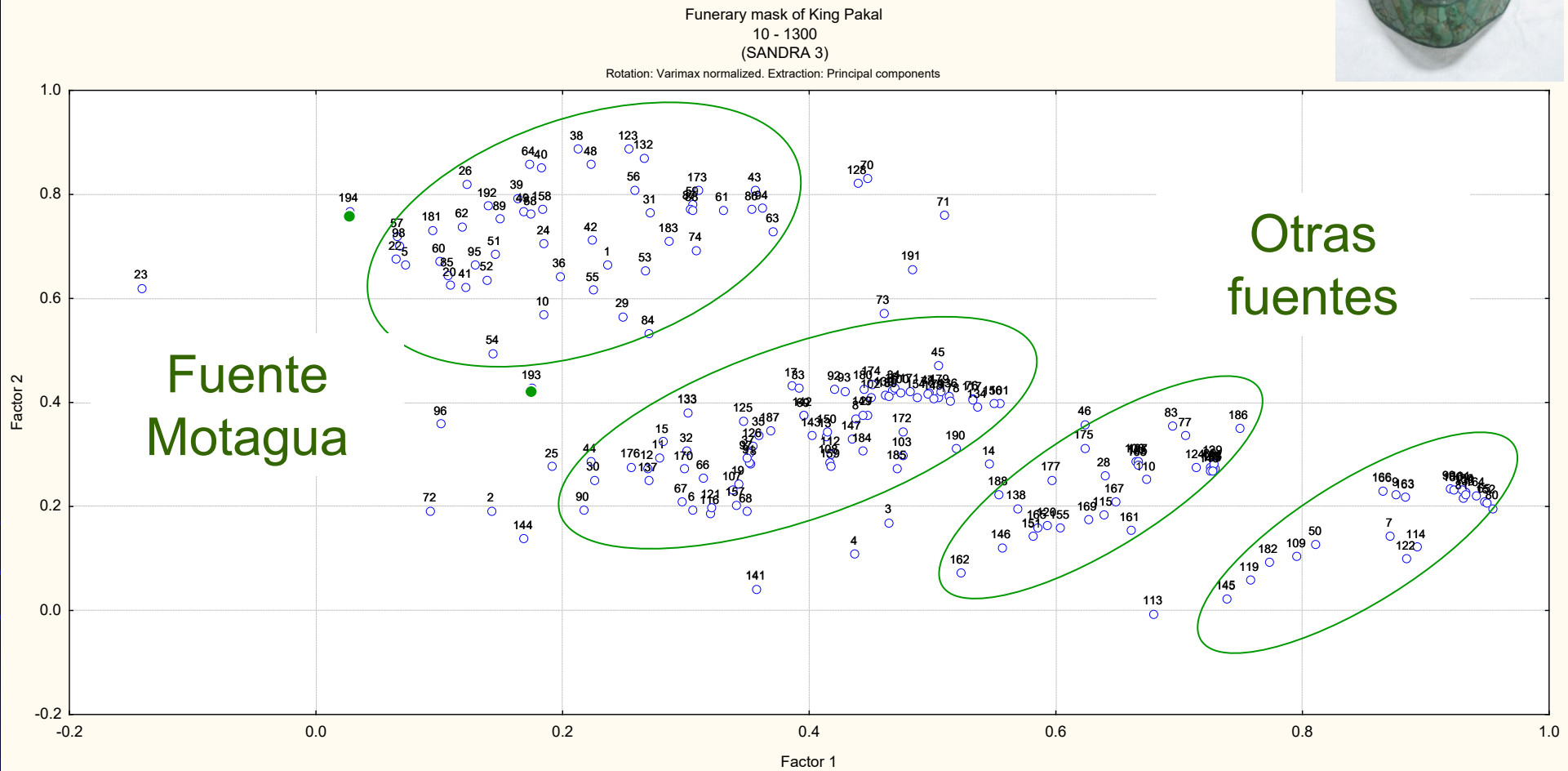
Materiales de
Referencia de
jadeita del
Motagua y
SRM NIST

933 análisis con
dos equipos en
10 días.

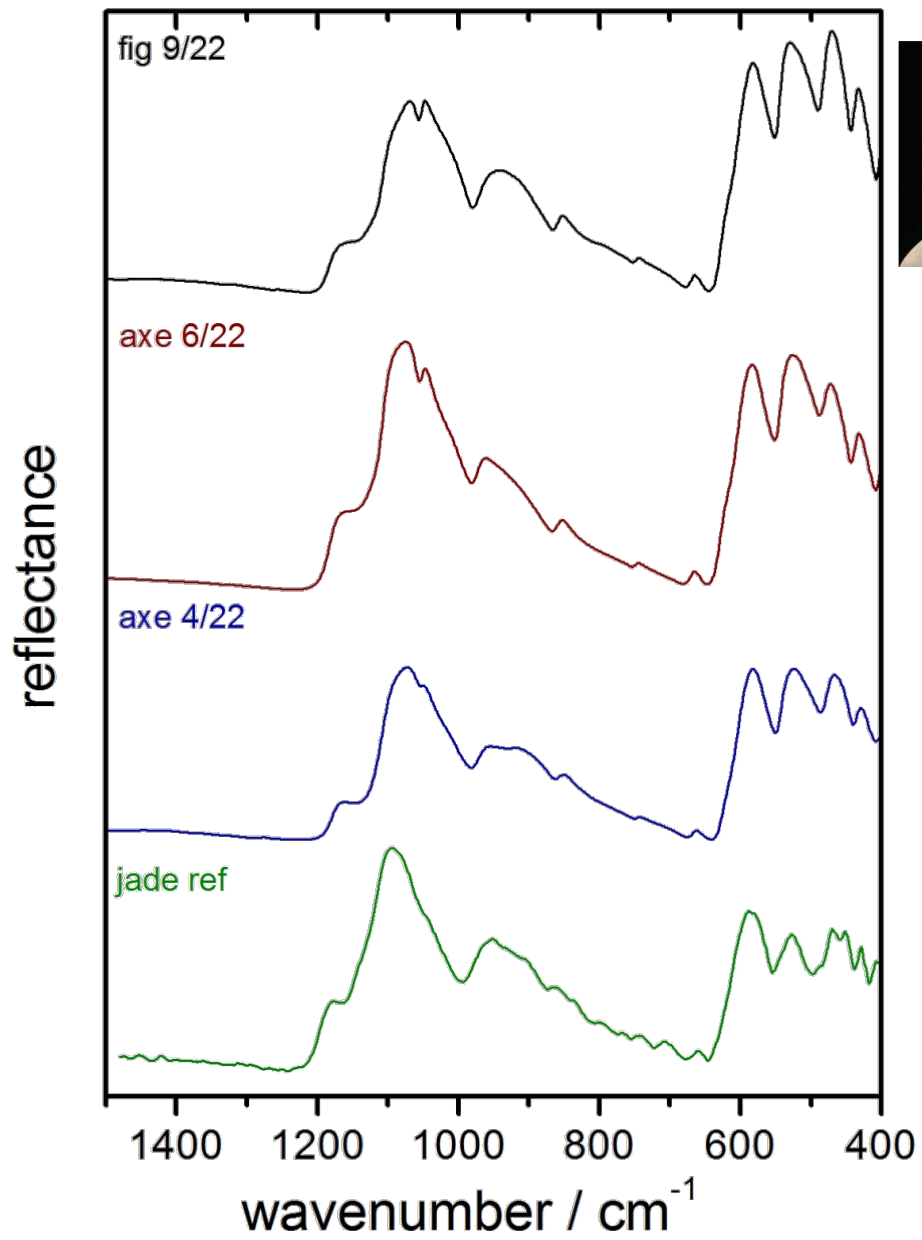


XRF

Máscara de Pakal



Cuatro fuentes de jadeíta probablemente vinculadas al Motagua



Ofrenda IV. La Venta

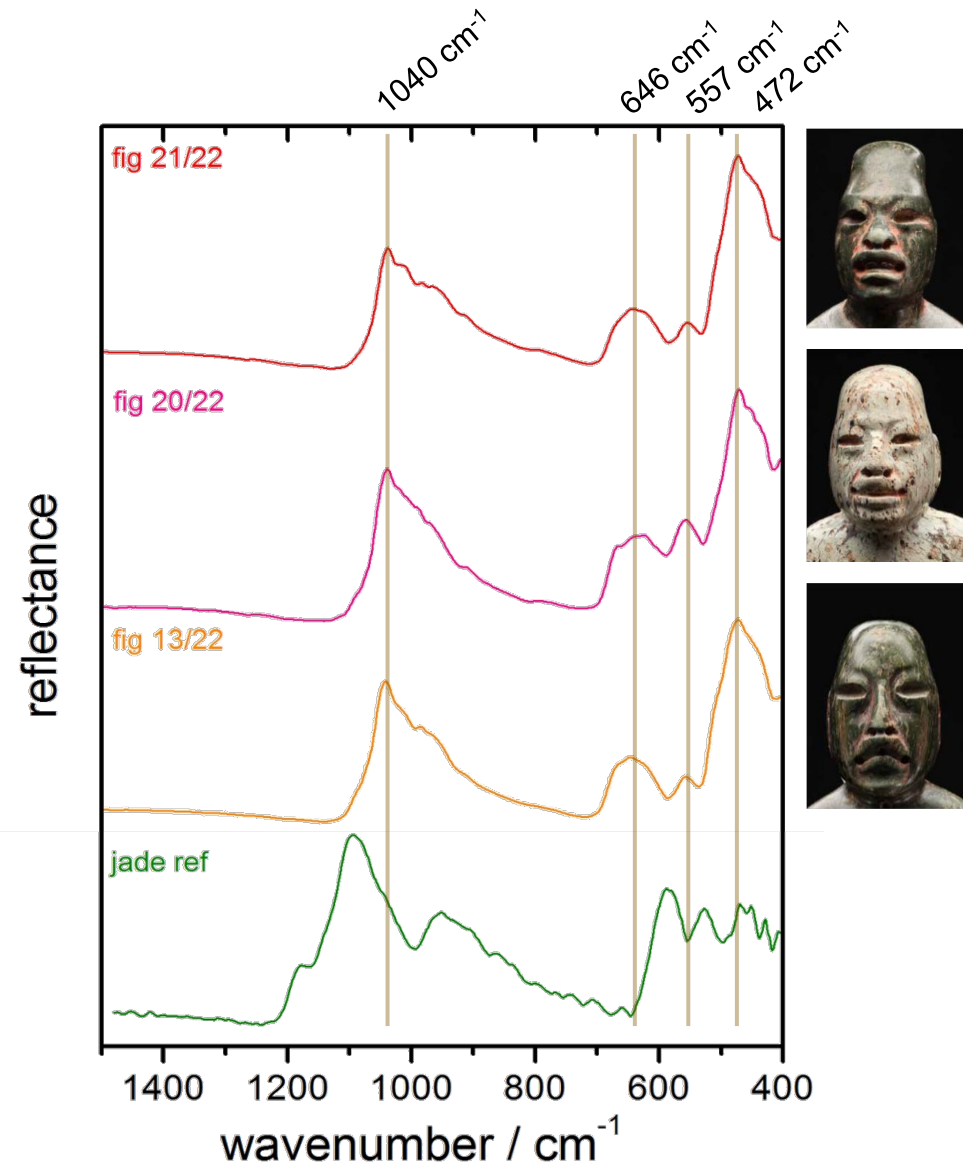
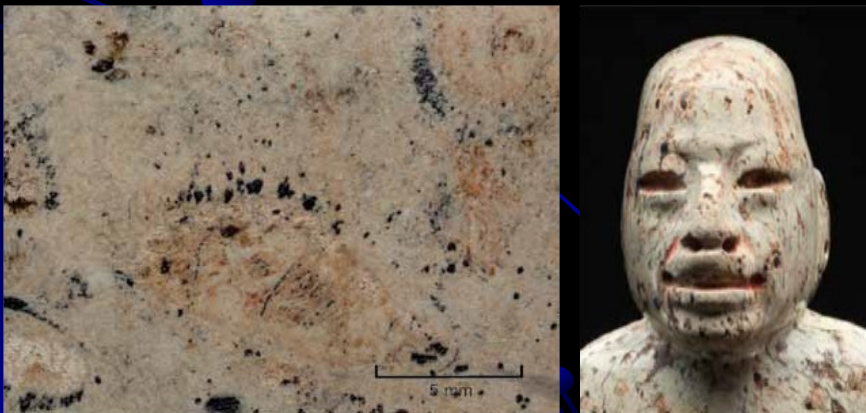
Las 6 hachas y la figura 9/22 se identificaron como jadeítas.



Caracterización mineral

La mayoría de las figuras se identificaron como serpentinas:
Antigorita o Lizardita

Manchas negras: Magnetita:
altos contenidos de Fe (XRF)

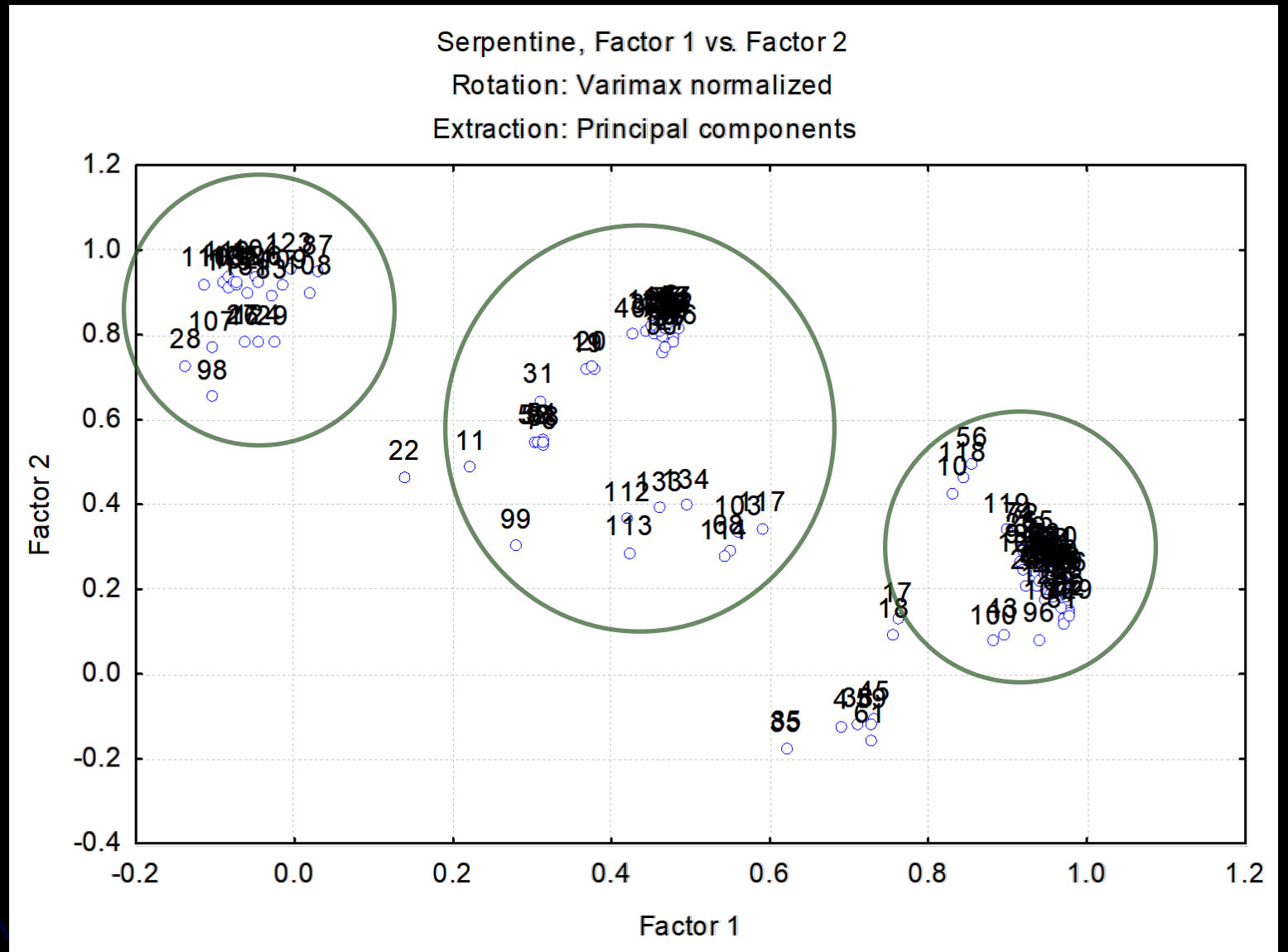


Procedencia de Serpentinias – Piezas Olmecas

Análisis multivariado de elementos detectados por XRF: Varias fuentes no identificadas.

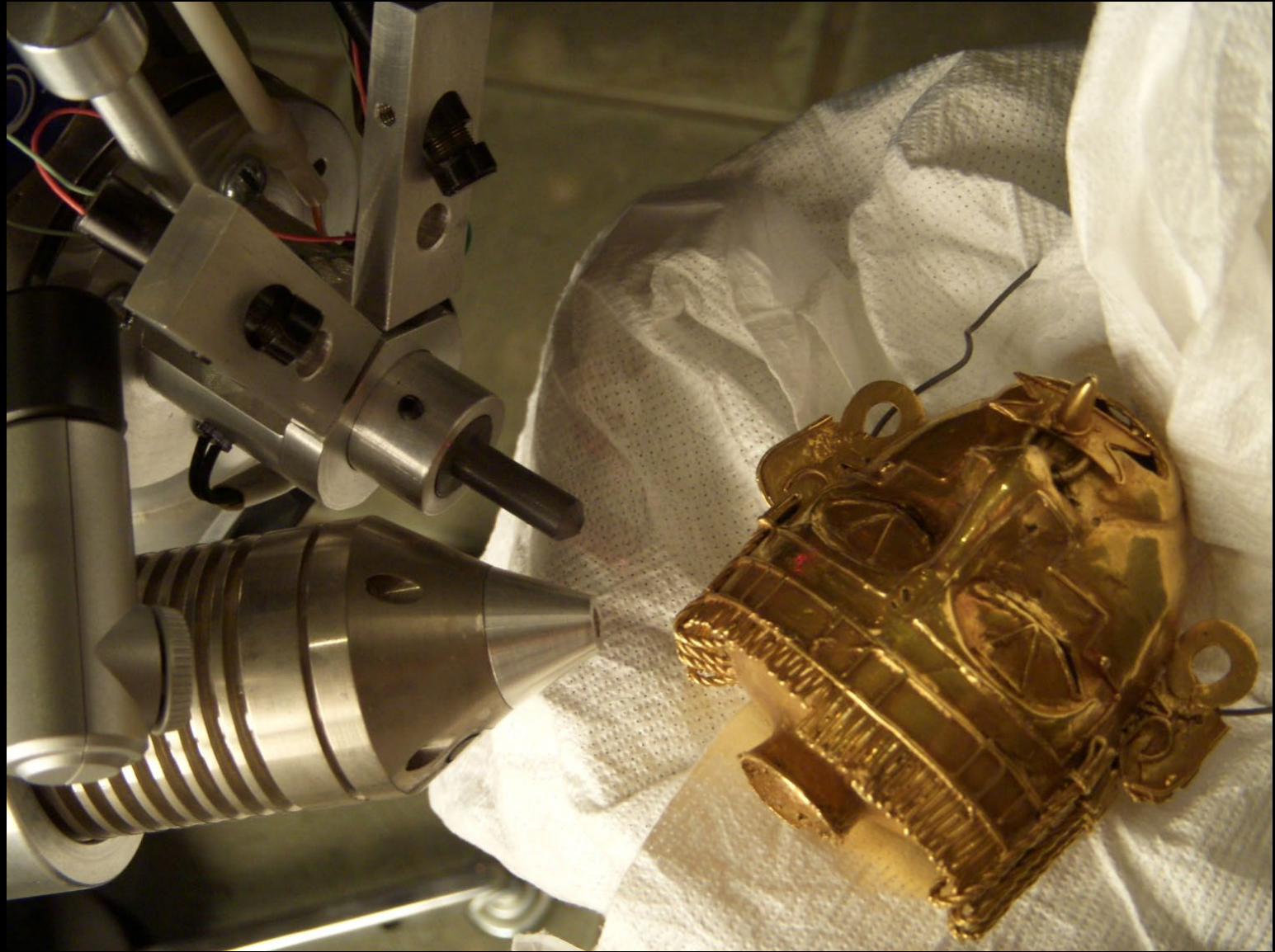
Fuentes posibles de serpentina en varias regiones: Oaxaca, Guerrero, Chiapas...

Implicaciones:
Notable variedad de áreas de explotación, redes de intercambio complejas y a largo alcance,



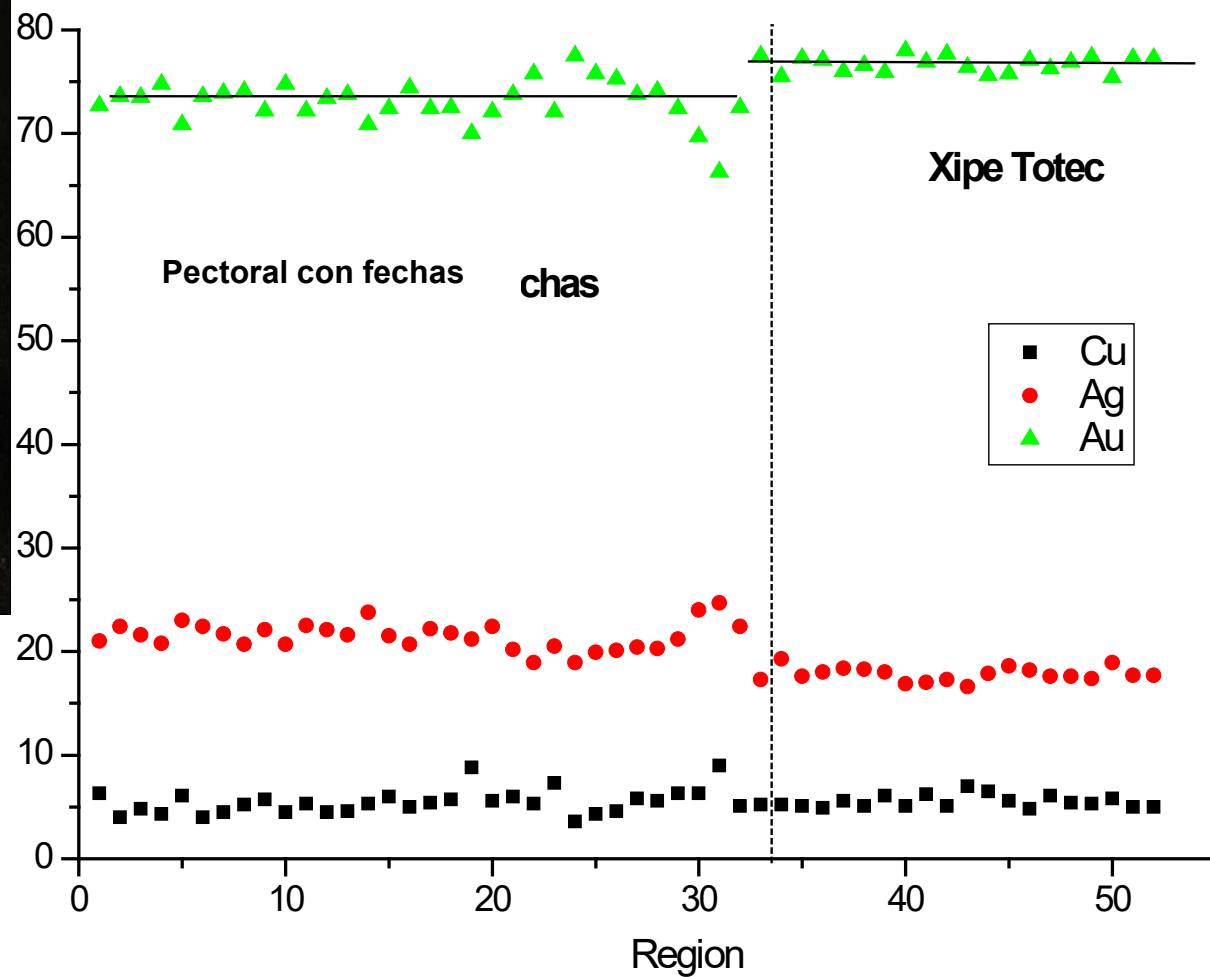
**Tumba 7 Monte Alban, 1200
A.D., Oaxaca**

Museo de las Culturas de Oaxaca

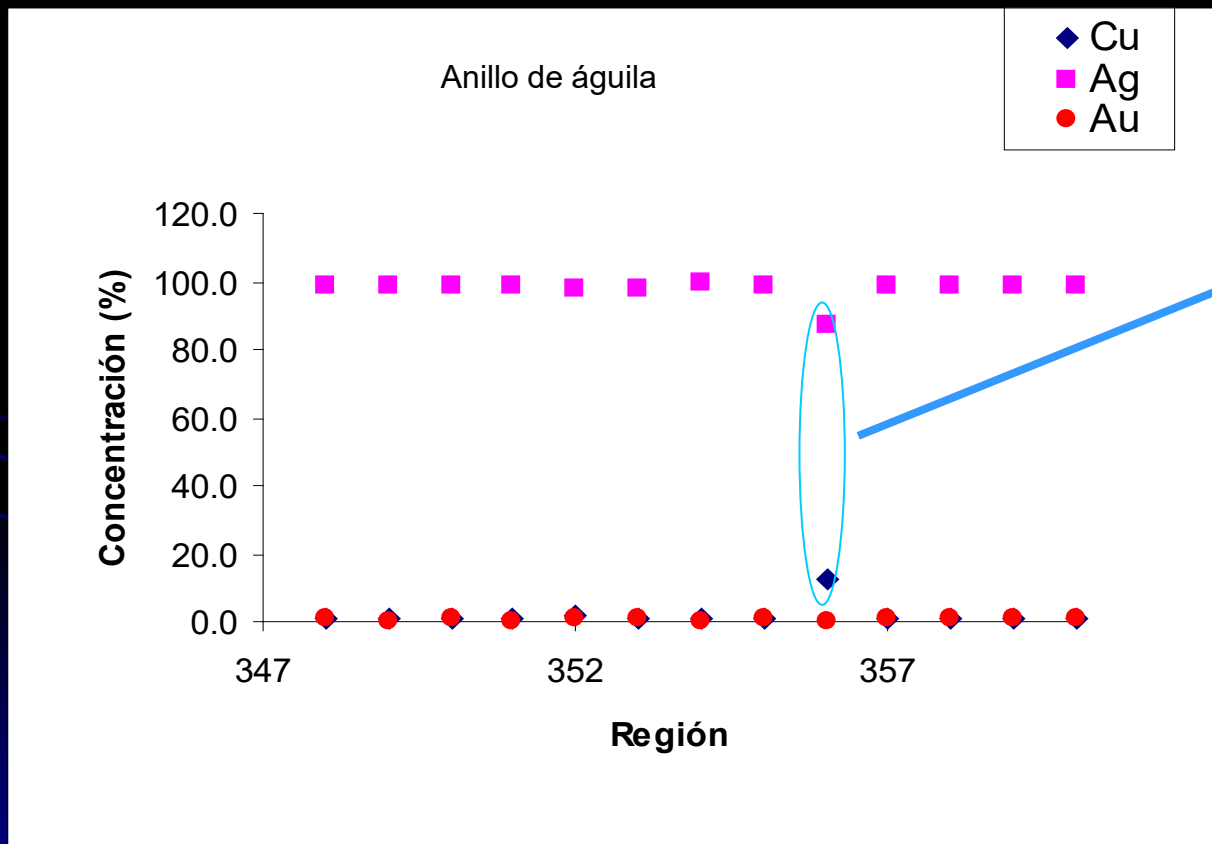


Referencias de Au-Ag-Cu y Ag-Cu

Aleaciones Ternarias Au-Ag-Cu



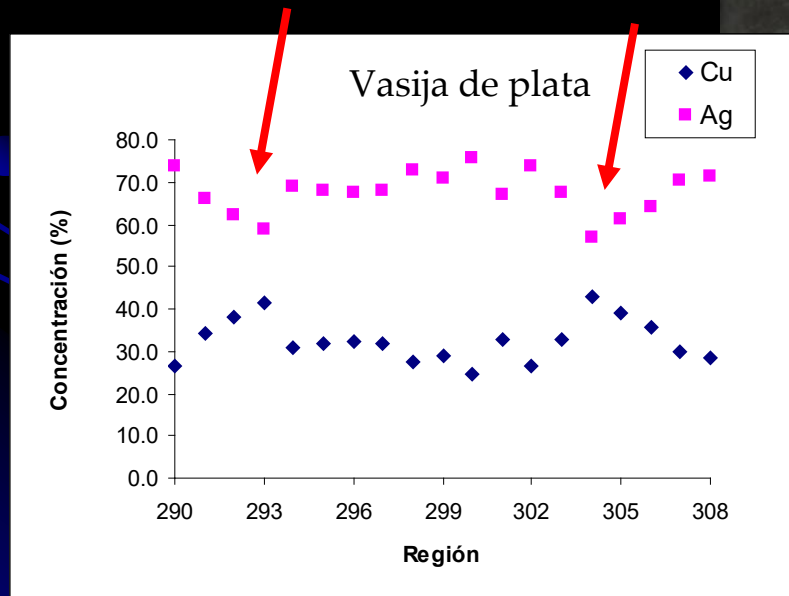
- Aleaciones binarias:
 - Plata-Cobre
con menos del 0,5% Au



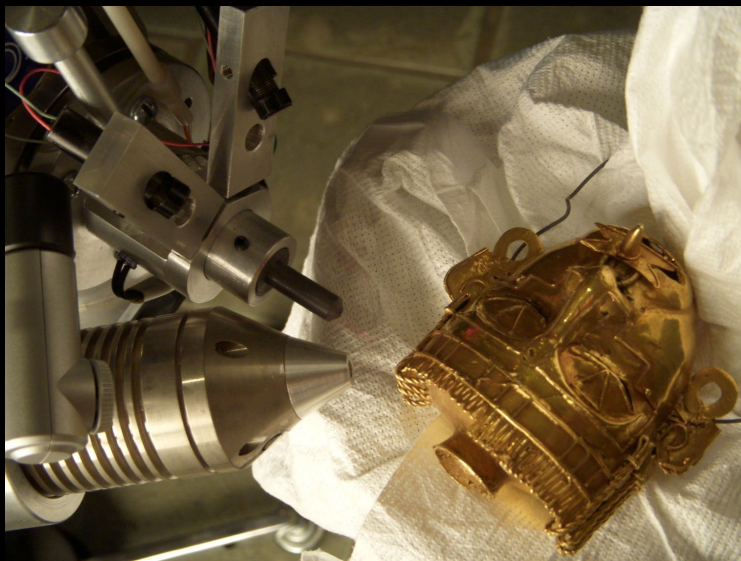
Eagle ring



Vasija de plata



**Composición promedio:
67,6% Ag – 23,4% Cu.**



**Tumba 7, Monte
Albán,
Oaxaca**
Museo de las Culturas
de Oaxaca, INAH.

Pectoral de Juego de Pelota.

Aleación 1.

59 % Au
26 % Ag
19 % Cu.

Aleación 2.

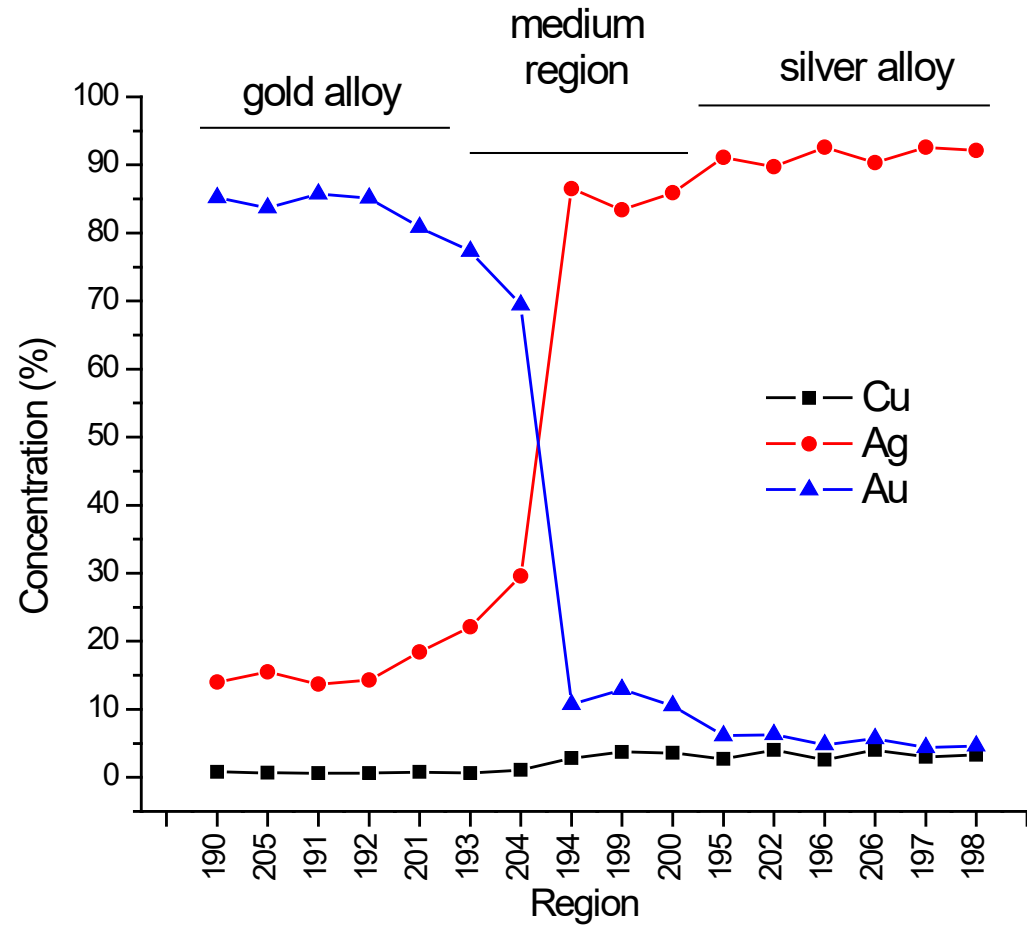
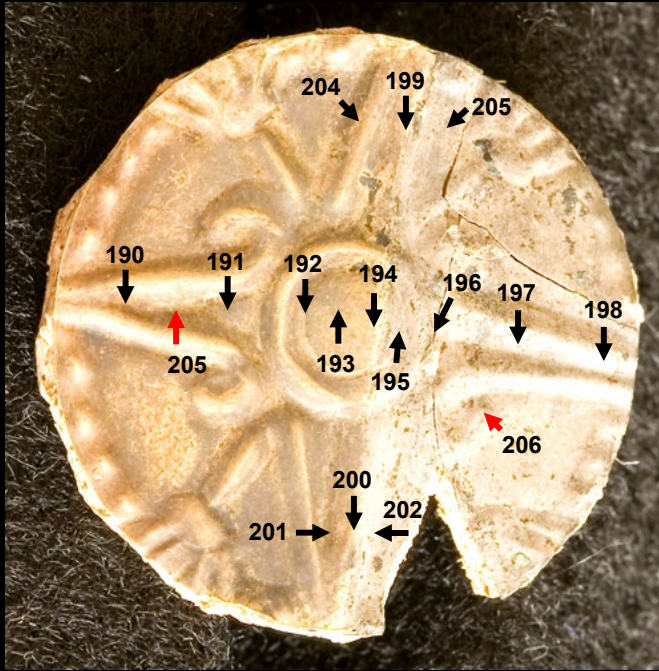
50 % Au
38 % Ag
12 % Cu.

Aleación 3.

50 % Au
36 % Ag
14 % Cu.



Discos bimetálicos



Cenote de Chichen-Itzá Yucatán

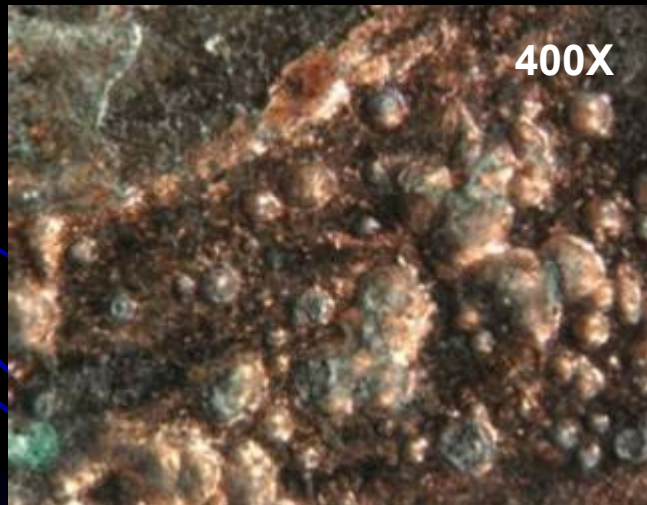


Cenote de Chichen-Itzá

Colección del Museo Nacional de Antropología, Mexico



Observaciones Microscópicas de Dorado



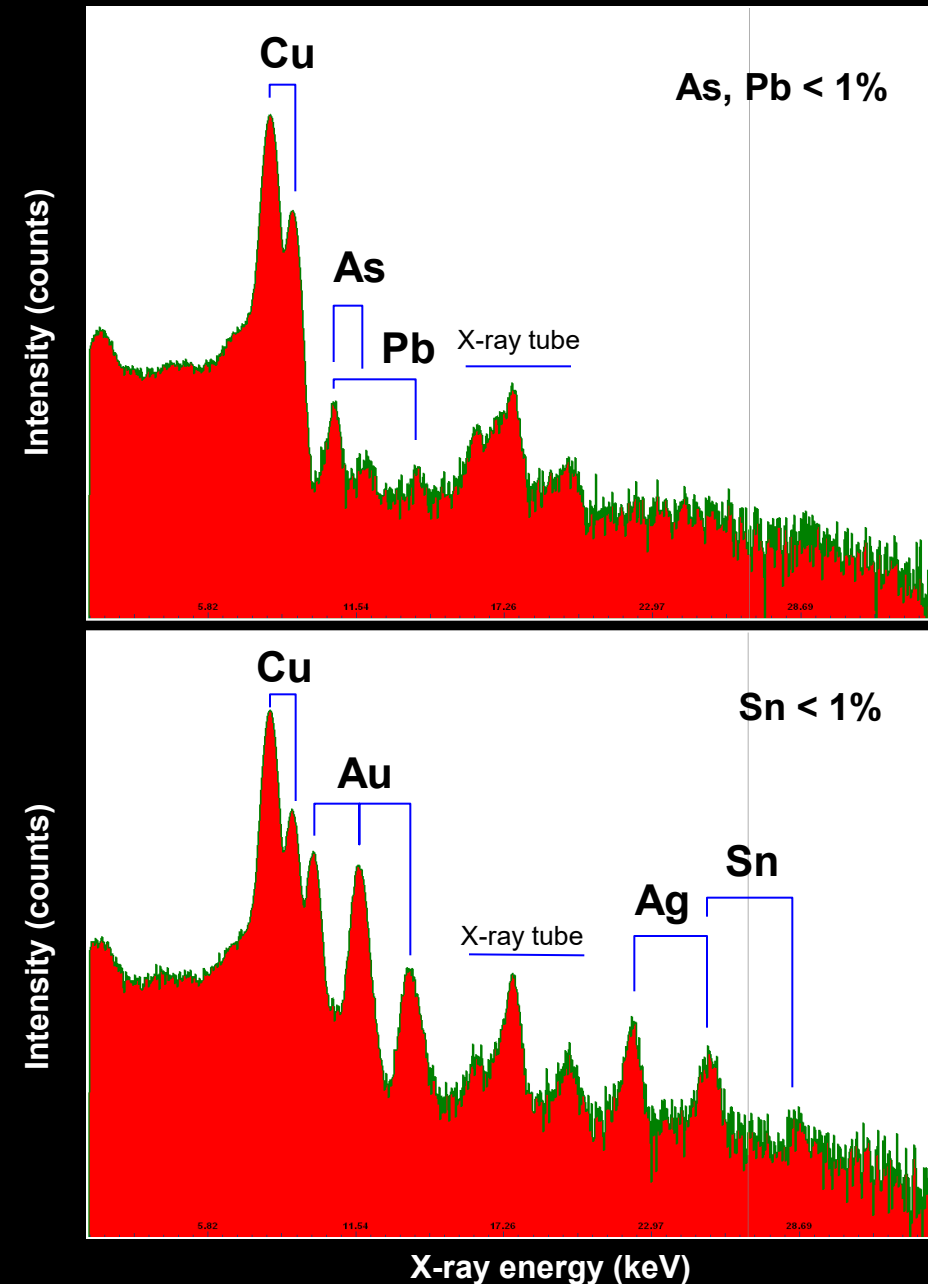


XRF Analysis

In situ elemental surface analysis in small regions, quick identification, Study of the collection previous to further studies.

Exp. Conditions: Mo-X ray tube 45kV
0.3 mA, CZT detector, 1min per point.

Analyzed depth: 30 μm

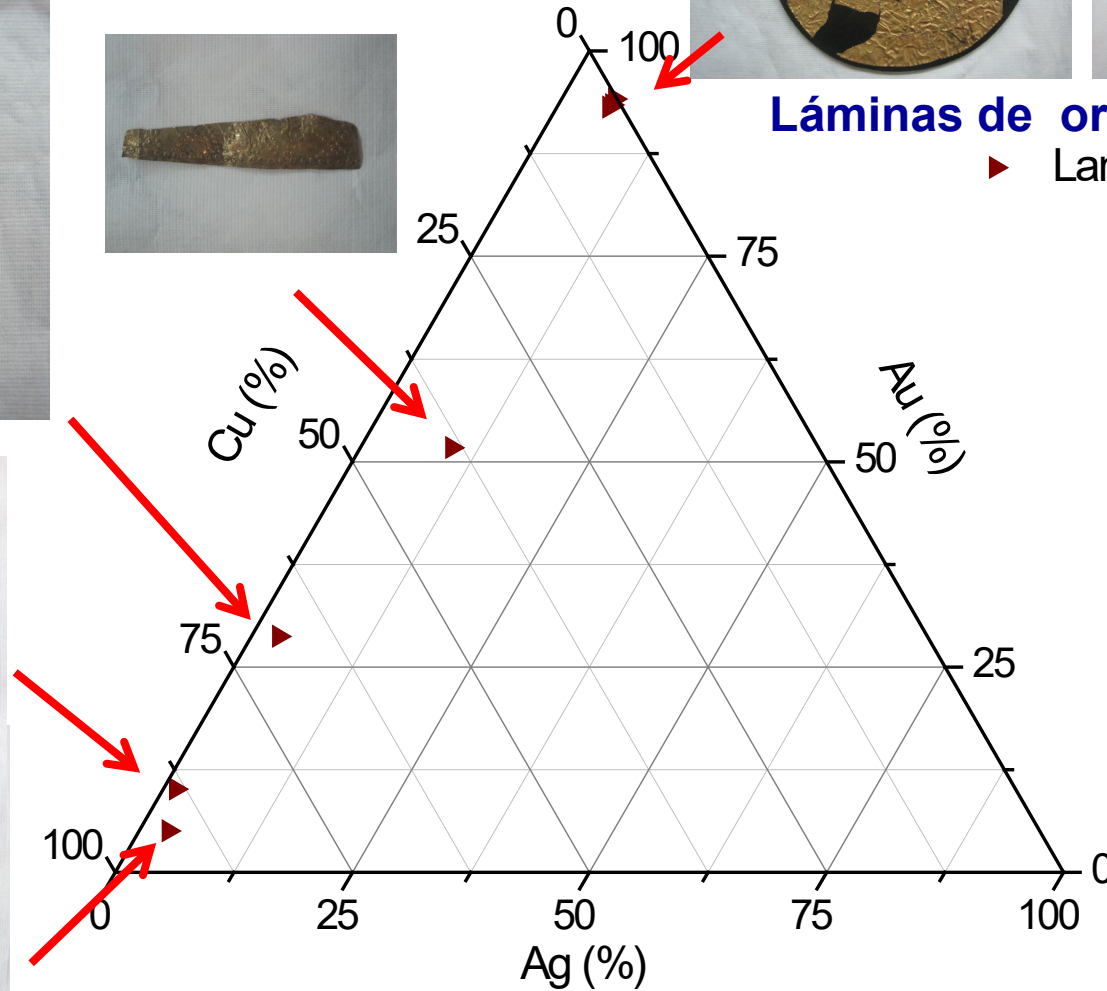


Láminas de cobre dorado !



Láminas de oro > 90%wt Au

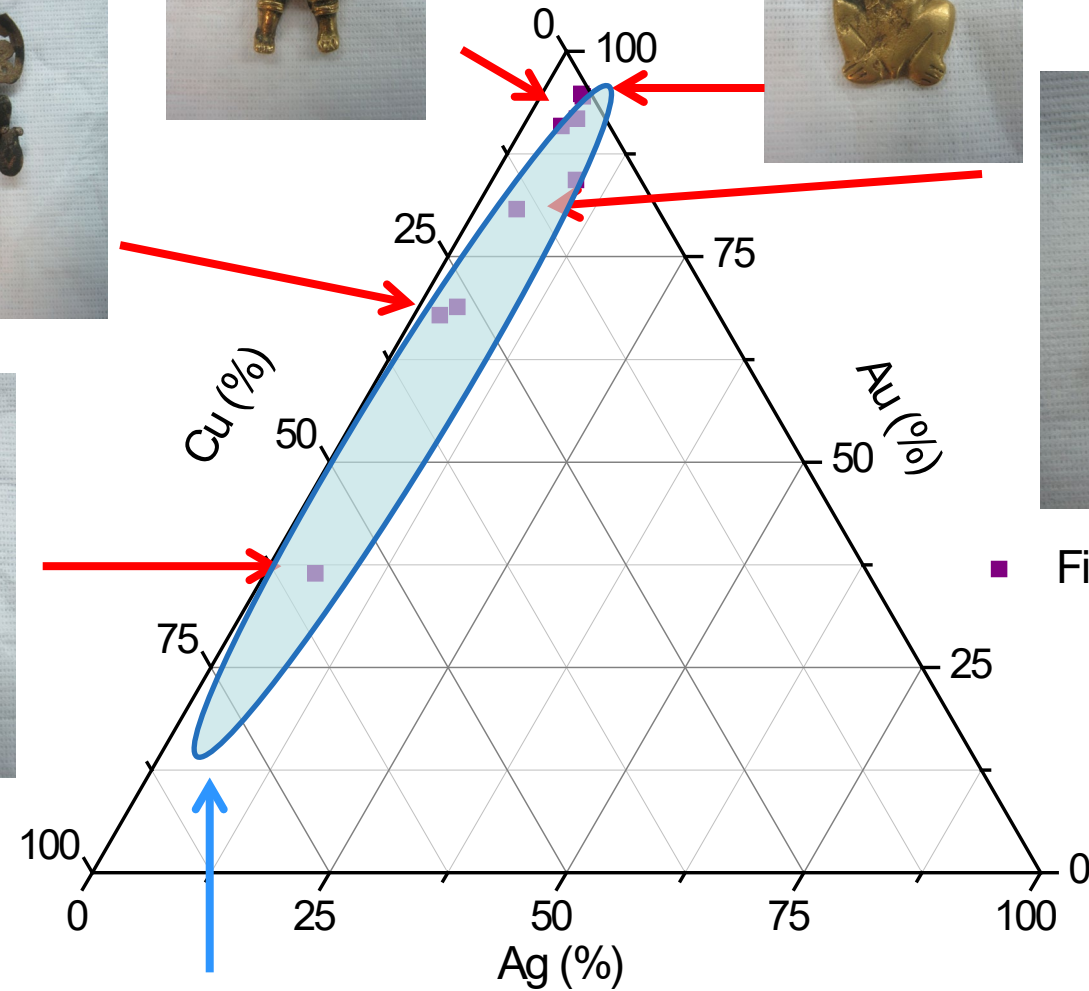
► Láminas



Piezas de tumbaga doradas por oxidación

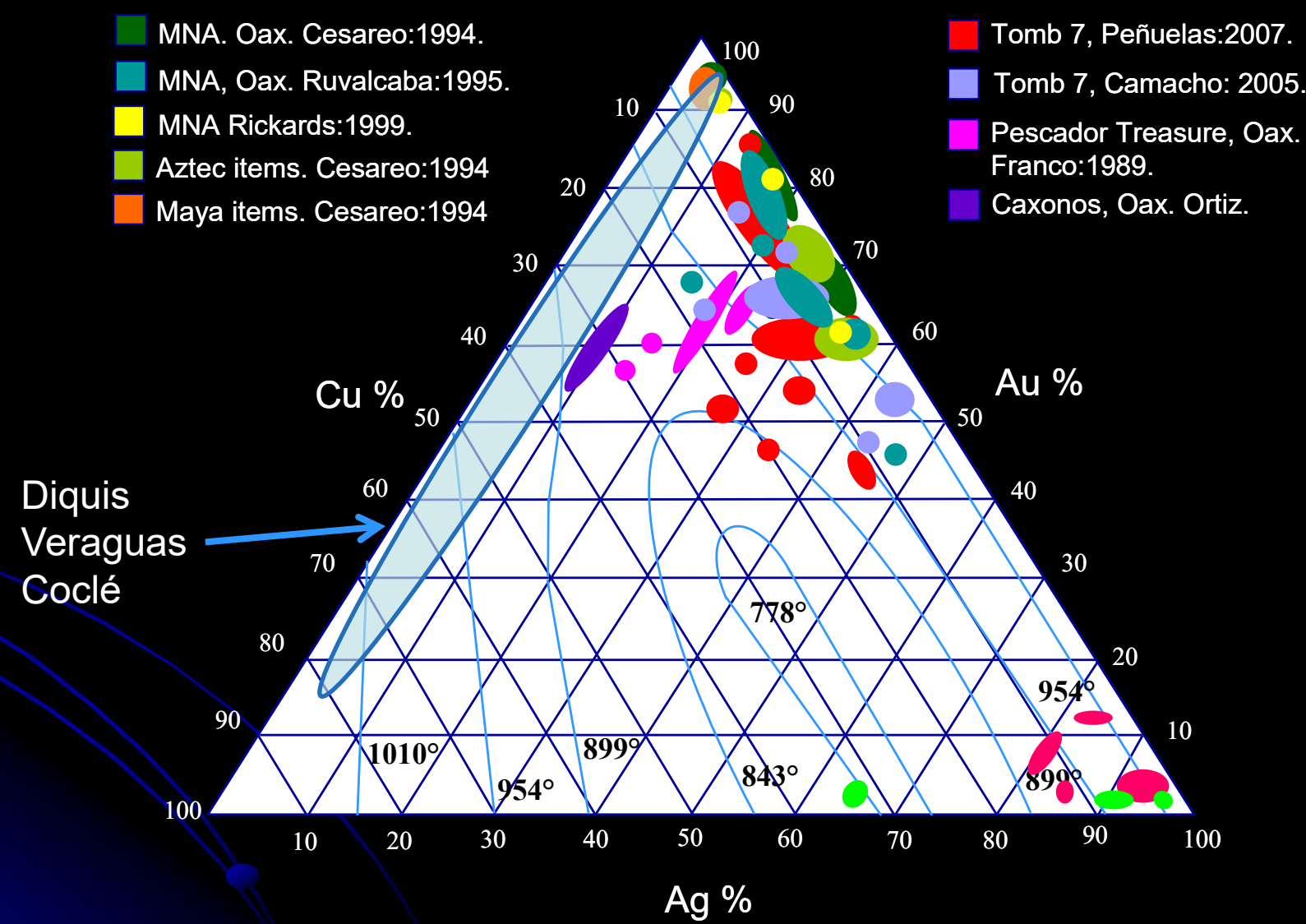


Piezas de oro > 90% wt Au

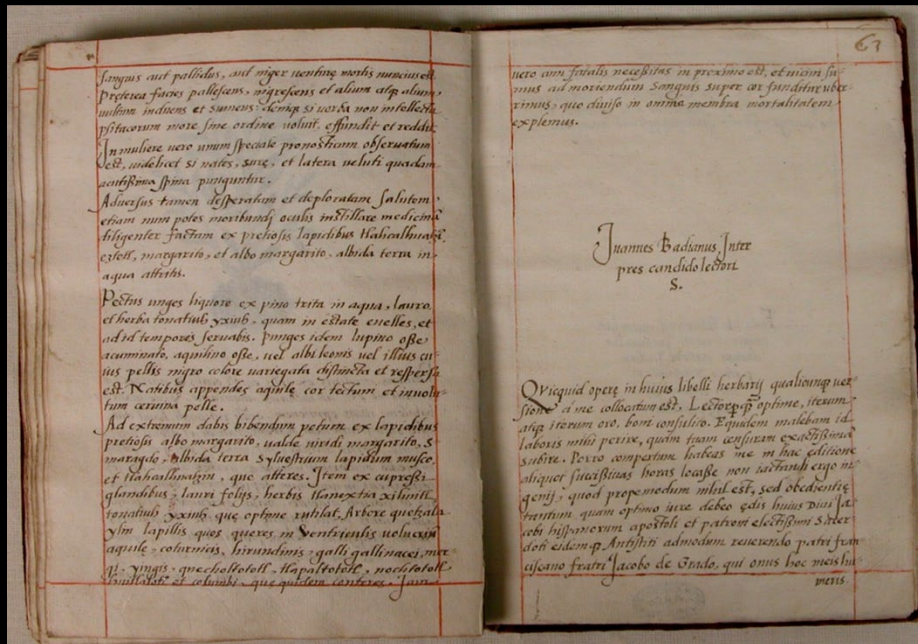


Diquis, Veraguas, Coclé

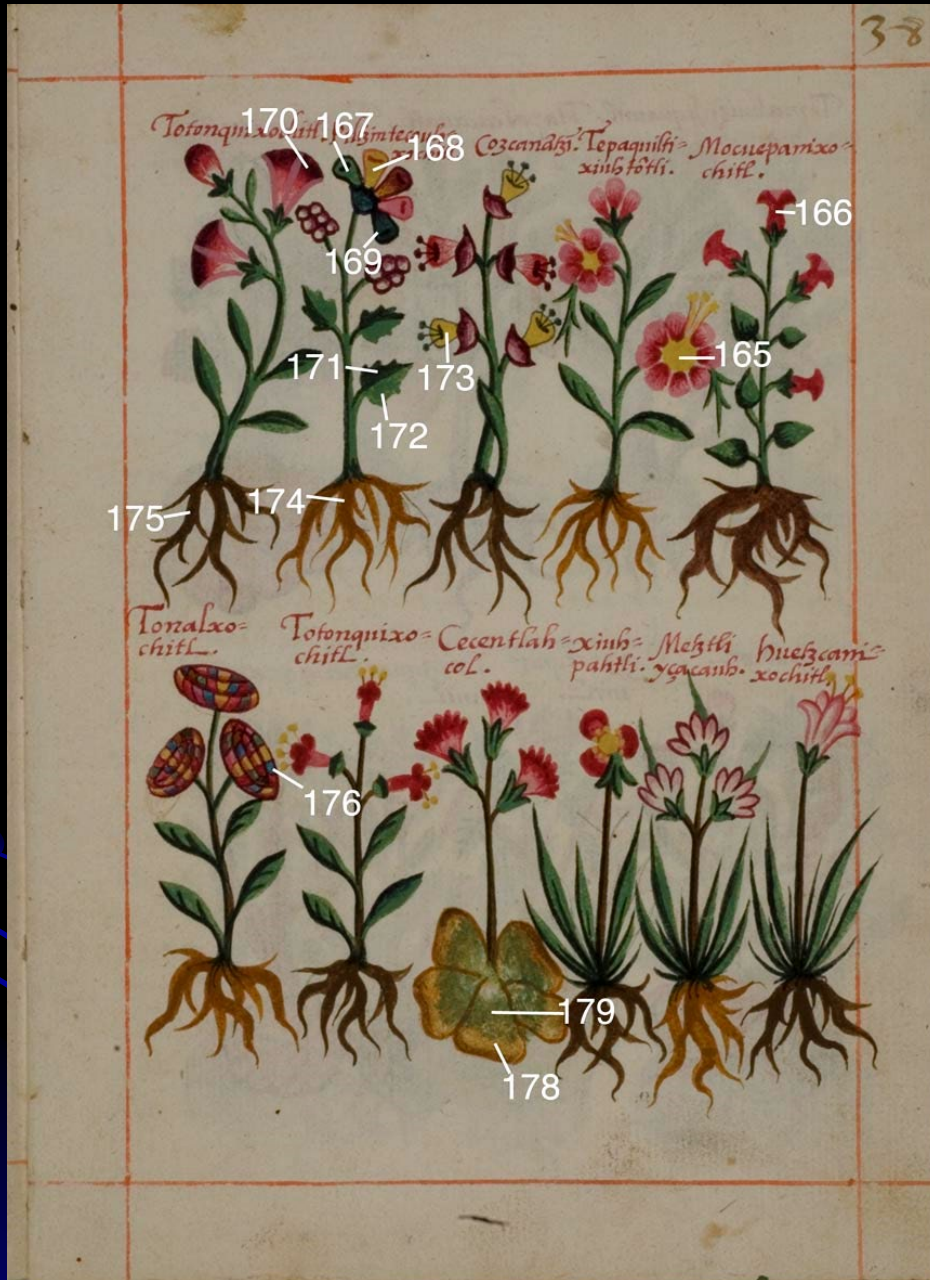
Comparación de Composición Oro y Plata de regiones en Mesoamérica y America Central



Códice De la Cruz Badiano



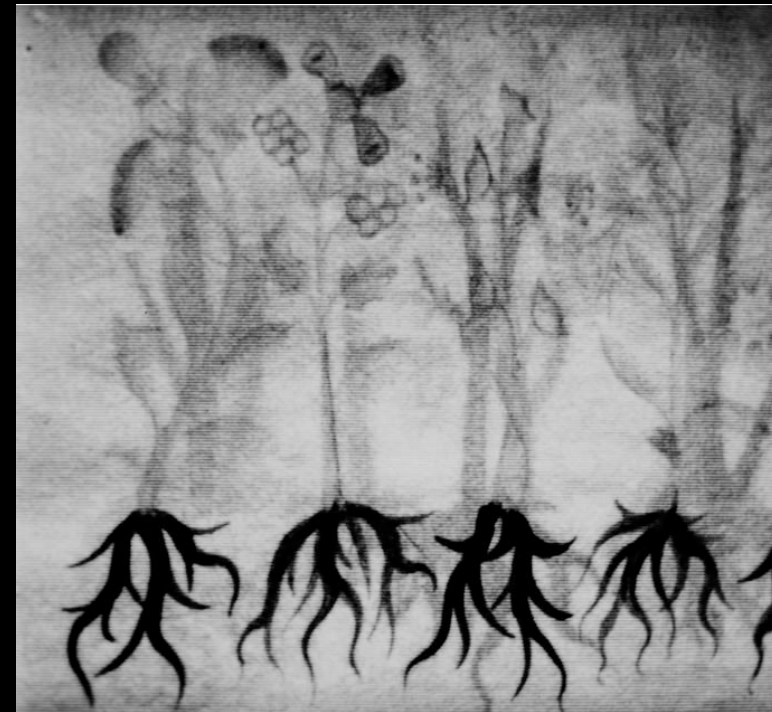
- *Libellus de medicinalibus indorum herbis* (Opusculo de plantas medicinales de los Indios), escrito en 1552 en el Colegio de Santa Cruz Tlatelolco.
- Martín de la Cruz (Médico nativo nahua) y Juan Badiano (académico de latín) traducido del nahua al latín.
- Por orden de Francisco de Mendoza, hijo del Virrey Mendoza.
- Se descubre en la Biblioteca Vaticana en 1929 y es regresado a México por el Papa en 1990.
- Un encuentro entre la tradición Europea y Mesoamericana.

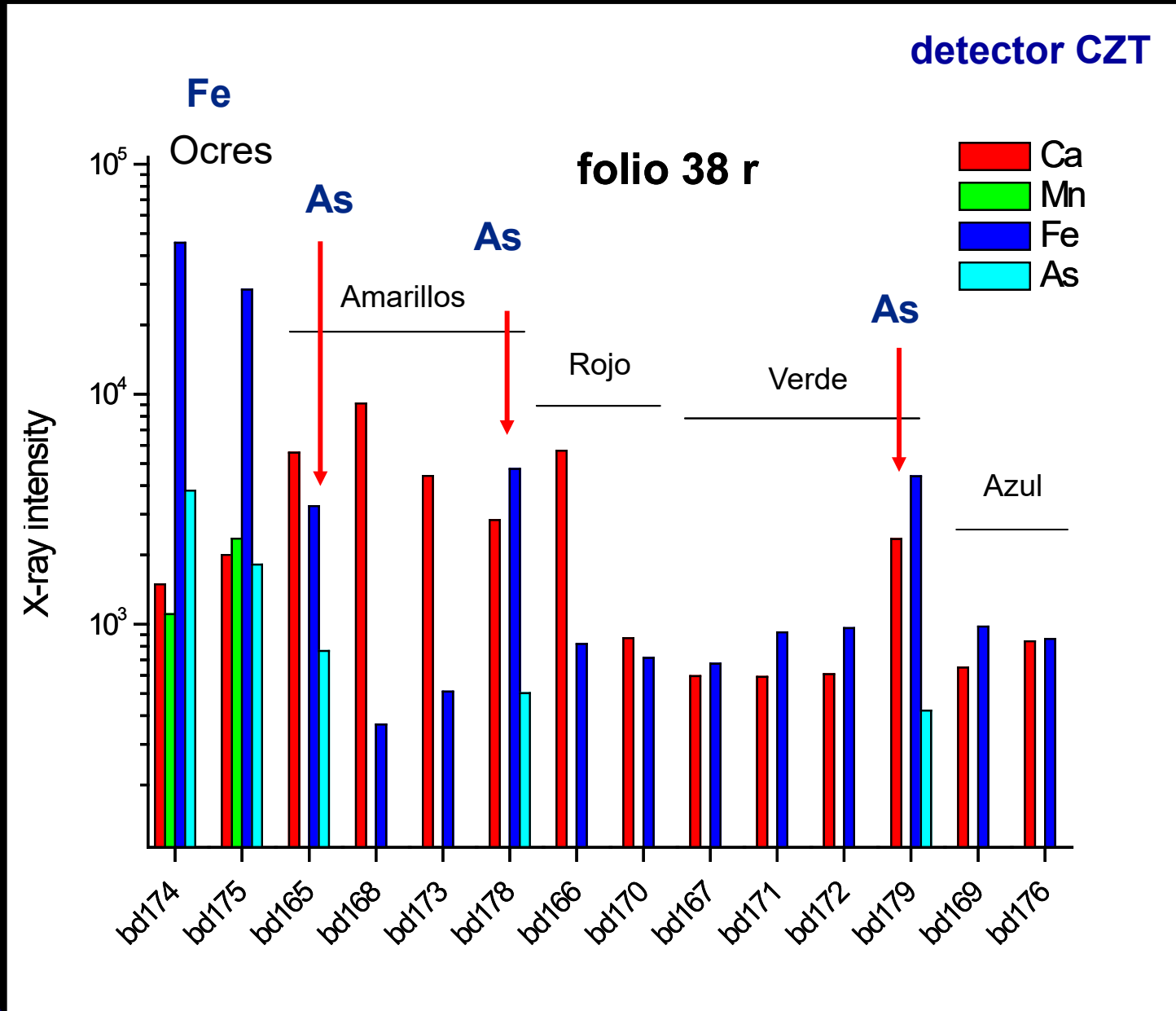


De la Cruz Badiano

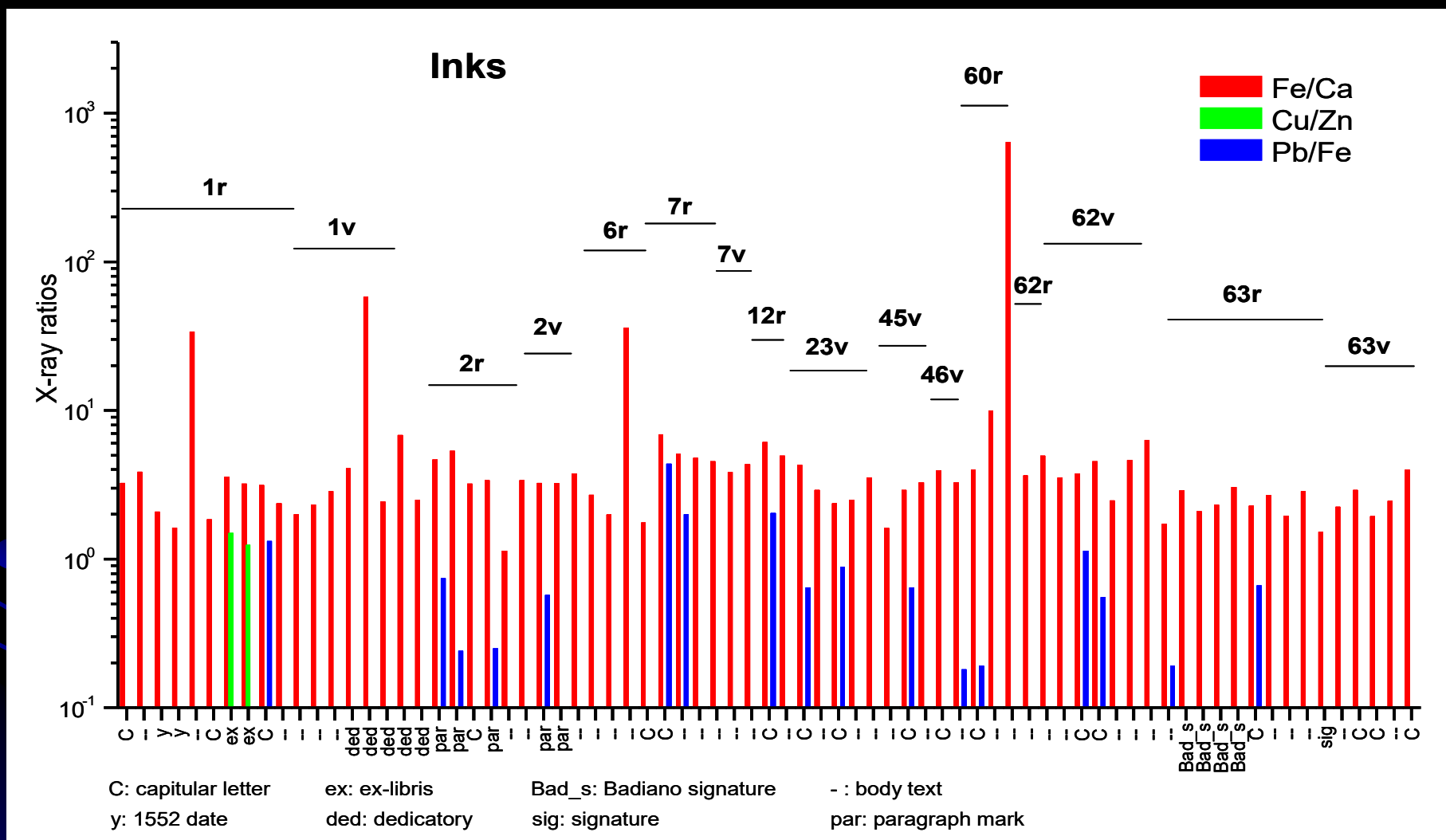
Folio 38 recto

Imagen IR





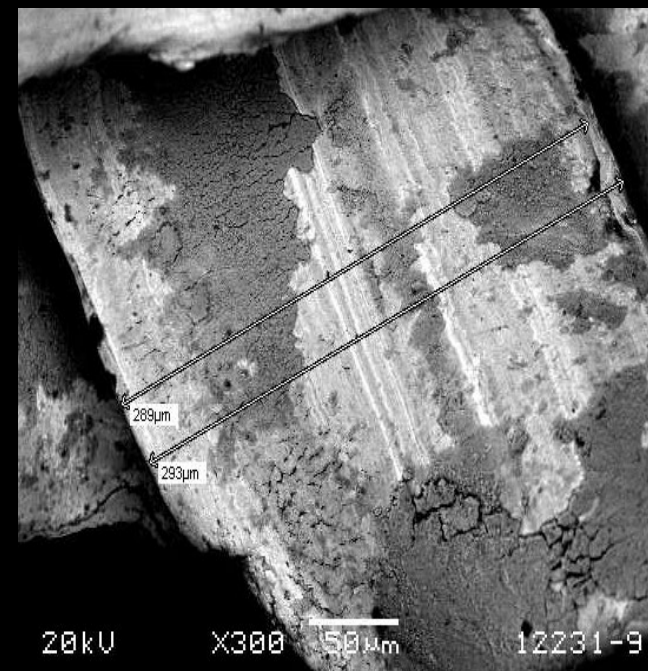
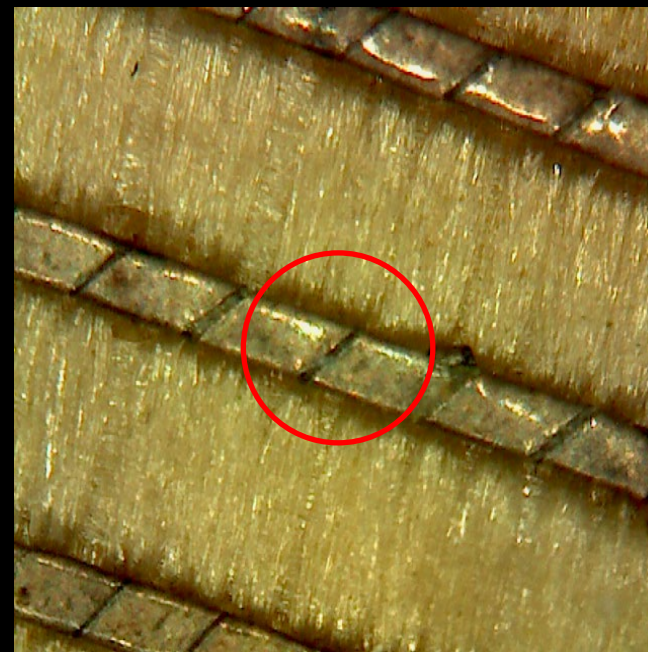
Código De la Cruz Badiano - XRF Tintas



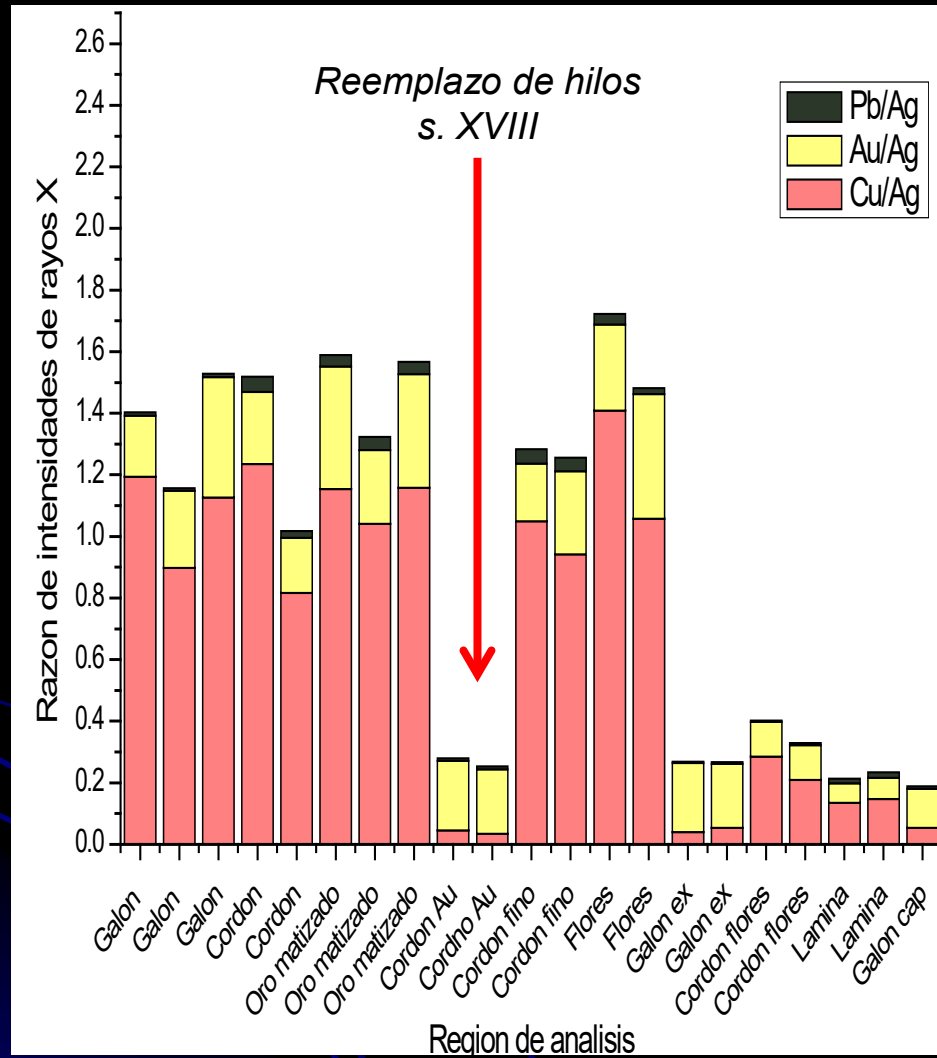
Textiles Virreinales con hilos metálicos



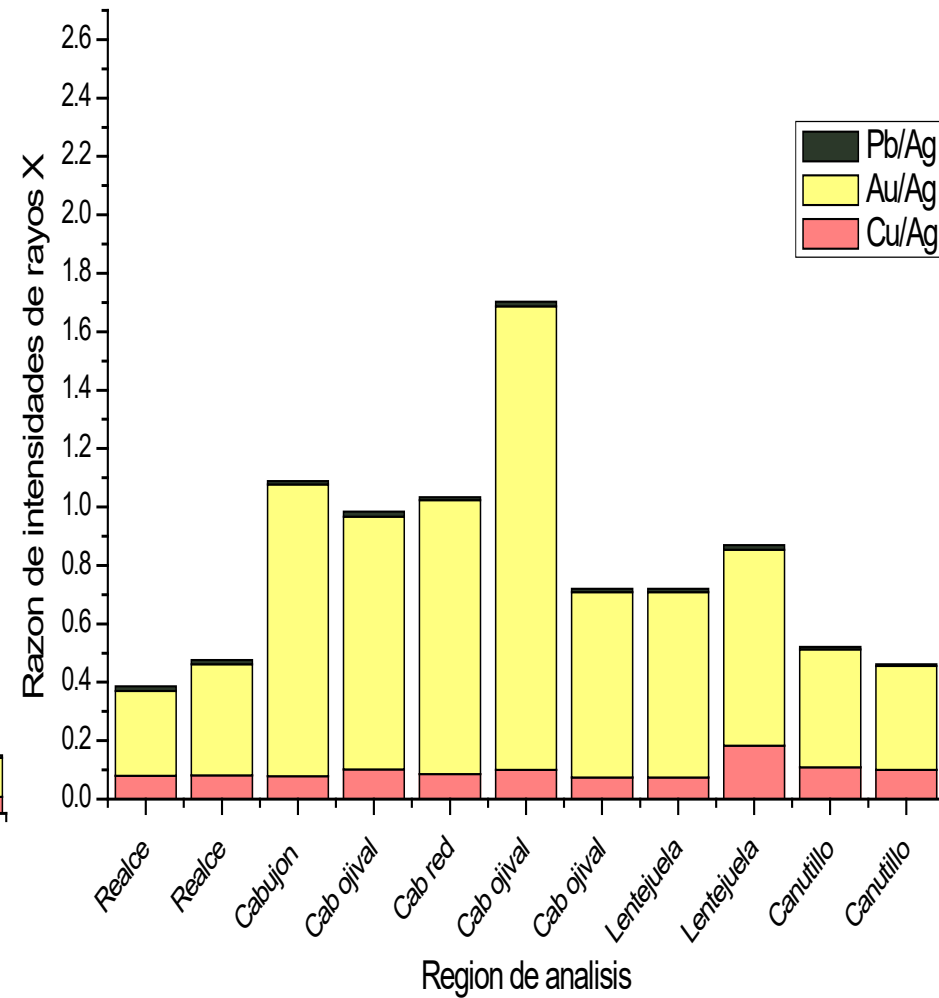
Bota de Prelado, s.XIX, Catedral Metropolitana de México, Museo Nacional del Virreinato, INAH



Siglo XVI



Siglo XVIII

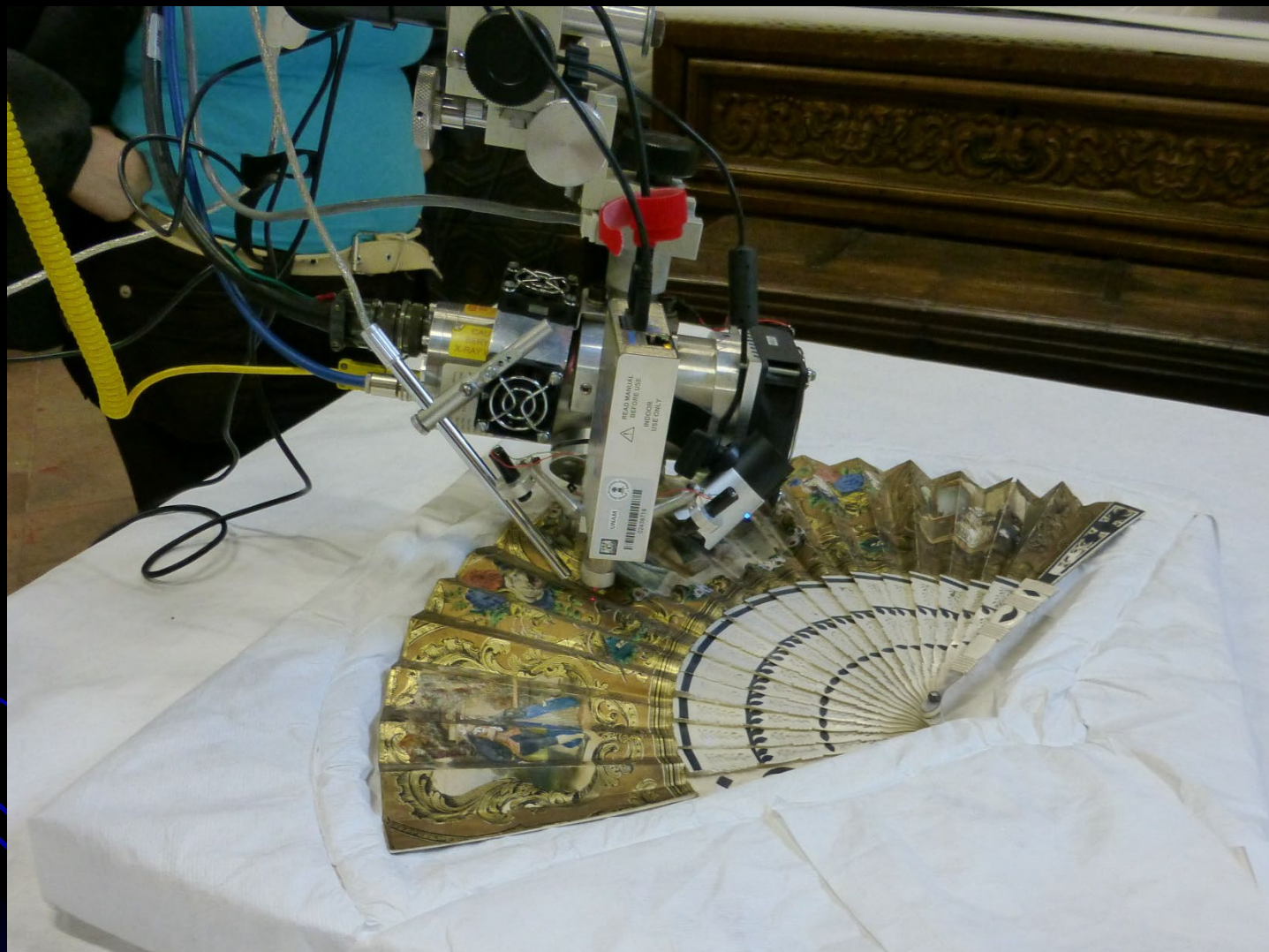


Abanico s. XIX (1838-1839)
Museo Nacional de las Intervenciones

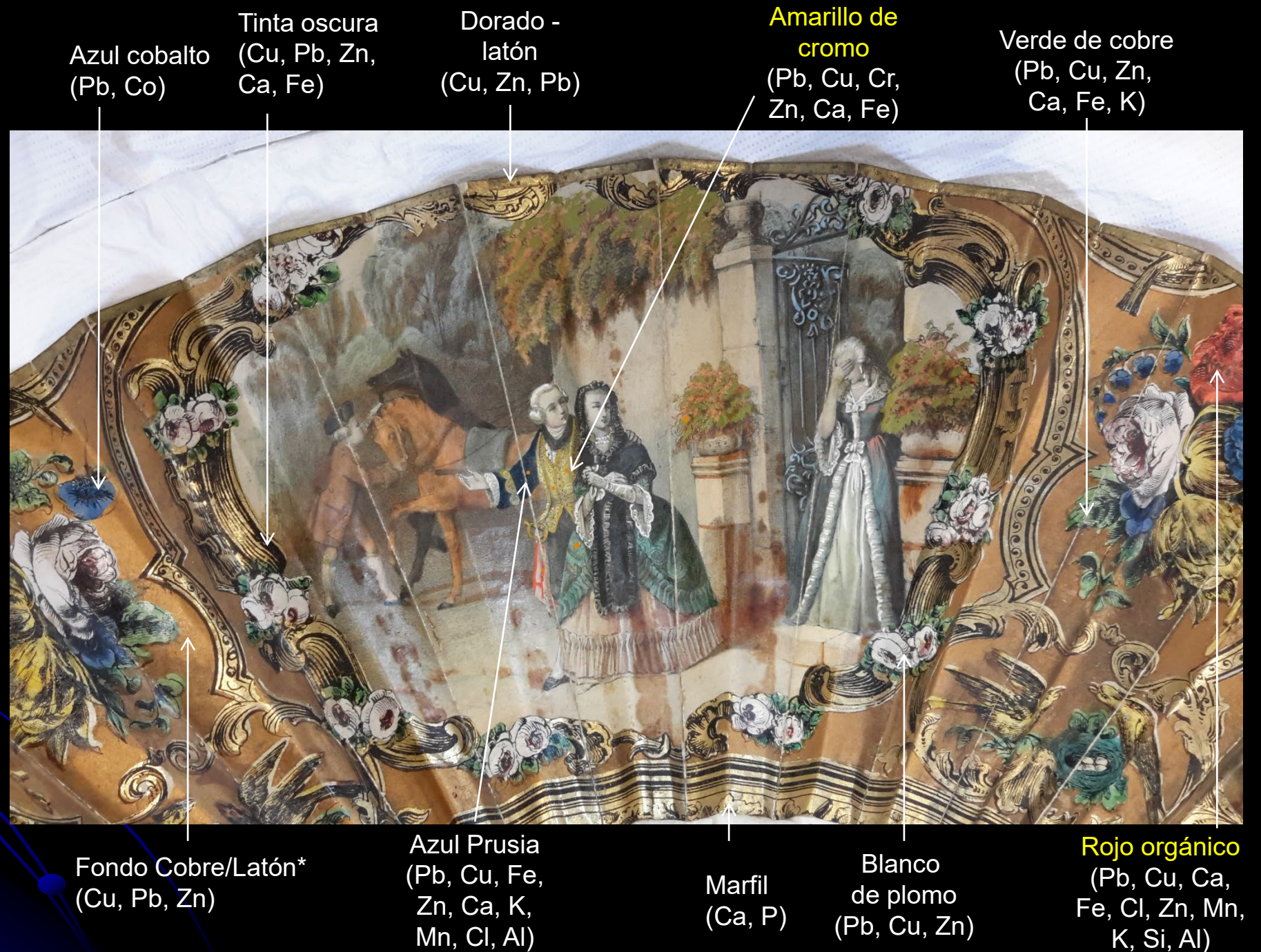


Análisis XRF Abanico

Museo Nacional de las Intervenciones



Pigmentos de fines del s. XVIII y XIX



Retablo Cuauhtitlan,
Edo de México
1581
Pinturas de Martín de Vos
y Andrés de Concha



Pinturas de Martín de Vos

Cuauhtitlan, Edo de México
1581



Visible

Azurita (Cu)

Amarillo
Plomo Estaño
(Pb, Sn)

Bermellon (Hg)
+ laca

Infrarrojo
de
Falso
color
750 nm



Comparación
Visible y IRFC
XRF

Esmalte (Co, As, Ni)
Azurita (Cu)
Amarillo Pb Sn
Hematita (Fe)
Bermellon (Hg) *
Lacas

Visible

MERTINO DE VOS ANTVPIECIS
INVENTOR ET FECIT. ANNO
1681

Infrarrojo

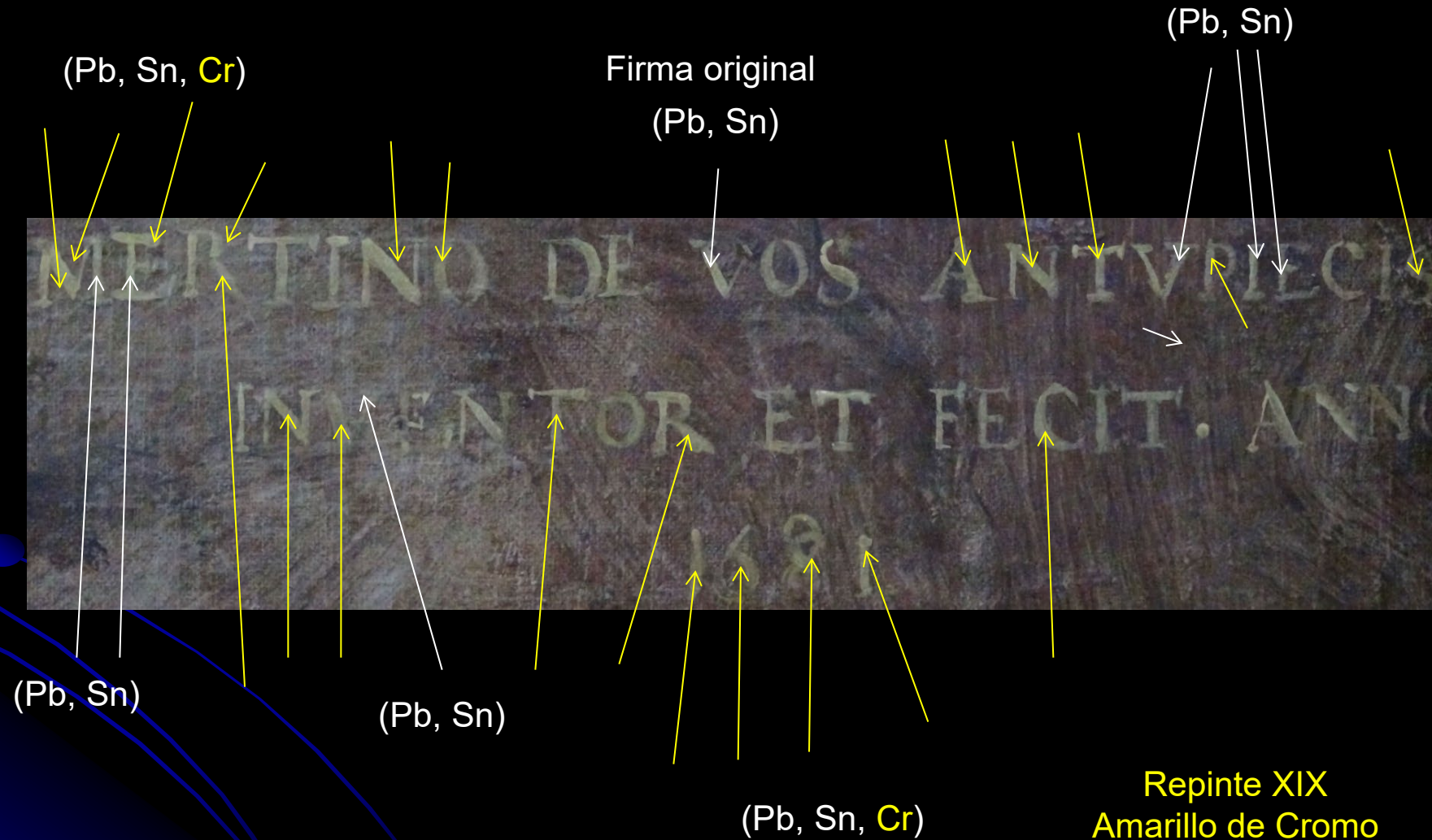
MERTINO DE VOS ANTVPIECIS
INVENTOR ET FECIT. ANNO
1681

Falso color

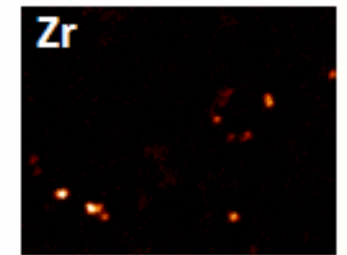
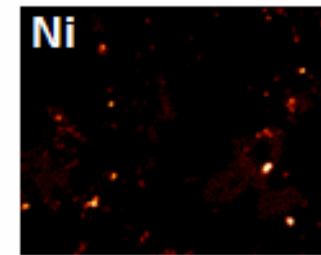
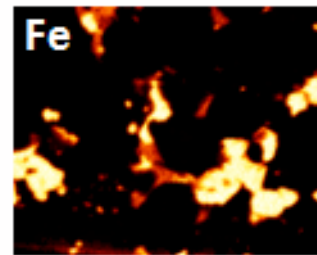
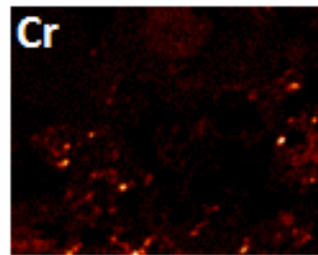
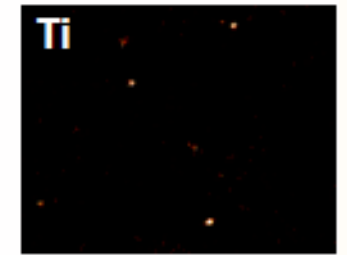
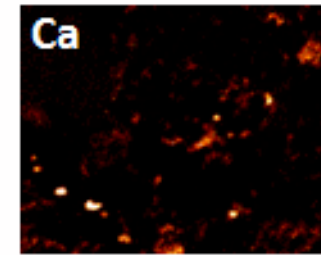
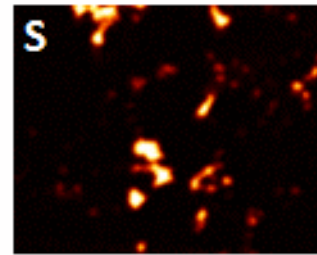
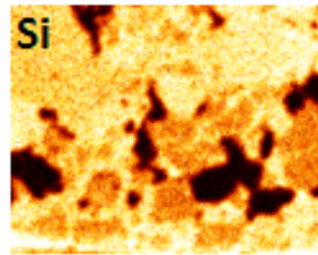
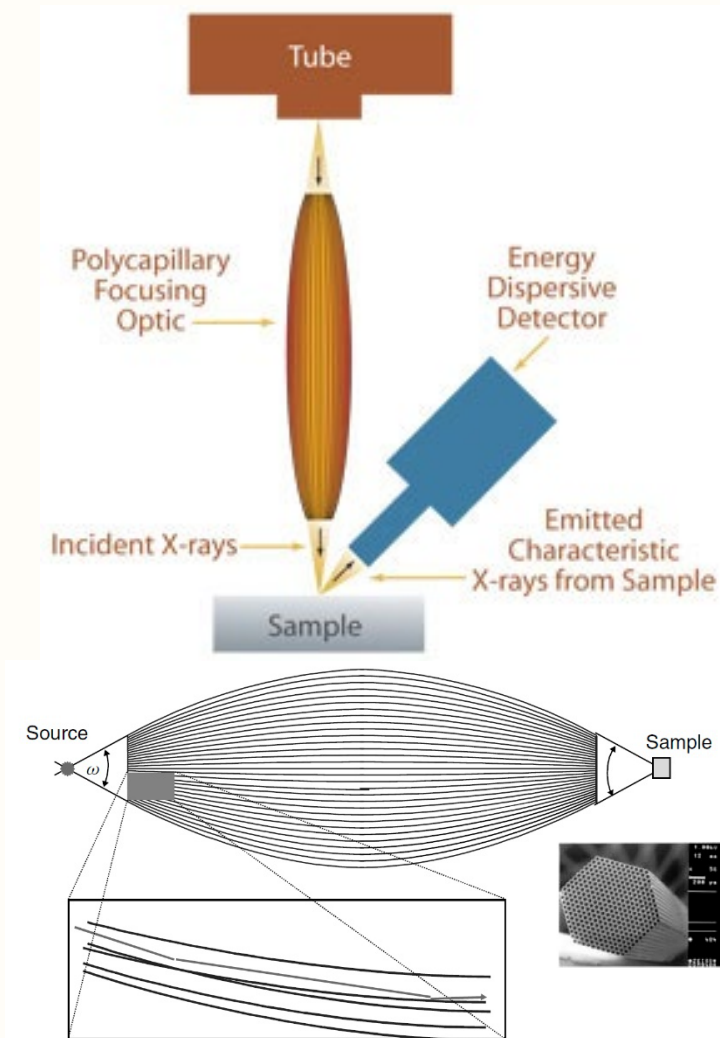
MERTINO DE VOS ANTVPIECIS
INVENTOR ET FECIT. ANNO
1681

San Miguel Arcángel, Cuautitlán, Martín de Vos

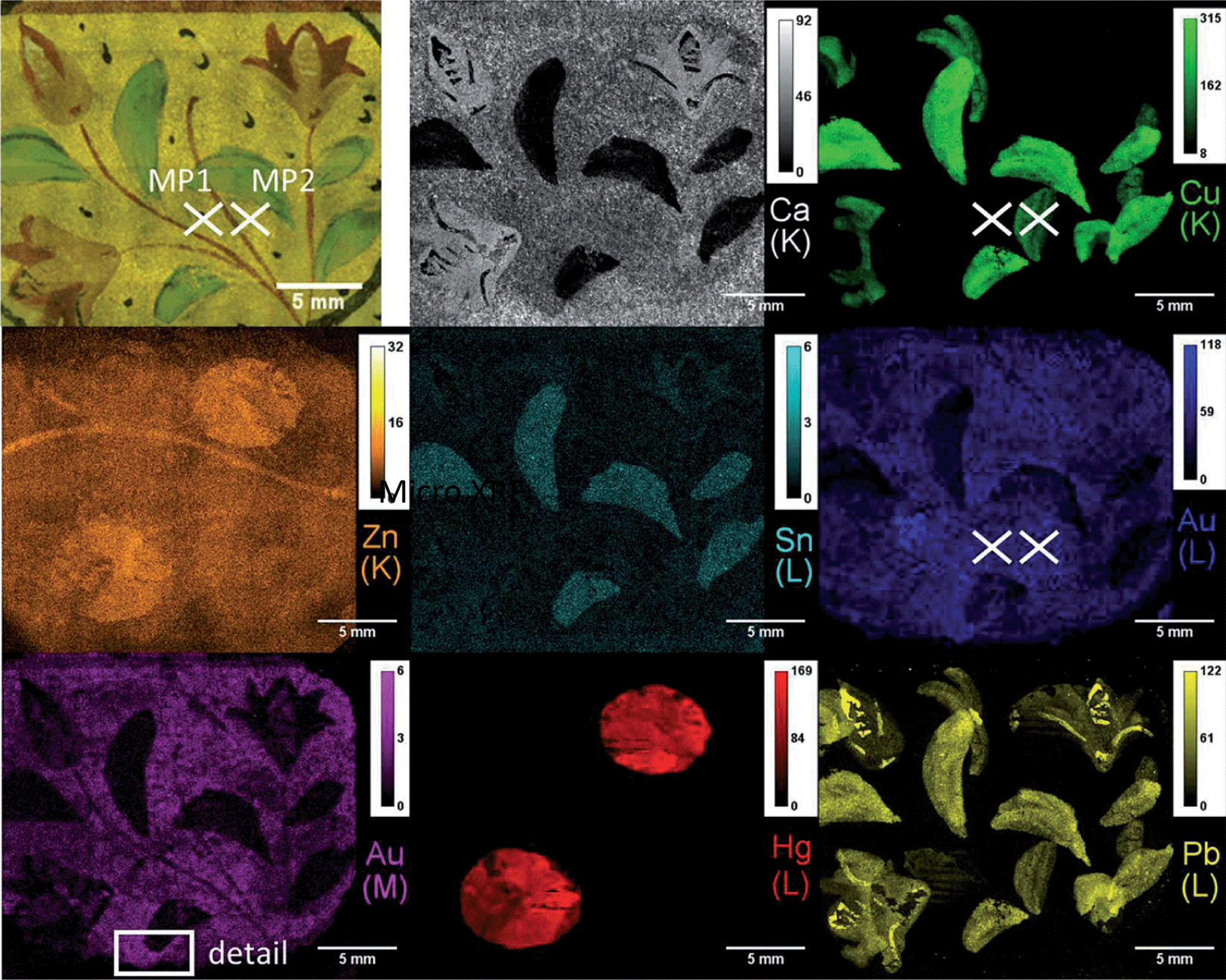
Firma XRF



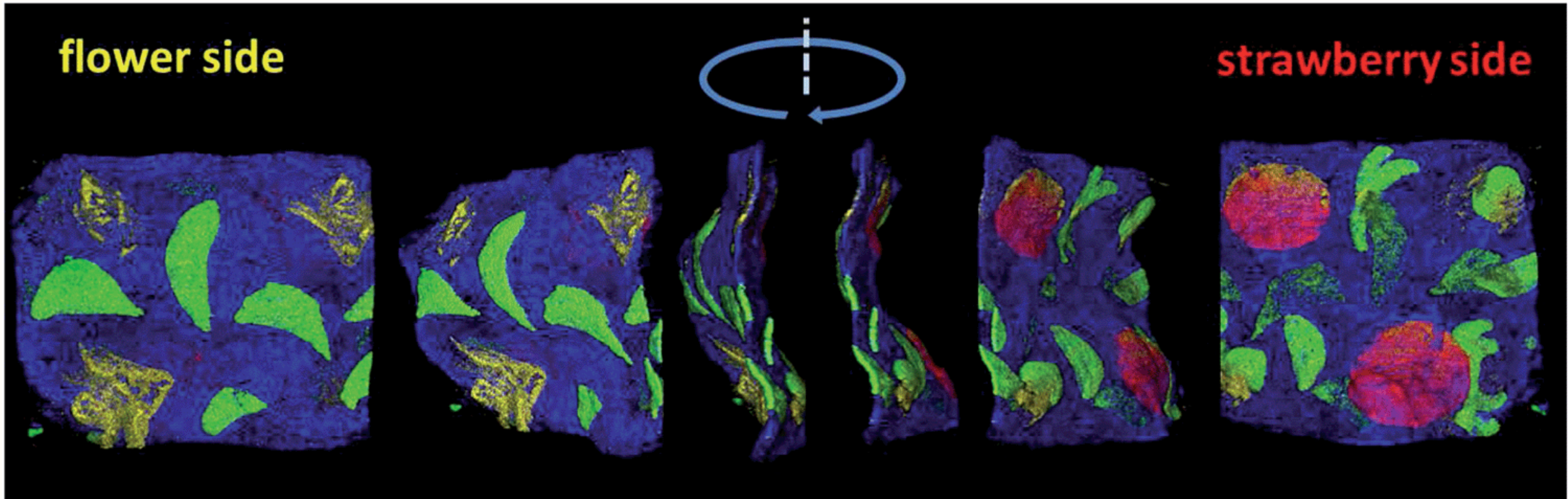
Lentes policapilares (Micro XRF)



Micro XRF



Micro XRF



XRF Confocal

- pinturas
- dorados
- recubrimientos

