

ESPECTROSCÒPIA PER FLUORESCÈNCIA DE RAIGS X

per

ADOLF TRAVERIA I CROS

Institut "Jaume Almera", C.S.I.C. Barcelona

GENERACIÓ DE RAIGS X

En essència un tub de raigs X consisteix en un filament incandescent que, per efecte termoiónic, es transforma en font d'electrons, enfront del qual hi ha una placa metàl·lica o anticàtode. Entre ambdós hom aplica una diferència de potencial variable que accelera els electrons, els quals veuen frenada llur cursa en impactar contra els àtoms que integren l'esmentada placa.

El conjunt és introduït en un tub a l'interior del qual ha estat practicat el buit per tal de no frenar els electrons, i amb una finestra d'un material poc absorbent dels raigs X, com és ara el beril·li.

L'energia cinètica dels electrons és cedida, al xocar, en forma de radiació electromagnètica contínua, el límit inferior de la qual (λ_0) evidentment compleix la relació $h\nu = eV$ és a dir, $\lambda_0 = hc/eV$.

A partir d'un cert potencial anomenat crític, se superposen al fons continu unes línies, la longitud d'ona de les quals només depèn del número atòmic de l'element que constitueix l'anticàtode. Un i altre vénen lligats per la relació de Moseley $\sqrt{\nu} = k_1(Z - k_2)$. Aquestes línies són l'espectre característic d'un element determinat, de les quals només varia la intensitat, en fer-ho la tensió aplicada (fig. 1).

L'aparició d'aquestes línies significa que els electrons tenen una energia cinètica suficient per a arrencar un electró d'un nivell determinat produint una vacant; és a dir, que l'àtom ha passat de l'estat fonamental a l'excitat. El pou d'energia creat s'omple ràpidament amb un altre electró provinent d'un nivell superior amb alliberament d'un fotó d'energia discreta corresponent a la diferència entre ambdós nivells energètics o sigui $h\nu_f = E_L - E_K$ si l'intercanvi es realitza entre el nivell L i el K.

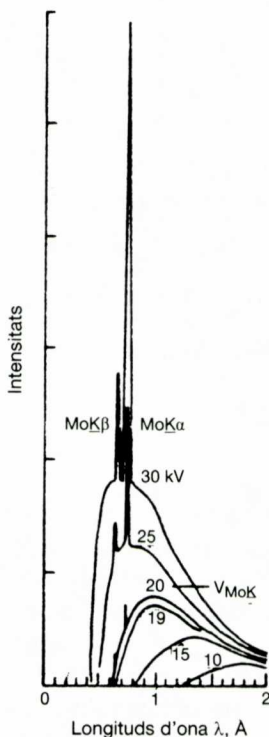


Figura 1. Espectre característic.

El principal avantatge que presenten aquests espectres és llur simplicitat.

Per diverses raons hom ha adoptat aquests tipus de tubs “segellats” com a font d’excitació de l’espectre característic dels elements que integren una mostra. En aquest cas l’excitació es produeix per fotons i no per electrons (fig. 2). Aquesta és la raó per la qual la denominació del mètode hauria d’èsser espectrografia per fluorescència secundària de raigs X.

ESPECTRÒMETRE DE RAIGS X

Esquemàticament, un aparell de fluorescència de raigs X consisteix en una càmera de mostres on hom estableix el buit, un tub excitador, un sistema dispersor, uns detectors i el dispositiu de comptatge.

La dispersió de les radiacions és aconseguida per diversos cristalls analitzadors d’espaiat reticular conegut, els quals, per la llei de Bragg, només “reflecteixen” una longitud d’ona determinada a cada angle.

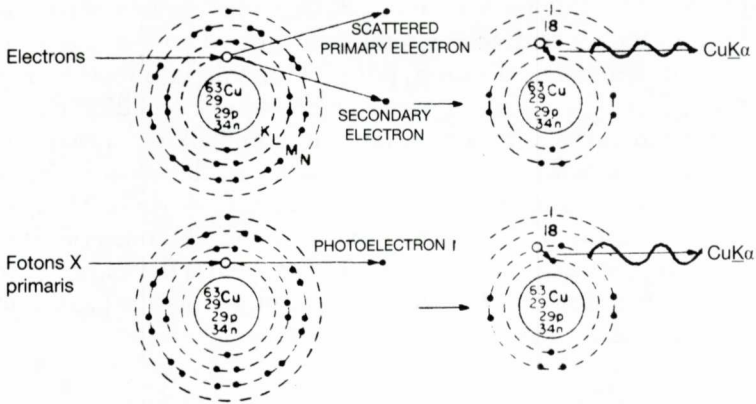


Figura 2. Excitació d'un àtom per fotons.

Hi ha un segon mètode basat en la dispersió d'energies mitjançant detectors a l'estat sòlid.

Hom creu que fins el cap de segle predominarà l'aplicació del mètode tradicional de dispersió de longituds d'ona per cristalls.

En aquest cas, el sistema detector és integrat per un detector de flux, basat en el conegut Geiger, i un de centelleig.

De qualsevol manera, els impulsos generats van a un sistema de comptatge i posterior enregistrament, ja sigui en un dial, ja en una impressora.

ANÀLISI QUALITATIVA

Si els impulsos obtinguts són dirigits cap a un registre gràfic, podem obtenir damunt una banda de paper l'espectre dels elements presents en una mostra determinada. Com que l'espectre és molt simple, hom pot determinar, amb una certa experiència, la presència dels elements més corrents sense haver de recórrer a taules.

D'altra banda, un cop establertes les condicions de treball, com més intensitat té el pic d'un element, indica que és més gran la seva concentració; això vol dir que es pot fer una bona estimació quantitativa.

ANÀLISI QUANTITATIVA

Hom acaba d'esmentar que hi ha una certa relació entre intensitat d'una línia i concentració de l'element; aquest fet permet d'abordar l'anàlisi quantitativa per FRX.

Si hom disposa de mostres amb resultats analítics de confiança i posa en ordenades les concentracions d'un element i en abscisses els impulsos corresponents a una línia d'aquest, pot ésser establerta la recta de regressió que permetrà de quantificar en percentatges la presència d'un element.

En general aquesta linealitat només es compleix per a rangs de concentració relativament petits, ja que la relació que lliga la concentració (c) amb la intensitat (I) d'un element és donada per $I_A = K C_A / \sum C_i \mu_i$, on μ és el coeficient d'absorció d'un element per la longitud d'ona considerada.

La linealitat es perd precisament per l'existència del sumatori (fig. 3). La proporcionalitat només existeix en el cas hipotètic que l'absorció de la matriu μ_m sigui igual a la de l'element analític μ_A .

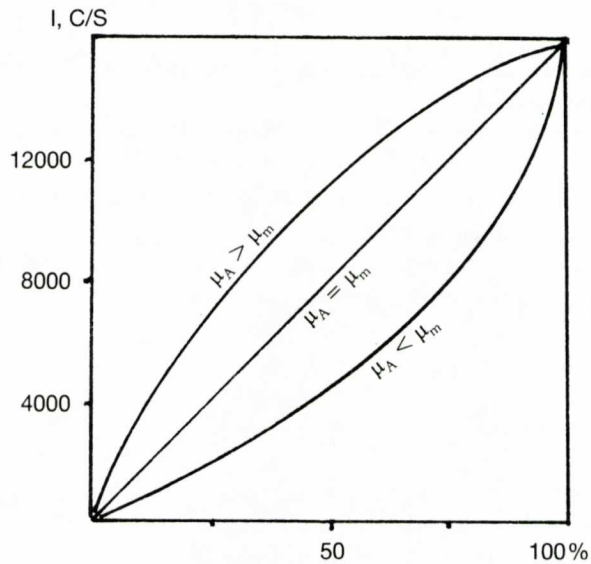


Figura 3. Pèrdua de la linealitat com a efecte de la variació de l'absorció.

Si $\mu_A < \mu_m$, la intensitat I_A augmenta més ràpidament que C_A , i a l'inrevés quan $\mu_A > \mu_m$. Aquest fet suggereix la conveniència que la matriu sigui d'una gran constància, la qual cosa podem aconseguir afegint a la mostra un fundent com és ara el tetraborat de liti amb l'obtenció d'un vidre. Aquesta fusió implica una estabilització de la matriu guanyant linealitat ja que el sumatori es transforma en $(C_A \mu_A + C_M \mu_M + C_t \mu_t) = (C_A \mu_A + C_M \mu_M)$, on t significa tetraborat. Evidentment si la relació fundent/mostra és de 5:1 el terme $C_M \mu_M$ guanya constància i per tant linealitat.

D'altra banda, aquesta mena de fusió comporta l'obtenció d'un vidre, és a dir, una homogeneïtzació total de la mostra i ensem amb l'eliminació dels denominats efectes mineralògics. Finalment, aquest procés anorrea els efectes de microheterogeneïtat.

Cal també considerar l'efecte de reforçament ("enhancement") d'una línia d'un element analític per una radiació d'un altre element present a la mostra, fenomen que sovint és considerat una absorció negativa. Aquest efecte es dona quan l'energia dels fotons emesos per un element és més gran que l'energia d'excitació de l'analit, amb què el primer reforça l'emissió d'aquest, el qual reforçament és especialment notable quan tots dos són suficientment pròxims. Com a exemple típic hom pot esmentar el reforçament del Fe ($E_{k\alpha\infty} = 6,40$ keV) pel Ni ($E_{k\alpha} = 7,47$ keV), així en diverses mostres que tinguin la mateixa concentració de ferro, la intensitat de llur resposta es veurà incrementada proporcionalment a l'augment del níquel.

Mètode dels coeficients d'influència

Sense cap mena de dubte és el mètode més amplament aplicat, en qualsevol de les seves variants. Tant l'absorció com el reforçament hi són omnipresents, i hom pot establir una expressió on intervinguin uns coeficients d'influència empírics que incloguin el balanç d'ambdós efectes: $C_i = I_i/m_i[1 + \sum d_j C_j]$, on m_i és el pendent de la corba, i és l'element analític, j és un dels elements que integren la matriu i d_{ij} és el coeficient d'influència de l'element j sobre i .

Per a determinar aquests coeficients cal disposar d'una sèrie d'estàndards de composició química coneguda amb fiabilitat; hom pot obtenir, aplicant l'anterior relació, les diverses "constants" d_{ij} .

Hom admet que hi ha una relació de segon grau entre la intensitat I i una concentració de referència X_i , d'un element determinat

$$X_i = b_0 + b_1 I_i + b_2 I_i^2$$

Qualsevol apartament de la corba dels valors d'un element analític d'un estàndard vol dir que existeixen efectes interelementals que cal corregir amb la següent expressió (fig. 4): $X_i = C_i/1 + \sum d_j C_j$ o, a la inversa, quan disposem dels valors de referència i cal passar a concentracions reals aplicarem $C_i = X_i[1 + \sum d_j C_j]$. Probablement el dos avantatges de la FRX respecte a les altres tècniques analítiques són:

- a) La rapidesa, en especial, en la preparació de les mostres.
- b) La representativitat de les dades obtingudes: mentre que en la majoria dels casos hom treballa en quantitats de l'ordre de mil·ligrams, en FRX s'obtenen resultats a partir d'alguns grams.

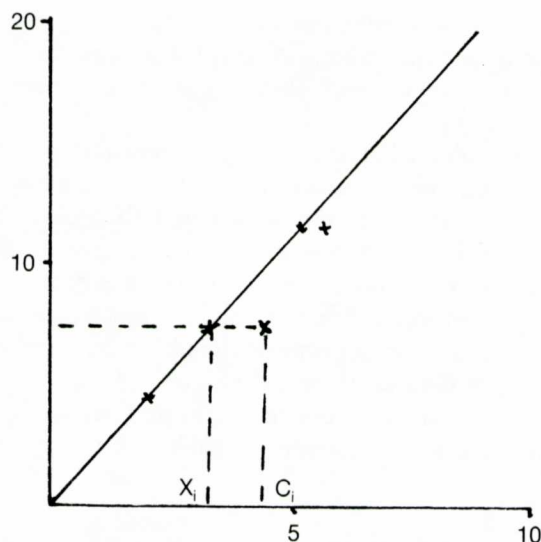


Figura 4. Correcció d'efectes interelementals.

Aplicacions concretes de la fluorescència RX

Les aplicacions de la tècnica són innumbrables, especialment en aquells casos que requereixen un gran nombre de resultats analítics. Hom farà referència només a dos casos representatius, com a exemples d'aquesta diversitat.

A) Cas d'una fàbrica de ciment

Una fàbrica de ciment que té una producció de centenars de tones diàries, necessita controlar les matèries primeres ja que en aquest coneixement rau la qualitat del producte final i això només pot ésser aconseguit disposant d'un mètode d'anàlisi ràpid i fiable com és ara la fluorescència X.

En essència, el cru del ciment és una barreja d'argila, calcària i sauló. Aquests materials, per llur procedència, tenen una composició variable; al contrari, el "clinker" exigeix una gran constància d'òptimes concentracions a fi d'arribar a resultats molt pròxims als mòduls preestablerts, que són els que, de fet, caracteritzen les propietats del ciment.

El "modus operandi" del control i correcció d'entrada de crus, consisteix a prendre una mostra a la sortida del molí dues o tres vegades l'hora. Tot seguit, hom passa una quantitat determinada del material que és afegi-

da a un pes estipulat de fundent, i fa el vidre corresponent (perla) que és analitzat immediatament.

Els resultats obtinguts, calculats per l'ordinador instal·lat "on line", són comparats amb els teòrics, i l'ordinador mateix envia les correccions que cal aplicar a les bàscules que regulen l'entrada de crus a les tramuges, a fi d'obtenir una barreja més pròxima a l'òptim.

B) Aplicació geoquímica

La Geoquímica ha demostrat a bastament la seva utilitat i justifica plenament l'obtenció d'un gran nombre d'anàlisis.

Tot seguit veurem un exemple de la seva aplicació en un camp novell que podríem anomenar Geoquímica Sanitària, l'aplicació de la qual a l'àmbit territorial català d'una manera sistemàtica sembla d'absoluta necessitat. No és dir res nou que la manca de certs elements químics en la dieta alimentària provoca trastorns que poden arribar a ésser greus i que llur insuficiència al sòl en provoca als vegetals.

Només per esmentar-ne alguns dels menys coneguts, hom ha pogut determinar en animals de laboratori que la manca de coure provoca hipertrofia cardíaca; la de seleni, necrosi hepàtica; la de crom, opacitat corneal, i la de níquel, augment de la mortalitat perinatal.

Hom ha pogut comprovar que el 75% del bestiar d'una zona amb baix nivell de Mo, com és ara Derbyshire, era hipocoprèmic. El fet d'afegir coure suplementari en l'alimentació produí un augment de pes de 14 a 32 kg per cap de bestiar en un període de 6 mesos.

Amb aquestes constatacions n'hi ha prou per a admetre que si hom superposava el mapa geoquímic del Principat amb el corresponent sanitari, trobaria correlacions entre certes patologies i nivells de traces, algunes de les quals hom podria intentar de disminuir.

Evidentment, per a portar a terme una campanya del tipus esmentat en un període de temps raonable i amb un mínim esforç en la preparació de mostres, es requereix una tècnica adequada, i un dels candidats més importants per a aconseguir-ho és la fluorescència.