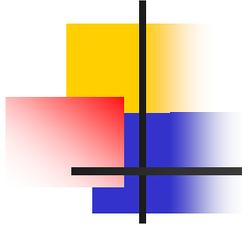


Seminario PARALAB-CENIM (CSIC)

Madrid, 16 de Noviembre de 2016

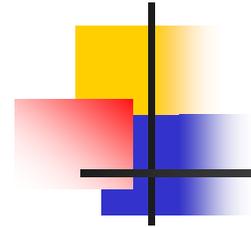
Análisis Químico de Materiales Metálicos e Inorgánicos por Técnicas de  
Chispa-OES, XRF y LIBS



# ***Introducción a las Técnicas de Análisis por Chispa-OES y XRF***

Dra. María Esther Escudero Baquero  
Laboratorio Análisis Químico  
CENIM (CSIC)





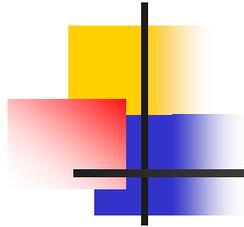
## ■ **Clasificación de los Métodos Analíticos**

### ✓ **Cualitativos**

**Informan de las especies atómicas o moleculares presentes en la muestra.**

### ✓ **Cuantitativos**

**Dan información numérica de especies atómicas o moleculares presentes en la muestra.**



## ■ **Clasificación del Procedimiento Analítico**

### ✓ **Métodos Clásicos de Análisis**

❖ **Separación de componentes o analitos de interés por Extracción, Precipitación y Destilación.**

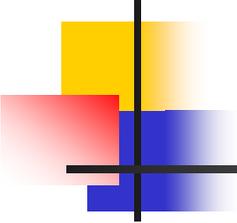
❖ **Identificación del componente o analito separado:**

**Cualitativos:** Con reactivos para la identificación por color, olor, etc.

**Cuantitativos:** Métodos gravimétricos, volumétricos y electrogravimétricos.

### ✓ **Métodos Instrumentales**

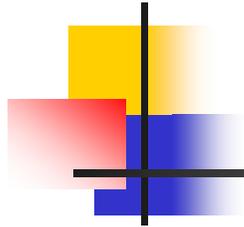
**Técnicas Espectroscópicas.**



# PARA TODOS LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS

---

- **Necesitamos disponer de muestras convenientemente preparadas.**
- **Que sea preciso, ha de existir concordancia en los datos obtenidos de igual forma.**
- **Que sea exacto, que la diferencia entre el valor obtenido y el valor verdadero sea la menor posible.**
- **Que sea sensible, que se puedan diferenciar pequeñas variaciones de concentración.**
- **Que sea selectivo, que no haya interferencias.**
- **Que los límites de detección sean buenos (3SD fondo).**
- **Que el rango de concentración sea el adecuado con órdenes de magnitud lineales.**
- **En toda técnica analítica es importante valorar tanto los costes de mantenimiento como los de análisis.**



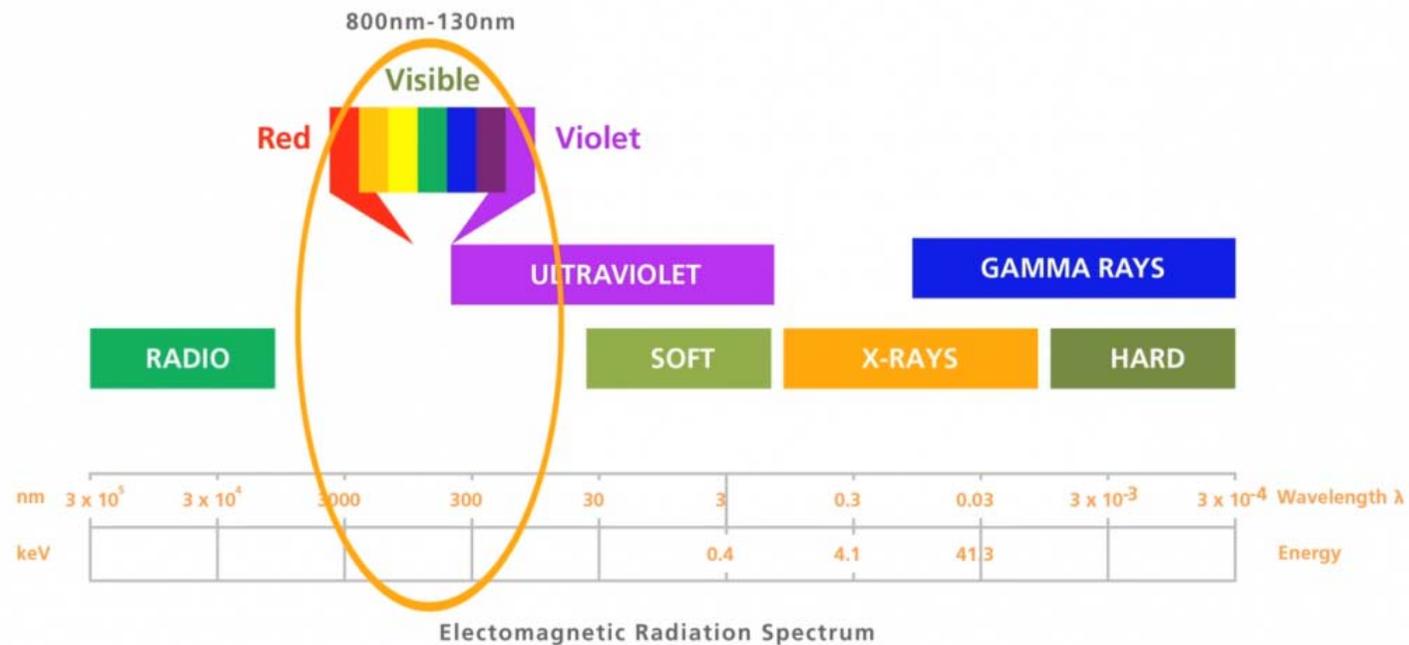
# *Técnicas Espectroscópicas*

**Espectroscopía:** Es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía radiante.

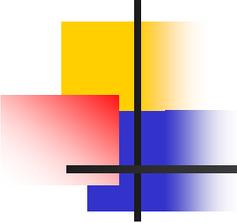
*Ecuación básica de la Espectroscopía es la Ecuación de Planck:*  $\Delta E = h\nu$

- $\Delta E$ , es la diferencia de energía entre dos estados cuánticos de una sustancia dada
- $h$ , es la constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  J·s)
- $\nu$ , frecuencia del haz de luz u onda electromagnética
- En función de que la energía sea emitida o absorbida, el método espectroscópico será de **EMISIÓN** o **ABSORCIÓN**.

# Espectro de Radiación Electromagnética



Fuente: Web de Oxford Instruments



# *Técnicas Espectroscópicas de Emisión*

---

**→ Espectroscopía Chispa-OES (Optical Emission Spectroscopy)**

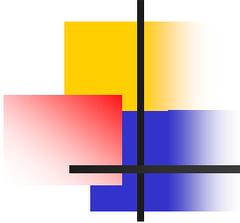
**→ Espectroscopía de Emisión de XRF (X-Rays Fluorescence)**



# Análisis por Chispa-OES

---

- Espectroscopías con fuentes de arco y de chispa fueron los primeros métodos instrumentales más empleados hacia la década de los 20.
- Obtención del espectro de emisión de los elementos por excitación con arco o chispa eléctrica.
- La excitación de la muestra se produce en el pequeño espacio existente entre el par de electrodos.
- El paso de corriente a través de este espacio proporciona la energía necesaria para atomizar la muestra y producir átomos o iones en estado electrónico excitado.



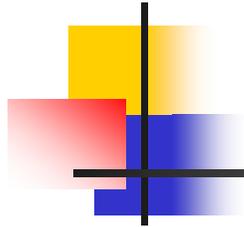
# Análisis por Chispa-OES

---

- La zona del espectro electromagnético que comprende OES, es el UV cercano y el espectro visible (130-800 nm).
- Con OES es posible analizar un amplio rango de elementos (desde el Li al U) en muestras metálicas.
- El rango de concentración es desde constituyentes mayoritarios a elementos traza. Alta exactitud y precisión con bajos límites de detección.
- Los elementos y concentraciones que se pueden determinar por OES depende del tipo de muestra a ensayar y del espectrómetro empleado.

# Análisis por Chispa-OES

## Componentes del espectrómetro OES

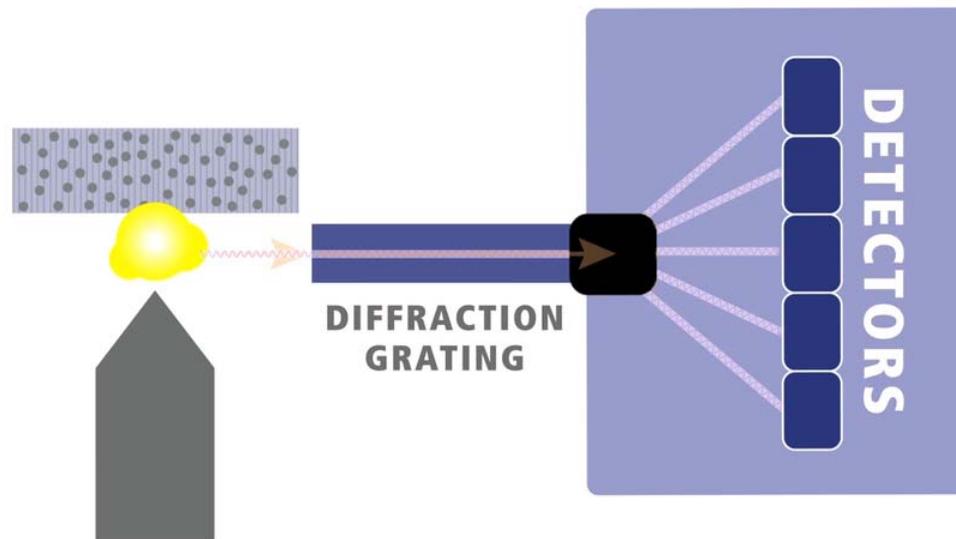


- **Fuente eléctrica:** Para excitar los átomos de la muestra metálica y obtener así las líneas de emisión óptica. Esto se consigue con una chispa de alto voltaje entre el electrodo y la propia muestra.
- **Sistema óptico:** Múltiples líneas de emisión óptica desde la muestra vaporizada (con gas Argón) pasan al interior del analizador. La red de difracción separa esa luz en las diferentes  $\lambda$  de los elementos. El detector CCD (Detector electrónico fotosensible) mide la intensidad de luz de cada  $\lambda$  que es proporcional a la concentración del elemento en la muestra.
- **Sistema informático:** Las intensidades medidas, se procesan y se intercalan en las curvas de calibración existentes para obtener la concentración elemental.

# Análisis por Chispa-OES

## Sistema Óptico

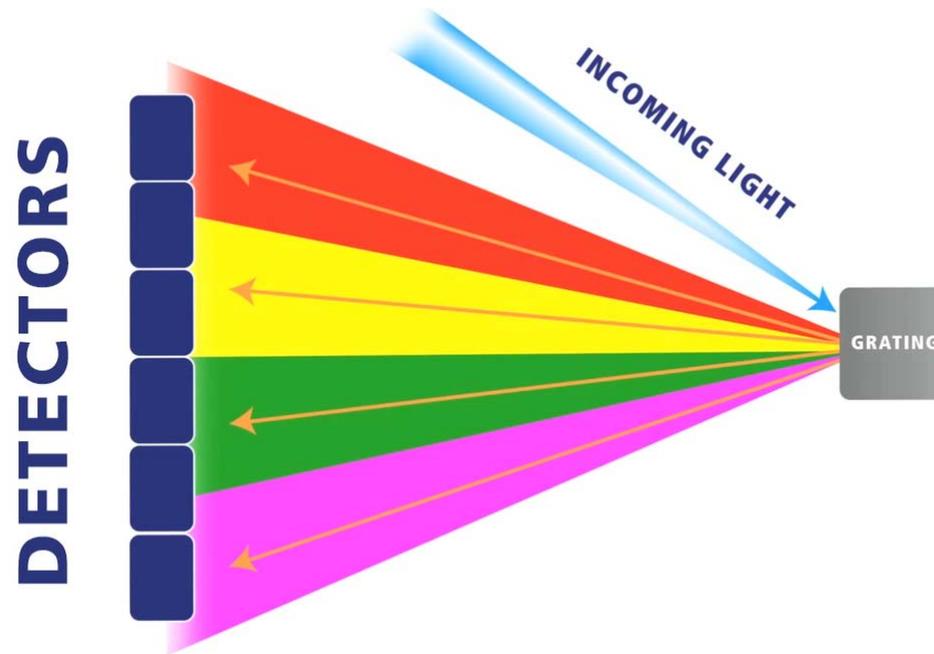
### OPTICAL SYSTEM



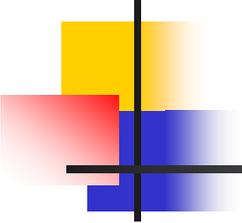
Fuente: Web de Oxford Instruments

# Análisis por Chispa-OES

## Sistema Óptico



Fuente: Web de Oxford Instruments



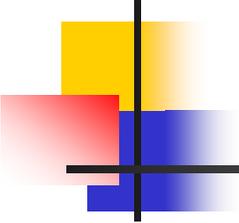
# Análisis por Chispa-OES

## Usos generales

---

**→ Determinación cuantitativa de elementos mayoritarios y minoritarios en diferentes muestras metálicas: Aceros (al Carbono, de baja y media aleación, inoxidable, etc.), Cobre y sus aleaciones (Bronces y Latones), Aluminio y sus aleaciones, Estaños, etc.**

**→ Análisis elemental cualitativo.**

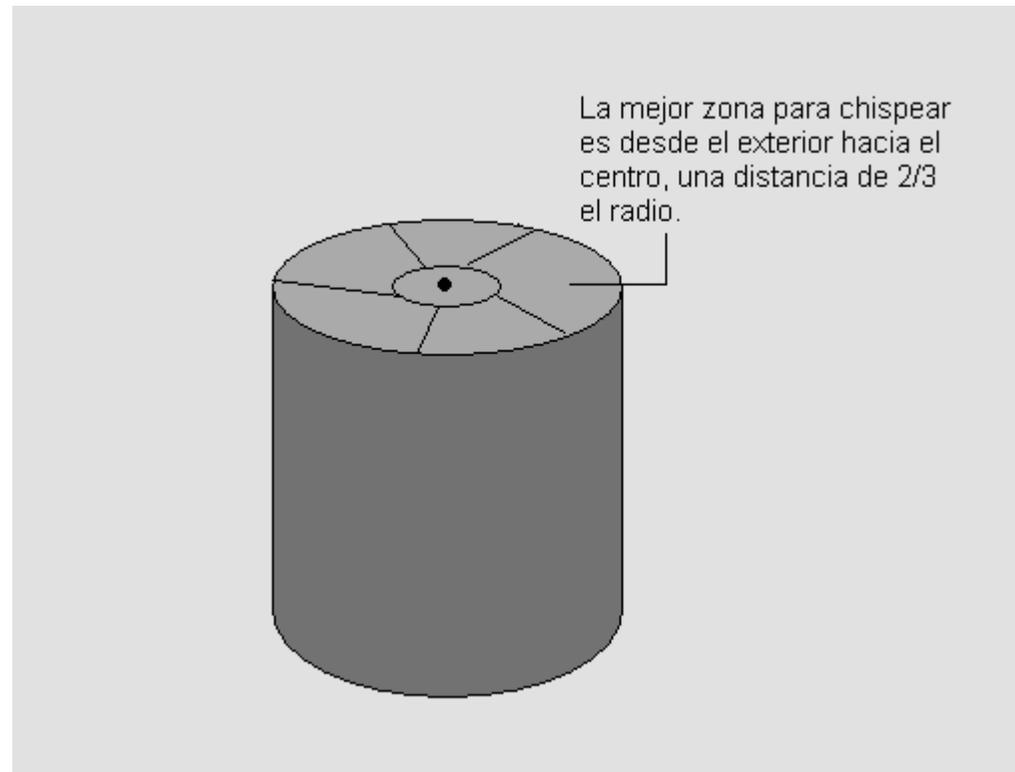


# Análisis por Chispa-OES

## Preparación previa de las muestras metálicas

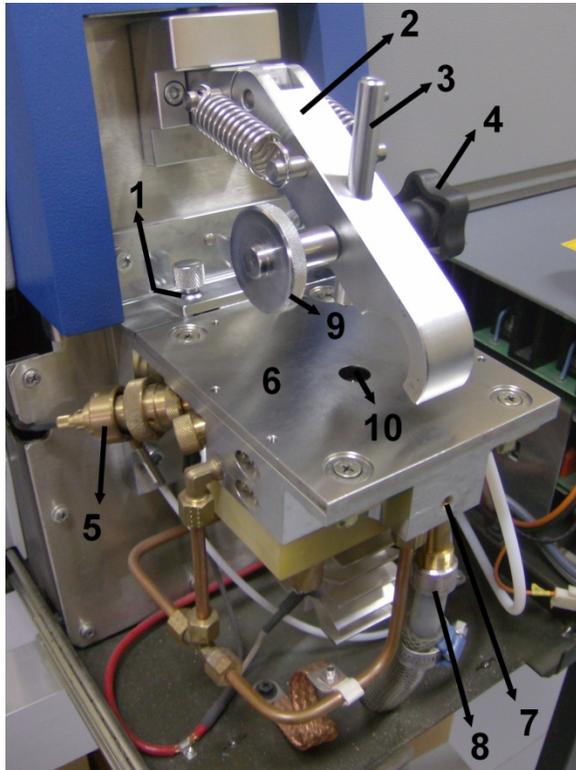
<b>BASE</b>	<b>TIPO MATERIAL</b>	<b>PREPARACIÓN MUESTRA</b>
Fe	Duro	Lijado de grano 60
Ti	Duro	Torneado y pulido
Mg	Blando	Torneado y pulido
Zn	Blando	Torneado y pulido
Sn	Blando	Torneado y pulido
Cu	Blando	Torneado y pulido
Al	Blando	Torneado y pulido

# Análisis por Chispa-OES

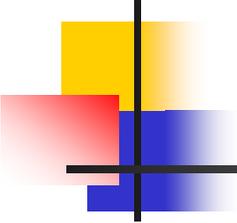


# Análisis por Chispa-OES

## Estativo de chispeo



Nº	Componente
1	Ventana intercambiable. Canal de luz hacia la óptica UV
2	Brazo orientable para sujetar la muestra
3	Contacto del brazo desplazable
4	Rueda para fijar el contacto
5	Canal de luz a la óptica del visible
6	Placa del estativo de chispeo
7	Ajustador donde se rosca el distanciador a emplear
8	Salida al sistema de filtros
9	Distanciador sin uso
10	Electrodo de chispeo



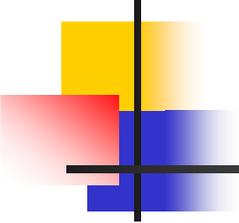
# Análisis por Chispa-OES

## Realización del análisis y obtención de resultados

---

→ **Realización del análisis:** Después de la adecuada preparación superficial de las muestras a analizar y de los correspondientes materiales de referencia (MR) se procede a “chispear” muestras y MR en el espectrómetro OES-Chispa.

→ **Obtención de resultados:** El cálculo de la composición elemental de las muestras se realiza con las curvas de calibrado del espectrómetro. En esta técnica las curvas son muy estables en el tiempo. No obstante, como se trabaja siempre con patrones, si es necesario se realiza recalibración de la concentración del elemento con el valor certificado en el patrón.



# Análisis por Chispa-OES

## Realización del análisis y obtención de resultados

---

→ **Expresión de los resultados:** En los actuales softwares analíticos, las hojas de resultados suelen indicar: los valores de concentración elemental (% , en masa) de cada medida independiente (chispeo) realizada, valor medio de la concentración (% , en masa), valor de SD (desviación estándar sobre n-1 medidas) y el valor de la RSD (desviación estándar relativa o coeficiente de variación, en %). El número de medidas debe ser como mínimo n=3.

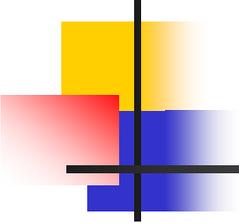
Elemento (% , en masa) =  $\bar{x} \pm SD$  (n=3, 4, ..)

# Análisis por Chispa-OES

## Realización del análisis y obtención de resultados

→ Ejemplo de un análisis real:

Elemento %(en masa)±SD(n=5)	Material de Referencia (MBH Analytical Ltd) Al/Cu Alloy E113 (Φ 62mm x 30 mm)
Si	Certified Value: 0,552±0,004
	Valor encontrado: 0,553±0,006
Cu	Certified Value: 4,03±0,02
	Valor encontrado: 4,03±0,02
Si (n=4)	0,547-0,550-0,560-0,553
Cu (n=4)	4,05-4,04-4,00-4,04



# Análisis por Chispa-OES

## Realización del análisis y obtención de resultados

→ Ejemplo de un análisis real:

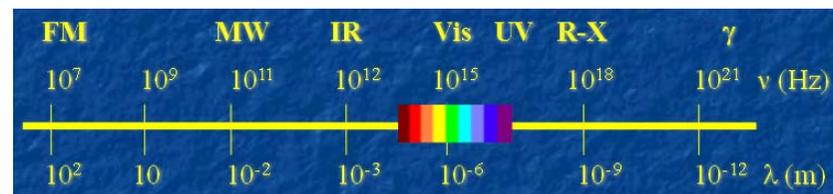
Elemento %(en masa)±SD(n=4)	Muestra real (Ref. 151015) Al-2024 ( Extraída de barra de Φ 38mm)
Si	Valor encontrado: 0,911±0,005 (%RSD= 0,55)
Cu	Valor encontrado: 4,27±0,03 (%RSD= 0,70))
Si (n=4)	0,914-0,910-0,904-0,914
Cu (n=4)	4,22-4,29-4,28-4,27

# Análisis por FRX

→ La idea de utilizar los rayos X (RX) como base de una técnica data de principios de 1900. Se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de una muestra después de estar expuesta a una fuente de RX.

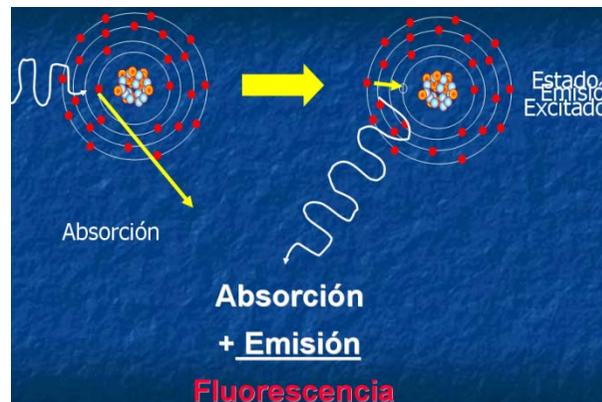
→ Técnica de análisis químico elemental, rápida, no destructiva y que permite el análisis cualitativo (para muestras totalmente desconocidas), semicuantitativo (sin patrones “standardless”) y cuantitativo (con CRM’s y RM’s) de sólidos (materiales metálicos y no metálicos) y líquidos.

→ En el espectro electromagnético, los RX están en la zona de 10 a 0,01 nm.



# Análisis por FRX

- La fuente de excitación, un tubo de rayos X, produce radiación X primaria, que incide sobre la muestra a analizar. En esta interacción con los RX del tubo, los elementos de la muestra emiten una radiación X secundaria (fluorescencia).
- Basada en la medida de las intensidades a diferentes  $\lambda$  de los RX emitidos por la muestra.
- La técnica es esencialmente superficial. La radiación de excitación primaria penetra unas pocas micras en el material a analizar cuando la matriz es pesada y hasta medio mm cuando la matriz es ligera.



Fuente: [www.geologia.unam.mx](http://www.geologia.unam.mx)

# Análisis por FRX

## Radiación característica

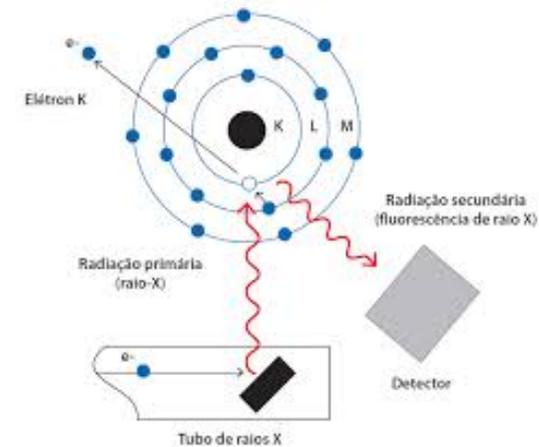
→ Cada elemento posee orbitales electrónicos de energías características. Al excitarse la muestra, un electrón pasa de una capa interna a otra más externa, dejando un hueco, que será ocupado por otro electrón de una capa externa. En este tránsito se emite energía en forma de un fotón. Las principales transiciones son:

***Transición  $L \rightarrow K$ :  $K\alpha$***

***Transición  $M \rightarrow K$ :  $K\beta$***

***Transición  $M \rightarrow L$ :  $L\alpha$ , y así sucesivamente.***

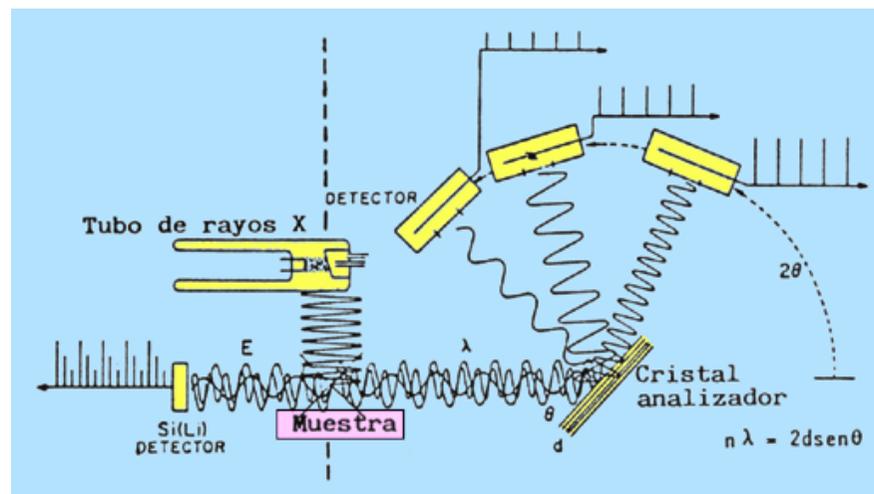
Cada transición genera un fotón fluorescente cuya energía es igual a la diferencia de energía entre los orbitales inicial y final. La  $\lambda$  de esta radiación fluorescente se puede calcular a partir de la Ecuación de Planck ( $E=h\nu$ )



# Análisis por FRX

## Componentes del espectrómetro FRX

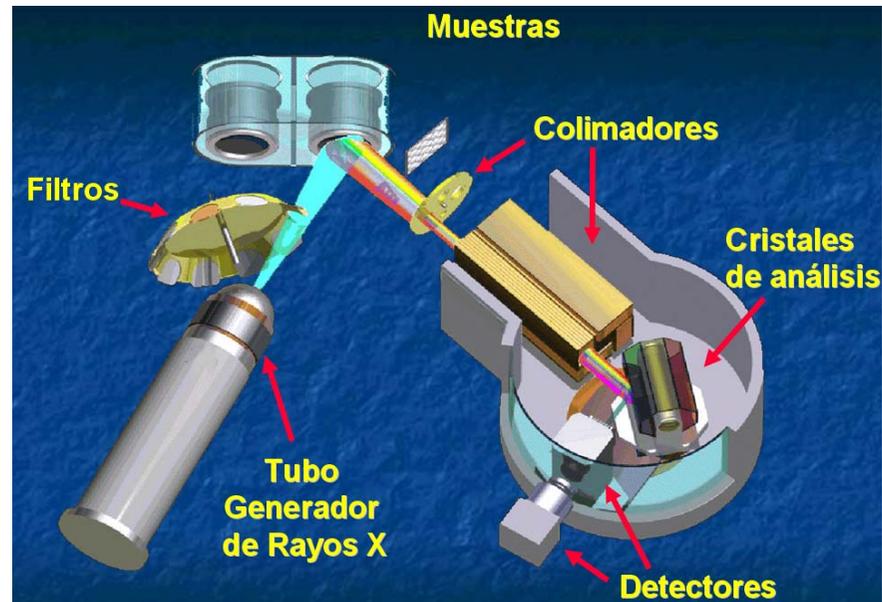
- Sistema de Producción de Rayos X. La fuente es conocida como “tubo de rayos-X”.
- Cámara espectrométrica con su óptica asociada.
- Sistemas de detección, medida y registro de intensidades.



# Análisis por FRX

## Tipos de Espectrómetros WD-XRF (I)

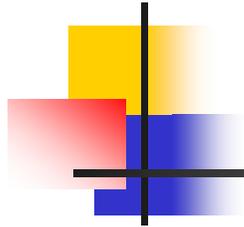
→ Por dispersión de  $\lambda$  (WDXRF): separa o dispersa el haz policromático emitido por la muestra, mediante cristales analizadores. Pueden ser de tipo secuencial o simultáneo (multicanal).



Dra. María Esther Escudero Baquero  
Laboratorio Análisis Químico  
CENIM (CSIC)

# Análisis por FRX

## Tipos de Espectrómetros WDXRF (II)



- Basado en la reflexión selectiva de un haz de rayos X por un cristal que cumple la Ley de Bragg.
- Los cristales analizadores son el medio dispersivo de las distintas  $\lambda$  de la radiación de fluorescencia emitida por la muestra.
- Estos cristales tienen un espaciado característico, y los rayos X difractan en los retículos cumpliendo la Ley de Bragg:

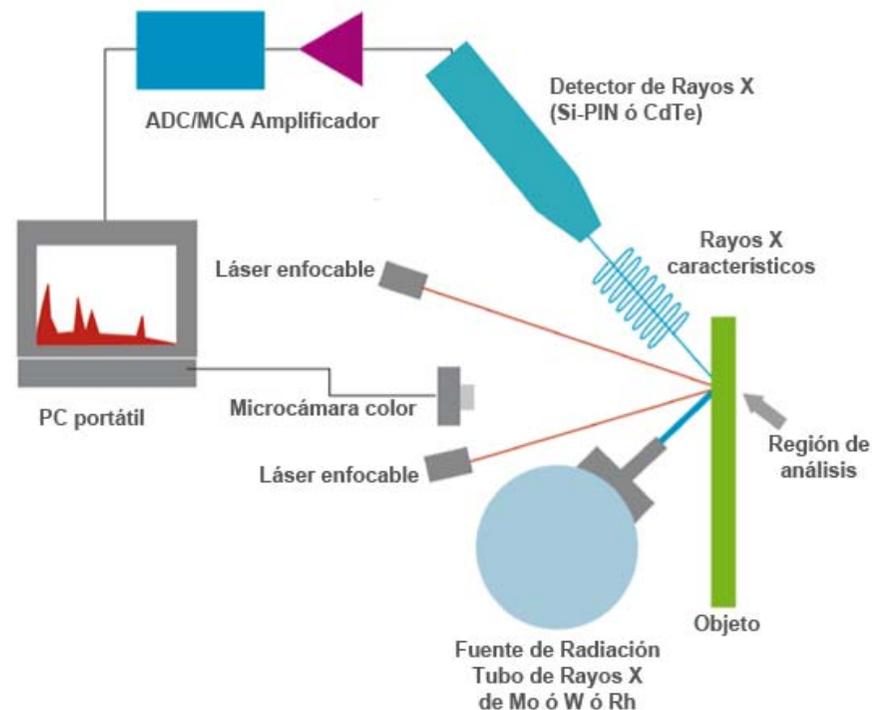
$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

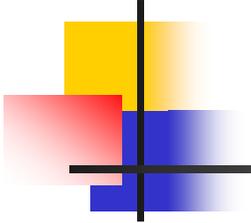
- Los detectores y los cristales analizadores, están físicamente en un goniómetro de alta precisión.

# Análisis por FRX

## Tipos de Espectrómetros EDXRF (I)

→ **Por Dispersión de Energías (EDXRF):** emplea detectores de estado sólido capaces de conseguir una distribución de altura de impulsos proporcional a la energía de los fotones. La separación electrónica de esta distribución da lugar a un espectro de energías. Son de tipo simultáneo.



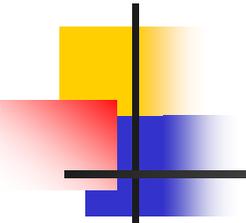


## Análisis por FRX

### Tipos de Espectrómetros EDXRF (II)

---

- El sistema de producción de RX es también un tubo de Rayos X. La radiación incide directamente sobre el detector.
- El detector es sensible a la energía ( $h\nu$ ) de los fotones recibidos. Esta energía es transformada en impulsos eléctricos proporcionales. El más utilizado es el de Silicio-Litio (Si dopado con pequeñas cantidades de Li).
- Este detector es un cristal semiconductor de silicio altamente purificado (contiene impurezas del orden de las ppb).



# Análisis por FRX

## Tipos de Espectrómetros EDXRF (III)

---

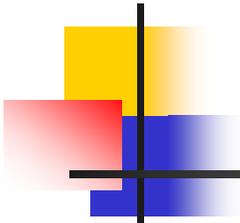
→ Mediante un transistor de efecto campo (FET), se crea entre los extremos del detector una diferencia de potencial que da lugar a una migración de electrones en una dirección y de huecos en la opuesta.

→ El nº de pares de huecos originados (n) es:  $n = E/\varepsilon$

(siendo  $\varepsilon$  la energía media requerida para producir un par hueco-electrón)

→ Se produce una corriente eléctrica que es proporcional a la E de los fotones incidentes.

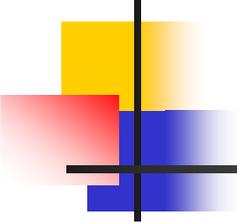
→ La carga total recogida es  $Q = (E/\varepsilon)qe$ , siendo q la carga del  $e^-$



# Análisis por FRX

## Comparativa EDXRF y WDXRF

	<b>EDXRF</b>	<b>WDXRF</b>
<b>Límite de detección</b>	Menos óptima para elementos ligeros. Buena para elementos pesados.	Buena para todos los elementos.
<b>Sensibilidad</b>	Menos óptima para elementos ligeros. Buena para elementos pesados.	Razonablemente adecuada para los ligeros y buena para los pesados.
<b>Resolución</b>	Menos óptima para elementos ligeros. Buena para elementos pesados.	Buena para elementos ligeros y menos óptima para los pesados.
<b>Potencia del tubo RX</b>	Hasta 1kW	Hasta 4kW
<b>Rapidez del Análisis</b>	Mayor rapidez	Menos rapidez
<b>Coste Instrumentación</b>	Menor coste	Mayor coste
<b>Dimensiones de las muestras</b>	Menores exigencias	Mayores exigencias
<b>Análisis cuantitativo</b>	Tratamiento matemático más complejo	Tratamiento matemático menos complejo
<b>Resolución del espectro</b>	Menor poder de resolución	Mayor poder de resolución



# Análisis por FRX

## Antes del análisis químico

---

→ ¿Qué matriz tenemos?

- Tipo de estándares a utilizar
- Metodología de preparación de muestras

→ ¿Qué elementos se analizarán? ¿Número de muestras?

→ **Preparación de muestras:**

Es la primera (y más común) posible fuente de error . La obtención de buenos resultados en el análisis químico es directamente proporcional a la buena preparación de la muestra.

# Análisis por FRX

## Preparación de muestras

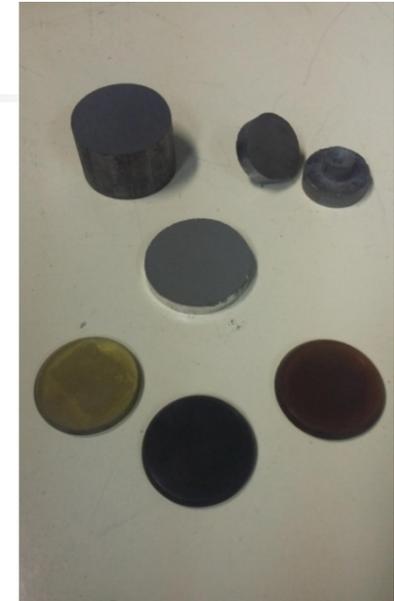
→ CRM's y Probetas metálicas : lijado con lija de grano 120.

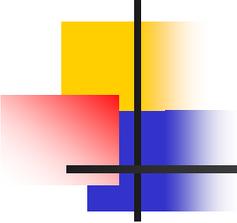
→ Probetas refundidas: dilución con hierro puro y refusión en horno de inducción. (Selección de la proporción óptima de dilución y de temperaturas de fusión y colada)

→ Pastillas compactadas: Compactación directa de la muestra previamente molida a una granulometría determinada (Selección de tiempos de molienda y de tamaño de partícula)

→ Perlas (Vidrios de óxidos): Fusión alcalina de la muestra previamente oxidada (Selección del oxidante y de temperaturas y tiempos de oxidación y fusión)

→ Muestras líquidas





# Análisis por FRX

## Objetivos

---

**→ Objetivo general:**

**Obtener la mejor respuesta analítica con el menor grado de incertidumbre**

**→ Máxima sensibilidad (cps/ppm)**

**→ Contribución mínima de Background (Fondos).**

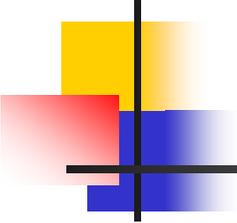
**→ Control de interferencias**

**→ Espectrales**

**→ Efecto matriz**

**→ Reproducible**

**→ Exactitud y precisión**



# Análisis por FRX

## Parámetros instrumentales

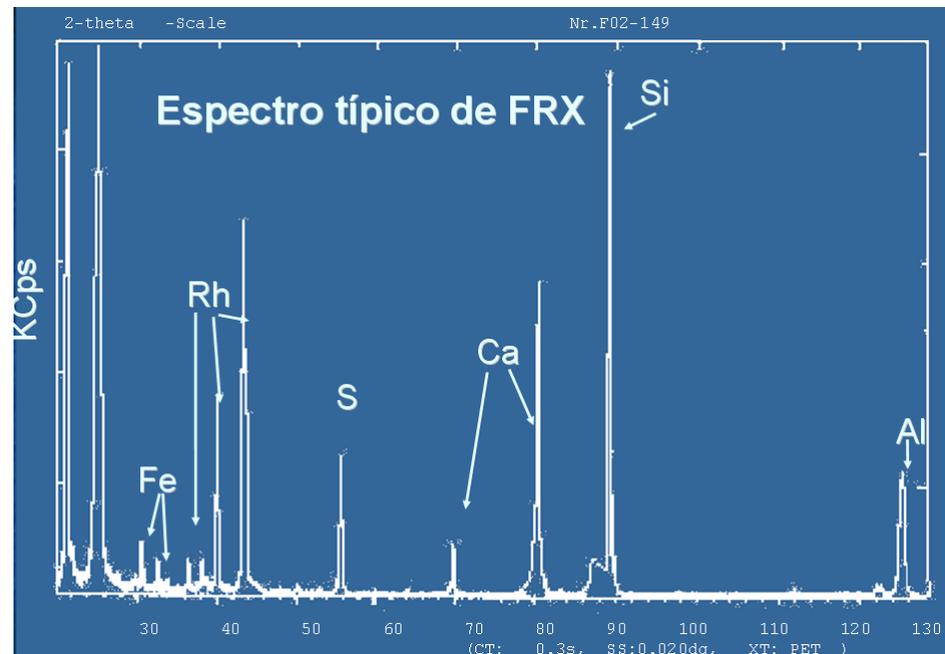
---

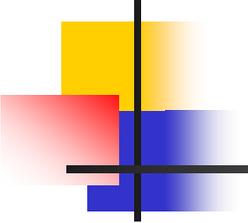
- Adecuadas condiciones de **excitación (kV y mA)**
  - Energía suficiente para excitar la línea adecuada.
  - Señal de fondo mínima.
- Selección de **cristales analizadores**
- Selección de **colimador(es) adecuado(s)**.
  - Fino o grueso
- Selección de **detectores: Detector de flujo y Detector de centelleo.**
  - A  $\lambda$  largas se usa el detector de flujo
  - A  $\lambda$  cortas el de centelleo
  - A  $\lambda$  intermedias se usan los dos a la vez

# Análisis por FRX

## Espectro de FRX

→ La intensidad de cada radiación característica se relaciona directamente con la concentración de cada elemento químico en la muestra. En general, los picos más intensos (líneas K y/o L) son las que comúnmente se utilizan en el análisis por rayos X.





# Análisis por FRX

## Ventajas y Limitaciones

---

### VENTAJAS

- Aplicable a gran variedad de muestras.
- No destructiva.
- Fácil y rápida en el modo de análisis semicuantitativo (sin muestras patrón).
- La instrumentación de la espectrometría EDXRF es más accesible en precio que la de la espectrometría WDXRF.

### LIMITACIONES

- Los límites de detección (LOD) para sólidos son normalmente de unas pocas ppm a decenas de ppm.
- Para muestras de película fina, los LOD son aprox. 100 ng/cm<sup>2</sup>.
- Por lo general, no es posible el análisis de elementos de Z menor de 11 (Na), excepto que se emplee una configuración especial.