

# DESARROLLO DE UN ANÁLISIS CUANTITATIVO PARA DETERMINAR LA COMPOSICIÓN DE UNA ALEACIÓN MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X Y EL MÉTODO DE MONTE CARLO

A. Querol, J. Ródenas, C. Iturria, B. Juste, S. Gallardo

*Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València*

*Camí de Vera, s/n 46022 Valencia – Spain*

*Tlf.96 3879631 Fax:96 3877639*

[anquevi@etsii.upv.es](mailto:anquevi@etsii.upv.es); [jrodenas@iqn.upv.es](mailto:jrodenas@iqn.upv.es); [caritsan@etsii.upv.es](mailto:caritsan@etsii.upv.es); [bejusve@iqn.upv.es](mailto:bejusve@iqn.upv.es);  
[sergalbe@iqn.upv.es](mailto:sergalbe@iqn.upv.es)

## **SINOPSIS:**

El análisis por fluorescencia de rayos X (XRFA) es una técnica que utiliza la interacción de rayos X con una muestra para determinar su composición. Analizando los espectros obtenidos resulta sencillo realizar un análisis cualitativo. No obstante, es más complicado realizar un análisis cuantitativo. Para desarrollar este análisis se ha llevado a cabo una combinación de métodos experimentales y de simulación por Monte Carlo. Para la parte experimental se utiliza un tubo de rayos X ECLIPSE de Amptek, mientras que para la parte de simulación se aplica el programa MCNP5, basado en el método de Monte Carlo. Una vez obtenidos tanto el espectro experimental como el simulado, se calcula el cociente entre los dos picos más altos de cada espectro. El modelo de simulación será tanto mejor cuanto menor sea la discrepancia entre ambos cocientes. Para la validación del modelo se ha utilizado una muestra certificada de composición conocida. A continuación, se modifican diferentes parámetros del modelo hasta conseguir una buena coincidencia entre los cocientes. Una vez validado el modelo, para analizar una muestra con composición desconocida, se repite el procedimiento introduciendo en el modelo una hipótesis inicial respecto a la composición, la cual se ajusta posteriormente hasta que el cociente de los picos obtenidos en la simulación coincida con el de los medidos experimentalmente. Es importante para conseguir una rápida convergencia, una buena aproximación de la composición con la hipótesis inicial efectuada. El modelo se ha aplicado para analizar la composición de una moneda de 0,20 €.

## **1- INTRODUCCIÓN**

La fluorescencia de rayos X (FRX) [1 - 6] es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada por una muestra al excitar sus electrones con una fuente de radiación X. La radiación X incidente expulsa los electrones de las capas interiores del átomo. Los electrones de las capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica, que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

La FRX tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas (filtros, metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, etc.) y líquidas porque permite hacerlos sin preparación de la muestra.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica ampliamente utilizada para la determinación de una amplia gama de los elementos presentes en una aleación (por ejemplo en una moneda). La técnica proporciona un análisis rápido, exacto y preciso de la muestra a analizar.

En este caso se pretende conocer la composición de una moneda de 0,20€ mediante la técnica de FRX utilizando un tubo de rayos X ECLIPSE III [7] y el programa MCNP5 [8]. En la literatura [9] se ha encontrado el estudio de la composición de una moneda utilizando una fuente de Am-241 y el programa PENELOPE.

## 2- METODOLOGÍA

En este trabajo se pretende conocer la composición de una moneda de 0,20 € utilizando la técnica de FRX. Para ello, en primer lugar se ha realizado un modelo con MCNP5 [8] que se ha validado experimentalmente con una muestra certificada, muestra patrón, de la cual se conoce la composición exacta. Una vez obtenidos tanto el espectro experimental como el simulado, se calcula el cociente entre cada uno de los picos y el pico más alto de cada espectro. El modelo de simulación será tanto mejor cuanto menor sea la discrepancia entre los cocientes. Por tanto, se modificarán diferentes parámetros del modelo hasta conseguir una buena coincidencia entre los cocientes. Una vez validado el modelo, para analizar una muestra con composición desconocida, se repite el procedimiento introduciendo en el modelo la hipótesis inicial respecto a la composición, la cual se ajusta posteriormente hasta que el cociente de los picos obtenidos en la simulación coincida con el de los medidos experimentalmente.

Para obtener unos buenos resultados es importante que la hipótesis inicial efectuada constituya una buena aproximación a la composición real de la moneda. En este caso se ha considerado como hipótesis inicial la composición de la aleación conocida como “oro nórdico”, puesto que se sabe que esta moneda está realizada con dicha aleación. La composición en peso de dicha aleación es: 89% cobre, 5% aluminio, 5% de zinc y 1% estaño [10 - 12].

### 2.1- MONTAJE EXPERIMENTAL

El montaje experimental comprende la utilización de la fuente de rayos X, el detector, la muestra patrón y la muestra problema. La Figura 1 muestra el montaje experimental utilizado en el estudio. En ella se puede observar la disposición del tubo de rayos X, el detector y la muestra.



Figura 1: Montaje experimental

Con esta configuración se ha conseguido que el tubo de rayos X forme un ángulo de  $90^\circ$  con el detector y que el ángulo de incidencia de los rayos X en la muestra sea de  $45^\circ$  al igual que el ángulo de reflexión de la muestra con respecto al detector.

En este trabajo, la fuente utilizada ha sido un tubo de rayos X “end-window transmission-target” de Amptek [7]. En concreto, se ha utilizado el ECLIPSE-III de 30 kV que es un sistema en miniatura que contiene un ánodo de plata y una ventana de berilio. En este dispositivo, los rayos X se propagan con un determinado ángulo sólido  $\psi$ , desde el punto de producción en dirección hacia la ventana de berilio hasta llegar a la muestra.

En la Tabla I se muestran las energías de las líneas características de los elementos presentes en la aleación conocida como “oro-nórdico”, aleación considerada como hipótesis inicial de la composición de la moneda de 0,20€. A la vista de los valores mostrados en la Tabla

I, se observa que para poder ver las líneas características del estaño sería necesaria una fuente de rayos X de energía superior a los 30 keV.

Tabla I: Energías para los elementos presentes en una moneda de 0,20€

Elemento	Energía (keV)	Picos
Al	1,48	$K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$
Cu	8,04	$K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$
Zn	8,63	$K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$
Cu	8,91	$K_{\beta 1}$
Zn	9,57	$K_{\beta 1}$
Sn	25,2	$K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$
Sn	28,5	$K_{\beta 1} + K_{\beta 3}$

El detector que se ha utilizado es el detector de silicio XR-100CR de Amptek [7]. Este detector presenta buena resolución en el intervalo de energías de rayos X y no requiere nitrógeno líquido. Dicho detector utiliza un Si-PIN de  $7 \text{ mm}^2 \times 300 \mu\text{m}$  y tiene una ventana de berilio de  $25 \mu\text{m}$ , la cual es suficiente para absorber más del 50% del los fotones  $K_{\alpha}$  del aluminio a 1,48 keV, con un rendimiento del 3.9% [13] por lo que las líneas características del aluminio no se podrán ver en este experimento.

Para la calibración de las energías se han empleado muestras puras de metales conocidos. En concreto, se han considerado muestras de hierro y de cobre que proporcionan una curva de calibración lineal como se puede ver en la Figura 2.

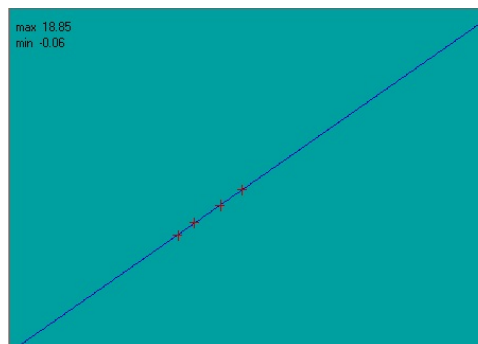


Figura 2: Línea de calibración

La utilización del cobre para la calibración resulta ventajosa puesto que, tanto la muestra certificada como la moneda de 0,20 € presentan un elevado porcentaje de cobre en su composición.

En concreto, la muestra certificada utilizada tiene una composición en peso de: 68,12% de cobre, 30,35% de níquel, 0,68% de hierro, 0,75% de manganeso, 0,04% de carbono y 0,006% de azufre.

La muestra objeto de estudio es una moneda de 0,20€. Como hipótesis inicial de su composición se ha considerado la aleación como "oro nórdico", cuya composición en peso es: 89% cobre, 5% aluminio, 5% de zinc y 1% estaño. La posición de la muestra en el montaje es tal que la fluorescencia emitida por ésta será recogida en el detector.

## 2.2- MODELO DE MCNP5

El modelo de MCNP5 [8] utilizado para el análisis incluye la fuente de rayos X, el detector y la muestra. En la Figura 3 se puede observar el modelo de MCNP5.

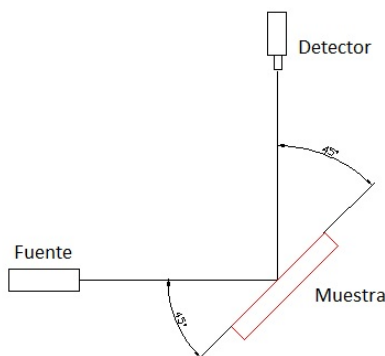


Figura 3: Modelo MCNP5

Como ya se ha comentado, se ha buscado que el ángulo entre el tubo de rayos X y el detector sea de 90°, mientras que el ángulo de incidencia de los rayos X con la muestra y el ángulo de reflexión de la muestra con respecto al detector sean de 45°.

Para simular la producción de rayos X se ha utilizado el modo: P, que simula el transporte de fotones. Para dicha simulación, el programa tiene en cuenta la dispersión incoherente y coherente, así como la posibilidad de emisión de fluorescencia tras la absorción fotoeléctrica y el bremsstrahlung.

La fuente de rayos X se ha simulado como una fuente puntual. En el modelo de MCNP5 se ha introducido el espectro del ECLIPSE III proporcionado por el fabricante con un ángulo sólido  $\psi$ . El número de partículas simuladas para obtener un error estadístico aceptable ha sido de  $2 \cdot 10^9$  partículas y con este número de partículas el tiempo necesario de computación ha sido de 256 minutos.

Para simular la respuesta del detector de silicio XR-100CR se ha utilizado el registro F8. Dicho registro proporciona la altura de los impulsos registrados en el detector.

### 3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar se ha validado el modelo de MCNP5. Para ello se ha utilizado una muestra cuya composición es conocida y con el modelo de MCNP5 se ha obtenido su espectro simulado. Se han comprobado distintos espesores del detector de silicio simulado para encontrar el espesor que da mejores resultados. También se ha obtenido el espectro experimental. A continuación, se calcula el cociente entre cada uno de los picos y el pico más alto de cada espectro y se comparan entre ellos. El modelo de simulación será mejor cuanto menor sea la discrepancia entre los cocientes. En la Tabla II se muestran los valores obtenidos para los cocientes entre cada pico y el pico máximo tanto para el espectro experimental como para los simulados con los distintos espesores de silicio. En este caso el pico máximo que se ha obtenido es la línea  $K_{\alpha}$  del cobre.

Tabla II: Cocientes entre cada pico y el pico máximo de la muestra patrón para diversos espesores de silicio.

	Experimental	MCNP5	100 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$	300 $\mu\text{m}$	400 $\mu\text{m}$	500 $\mu\text{m}$
<b>Cu, <math>K_{\alpha}</math>/Cu, <math>K_{\alpha}</math></b>	1.0000	<b>Cu, <math>K_{\alpha}</math>/Cu, <math>K_{\alpha}</math></b>	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
<b>Ni, <math>K_{\alpha}</math>/Cu, <math>K_{\alpha}</math></b>	0.4901	<b>Ni, <math>K_{\alpha}</math>/Cu, <math>K_{\alpha}</math></b>	0.4734	0.4503	0.4411	0.4383	0.4375
<b>Cu, <math>K_{\beta}</math>/Cu, <math>K_{\alpha}</math></b>	0.1284	<b>Cu, <math>K_{\beta}</math>/Cu, <math>K_{\alpha}</math></b>	0.1131	0.1235	0.1283	0.1301	0.1309
<b>Mn, <math>K_{\alpha}</math>/Cu, <math>K_{\alpha}</math></b>	0.0260	<b>Mn, <math>K_{\alpha}</math>/Cu, <math>K_{\alpha}</math></b>	0.0209	0.0174	0.0168	0.0166	0.0166
<b>Fe, <math>K_{\alpha}</math>/Cu, <math>K_{\alpha}</math></b>	0.0355	<b>Fe, <math>K_{\alpha}</math>/Cu, <math>K_{\alpha}</math></b>	0.0168	0.0145	0.0140	0.0139	0.0138

Debido a la ventana de berilio y al bajo porcentaje en peso de la muestra certificada en carbono y azufre, sus picos no se observan ni en el espectro experimental ni en el simulado.

A la vista de los resultados, se observa que los resultados obtenidos con el modelo de MCNP5 que más se ajustan a los resultados experimentales en el caso del cobre son los correspondientes a un espesor de silicio de 300  $\mu\text{m}$  con un error relativo de 0,09%, mientras que en el caso del níquel corresponden a un espesor de silicio de 100  $\mu\text{m}$  con un error relativo de 3,39%.

A pesar de que el error relativo para el níquel es mayor con el espesor de 300  $\mu\text{m}$  de silicio (9,98%), éste espesor se ha considerado como el espesor óptimo para el modelo de simulación con MCNP5. Esta elección se basa en que 300  $\mu\text{m}$  es el espesor real, según el fabricante, del detector XR-100CR utilizado experimentalmente y porque se ha dado mayor importancia al error del cobre que al del níquel, ya que el cobre está presente en la muestra problema. Con todo esto se puede considerar que el modelo de MCNP5 está validado.

Una vez validado el modelo, se ha introducido la hipótesis inicial respecto a la composición de la moneda de 0,20€ en el modelo y se ha realizado la simulación con MCNP5. También se ha obtenido el espectro experimental y se han calculado los cocientes entre cada uno de los picos obtenidos y el pico máximo observado. Los resultados se muestran en la Tabla III.

Tabla III: Cocientes entre cada pico y el pico máximo para la moneda de 0,20€.

	Experimental		MCNP5
$\text{Cu, K}_\alpha/\text{Cu, K}_\alpha$	1	$\text{Cu, K}_\alpha/\text{Cu, K}_\alpha$	1
$\text{Cu, K}_\beta/\text{Cu, K}_\alpha$	0.2000	$\text{Cu, K}_\beta/\text{Cu, K}_\alpha$	0.2024
$\text{Zn, K}_\alpha/\text{Cu, K}_\alpha$	0.1144	$\text{Zn, K}_\alpha/\text{Cu, K}_\alpha$	0.0662

Como ya se ha comentado para poder observar las líneas características del estaño sería necesario utilizar una fuente de rayos de X de mayor energía y respecto a las líneas características del aluminio sería necesario cambiar de detector para poder observarlas ya que el detector utilizado presenta un bajo rendimiento en la detección de dichas líneas características.

A la vista de los resultados de la Tabla III se observa que el modelo es capaz de aproximar el cociente para el cobre a un valor muy próximo al real con un error relativo del 1,20%, sin embargo, se observa una mayor discrepancia en el caso del zinc cuyo error relativo es del 42,11%.

Con el objetivo de mejorar esta discrepancia se ha aumentado la composición en peso de cinc de la hipótesis inicial (hasta el 10%) en el modelo de MCNP5. Se han vuelto a calcular los cocientes y los resultados se muestran en la Tabla IV.

Tabla IV: Cocientes entre cada pico y el pico máximo para la nueva composición.

	Experimental		MCNP5
$\text{Cu, K}_\alpha/\text{Cu, K}_\alpha$	1.0000	$\text{Cu, K}_\alpha/\text{Cu, K}_\alpha$	1.0000
$\text{Cu, K}_\beta/\text{Cu, K}_\alpha$	0.2000	$\text{Cu, K}_\beta/\text{Cu, K}_\alpha$	0.2026
$\text{Zn, K}_\alpha/\text{Cu, K}_\alpha$	0.1144	$\text{Zn, K}_\alpha/\text{Cu, K}_\alpha$	0.1317

Se observa que el cociente del zinc mejora con un error del 15,13%, aunque todavía sigue siendo bastante diferente al que proporciona el espectro experimental. A la vista de estos resultados se hace necesario realizar más pruebas para ajustar mejor los cocientes.

#### 4- CONCLUSIONES

Se ha considerado el modelo con un espesor de 300  $\mu\text{m}$  como el modelo óptimo de simulación, ya que es el espesor del detector real utilizado experimentalmente.

A la vista de los resultados se puede decir que el cobre se identifica de manera adecuada, puesto que los valores experimental y simulado que se obtienen son muy similares. Sin embargo, no ocurre lo mismo con el cinc. En este caso los valores son algo dispares.

Este trabajo se puede considerar como una primera aproximación para el estudio de la composición de la moneda pero se necesitan más pruebas para conseguir una mejor aproximación.

Esas pruebas consisten en utilizar muestras puras de cada uno de los elementos presentes en la aleación de la moneda para validar el modelo, en utilizar una fuente de rayos X de mayor energía y en modificar el espesor del detector de silicio alrededor del valor de 300  $\mu\text{m}$ .

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Química de la Universitat Politècnica de València por facilitar la muestra certificada de Cu-Ni.

Además este trabajo, ha sido financiado por la beca de Formación de Profesorado Universitario (FPU) del Ministerio de Educación y Ciencia, referencia AP2009-2600.

#### REFERENCIAS

1. M. Ferretti. "X-ray Fluorescence applications for the study and conservation of cultural heritage." in D.C. Creagh and D.A. Bradley (Eds.). *Radiation in Art and Archaeometry*, 285-296, (2000).
2. I. Nakai, S. Yamada, Y. Terada, Y. Shindo, T. Utaka. "Development of a portable X-ray fluorescence spectrometer equipped with two monochromatic X-ray sources and silicon drift detector and field analysis of Islamic glasses at an excavaton site in Egypt." *X-Ray Spectrom.* 34, 46-51, (2005).
3. A. Castellano, G. Buccolieri, S. Quarta, M. Donativi. "Portable EDXRF surface mapping of sulfate concentration on Michelangelo's David." *X-Ray Spectrom.* 35, 276-279, (2006).
4. A. Karydas. "Application of a portable XRF spectrometer of the non-invasive analysis of museum metal artifacts." *Ann. Chim.* 97, 419-431, (2007).
5. G. R. Lachance, F. Claisse. "Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application" New York:Wiley, (1995).
6. B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. "Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis", Springer, Berlin, (2006).
7. Amptek [www.amptek.com](http://www.amptek.com) (2011)
8. X-5 Monte Carlo team, "MCNP – A General Monte Carlo N-particle Transport Code, Version 5" LA-UR-03-1987, Los Alamos National Laboratory, Abril (2003).
9. L. Peralta, A. C. Farinha, F. Rego, "What are the 50 cent Euro coins made of?", *Eur. J. Phys.*, 29, 901-909, (2008).
10. Euro Information 2011 [www.euro.gov.uk/eurocoins.asp](http://www.euro.gov.uk/eurocoins.asp)
11. Specifications of Euro Coins (2011) [24carat.co.uk/eurocoinsframe.html](http://24carat.co.uk/eurocoinsframe.html)
12. The Euro-Born out of Copper (2011) [www.cda.org.uk/news/euro.htm](http://www.cda.org.uk/news/euro.htm)
13. R. B. Firestone, L. P. Ekström Table of Radioactive Isotopes <http://ie.lbl.gov/toi/>