

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**



**Análisis Multielemental de Fertilizantes (mezclas físicas) por
Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total**

**Informe de Tesis
Presentado por**

Carlos Huberto Alvarado Batres

Para optar al Título de

QUÍMICO

Guatemala, noviembre de 2013

JUNTA DIRECTIVA

Oscar Manuel Cóbar Pinto, Ph. D.	Decano
Lic. Pablo Ernesto Oliva Soto, M.A.	Secretario
Licda. Liliana Magaly Vides de Urizar	Vocal I
Dr. Sergio Alejandro Melgar Valladares	Vocal II
Lic. Rodrigo José Vargas Rosales	Vocal III
Br. Fayver Manuel de León Mayorga	Vocal IV
Br. Maily Graciela Córdova Audón	Vocal V

DEDICATORIA

A mis padres, Rafael Alvarado Arellano (+) y Laura Esther Batres de Alvarado,
Que con su amor, abnegación y sacrificio hicieron posible que pudiera culminar mi
formación y educación académica superior.

A mis hermanos y hermanas, Gustavo Leonel (+), Alberto Rafael, Laura Emilia y Ligia
Anabella

A mi abuelita Sofía, por su sublime amor y virtuosas enseñanzas

A mi tíos Carlos Raúl Alvarado Arellano (+), Huberto Alvarado Arellano (+), José Carlos
Alvarado Polanco (+) y Romeo Alvarado Polanco

A mis primas y primos, Ivanova, Luis Arturo y Hada Alvarado Beteta

A mis sobrinos y sobrinas

AGRADECIMIENTOS

Al Padre Eterno, misericordia e iluminación en mi vida

A la Universidad de San Carlos de Guatemala, mi alma máter

A la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia y al Departamento de Fisicoquímica de la Escuela de Química

A todos mis maestros

Al Dr. Francisco Pérez Sabino, Director de la Escuela de Química

Al Licenciado Rony Ayala Jiménez, por su orientación e invaluable apoyo como asesor de este trabajo

A la empresa Fisichem, por haber facilitado sus instalaciones y equipo de laboratorio

A la empresa Disagro por su colaboración en la realización del presente trabajo

A mis amigos todos, de manera especial a Hugo René Sandoval, Leonel Estuardo Garzaro, Rodolfo Marineli Orozco y Manuel Alejandro Muñoz

Un agradecimiento especial al Consorcio CONESA, Grupo Eléctrico, de manera particular a Eduardo Vásquez, Gerente General y al Ingeniero Pedro Guzmán, Gerente Técnico

Y a todas aquellas personas que en diferentes momentos de mi vida me han brindado su apoyo, confianza y amistad

ÍNDICE

	Página
1. Resumen	1
2. Introducción	2
3. Antecedentes	3
3.1 Sinopsis Histórica	3
3.2 Fundamento de la Fluorescencia de Rayos X	7
3.3 Fundamento de la Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total	9
3.4 Física de la Reflexión de Rayos X por Reflexión Total	10
3.5 Detección y medida de los Rayos X	12
3.6 Diseño de los instrumentos de FRXT	13
3.7 Ventajas Inherentes a la metodología de FRXT	17
3.8 Análisis de muestras sobre portadores reflejantes	17
3.9 Ventajas y Desventajas con respecto a otras técnicas	18
4. Justificación	19
5. Objetivos	20
6. Hipótesis	21
7. Materiales y Métodos	22
7.1 Universo	22
7.2 Muestra	22
7.3 Recursos Humanos	22
7.4 Recursos Materiales	22
7.5 Métodos	23
8. Resultados	26
9. Discusión de Resultados	30
10. Conclusiones	32
11. Recomendaciones	33
12. Referencias	34
13. Anexos	38

1. RESUMEN

Se desarrolló un método de análisis por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (FRXT) para la determinación simultánea multielemental cualitativa y cuantitativa de diferentes elementos químicos en fertilizantes, obteniéndose límites de detección del orden de ppm y ppb.

Para la caracterización de los elementos constituyentes de las muestras analizadas se obtuvieron sus espectros de emisión de rayos X, haciendo uso de un espectrómetro de reflexión total de rayos X modelo XAR-E200. La caracterización abarcó los elementos: As, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, K, Se, Rb, Sr, Cd, S, Pb (elementos comprendidos en el rango de número atómico de 16 a 39). No todos los elementos a analizar fueron detectados en las muestras en estudio, tal es el caso de rubidio, selenio, estroncio y cadmio. En todos los análisis cuantitativos realizados se utilizó itrio como estándar interno.

Previo a la obtención de los espectros de emisión de las muestras, se obtuvo una curva de sensibilidades con el uso de una mezcla estándar multielemental certificada (marca Inorganic Ventures), con matriz acuosa conteniendo ácido nítrico (HNO_3) en un rango de 1-3 % v/v.

Para la deconvolución de los espectros de rayos X se utilizaron dos programas de "software": el programa XAR *Integra* versión 03022006, específico para el espectrómetro XAR-E200; y el programa AXIL versión 3.5 proporcionado por el Organismo Internacional de Energía Atómica. Estos permitieron la cuantificación de los elementos analizados.

Para la preparación de las muestras el método más utilizado fue la disolución de 0.5 g de muestra en 100 mL de agua desmineralizada. Con las muestras que presentaron baja solubilidad en agua se efectuó digestión y redisolución. Con muestras muy insolubles se realizó la descomposición directa por calor para obtener cenizas y posterior redisolución en ácidos diluidos. Se adicionó 5 ppm de Y como estándar interno para la cuantificación.

El equipo utilizado es un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total, XAR-E200 y las condiciones de medición fueron: tubo de rayos X con ánodo de rodio operado a 35 kv y 0.5 ma, tiempo de medición 300 s. Se usó detector de Si-PIN con enfriador de efecto Peltier.

Al concluir el trabajo se logró la determinación de elementos mayores, potasio y fósforo, elementos secundarios, calcio, azufre, microelementos hierro, cobre, zinc y cloro. También la detección de metales pesados como arsénico, plomo y cromo.

Es importante fomentar la utilización de equipos de instrumentación analítica que han sido desarrollados en nuestro país, como es el caso del espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (FRXT) manufacturado por la empresa y laboratorio Fisichem.

2. INTRODUCCIÓN

Un fertilizante se define de manera sencilla como una sustancia que aumenta la fecundidad de las tierras. Se sabe que la composición química de los fertilizantes puede variar; algunos están constituidos por varios compuestos, por ejemplo: sulfato de amonio y fosfato dibásico de amonio, constituyéndose en un fertilizante mixto. Puede ser que dentro de otras formulaciones se encuentren cantidades muy pequeñas de oligoelementos como Fe, Mn, Zn, Cu, B y Mo, nombrándose como un fertilizante con oligoelementos. De esta forma, según sus componentes encontraremos fertilizantes nitrogenados, fertilizantes fosforados, fertilizantes potásicos, etc. La definición oficial de fertilizante es "todo producto orgánico o inorgánico, natural o sintético, que, aplicado al suelo o al follaje de las plantas, les suministra nutrientes. (Norma COGUANOR, NGO 44 007. Fertilizantes, enmiendas y acondicionadores de suelo. Definiciones y terminología).

Para su análisis multielemental y apropiada formulación se ha recurrido a los métodos titrimétricos, Espectrometría de Absorción Atómica (AAS), UV-Visible, de Emisión de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) y de Espectrometría de Masa Acoplada Inductivamente (ICMS). No se encontró ningún reporte anterior de la aplicación de la metodología de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total al análisis de fertilizantes.

En este trabajo se realizó el análisis cualitativo y cuantitativo multielemental de fertilizantes inorgánicos y de materia prima para la elaboración de los mismos proponiendo como metodología analítica: "Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total" (FRXT). Esta metodología permite alcanzar rapidez en el análisis de los fertilizantes, buena reproducibilidad, precisión y exactitud en los resultados. El análisis multielemental por medio de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total ha evolucionado en las últimas tres décadas, realizándose análisis químicos de todos los tipos de muestras biológicas y minerales.

Otro aspecto innovador de este trabajo fue la utilización de portadores reflejantes elaborados con plexiglás para la determinación cuantitativa y cualitativa de fósforo en sustitución de los reflectores de cuarzo utilizados comúnmente, para eliminar la interferencia del silicio presente en éstos, obteniendo al mismo tiempo una gran economía en el costo.

Dentro del campo del análisis químico, esta metodología permite una alta capacidad de análisis de múltiples elementos sobre un amplio rango de concentraciones en una sola determinación. Entre los elementos analizados en las muestras proporcionadas para la realización de este trabajo podemos mencionar los siguientes: hierro, cinc, cromo, cobre, azufre, calcio, plomo, arsénico, cloro, potasio, manganeso y fósforo, con límites de detección para estos elementos en el rango de partes por billón (Ayala, R. E., 2001, pp. 2331-2336). Entre los elementos mencionados hay algunos del grupo de metales pesados tales como: arsénico y plomo, que en concentraciones no permisibles son perjudiciales y hasta letales para los seres vivos.

3. ANTECEDENTES

3.1 Sinopsis Histórica

El análisis multielemental e instrumental por Fluorescencia de Rayos X (FRX) se basa en la medida de las intensidades de los rayos X característicos emitidos por los elementos químicos componentes de la muestra, cuando es debidamente excitada. Hasta 1966 la FRX era realizada únicamente por espectrómetros con Dispersión por Longitud de Onda (WDXRF, acrónimo del inglés *wavelength dispersive X-ray fluorescence*), basados en la Ley de Bragg, los cuales necesitan de un movimiento sincronizado y preciso entre el cristal difractor y el detector (Boumans, P., 1991, p. 1313).

Con el desarrollo del detector semiconductor de Si(Li), de alta resolución, capaz de discriminar rayos X de energías próximas, fue posible el surgimiento de la Fluorescencia de Rayos X con Dispersión de Energía (EDXRF, *energy dispersive X-ray fluorescence*), también conocida como Fluorescencia de Rayos X dispersiva en energía, con instrumentación más barata y de empleo más práctico (Bertin, P., 1975, p. 1079; IAEA, 1970, 102 pp.; Katsanos, A., 1980, p. 231; Siegbahn, 1965, p. 959).

La técnica de FRX está siendo utilizada principalmente en muestras sólidas, permitiendo la determinación simultánea o secuencial de la concentración de varios elementos, sin la necesidad de destrucción de las muestras, o sea, de modo instrumental, sin ningún pretratamiento químico. En muestras líquidas se puede recurrir a una preconcentración, empleándose intercambio iónico, precipitación, quelación, etc.

Esta técnica presenta una alta velocidad analítica para el análisis semi-cuantitativo en muestras de interés agro-industrial, geológico y ambiental cuando se utilizan tubos de rayos X para la excitación. También se utilizan fuentes emisoras de rayos X y/o gamma de baja energía (^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd , ^{238}Pu , ^{241}Am) sustituyendo los tubos de rayos X en la excitación, tornando el análisis mucho más simple, barato y con mayor facilidad de operación. La EDXRF con excitación por fuentes ha encontrado innumerables aplicaciones, principalmente en el área industrial, geológica y de prospección mineral, donde hay necesidad de alta sensibilidad analítica.

Una variante de la Fluorescencia de Rayos X con dispersión de energía, denominada de Reflexión Total (FRXT), ha sido privilegiada en los últimos años, siendo aplicada principalmente para el análisis de elementos trazas en pesquisas ligadas al Monitoreo Ambiental, Oceanografía, Biología, Medicina, Industria, Mineralogía, etc., específicamente en análisis de aguas superficiales (pluviales, fluviales y marítimas) y subterráneas, fluidos biológicos, así como para el control de calidad en productos de alta pureza.

La técnica de FRXT puede ser también aplicada en materiales sólidos (suelos, sedimentos, filtros de aire, material particulado, etc.), debiendo ser antecedida por digestión química y dilución apropiada, como se realiza en fometría de llama, espectrofotometría, absorción/emisión atómica (AES) y sus variantes (ICP/AES, ICP/MS). Con este tipo de muestras, la FRXT presenta la ventaja de necesitar pocas cantidades (del orden de miligramos) para la digestión (Koopmann, C., 1991, p. 1395).

En análisis cuantitativos la FRXDL (Fluorescencia de Rayos X, Dispersiva en Longitud de Onda), así como la FRXDE (Fluorescencia de Rayos X Dispersiva en Energía), tiene la desventaja de requerir métodos para la corrección del efecto de matriz, como absorción y refuerzo (*enhancement*) de los rayos X característicos, debido a las interacciones entre los elementos que componen la muestra (Simabuco, S. M., 1993, p. 153; Simabuco, S. M., 1994, pp. 197-206; Tertian, R., 1982, p. 385; Zucchi, O., 1994, p. 175; Zucchi, O., 1995, pp. 1441-1452).

Estos efectos no ocurren en la FRXT, pues son utilizadas cantidades muy pequeñas de muestras (menores que 10 μ L de muestras líquidas y evaporadas, o menores que 10 μ g de muestras sólidas) depositadas en un soporte, de manera de formar una película fina. De esa forma, no hay necesidad de corrección del efecto matriz, pudiendo utilizar en los análisis cuantitativos una regresión lineal simple entre la intensidad de los rayos X y la concentración de los elementos presentes en las muestras.

La Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total fue investigada en 1971 por Yoneda y Horiuchi, siendo su principio físico definido claramente cuatro años después por Aiginger y Wobrauschek (Aiginger, H., 1974, p. 157; Siegbahn, 1965, p. 959) Entre 1978 y 1982 Schwenke y Knoth dieron un impulso a esta técnica, desarrollando un instrumento compacto, denominado Extra II (Rich, Seifert & Co., Ahrensburg, Alemania), con gran mejoría en la parte óptica y suficiente estabilidad (Knoth, J., 1979, p. 273; Knoth, J., 1980, p. 7; Schwenke, H., 1982, p. 239), surgiendo después otros equipos para el análisis superficial de obleas (*wafers*) semiconductoras, como el XSA 8000, producido por Atomika, Munich, y TREX 600, fabricado por Technos, Osaka.

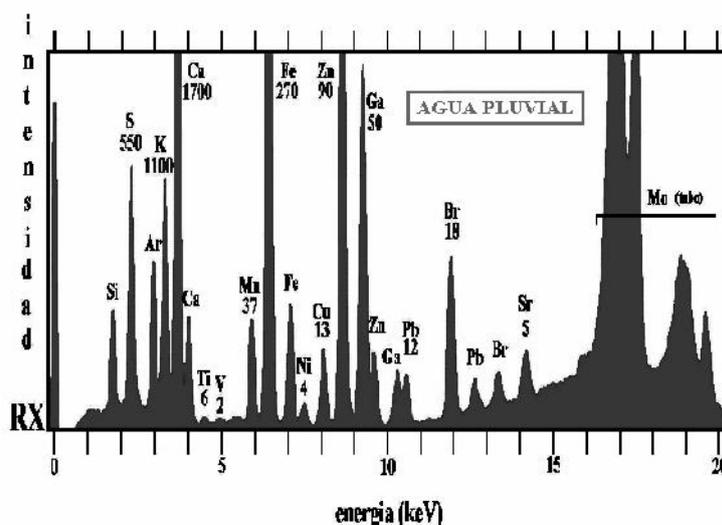
La técnica de FRXT se aplicó en sus inicios para el análisis de ultratrazas en soluciones acuosas.

Las dos primeras reuniones internacionales para discutir esta técnica fueron realizadas en 1986 (Michaelis, W. y Prange, A., 1987, 98 pp.) y 1988 (Boumans, P., 1989, p. 433) en Alemania, la tercera en 1990 en Austria (Boumans, P., 1991, p. 1313) y la cuarta nuevamente en Alemania, en 1992 (Boumans, P., 1989, p. 107). Publicaciones más recientes sobre los conceptos físicos y aplicaciones prácticas de la FRXT, así como detalles sobre la geometría del soporte de la muestra, filtros de corte para rayos X de altas energías y tendencias de esta nueva técnica, son presentadas en revistas especializadas (Aiginger, H., 1974, p. 157; Burkhalter, P. G., 1969, p. 353; Espinoza, 1999, 6 pp.; Freimann, P. y Schmidt, D., 1989, p. 505; IAEA, 1980, 371 pp.).

De acuerdo con Klockenkämper (Klockenkämper, R., s.f., p. 26), en 1989 ya había aproximadamente veinte laboratorios trabajando con equipos comerciales en una variedad de aplicaciones, que involucraban las áreas de Oceanografía, Mineralogía, Biología, Medicina, Medicina Legal e Investigación Ambiental (Michaelis, W., 1985, p. 75; Michaelis, W., 1986, p. 662).

La Figura No. 1, muestra un espectro de rayos X para una muestra de agua pluvial obtenido con tubo de molibdeno, siendo posible visualizar las líneas características de los rayos X, K y L de 14 elementos. Las concentraciones fueron detectadas en el rango de 2 ppb para el vanadio, hasta 1700 ppb para calcio (Klockenkämper, R., s.f., 1989, p. 26).

Figura No. 1: Espectro de rayos X de muestra de agua pluvial



Fuente: Klockenkamper, s.f., pp. 26.

En el espectro de rayos X se indica bajo el símbolo del elemento la concentración en partes por billón. El pico del galio es debido a su utilización como estándar interno, el del silicio debido al soporte (reflector de cuarzo) y el del argón debido al aire (Prange, A., 1989, p. 437).

Límites de detección por debajo de 1 ppb para los elementos del hierro al estroncio y del oro al bismuto, con reproducibilidad alrededor de 3 - 5 %, fueron obtenidos en análisis de aguas residuales (Knoth, J., 1978, p. 200). Fue también verificado que la adición de agentes quelantes orgánicos, favorece la retención de elementos volátiles, como el mercurio y el arsénico (Knoth, J., 1979, p. 273), y al utilizar tubo de molibdeno y 1000 segundos de tiempo de medición, fue estimado el límite de detección del plomo en 30 ppb para una solución 1% de NaCl y en 0,07 ppb para una solución acuosa pura (Knoth, J., 1980, p. 7).

El uso de FRXT en el análisis de trazas de elementos en aguas naturales (río, lluvia y mar) han sido reportados en varios trabajos (Freiman, P., 1989, p. 505; Haarich, M., 1993, p. 183; Michaelis, W., et alii 1985, p. 75; Prange, A., 1989, p. 437; Prange, A., 1993, p. 207; Schmidt, D., 1993, p. 171; Stossel, R. P., 1985, pp. 2880). Para el análisis de metales en agua del mar, la separación de los metales se ha realizado por complejación con NaDBTC (di-benzil-ditio-carbamato de sodio), en cuanto que los particulados suspendidos en agua de río son separados de la fase líquida por filtración bajo presión, y los filtros entonces digeridos con ácido. Además de soluciones acuosas, un gran número de otros tipos de muestras se han analizado por FRXT en un rango por debajo de partes por billón, como reactivos y ácidos de alta pureza, aceites y grasas, silicio y cuarzo (Prange, A., 1991, p. 1385; Reus, U., 1989, p. 533; Reus, U., 1991, p. 1403).

En algunos casos es necesario un tratamiento previo de la muestra, como liofilización, incineración, complejación y técnicas cromatográficas (Carneiro, A. E. V. y Nascimento Filho, V. F., 1993, pp. 97-98; Gerwinski, W., & Goetz, D., 1987, p. 690; Prange, A. et alii, 1991, p. 1385). Muestras sólidas y filtros de aerosoles son analizadas generalmente después de digestión con ácidos (Gerwinski, W., & Goetz, D., 1987, p. 690; Reus, U., 1989, p. 533; Schwenke, H. & Knoth, J., 1982, p. 239), con límites de detección por debajo de partes por millón, siendo posible también aplicar directamente alícuotas de suspensiones de materiales en polvo muy fino sobre el soporte. (Michaelis, W., 1986, p. 662).

En la utilización de impactores para colecta de aerosoles, el material para el análisis es depositado directamente sobre el soporte, y de ese modo, se consiguieron límites de detección del orden de 0.1 ng/m^3 para elementos considerados contaminantes (Prange, A., 1989, p. 437), en tanto que para análisis de metales y aleaciones se pueden utilizar polvos dispersos sobre el soporte (Bohlen, A., 1987, p. 2551).

Utilizando un tubo de estructura de foco fino (10 por 0.1 mm), reflector de corte y cámara de vacío, Aiginger y Wobrauschek (Aiginger, H., & Wobrauschek, P., 1985, p. 1) analizaron muestras biológicas y ambientales, como agua, sedimentos, algas, tejido humano, cabello, sangre, suero, enzimas, particulados del aire, etc., habiendo discutido también el análisis de aerosoles y metales pesados en agua de mar.

El análisis de soluciones acuosas, agua del mar, leche en polvo, sangre y suero, utilizando un sistema con reflector de corte, cámara de vacío y tubos de rayos X con ánodos de Cu y Mo, fue realizado por Wobrauschek y Aiginger (Wobrauschek, P., & Aiginger, H., 1986, p. 865). También fueron analizadas muestras sólidas digeridas en bomba de teflón, usando ácido nítrico bajo alta presión a la temperatura de 180°C . Material en polvo también fue analizado, pipeteándose pocos microlitros de la mixtura del polvo con agua tridestilada sobre el soporte, resultando un espesor del orden de 0.1 mm.

Una revisión de las ventajas y restricciones de la FRXT en ciencia de suelos, así como su aplicación en el análisis de muestras líquidas, fue presentada por Gerwinski y Goetz (Gerwinski, W., & Goetz, D., 1987, p. 690). Los autores presentan además un estudio de dos tipos de digestión para muestras sólidas: una, sólo con ácido nítrico y otra con mezcla de ácidos nítrico, fluorhídrico y bórico. Los digeridos fueron diluidos a 20 mL y filtrados, y a continuación una alícuota de 4 a 15 μL fue evaporada en vacío, concluyendo que la digestión con la mezcla de ácidos presentó mejores resultados.

La determinación de la concentración de Fe, Zn, Cu y Br fue realizada por Yap (Yap, C. T., 1988, p. 1250) en muestras de suero humano, utilizando en la excitación un tubo de Mo operado en 40 kV - 20 mA y tiempo de medida de 2000 segundos. Las muestras fueron diluidas con igual volumen de agua bidestilada conteniendo el elemento Y como estándar interno (25 partes por billón) y alícuotas de 10 μL fueron depositadas sobre el soporte y analizadas. Una técnica rápida de preparación de muestra para determinación de plomo en sangre humana consistente en colocar una alícuota de 2 μL sobre un soporte de cuarzo y secarla, incinerando a continuación la muestra en un incinerador de plasma de oxígeno a baja temperatura, fue desarrollada por Ayala. (Ayala, R. E., 2001, p. 2331). Con un tiempo de medida de 1000 segundos y utilizando en la estandarización interna 250 μL de una solución conteniendo 5 partes ppb de Sr, fue obtenido un límite de detección de 30 ppb.

Las varias áreas de aplicación de la FRXT son descritas por Klockenkämper, enfatizando los análisis de agua, suelo y aire en Monitoreo Ambiental; de sangre, fluidos corporales y tejidos en la Medicina, y de plantas y alimentos en la Biología. Entre estas aplicaciones se puede destacar el análisis de pescado, a través de la digestión de 150 hasta 350 mg de muestra en bomba de teflón, con ácido nítrico bajo presión. (Klockenkämper, R., s.f., p. 26)

Para tejidos biológicos se pueden analizar cortes histológicos de 10 μm (200 μg), colocados directamente sobre el soporte (Bohlen, A., 1987, p. 2551).

3.2 Fundamento de la Fluorescencia de Rayos X

El análisis por Fluorescencia de Rayos X es un método cualitativo-cuantitativo basado en la medida de las intensidades (número de rayos X detectados por unidad de tiempo) de los rayos X característicos emitidos por los elementos que constituyen la muestra. Los rayos X emitidos por tubos de rayos X, o por fuentes, excitan los elementos constituyentes, los cuáles, a su vez, emiten líneas espectrales con energías características del elemento y

cuyas intensidades están relacionadas con la concentración del elemento en la muestra. (Boumans, P., 1989, p. 433; IAEA, 1970, 102 pp.)

Cuando los átomos de un elemento de una muestra son excitados por medio de rayos X, los electrones tienden a dejar los niveles internos de los átomos, y como consecuencia de esto, electrones de los niveles de energía mayores realizan un salto cuántico para llenar la vacante. Cada transición electrónica constituye una pérdida de energía para el electrón; esta energía es emitida en la forma de un fotón de rayos X, de energía característica y definida para cada elemento. Así, de modo resumido, el análisis por Fluorescencia de Rayos X consiste de tres fases: excitación de los elementos que constituyen la muestra, dispersión de los rayos X característicos emitidos por la muestra y detección de esos rayos X. (Nascimento Filho, V. F., s.f., p. 5723).

3.2.1 Excitación de los elementos

Para provocar la emisión de los rayos X característicos de los elementos que constituyen la muestra, la excitación puede ser realizada de varias maneras: excitación por partículas aceleradas como electrones, protones o iones; excitación por rayos X, partículas alfa, partículas beta negativas o rayos gama emitidos por radionucleidos, además del proceso más utilizado hasta ahora, que es a través de rayos X generados en tubos.

En los procesos donde se utilizan electrones, protones o iones, y también dispositivos generadores de rayos X, hay necesidad de tener instrumentación electrónica capaz de producir alto diferencial de potencial eléctrico (alta tensión), extremadamente estable, y por tanto son sofisticados y caros. Cuando se utiliza fuentes radiactivas, emisoras de partículas alfa, beta negativas, rayos X o gamma de baja energía, no hay necesidad de equipo electrónico, son baratas y extremadamente compactas, pero presentan la desventaja de requerir blindaje radiológico, debido a la exposición continua y de contar con intensidades relativamente inferiores a las máquinas generadoras de rayos X.

Entre las fuentes de excitación, los dispositivos generadores de rayos X son los más utilizados. En el análisis de muestras con cantidades no muy bajas, son utilizadas las fuentes.

Para obtener la producción de rayos X característicos hay necesidad de retirar electrones localizados en las capas más internas de los átomos, por ejemplo la capa K, y para esto la energía mínima debe ser superior a la energía de enlace del electrón en esa capa, denominada *energía de enlace electrónica* o también, *energía de corte de absorción* (Nascimento Filho, V. F., s.f., pp. 5723).

Esta energía de enlace electrónica puede ser calculada de modo aproximado, aplicando la teoría atómica de Bohr para el átomo de hidrógeno y átomos hidrogenoides, y posteriormente, haciendo algunas consideraciones sobre las experiencias de Moseley. De ese modo, la ecuación No. 1, que aparece a continuación, permite el cálculo aproximado de esa energía para los electrones de las capas K y L de los átomos de un elemento:

$$E = m e^4 (Z - b) / 8(\epsilon_0)^2 h n^2 \quad (\text{Ecuación No. 1})$$

donde:

E = energía de enlace electrónica (J),

m = masa en reposo del electrón = 9.11×10^{-31} kg

e = carga eléctrica del electrón = 1.6×10^{-19} C

Z = número atómico del elemento emisor de los rayos X

b = constante de Moseley, con valores iguales a 1 y 7.4, para las capas K y L, respectivamente.

ϵ_0 = permitividad eléctrica en el vacío = 8.8534×10^{-12} C · N⁻¹ · m²

h = constante de Planck = 6.625×10^{-34} J·s

n = número cuántico principal del nivel electrónico (n = 1 para capa K, n = 2 para capa L, etc.),

En realidad este cálculo está simplificado, pues se consideró que los electrones de la misma capa tienen la misma energía. Con más detalles, se sabe que los electrones se distribuyen en subniveles, teniendo los electrones de cada uno energías próximas.

3.2.2 Ecuación fundamental (Nascimento Filho, V. F, s.f., pp. 5723)

Para excitación monoenergética, como las obtenidas con tubos de rayos X (con irradiación directa y utilizando filtros, o indirecta con blancos secundarios) y fuentes radiactivas, hay una relación simple entre la intensidad de una línea característica (K y L) y la concentración de un elemento en la muestra, que se expresa matemáticamente en la ecuación No.2:

$$I = S \cdot c \cdot A \quad (\text{Ecuación No. 2})$$

Donde:

- I** = Intensidad de la radiación detectada (en conteos/segundo)
- S** = Sensibilidad elemental del instrumento
- c** = Concentración del elemento de interés en la muestra
- A** = Factor de Absorción

El levantamiento de la curva de sensibilidad elemental puede ser realizado utilizando muestras estándares espesas o ultrafinas, de compuestos puros o de compuestos simples. En este caso, se puede calcular el factor de absorción para estos estándares y en base a la medida de la tasa de conteo **I** puede ser estimada la sensibilidad elemental **S**. De ese modo, algunos autores (Simabuco, S. M., 1994, pp. 197-206) calcularon la sensibilidad elemental en el rango de los elementos de número atómico 13 (Al) al 22 (Ti), excitados con ^{55}Fe en vacío, y en el rango de números atómicos 19 (K) al 42 (Mo), con ^{109}Cd , pero sin realizar vacío.

3.2.3 Transiciones Electrónicas

Las transiciones $L_3 \rightarrow K$ y $L_2 \rightarrow K$ tienen energías muy próximas, no siendo posible separar esos rayos X, aún utilizando un detector de alta resolución, como el de Si (Li). Así, normalmente esas dos transiciones son englobadas en una sola, llamada K_{α} , con energía media de 6,40 eV. Lo mismo ocurre para las energías de los rayos X oriundos de los saltos cuánticos de los subniveles de la capa M para la capa K, siendo englobados con la denominación genérica de rayos X K_{β} . Para elementos más pesados, o sea, de números atómicos más elevados, la existencia de otros subniveles torna el tema mucho más complejo. Debido a eso, hay necesidad de una notación especial y la más utilizada es la de Siegbahn (Siegbahn, 1965, p. 959), a pesar de que la IUPAC recomienda la notación directa nivel final - nivel inicial, o sea, representar los rayos X K_{α_2} , K_{α_1} y K_{β} de la notación de Siegbahn por $K-L_2$, $K-L_3$ y $K-L$, respectivamente. (Ver tabla No. 1)

Tabla No. 1: Notación de Siegbahn y IUPAC para las transiciones electrónicas en la producción de los rayos X característicos de un elemento cualquiera

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
	K-L ₃	M	M ₅ -N ₇
K ₂	K-L ₂	M	M ₅ -N ₆
K ₁ ^I	K-M ₃	M	M ₄ -N ₆
K ₂ ^{II}	K-N ₃	M	M ₃ -N ₅
K ₂	K-N ₂	M	M _{4,5} -N _{2,3}
K ₃	K-M ₂		
K ₄ ^I	K-N ₅		
K ₄ ^{II}	K-N ₄		
K _{4x}	K-N ₄		
K ₅ ^I	K-M ₅		
K ₅ ^{II}	K-M ₄		

Fuente: Nascimento Filho, V. F., s.f., p. 5723; Siegbahn, 1965, pp. 959.

Los rayos X K₁, K₂, etc., tienen energías muy próximas, no siendo posible la separación de esos rayos X, frecuentemente reunidos sobre la denominación genérica de rayos X K. De ese modo, los rayos X emitidos por un elemento son reunidos con la denominación K y K₂, debido a las transiciones L₃ K y M₃ K, respectivamente.

Es posible definir el *rendimiento de fluorescencia* como el número de rayos X efectivamente emitidos en relación al número de vacantes producidas en una capa o nivel determinado. Hay que destacar el bajo rendimiento de fluorescencia de la capa K para los elementos livianos (de número atómico menor de 20), de la capa L hasta los elementos de número atómico 60 y de la capa M para prácticamente todos los elementos.

3.3 Fundamento de la Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total

Cuando un haz de radiación monoenergético pasa de un medio (aire o vacío) y llega a una superficie plana de un material dado, pueden ocurrir la refracción, adentrándose en dicho material, o la reflexión, siendo reflejado por la superficie, en un ángulo de emergencia igual al de incidencia. La ocurrencia de uno u otro proceso dependerá de la energía de la radiación incidente, de la densidad electrónica del material y del ángulo de incidencia de la radiación. (Nascimento Filho, V. F., s.f., p. 5723; Schwenke, H., 1993, p. 453).

El análisis de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (FRXT) es una variante de la Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDXRF), de la cual difiere en dos características esenciales:

1. El rayo primario incide en el espécimen en un ángulo oblicuo menor que, o cercano, al ángulo crítico al cual ocurre la reflexión total de rayos X.
2. El rayo primario incide sobre una superficie plana y lisa, que sirve como soporte de la muestra (análisis de película fina) o es en sí misma el objeto a ser examinado (análisis de superficie).

En cualquier caso, el efecto de la Reflexión Total Externa de Rayos X es explotado para prevenir que la radiación primaria penetre en la superficie respectiva, en la forma ordinaria no controlada.

Una descripción de un montaje experimental de FRXT fue publicado por primera vez por Yoneda y Horiuchi (Zucchi, O., 1994, 175 pp.) en 1971, siendo proseguido su desarrollo por Aiginger y Wobrauschek (Aiginger, H. & Wobrauschek, P., 1974, p. 157) desde 1974.

Aún en las etapas tempranas, fue demostrada la capacidad de la FRXT para detectar muy pequeñas cantidades de material, al nivel de nanogramos.

Subsecuentemente, la geometría para el análisis de película fina ha sufrido un desarrollo técnico sustancial. Sin embargo, el principio permanece sin cambio: un rayo X bien colimado, proveniente de un tubo, es dirigido en incidencia rozante sobre una superficie óptica plana, que sirve como un portador de la muestra, colocada sobre ella en forma de película fina. A causa de que la intensidad de un rayo X rozando una interfase, en un ángulo subcrítico, es drásticamente reducida dentro del material reflejante, la radiación fluorescente y difusa aportada por el portador de la muestra es menor que en cualquiera otra geometría óptica.

Después de años de desarrollo técnico, actualmente pueden ser obtenidos espectros de fluorescencia con tan bajos niveles de fondo que cantidades de picogramos de material pueden ser detectados en muestras que posean matrices favorables. En el caso del análisis de superficie, la Reflexión Total de Rayos X es usada para alcanzar alta selectividad con respecto a los átomos de la capa superficial más próxima. Esto es resultado de la baja profundidad de penetración del rayo primario, bajo condiciones de reflexión total. En resumen, las dos modalidades de análisis de FRXT explotan dos características completamente distintas del fenómeno de Reflexión Total:

- ❖ *La alta reflectividad del sustrato para el análisis de películas colocadas sobre una superficie óptica plana.*
- ❖ *La baja profundidad de penetración de la radiación primaria para el análisis de superficie.*

Ambos efectos son descritos a continuación, en los fundamentos de la física de la reflexión de rayos X.

3.4 Física de la Reflexión Total de Rayos X.

El efecto del modo de Reflexión Total de excitación en Fluorescencia de Rayos X puede ser caracterizado por medio de sólo tres parámetros: *el ángulo crítico, la reflectividad, y la profundidad de penetración*. Estos parámetros fundamentales de la reflexión total son aportados por la física de la radiación electromagnética. La complejidad y el nivel de las herramientas teóricas necesarias para su descripción son determinadas por la extensión a la que son consideradas las propiedades reales de las interfases y materiales a ser examinados.

Experimentalmente, la Reflexión Total de Rayos X fue descubierta por Compton en 1923 (Compton, A. H., 1923, p. 1121). Desde entonces, muchos científicos han investigado este fenómeno, experimental y teóricamente. Han sido cubiertas todas las regiones de energía, y muchos materiales han sido estudiados. La mayoría de investigaciones han estado dirigidas a la determinación de la reflectividad, y la verificación de las ecuaciones de Fresnel que relacionan la reflectividad al ángulo de incidencia oblicua. Las ecuaciones de Fresnel están basadas sobre una aproximación de la teoría clásica de la dispersión.

Estas han sido derivadas asumiendo una interfase perfectamente plana y lisa entre medios homogéneos. Aún cuando una superficie real es, generalmente, irregular a escala microscópica, y dispersa los rayos X al mismo tiempo que los refleja, los resultados experimentales han mostrado suficiente concordancia para la aplicación particular descrita aquí. Hasta ahora, todos los instrumentos de FRXT han sido diseñados y operados sobre la base de la teoría clásica de la dispersión y de las ecuaciones de Fresnel.

3.4.1 Angulo Crítico

El ángulo crítico ϕ_c al cual ocurre la reflexión total de la radiación X está dado por la ecuación No. 3

$$\phi_c = 99.1 / E (Z / A)^{1/2} \text{ (minutos de arco)} \quad \text{(Ecuación No.3)}$$

Donde: **E** = Energía de la radiación X (keV)
A = Peso atómico del material reflector (g/mol)
Z = Número atómico del elemento
= Densidad del material reflector (g/cm³)

Desde un punto de vista práctico, el ángulo crítico proporciona un estimado del rango de ángulos en el cual la reflexión total ocurre.

3.4.2 Reflectividad

La reflectividad R es definida como la razón de la intensidad de radiación reflejada a la intensidad incidente. La variación de la reflectividad en función del ángulo de incidencia ϕ está dada por la ecuación de Fresnel:

$$R = \frac{\{\sqrt{2X - [(X^2 - 1)^2 + Y^2]^{1/2} + (X^2 - 1)^{1/2}}\}^2 + [(X^2 - 1)^2 + Y^2]^{1/2} - (X^2 - 1)}{\{\sqrt{2X + [(X^2 - 1)^2 + Y^2]^{1/2} + (X^2 - 1)^{1/2}}\}^2 + [(X^2 - 1)^2 + Y^2]^{1/2} - (X^2 - 1)} \quad \text{(Ec. No. 4)}$$

donde $X = \phi / \phi_c$ y $Y = \beta / \delta$

ϕ_c es el ángulo crítico, β es el ángulo de refracción, δ es el ángulo de desviación total

3.4.3 Profundidad de Penetración.

Otra característica también utilizada en la Reflexión Total de Rayos X es la profundidad de penetración, definida como la profundidad (distancia normal a la superficie) a ser atravesada por el haz incidente para que su intensidad sea reducida a 36.8% (Aiginger, H. & Wobrauschek, P., 1974, p. 157).

Esta característica también puede ser calculada en función del ángulo de incidencia, para la radiación Mo-K_α incidiendo sobre cuarzo. Con un ángulo de incidencia de 5.5 min. (1.60 mrad), donde la reflectividad es del orden de 100%, la profundidad de penetración es próxima a 4 nm, pasando a 1 μm con un ángulo de 8,5 min. (2.47 mrad), donde la reflectividad es de 2%.

Esta característica de penetrabilidad de la radiación en función del ángulo de incidencia ha despertado bastante interés en la industria de semiconductores, por la posibilidad de analizar capas superficiales de "wafers" (obleas) de Si y Ge, con límites de detección del orden de 10¹¹ átomos·cm⁻². (Ayala, R. E., 2001, 2331; Nascimento Filho, V. F., s.f., p. 5723; Schwenke, H. & Knoth, J., 1993, p. 453).

En los primeros experimentos sobre FRXT, un haz de rayos X proveniente de un tubo que incidía en un ángulo por debajo del valor crítico sobre la muestra, tomando como energía crítica la energía del rayo X K_β. La alta tensión que se aplicaba en el tubo estaba un poco arriba del corte de absorción de la capa K del elemento blanco, a modo de producir los rayos X K y K_β característicos de dicho elemento, pero insuficiente para producir radiación de frenamiento arriba de la energía del rayo X K_β.

Es sabido que el rendimiento de producción de rayos X característicos K y K_β es proporcional a la tensión aplicada en el tubo por encima del corte de absorción, pero la elevación de la alta tensión ocasionará un aumento en la producción de la radiación de frenamiento. Siendo esta energía mayor que los rayos X K y K_β, sufrirá refracción en el soporte y consecuentemente habrá radiación dispersa de modo coherente e incoherente

llegando al detector, aumentando la región de los picos y también la región del *continuum* (fondo) en los espectros de pulsos.

Un modo de evitar que esta radiación de frenamiento llegue al soporte es la utilización de un filtro pasabajo (*low pass filter*), también *denominado filtro cortador de alta energía (high energy cut-off)*, colocado entre el tubo y el soporte.

En este caso, el ángulo crítico de incidencia es ajustado para una energía ligeramente arriba del rayo X K_{β} del elemento blanco y en esta condición el filtro reflejará las radiaciones con energías inferiores a la energía crítica y aquellas radiaciones con energías arriba de este valor (englobando la radiación de frenamiento) refractarán en el filtro, y por tanto, serán eliminadas del haz. Recientemente se han desarrollado *monocromadores*, que permiten separar un rayo X de acuerdo a su energía de forma más eficiente que el filtro cortador de alta energía. Entre ellos, el más utilizado es el *monocromador multicapa*. (Ayala, R. E., 2001, p. 2331).

3.5 Detección y medida de los rayos X

En los sistemas de análisis por Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Longitud de Onda (WDXRF) son normalmente empleados los *detectores proporcionales y el cristal centellador de sodio sólido NaI (TI)* para la detección de los rayos X característicos. El detector proporcional normalmente es utilizado para rayos X de baja energía o "blandos" (en el rango de 1 hasta 15 keV), donde tienen una alta eficiencia de detección, en tanto que el cristal centellador es utilizado para rayos X de alta energía o "duros" (en el rango de 15 a 100 keV), debido a su mayor eficiencia de detección.

Debe ser recordado que en ese sistema, la separación o selección de los rayos X es realizada a través del cristal de difracción, no teniendo necesidad de un detector de alta resolución (como los detectores semiconductores), para discriminar las longitudes de onda o las energías de los varios rayos X emitidos por la muestra. Este detector debe tener un bajo tiempo muerto, y por eso normalmente se utiliza un detector proporcional o centellador sólido, y no un detector Geiger-Mueller. Ya en el otro sistema, Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDXRF), es necesaria la utilización de un *detector de alta resolución*, capaz de producir pulsos electrónicos proporcionales a las energías de los rayos X. En ese caso, el más utilizado es el *detector de silicio activado con litio, Si(Li)*, y algunas veces el de *germanio*. (Nascimento Filho, V. F., s.f., p. 5723).

El detector de Si(Li) es el más utilizado en la detección de rayos X K emitidos por elementos de número atómico en el rango de 13 (Aluminio) hasta 50 (Estaño) y rayos X L de los elementos pesados. Debido a su baja eficiencia para rayos X de baja energía, no son aconsejables para la detección de los rayos X emitidos por los elementos livianos, o sea, de número atómico menor que 13.

Para los rayos X de la línea K de alta energía, emitidos por los elementos de número atómico alto ($Z > 50$), es más aconsejable utilizar el detector de Ge(Li), debido a su mayor eficiencia en relación al detector de Si(Li) para esta región. La principal desventaja encontrada en estos detectores es la alta movilidad del litio a temperatura ambiente, causando el deterioro en las características de los detectores, y consecuentemente deben ser mantenidos permanentemente a temperatura de nitrógeno líquido (-180°C).

Esta última dificultad ha sido superada con el desarrollo de nuevos detectores semiconductores enfriados termoelectricamente (aplicando el efecto Peltier). Entre ellos, los más utilizados son el detector SDD (*Silicon Drift Detector*) y el diodo Silicio-PIN. (Ayala, R. E., 2001, p. 2331).

La sensibilidad $S_{i/ei}$ para un elemento i con respecto al estándar interno ei se define como:

$$S_{i/ei} = I_i * C_{ei} / I_{ei} * C_i \quad (\text{Ecuación No. 5})$$

En esta ecuación las variables a medir son:

I_i intensidad del elemento i

I_{ei} intensidad del estándar interno ei (itrio)

C_{ei} concentración del estándar interno ei

C_i concentración del elemento i en la solución multielemental

Límites de detección y cuantificación

El límite mínimo de detección LMD , en reflexión total de rayos X se calcula mediante la relación:

$$LMD = \frac{3\sqrt{F}}{A} c$$

Donde:

F : es el fondo espectral para la región de interés de un elemento dado

A : es el área neta del pico correspondiente al elemento medida en una solución estándar de dicho elemento

c : es la concentración del elemento de interés expresada en ppm

El límite mínimo de cuantificación LMC se define como 3 veces el límite mínimo de detección, es decir $LMC = 3LMD$.

Los límites mínimos de detección y cuantificación para algunos elementos se muestran en la Tabla No. 2.

Tabla No. 2 Límites de Detección y Cuantificación

Elemento	LMD (ppm)	LMC (ppm)
Cr	0.025	0.075
Fe	0.025	0.075
Mn	0.025	0.075
Zn	0.05	0.15
Cu	0.05	0.15
As	0.05	0.15
Pb	0.1	0.3
Cd	0.1	0.3
Ca	0.1	0.3
K	0.1	0.3
Cl	0.1	0.3
S	0.5	1.5
P	1.0	3.0

Fuente: Schwenke, H. y Knoth, J. (1993) Total Reflection XRF. Handbook of X-Ray Spectrometry

3.6 Diseño de los instrumentos de FRXT.

Los instrumentos utilizados para el análisis por FRXT son diseñados para reducir al máximo el efecto del fondo, y al mismo tiempo, maximizar la intensidad de señal de respuesta del material analizado.

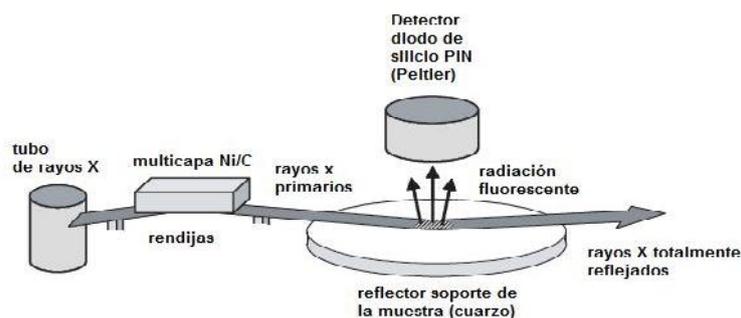
El análisis multielemental por medio de espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total ha evolucionado durante dos décadas. En la actualidad es utilizable equipo comercial para análisis químico de todos los tipos de muestras biológicas y minerales. La industria electrónica también ha sido beneficiada por los avances científicos y tecnológicos en este campo, debido al desarrollo de nueva instrumentación para determinar contaminación en la superficie de "wafers" (obleas de silicio). (Ayala, R. E., 2001, p. 2331).

Los componentes básicos de los espectrómetros pueden ser resumidos así:

- Fuente de excitación,
- Detector de rayos X para la colimación y monocromatización de la radiación primaria,
- Arreglo geométrico (Sistema óptico)
- Sistema electrónico
- Software para la operación del instrumento, adquisición de datos, y deconvolución espectral, con el fin de determinar las concentraciones de los elementos (análisis cuantitativo).

En la Figura No. 3 se muestra el esquema óptico de un espectrómetro FRXT.

Figura No. 3: **Esquema de un espectrómetro FRXT**



Fuente: X-Ray Spectrometry, 2006; 35:323-328 (U. Majewska et al.)

Las especificaciones estándar en la producción de estos instrumentos son:

3.6.1 Fuente de excitación:

3.6.1.1 Tubos sellados de rayos X: La principal ventaja de los tubos sellados de rayos X es la alta intensidad del rayo primario. En consecuencia, han sido desarrollados diferentes dispositivos para reducir el ruido de fondo y mejorar la razón señal / ruido en la geometría de FRXT cuando se usa este tipo de tubo. Deberá proporcionarse agua en forma continua para mantener el tubo a temperaturas inferiores a 55°C. Por ello, los fabricantes normalmente incluyen un enfriador con un capacidad mínima de aproximadamente 3.5 L/min, a una presión de 4 bar. Esta es, tal vez, la mayor desventaja del tubo sellado de rayos X, de alta potencia, como fuente de excitación en un espectrómetro FRXT, ya que requiere más espacio e inversión para el aparato. Los datos técnicos de esta fuente de rayos X incluyen: alta potencia (1300 - 3000 W), ánodo de metal puro o de aleación, fabricado con Mo, W, Cr, Cu, etc., medida focal de 0.4 x 8 mm, fácil mantenimiento, reemplazo y alineamiento óptico, alto costo debido al generador requerido y vida útil aproximada de la fuente de 8000 horas. (Ayala, R. E. 2001, p. 2332).

3.6.1.2 Tubos de rayos X de baja potencia: Existen algunas ventajas a ser consideradas cuando se usa un tubo de rayos X de baja potencia en una geometría de FRXT. Primero, no hay necesidad de ningún dispositivo o accesorio especial para mantener el tubo a una temperatura inferior a 55°C, ya que éste es enfriado por aire, de forma que el costo de esta fuente de rayos X es considerablemente menor en comparación con el precio de un tubo de rayos X de alta potencia. También, la operación del sistema es más fácil, ya que no hay necesidad de un dispositivo de enfriamiento. La diferencia de intensidad entre los dos tipos de tubos puede llegar a dos órdenes de magnitud. A pesar de esta pérdida de intensidad, con los tubos de rayos X de baja potencia es posible alcanzar límites de detección en el rango de partes por billón. Otros datos técnicos de este tipo de fuente de rayos X en geometría de FRXT incluyen: baja potencia (40 W), ánodo individual fabricado de Mo, W, Ag, etc., medida focal de 0.1 x 1.2 mm, fácil mantenimiento, alineamiento óptico difícil, bajo costo, y vida útil aproximada de la fuente de 5000 horas. (Ayala, R. E. 2001, p. 2333).

3.6.2 Detector

Existen al menos cuatro especificaciones técnicas básicas para elegir el detector:

- Eficiencia en el rango de energías que interesa al usuario.
- Resolución
- Mantenimiento del detector
- Costo de operación

Pueden encontrarse dos tipos de detectores:

3.6.2.1 Detector de Silicio-Litio:

Este tipo de detector fue desarrollado hace muchos años y ha sido usado en la construcción de espectrómetros de Fluorescencia de Rayos X (Wobruschek, P., 1986, p. 865). Tiene varias ventajas, así como considerables desventajas, para análisis de rutina. Su principal ventaja son su alta resolución y gran capacidad para procesar altas velocidades de conteo. Desafortunadamente, el costo y la necesidad de renovar semanalmente el nitrógeno líquido utilizado para enfriar este tipo de detector son ciertas desventajas.

Los datos técnicos típicos de este detector incluyen:

- Resolución: 135 -145 eV (Mn K)
- Área Activa : 20 - 80 mm²
- Profundidad: 4 mm
- Ventana de berilio 7.5 µm
- Más de 10000 conteos por segundo (cps)
- Mantenimiento difícil
- Alto costo

3.6.2.2 Detectores de Silicio enfriados termoelectricamente: Durante la última década han sido desarrollados nuevos detectores de rayos X. Aunque la resolución de tales dispositivos no es tan buena como la de un detector de silicio-litio, aquéllos tienen varias ventajas que los fabricantes de espectrómetros FRXT han considerado. Por ejemplo, el costo (incluyendo el equipo electrónico) es aproximadamente tres veces menor; su pequeño tamaño e insignificante costo de operación son otras ventajas. Los dos tipos más utilizados de detectores enfriados termoelectricamente son (Ayala, R. E., 2001, p. 2333):

- *Detector SiDD (Silicon Drifted Detector)*

- *Detector de diodo PIN*

Los datos técnicos de un detector de diodo PIN incluyen:

- Enfriamiento por efecto Peltier
- Resolución : 195 eV (Mn K)

- Área activa: 7 mm²
- Profundidad: 300 μm
- Velocidad de conteo: 1000 cps
- Bajo costo

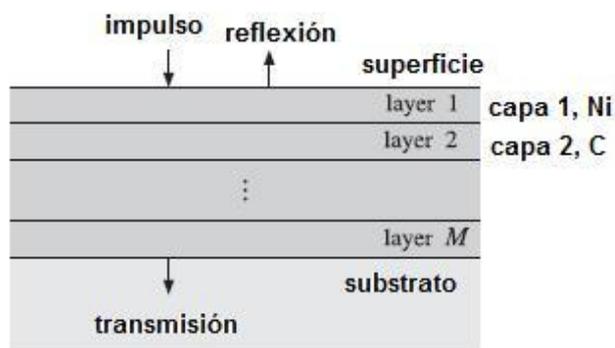
3.6.3 Sistema óptico

Una multicapa plana es el componente óptico usado para obtener un rayo monocromático que incide en el portador de la muestra bajo la condición de reflexión total. En los espectrómetros FRXT se encuentran pocos tipos de multicapa:

- Multicapa plana de Si / W, reflectividad de 40% para Mo K , 60% para Cu K .
- Multicapa plana de Ni / C, reflectividad de 80% para Mo K
- Multicapa plana de C / W , reflectividad de 90%

En la Figura No. 2 se muestra un esquema de una multicapa plana de Ni / C.

Figura No. 2: **Multicapa plana de Ni / C**



Fuente: J. Vac. Sci. Technol. A 17(2), Mar/Apr 1999 American Vacuum Society

La estructura de la multicapa actúa como un filtro de la radiación de alta energía eliminando la radiación de frenado y reflejando la radiación de interés para la excitación de la muestra y con ello reduce el fondo espectral para obtener una relación señal/ruido.

Estas estructuras multicapa son los monocromadores más eficientes, por sobre otras formas de modificación del rayo de excitación primario, como los cristales monocromadores o los reflectores de corte de alta energía, que por ello no se usan en los espectrómetros comerciales de FRXT. Es importante enfatizar que el uso de un tubo de rayos X de alta potencia permite un fácil alineamiento del haz de rayos X dentro de la multicapa. El procedimiento de alineación del sistema óptico del sistema entero es mucho más rápido, conocido y experimentado cuando la fuente de excitación es un tubo sellado de rayos X, de alta potencia, ya que el haz puede ser visto directamente usando una rejilla de ZnS. (Ayala, R. E., 2001, p. 2333)

3.6.4 Sistema Electrónico

Amplificador de espectroscopía, convertidor análogo a digital adaptado a una computadora PC compatible, con software de ambiente Windows, para la operación completa del espectrómetro y para el análisis cualitativo/cuantitativo de muestras.

Actualmente existen un gran número de elecciones para construir un espectrómetro TRXF. Los diseñadores de equipo comercial tienen que elegir básicamente entre dos opciones: *ganar intensidad por medio del uso de un sistema de excitación de alta potencia, o usar una fuente de rayos X de baja potencia, optimizando el sistema óptico para alcanzar bajos límites de detección.*

3.6.5 Software

Existen algunas características estándar en el software incluido con cualquier espectrómetro de FRXT. Se pueden resumir así:

Software compatible con Windows 98 o Windows NT, que controla y opera el instrumento (voltaje, corriente, ángulo de exploración, condición de reflexión total).

La deconvolución de los datos espectrales, el análisis cualitativo y cuantitativo, y la condición de reflexión son alcanzados por medio de la carga de un archivo.

El software puede estar configurado de tal forma que entre sus funciones realice control de auto muestreo y análisis no atendido, lo cual permite que diferentes muestras sean analizadas en diferentes condiciones de excitación; por ejemplo, cierto grupo de muestras, definido por el usuario, podría ser excitado con un blanco de molibdeno a 35 kV y 0.3 mA durante 300 s cada una; y un segundo grupo podría programarse para ser excitado con un blanco de tungsteno a 45 kV y 0.1 mA durante 100 s cada una.

Algunas otras características pueden estar disponibles en el software dependiendo del fabricante en particular, por ejemplo, análisis cuantitativo por medio de los parámetros físicos fundamentales en geometría de 45°, y módem interno para diagnósticos en línea. (Ayala, R. E., 2001, p. 2331).

3.7 Ventajas Inherentes a la metodología de FRXT

En numerosas publicaciones se han presentado resultados de investigaciones que demuestran que los límites de detección que se alcanzan con la espectrometría de FRXT hacen de esta una herramienta útil para el análisis químico multielemental. Sin preconcentración de la muestra, los límites de detección de esta técnica se encuentran en el orden de partes por billón para los elementos con número atómico (Z) comprendido entre 13 y 90. El usuario de esta herramienta analítica tiene que ser consciente de la variación de los límites de detección en relación con el número atómico del elemento analizado. (Ayala, R. E. 2001, p. 2336).

Por ejemplo, para elementos con número atómico en el rango $20 < Z < 40$, los límites de detección están en el orden de 1 - 10 ppb, usando un volumen de muestra de 50 μL de agua NIST; para elementos con número atómico de $52 < Z < 90$ los límites de detección se encuentran en el orden de aproximadamente 2 -12 ppb, usando el mismo volumen de muestra. Inicialmente existían algunos factores limitantes que reducían la capacidad de la técnica: (i) la eficiencia del detector para el rango de energías de interés y (ii) su área activa de sólo 7 mm^2 aproximadamente, limitantes ya superadas hoy en día. (Ayala, R. E., 2001, p. 2331)

Deberá tenerse en cuenta que el área de la muestra vista por el detector es relativamente pequeña comparada con el área de una gota de 50 μL después del secado. Los efectos de borde en el detector pueden afectar drásticamente las medidas. (Ayala, R. E., 2001, p. 2331)

3.8 Análisis de Muestras sobre Portadores Reflejantes.

La FRXT es aplicada principalmente en el análisis de muestras fluidas en la forma de soluciones o dispersiones. El campo de investigación cubre un amplio rango, desde investigación ambiental y monitoreo, mineralogía, oceanografía, biología y medicina. Como resultado, han sido tratadas numerosas matrices de muestra. Al igual que para espectrometría de absorción atómica AAS o espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado ICP-AES, los materiales sólidos son normalmente digeridos antes del análisis empleando uno de muchos métodos adecuados, mientras que los fluidos son diluidos a niveles de concentración adecuados. Finalmente, alícuotas desde 1 a 100 μL son colocadas en el centro del portador de muestra y secadas. Puede entonces analizarse el residuo, semejante a una película, cuya masa varía desde

picogramos hasta aproximadamente 1.0 g, y cubre un área de unos 5 mm de diámetro. Los elementos volátiles, como el mercurio y el arsénico deberán ser convertidos en una forma química más estable, que generalmente se logra agregando una pequeña cantidad de un agente complejante (por ejemplo, una solución de ditiocarbamato) a la gota de muestra depositada en el portador, antes de su desecamiento. En cualquier caso, a causa de las pequeñas masas involucradas (menores que 10 µg), las muestras depositadas sobre el sustrato pueden ser consideradas como “películas finas” en términos de FRXT. (Knoth, J. & Schwenke, H., 1980, 10 pp.).

3.9 Ventajas y Desventajas con respecto a otras técnicas:

Los equipos utilizables actualmente son herramientas completas y confiables para el análisis químico, con precisión y exactitud en el rango de otros instrumentos analíticos comunes, como los de Espectrometría AA o ICP, pero con respecto a éstos la FRXT tiene la ventaja de requerir mucho menos reactivos químicos para el análisis, lo que representa un costo económico inferior, siendo el costo intrínseco del equipo más o menos igual para los diferentes métodos de análisis. También se logra una mayor rapidez en la preparación de la muestra analizada y en la propia determinación, que se efectúa en una sola corrida para todos los elementos analizados, en contraste con las otras metodologías mencionadas.

La determinación de nitrógeno, elemento mayor de muchos fertilizantes, únicamente se puede efectuar en un espacio de alto vacío, que evite la interferencia del nitrógeno atmosférico.

La determinación de elementos volátiles (p. ej: mercurio) es difícil por FRXT, debido a que es necesario utilizar una capa fina de muestra, lo que provoca una pérdida significativa del elemento en cuestión.

4. JUSTIFICACION

Al plantearse este trabajo se tomó en cuenta la dependencia económica de nuestro país con relación a su productividad agrícola y por lo mismo se puede inferir que el estudio y análisis de fertilizantes adquiere trascendencia y justificación. Tomando en cuenta que por definición un fertilizante es una sustancia que aumenta la fecundidad de las tierras, pueden esperarse mejores cultivos, mayores cosechas, menor agotamiento de los suelos y mejores resultados en general con la toma de decisiones correctas basadas en la información obtenida de los estudios y controles de formulación, calidad y aplicación de fertilizantes, sumándose a otros estudios e investigaciones relacionados con la agricultura como análisis de suelos, sistemas de irrigación, etc.

En la formulación y producción de fertilizantes se manipulan metales pesados que en concentraciones permitidas no resultan tóxicos, pero fuera de ellas resultan nocivos y hasta letales para los seres vivos, por lo que se requiere un control de calidad estricto y rápido de sus niveles en dichos fertilizantes. El Acuerdo Gubernativo Número 236-2006 del Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales exige el análisis de metales pesados en diversas industrias, en las que se incluyen industrias productoras y formuladoras de fertilizantes.

Este trabajo ha adquirido mayor importancia debido al alza de los precios de la materia prima para la elaboración de fertilizantes y la necesidad de recurrir al uso y aplicación de genéricos, lo que implica su control de calidad.

La justificación principal de este trabajo es la implementación de métodos modernos de análisis químico multielemental, que permitan determinar en forma rápida y confiable la calidad de las materias primas y fertilizantes elaborados y formulados en nuestro país.

5. OBJETIVOS

5.1 General:

5.1.1 Demostrar la aplicación y eficiencia de la metodología de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (FRXT) de manera sistematizada en el análisis de fertilizantes de comercialización y uso en Guatemala, así como de la materia prima utilizada para su elaboración.

5.2 Específicos:

5.2.1 Analizar los elementos: potasio, calcio, azufre y hierro en muestras de fertilizantes comerciales, aplicando la metodología de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total.

5.2.2 Determinar cualitativa y cuantitativa de metales pesados: cromo, cobre, arsénico, cadmio y plomo, en muestras de fertilizantes comerciales (polvos, agregados, granulados y mezclas físicas) por la metodología de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total.

5.2.3 Evaluar la sensibilidad, exactitud y precisión de la metodología de FRXT en el análisis de fertilizantes.

6. HIPOTESIS

La Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total permite realizar el análisis multielemental de fertilizantes, materias primas y mezclas físicas terminadas con precisión y exactitud mayores al 90% para un intervalo de confianza del 95%.

7. MATERIALES Y METODOS

7.1 UNIVERSO

Materia prima para la elaboración de fertilizantes agrícolas inorgánicos, y fertilizantes inorgánicos comercializados en Guatemala.

7.2 MUESTRA:

La constituyen las muestras de: sulfato de amonio, sulfato de potasio, fosfato de calcio (roca fosfórica), y las mezclas físicas cuyos nombres comerciales son: SOP (mezcla de sulfato de potasio, nitrato de amonio y pentóxido de fósforo), GRAN KAMAG (sulfato de potasio y magnesio), MOP (cloruro de potasio), DAP (fosfato diamónico), Yeso Granular (sulfato de calcio), GRANUBOR (borato sódico natural sin disolventes), COCTEL PB (sulfato de cobre, hierro y magnesio), GRANULEX (sulfato de potasio).

7.3 RECURSOS HUMANOS:

Tesista: Br. Carlos Huberto Alvarado Batres
Asesor: Lic. Rony Estuardo Ayala Jiménez

7.4 RECURSOS MATERIALES:

7.4.1 EQUIPO DE LABORATORIO

Instalaciones físicas del laboratorio de la empresa FISICHEM.

Espectrómetro FRXT modelo XAR-E200, diseñado y fabricado por FISICHEM.

Campana de extracción, para residuos volátiles de origen químico con propiedades tóxicas.

Empastilladora marca SPECT para la elaboración de pastillas de las muestras sólidas que lo permitan y lo requieran.

Balanza analítica marca RADWAG, con capacidad máxima de pesado de 220 g y mínima de 10.0 mg.

2 Pipetas automáticas con capacidad de 1000 y 20 μ L, respectivamente, marca EPPENDORF RESEARCH.

Lámpara infrarroja para secado de las muestras.
Estufa con agitador magnético.

Espátula de metal

Linterna o lámpara de bolsillo.

Piseta de 500 mL

7.4.2 CRISTALERIA

- 4 Balones Aforados de 1000 mL
- 10 Balones Aforados de 100 mL
- 25 Balones Aforados de 50 mL
- 25 Balones Aforados de 25 mL
- 5 Balones Aforados de 10 mL
- 2 Probetas de 10 mL
- 2 Probetas de 5 mL

- 10 Vasos de Precipitados de 250 mL
- 10 Vasos de Precipitados de 100 mL
- 10 Vasos de Precipitados de 50 mL
- 10 Vasos de Precipitados de 10 mL
- 20 Perlas de ebullición, de vidrio, de 0.5 cm de diámetro
- 10 Reflectores de cuarzo, de 2.5 cm de diámetro
- 4 Reflectores de plexiglás, de 2.5 cm de diámetro
- 1 Mortero de ágata y su pistilo

7.4.3 Reactivos:

- Acido Clorhídrico, 37 %, 2.5 L
- Acido Nítrico, 65 %, 2.5 L
- Hidróxido de Sodio, 500 g
- Agua Desmineralizada, 20 L
- Estándar Multielemental, 1 L, marca Inorganic Ventures
- Estándar de Cloruro de Potasio, 20 g
- Estándar de Sulfato de Amonio, 20 g
- Acido Bórico, 10 g
- Solución de Silicona en Etanol, 250 mL
- Estándar de Itrio, 5 ppm, 250 mL

7.5 METODOS

Etapas Principales:

7.5.1. Colecta de las muestras. Las muestras de fertilizantes analizados en la investigación fueron proporcionadas por la empresa Quilubrisa.

7.5.2 Obtención de la curva de calibración del espectrómetro.

Se preparó una solución multielemental con 5 mg/L (5 ppm) de los siguientes elementos: Al, P, S, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, e Y, que luego se analizó en el espectrómetro utilizado. El espectro obtenido permitió la elaboración de la curva de sensibilidades para cada elemento determinado.

7.5.3. Preparación y análisis de las muestras

7.5.3.1. Determinación de la solubilidad de la muestra, en agua desmineralizada.

Consistió en la disolución de un masa de 0.4 a 0.5 g de muestra, en un volumen de 100 mL de agua desmineralizada. Si la muestra era insoluble en agua, se procedía a su digestión.

7.5.3.2. De manera general, una masa de 0.4 a 0.5 g de muestra, se disolvió con HNO₃ o HCl, o bien en NaOH y se aforó a un volumen de 100 mL, y esto constituyó la solución madre en la mayoría de las muestras analizadas en este trabajo. Cuando se requirió el uso adicional de alguna dilución extra, generalmente ésta se preparó utilizando 1 mL de la solución madre anteriormente mencionada

7.5.3.3. Procedimientos alternativos de preparación de muestras:

Pulverización de muestras sólidas para elaborar una pastilla o disco prensado para su identificación y cuantificación (en el caso de análisis de superficie)

Descomposición directa por calor para obtener cenizas y redisolución en ácidos diluidos. Los volúmenes de aforo fueron 50 o 100 mL.

Elaboración de lodos (slurries), es decir, la suspensión del material a analizar en agua.

7.5.3.4. Colocación de la muestra en el portador reflejante.

El lavado cuidadoso de los portadores reflejantes contribuyó significativamente a la precisión y exactitud en las determinaciones, al eliminar posibles contaminantes. Se procedió de la siguiente forma:

Se sumergieron los portadores de cuarzo en solución limpiadora de Extran por un periodo corto de tiempo (no más de 1 hora) e inmediatamente se eliminó el agente limpiador con agua desmineralizada, manipulando los portadores con guantes. A continuación, se depositaron los portadores en una disolución de ácido nítrico diluido, y se calentaron en una estufa, sin llegar a ebullición, para evitar la fractura de los mismos. Por último, se eliminó el exceso de ácido con agua desmineralizada, y se procedió a lavar los reflectores con agua desmineralizada en abundancia. Luego, se secaron a temperatura ambiente para eliminar la humedad, antes de aplicarles un aerosol de solución alcohólica de silicona, dejando reposar a temperatura ambiente para que se secaran, y por último se eliminó el sobrante de silicona sobre la superficie del portador reflejante frotando suavemente con papel limpia lentes. (Para la determinación de fósforo se usaron portadores reflejantes de plexiglás, con el fin de evitar la interferencia del silicio presente en los portadores de cuarzo).

Luego se aplicaron 20 μ l. de la muestra disuelta sobre el portador reflejante. Se secó la muestra con una lámpara infrarroja. Para la cuantificación, en todas las mediciones se adicionó itrio en concentración de 5 ppm, como estándar interno. Por último, se colocó el portador reflejante en la cámara de medición del espectrómetro.

7.5.3.5. Se establecieron las condiciones requeridas en el sistema de rayos X para realizar el análisis, tales como tiempo de medición o conteo, sensibilidad, anteriormente sensibilidad, voltaje de excitación del tubo, corriente de excitación del tubo y calibración previa a iniciar el análisis de las muestras, mediante el uso del programa incorporado en el Espectrómetro FRXT modelo XAR-E 200.

Las condiciones de medición del espectrómetro de FRXT modelo XAR-E200 fueron las siguientes: tubo de rayos X con ánodo de rodio a 35kV, 0.5 mA, 300 s.

Para la deconvolución de los espectros de rayos X se utilizaron dos programas de software: el programa XAR *Integra* versión 03022006, específico para el espectrómetro XAR-E200, y el programa AXIL versión 3.5 proporcionado por el Organismo Internacional de Energía Atómica, utilizado específicamente con espectros en los que la intensidad de la señal del fondo espectral fue muy cercana a la señal del área de los picos de elementos a concentraciones cercanas al límite de detección.

7.5.3.6. Obtención de espectros para la cualificación de los elementos a determinar y elaboración de cálculos para la cuantificación de los mismos.

7.5.3.7. Evaluación de los resultados experimentales obtenidos: Precisión (repetitividad), análisis de regresión polinomial para determinar la recta con mejor ajuste para los resultados experimentales, cálculo de las concentraciones de los elementos reportando el promedio de las mediciones y desviaciones estándar.

7.5.4 Cálculo de las concentraciones de los elementos a determinar:

La concentración del elemento de interés se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$C = \frac{(I_i * C_{ei})}{(S_{i/ei} * I_{ei})} \quad (\text{Ecuación No. 5})$$

Donde:

- I_i = Intensidad del elemento de interés (cuentas/s)
- I_{ei} = Intensidad del estándar interno (cuentas/s)
- $S_{i/ei}$ = Constante de sensibilidad del elemento de interés respecto del estándar Interno
- C_{ei} = Concentración del estándar interno (ppm)
- C = Concentración del elemento de interés (ppm)

7.5.5 Exactitud y precisión:

La exactitud del método desarrollado se calculó mediante el análisis de un patrón primario estándar de oxalato de calcio de 98 % de pureza, sobre el cual se realizaron determinaciones de calcio.

Para determinar la precisión (repetitividad) del método desarrollado se utilizó un fertilizante comercial de pureza desconocida de fosfato dibásico de calcio ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sobre el cual se realizaron 10 determinaciones de calcio, calculando posteriormente el promedio de dichas determinaciones, la desviación estándar y el coeficiente de variación.

8. RESULTADOS

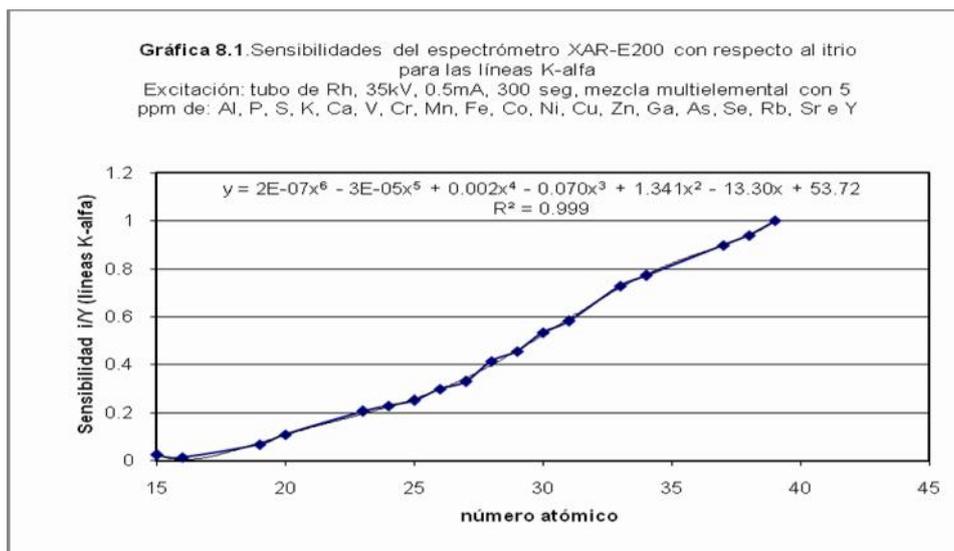
8.1 Curva de Calibración

Se calcularon las sensibilidades del espectrómetro de FRXT XAR-E200 para los diferentes elementos con respecto al elemento itrio (número atómico $Z = 39$) utilizado como estándar interno en todas las cuantificaciones. Para el efecto se preparó una solución multielemental con 5 mg/L (5 ppm) de los siguientes elementos: Al, P, S, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr e Y.

La curva de sensibilidades del instrumento para los diferentes elementos a analizar (sensibilidad $S_{i/ei}$ versus número atómico Z) obtenida experimentalmente se muestra en la gráfica 8.1. El criterio de significancia estadística mediante el cual se elige un polinomio $p_m(x)$ que representa el ajuste estadístico de los datos es el cálculo de los mínimos cuadrados.

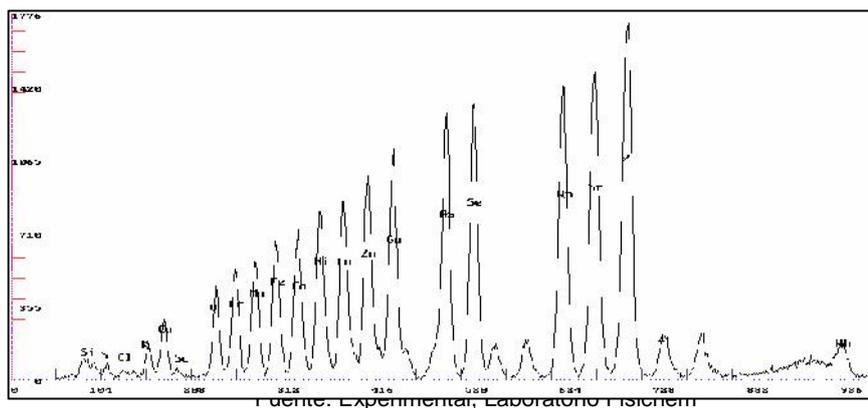
Se encontró que el polinomio $p_6(x) = a_0 + a_1x + a_6x^6$ dio un ajuste razonable a los datos para la curva de sensibilidades del espectrómetro, es decir un polinomio de grado 6, con un valor de $R^2 = 0.999$. Las sensibilidades de los elementos no presentes en la solución multielemental se calcularon por interpolación, siendo estos: Sc, Ti, Ge y Br.

Gráfica No. 8.1: Sensibilidades del espectrómetro XAR-E200 con respecto al Y para las líneas K-alfa



El espectro de rayos X de la solución multielemental se muestra en la gráfica 8.2. El aluminio, por su baja energía de emisión de rayos X, se detecta con una baja tasa de conteo por lo cual no aparece en el espectro.

Gráfica No. 8.2: Espectro de reflexión total de rayos X de la solución multielemental para calibración de las sensibilidades de los elementos con el espectrómetro XAR-E200



8.3 Exactitud y precisión

Con el método de FRXT se obtuvo una exactitud de 100.21% para el calcio, como se detalla en la Tabla No. 3.

Tabla No. 3: Análisis de Ca en patrón primario de oxalato de calcio (98 % pureza) CaC_2O_4
PM = 128.097 g/mol

% Ca teórico	% Ca promedio experimental	Exactitud (Porcentaje)	Desv. estándar	Coef. variación relativo
30.6615	30.7253	100.21 %	1.5554	3.58 %
% de Ca en 3 determinaciones: 30.7248, 29.6257, 31.8253.				

Fuente: Experimental, Laboratorio Fisichem

La Tabla No. 4 muestra que el valor de precisión del método es 92.05%, con un coeficiente de variación relativo de 7.95%.

Tabla No. 4: Análisis de calcio en fertilizante comercial.

Promedio n = 10	Desviación estándar	Coficiente De variación
11.20 %	0.89	7.95 %
% de Ca en 10 determinaciones: 11.68; 10.97; 10.15; 11.35; 12.69; 11.19; 12.12; 11.63; 10.17; 10.00		

Fuente: Experimental, Laboratorio Fisichem

8.4 Reporte de concentraciones

En las tablas que se muestran seguidamente se reportan las concentraciones de los elementos analizados expresadas en partes por millón o porcentaje, según el caso.

TABLA No. 5: Elementos Primarios

Nombre de la materia prima o fertilizante	Laboratorio y metodología	K (potasio) %	P (fósforo) %
Sulfato de Potasio y Magnesio (GRAN KMAG)	Fisichem (FRXT)	27.16% ±2.27	
Sulfato de Potasio (GRANULEX)	Fisichem (FRXT)	43.18% ±0.7	
Cloruro de Potasio (MOP)	Fisichem (FRXT)	51.51% ±0.69	
Sulfato de Potasio (SOP) (Muestra 1)	Fisichem (FRXT)	24.28% ±5.26	
Sulfato de Potasio (SOP) (Muestra 2)	Fisichem (FRXT)	46.38% ±1.78	
Fosfato Diamónico (DAP PB)			11.50% ±1.07

Fuente: experimental

TABLA No. 6: Elementos Secundarios

Nombre de la materia prima O fertilizante	Laboratorio y metodología	S %	Ca %
Sulfato de Amonio (Muestra 1)	Fisichem (FRXT)	59.76% ±0.76	
Sulfato de Amonio (Muestra 2)	Fisichem (FRXT)	24.74% ±0.51	
Sulfato de Potasio (GRANULEX)	Fisichem (FRXT)	20.07% ±2.50	
Yeso Granular	Fisichem (FRXT)	36.98% ±2.45	31.50% ±1.33
Fosfato de Calcio (ROCA FOSFORICA)	Fisichem (FRXT)		14.92% ±1.83
Sulfato de Potasio (SOP) (Muestra 1)	Fisichem (FRXT)	25.59% ±3.95	
Sulfato de Potasio (SOP) (Muestra 2)	Fisichem (FRXT)	27.13% ±2.86	

Fuente: Experimental

TABLA No. 7: Microelementos

Nombre de la materia prima o fertilizante	Laboratorio y metodología	Fe	Cu	Mn	Zn	Cl
Cloruro de Potasio (MOP)	Fisichem (FRXT)					36.66% ±1.08
Sulfato de Cobre, Hierro y Magnesio (COCTEL)	Fisichem (FRXT)	15.47% (±0.84)	2.60% (±0.13)	6.36% (±0.75)	31.00% (±3.07)	

Fuente: Experimental

TABLA No. 8: METALES PESADOS

Nombre de la materia prima o fertilizante	Laboratorio y metodología	Pb ppm	As ppm	Cr ppm
Fosfato Diamónico (DAP)	Fisichem (FRXT)			65.0 ±4.0
Sulfato de Amonio (Muestra 1)	Fisichem (FRXT)	N.C.		N.C.
Sulfato de Amonio (Muestra 2)	Fisichem (FRXT)		N.C.	
Cloruro de Potasio (MOP)	Fisichem (FRXT)		N.C.	
Sulfato de Potasio (SOP) (Muestra 2)	Fisichem (FRXT)			N.C.
Borato Sódico (GRANUBOR)			3,492 ±449	68.0 ±32

N.C. = No cuantificado

Fuente: Experimental

9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Según se observa en la Gráfica No. 8.1, la curva que representa el ajuste matemático de los valores experimentales para el cálculo de las sensibilidades de los elementos a determinar cuantitativamente, correspondió en su significancia estadística a un polinomio de orden seis con un coeficiente de correlación R^2 igual a 0.999. Este tipo de aproximación mediante el polinomio de ajuste $p_m(x)$ se conoce como ajuste polinomial. Aunque el ajuste polinomial según mínimos cuadrados es más utilizado, también hay formas de ajuste exponencial, logarítmico y de potencia por mínimos cuadrados, las cuales fueron ensayadas pero no presentaron el mejor valor de R^2 . Las sensibilidades de los elementos no presentes en la solución multielemental (escandio, germanio y bromo), pero ubicados dentro del rango o intervalo de número atómico de los elementos analizados, fueron obtenidas por interpolación. Se encontró que el polinomio $p_6(x)$ dio un ajuste razonable a los datos obtenidos para la curva de sensibilidades del espectrómetro, es decir un polinomio de grado 6.

Al observar los diferentes espectros de la solución multielemental (Gráfica No. 8.2 y Gráficas 1-20, Anexo II, págs. 39-45), de los patrones primarios y de las soluciones problema puede verse que la metodología desarrollada y el equipo utilizado proporcionaron espectros de emisión de rayos X con bajo fondo espectral, en los cuales la intensidad de los elementos traza analizados es alta con respecto a la intensidad del fondo espectral, por lo que la relación señal/ruido permitió cuantificar con suficiente precisión y exactitud los elementos de interés, a excepción de aquellos elementos con baja energía de emisión de rayos X (1.0 a 1.5 keV), como el magnesio y el aluminio, los cuales proporcionaron bajas tasas de conteo.

En la evaluación de la exactitud y precisión se obtuvieron los siguientes valores: 100.20 % con estándar primario de oxalato de calcio para la exactitud y 92.05 % para precisión, esta última con una desviación estándar de 0.89 y un coeficiente de variación de 7.95 %. Para la determinación de la exactitud únicamente se pudo contar en el laboratorio con estándar primario certificado de oxalato de calcio. La precisión se evaluó con una muestra de fertilizante comercial a efecto de que su valor fuera representativo de las muestras objeto de estudio.

La prueba de significación estadística para los valores de la Tabla No. 3 dio un valor de $|t| = 0.63$. Al evaluarse el valor crítico de $|t| = 4.3$ ($P = 0.05$); dado que el valor observado de $|t|$ fue menor que el valor crítico, no hay evidencia de error sistemático en el cálculo de la exactitud.

La exactitud obtenida (100.20%) implica que el método tiene una recuperación analítica óptima.

La precisión de los resultados (92.05%) indica que es necesario optimizar las condiciones analíticas instrumentales y los procedimientos de tratamiento de las muestras para determinar y reducir las fuentes de error que afectan la precisión de las mediciones. Sin embargo, para los propósitos de evaluación del contenido y composición de las materias primas y las formulaciones de fertilizantes, el método responde adecuadamente a la determinación del grado del fertilizante, que es la expresión del porcentaje en masa del mínimo garantizado del contenido de nutrientes primarios y de los porcentajes de los elementos secundarios y menores que se declaran en la etiqueta del producto.

Las tolerancias fijadas para los elementos y componentes declarados como contenido de las mezclas físicas de fertilizantes (convertidas a valores de porcentajes expresados en términos relativos y redondeados con aproximación a números enteros con el propósito de facilitar la comparación) varían en sus valores desde $\pm 5\%$ relativo al contenido del elemento expresado en porcentaje en masa (contenido de N > 20%) hasta $\pm 6\%$ (contenido de N $\leq 10\%$); desde $\pm 5\%$ (contenido de $P_2O_5 > 23\%$) hasta $\pm 6\%$ (contenido de

$P_2O_5 \leq 11.5\%$); y desde $\pm 5\%$ (contenido de $K_2O > 24\%$) hasta $\pm 7\%$ (contenido de $K_2O \leq 12\%$) para los elementos mayores; en el orden del 10 % (MgO) para los elementos secundarios, y de 10% a 40% en términos absolutos para los elementos menores, con base en la Norma COGUANOR NGO 44 009 (Fertilizantes. Mezclas físicas de fertilizantes. Especificaciones generales y tolerancias).

En la determinación de los elementos mayores, potasio y fósforo (Tabla No. 5) se obtuvieron los mejores resultados para las muestras GRANULEX y MOP, correspondientes a las mediciones que presentaron valores más bajos de desviación estándar. Se puede observar que la precisión de la cuantificación tiende a ser mayor con las concentraciones más altas del elemento en la muestra analizada.

Los resultados correspondientes a la determinación de los elementos secundarios Ca y S poseen una precisión similar al comparar las desviaciones estándar respectivas, las cuales muestran mayor precisión en la cuantificación de las muestras de SULFATO DE AMONIO (Tabla No. 6).

Los resultados de la Tabla No. 7 muestran la composición de los microelementos Fe, Cu, Mn, Zn y Cl en las materias primas utilizadas para las formulaciones de fertilizantes. Las desviaciones estándar de las mediciones, con la excepción del Zn, indican una buena precisión del método en las determinaciones.

En la Tabla No. 8 se muestran los resultados obtenidos de presencia de metales pesados en las materias primas de formulaciones analizadas. El cromo se cuantificó en dos de las formulaciones (DAP y GRANUBOR) a una concentración mayor de 65 ppm, sin embargo, en una de ellas (GRANUBOR) la dispersión de la medición es muy alta (± 32 ppm), equivalente al 50%. Por otra parte, en dos de las muestras se detectó la señal del cromo en sus espectros con intensidad similar a la de la señal de ruido de fondo. El arsénico se encontró a un nivel cuantificable ($3,492 \pm 449$ ppm, ó 0.35 ± 0.04 %) únicamente en una muestra (GRANUBOR) con una dispersión que en términos porcentuales es de $\pm 12\%$. El hecho de que se presentó una dispersión alta en los valores cuantificados de los elementos en la misma formulación podría indicar que la técnica empleada en la preparación de esta muestra pudo influir en el resultado obtenido y por lo tanto debe ser revisada para encontrar la fuente del error analítico. Se detectó plomo a nivel de trazas en una de las muestras.

Se logró comprobar la hipótesis al utilizar la metodología de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total para el análisis multielemental de fertilizantes, materias primas y mezclas físicas terminadas con exactitud analítica siendo necesario mejorar la precisión del método para hacerlo más robusto con esta aplicación.

10. CONCLUSIONES

10.1 La técnica de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total, utilizando itrio como estándar interno, permitió la caracterización y cuantificación de los siguientes elementos: K [%], P [%], Ca [%], S [%], Cl [%], Fe [%], Cu [%], Mn [%], Zn [%], Cr [%] y As [%] en fertilizantes comerciales y materia prima (polvos, agregados, granulados y mezclas físicas), con una precisión y exactitud apropiadas para la aplicación evaluada en este trabajo.

10.2 La técnica de FRXT aplicada permitió la detección de trazas de los elementos pesados Cr, As y Pb en materia prima y en producto agroquímico terminado.

10.3 Los valores de precisión de las mediciones indican que es necesario optimizar las condiciones analíticas instrumentales y los procedimientos de tratamiento de las muestras para mejorar la precisión del método en la aplicación analítica trabajada.

10.4 El método responde adecuadamente a la determinación del grado del fertilizante, como expresión del porcentaje en masa del mínimo garantizado del contenido de nutrientes primarios y de los porcentajes de los elementos secundarios y menores declarados en la etiqueta para la evaluación del contenido y composición de las mezclas físicas de los fertilizantes analizados con base en las especificaciones establecidas por la Norma COGUANOR NGO 44 009 (Fertilizantes. Mezclas físicas de fertilizantes. Especificaciones generales y tolerancias).

10.5 La Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (FRXT) se presenta como una alternativa para el análisis químico multielemental con una diversidad de aplicaciones que hacen de esta una herramienta analítica muy versátil y efectiva.

11. RECOMENDACIONES

11.1 Por los resultados obtenidos en este trabajo, se sugiere continuar investigaciones relacionadas con las aplicaciones analíticas de la metodología de FRXT, aprovechando sus características de versatilidad, economía y accesibilidad, debido a su capacidad de realizar análisis multielemental simultáneo en un solo ensayo con facilidad y brevedad de tiempo.

11.2 Para lograr una mayor confiabilidad en la precisión de los resultados obtenidos, se recomienda realizar digestiones vía húmeda de las muestras a analizar, hasta obtener cenizas, y confirmar las determinaciones resultantes de las digestiones vía húmeda con las técnicas de lodos (slurries) y gota directa. Utilizando las tres técnicas se obtendrá una mejor confirmación de los resultados obtenidos con cada una de ellas. Esto no causará un aumento significativo de gastos y hará más exactas y fiables las determinaciones con esta metodología.

11.3 Se recomienda utilizar portadores reflejantes de plexiglás para uso general en sustitución de los portadores de cuarzo, dado que en este trabajo fueron empleados eficientemente en la determinación de fósforo para eliminar la interferencia debida al silicio.

12. REFERENCIAS

1. Aiginger, H., & Wobrauschek, P. (1974). A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. *Nucl. Instr. Meth*, 114, 157.
2. Aiginger, H., & Wobrauschek, P. (1985). Total reflectance X-ray spectrometry. *Adv. X-Ray Anal*, 28, 1.
3. Ayala, R. E. *et alii*. (1991). Direct determination of lead in whole human blood by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 46B, 1429,
4. Ayala, R. E. (2001). Total reflection X-ray fluorescence spectrometers for multielement analysis: status of equipment. *Spectrochim. Acta*, 56B, 2331.
5. Bertin, E. P. (1975). Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. (p. 1079), Plenum Press: Londres.
6. Bohlen, A., Eller, R. R., & Tölg, G. (1987). Microanalysis of solid samples by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Anal. Chem.*, 59, 2551.
7. Boumans, P. (1989). Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Proc. of the Second Workshop on FRXT, Dortmund, 26-27 May, 1988. *Spectrochim. Acta*, 44B, 433.
8. Boumans, P. (1991). Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Proc. of the Third Workshop on FRXT, Vienna, 15-17 May, 1990. *Spectrochim. Acta* 46B, 1313.
9. Boumans, P., & Prange, A. (1989). Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Proc. of the Fourth Workshop on FRXT, Geestacht, 12-15 May, 1992. *Spectrochim. Acta* 48B, 107.
10. Burkhalter, P. G. (1969). Detection limit for silver by energy dispersion X-ray analysis using radioisotopes. *Intern. J. Appl. Rad. Isotopes*, 20: 353.
11. Carneiro, A. E. V., e Nascimento Filho, V. F. (1993). Análise quantitativa por fluorescência de raios X baseada no método dos parâmetros fundamentais e na radiação espalhada. In: Anais II ENAN (pp. 97-98). Caxambu, MG.
12. Comisión Guatemalteca de Normas –COGUANOR-. Ministerio de Economía. Norma COGUANOR, NGO 44 007. Fertilizantes, enmiendas y acondicionadores de suelo. Definiciones y terminología
13. Comisión Guatemalteca de Normas –COGUANOR-. Ministerio de Economía. Norma COGUANOR NGO 44 009 (Fertilizantes. Mezclas físicas de fertilizantes. Especificaciones generales y tolerancias).
14. Compton, A. H. (1923). *Philos. Mag.* 45: 1121.
15. Espinoza V., Parreira, P. S, Nascimento Filho, V. F., e Navarro, A. A. Determinação de elementos químicos em fitas adesivas pela fluorescência de raios X. (1999). [CD-ROM], Anais VII CGEN. Belo Horizonte, MG, 6 pp.
16. Freimann, P., & Schmidt, D. (1989). Application of total reflection X-ray fluorescence analysis for the determination of trace metals in the North Sea. *Spectrochim. Acta* 44B, 505.

17. Gerwinski, W., & Goetz, D. (1987). Multielemental analysis of standard reference material with total reflection X-ray fluorescence (FRXT). *Fres. Z. Anal. Chem.*, 327, 690.
18. Haarich, M. *et alii*. (1993). North Sea research projects ZISCH and PRISMA: application of total reflection X-ray spectrometry in sea water analysis. *Spectrochim. Acta 48B*, 183.
19. IAEA. (1970). Radioisotope X-ray fluorescence Spectrometry. Internacional Atomic Energy Agency, Viena. Technical Reports Series No.115, 102 pp.
20. IAEA. (1980). Elemental Analysis of Biological Materials. Internacional Atomic Energy Agency, Viena. Technical Reports Series No. 197, 371 pp.
21. Jenkins, R. *et alii*. (1981). Quantitative X-ray Spectrometry. Nova Iorque: Marcel Dekker, 588 pp.
22. Katsanos, A. A. (1980). X-Ray Methods. In: IAEA, (Eds.), Elemental Analysis of Biological Materials. IAEA, Viena. Technical Reports Series No. 197, p. 231.
23. Jenkins, R. Total reflection X-ray fluorescence spectrometry: principles and applications. *Spectr. Intern.*, 2, 26, s/d.
24. Knoth, J., & Schwenke, H. (1978). An X-ray fluorescence spectrometer with totally reflecting sample support for trace analysis at the parts per billion level. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 291, 200.
25. Knoth, J., & Schwenke, H. (1979). Trace element enrichment on a quartz glass surface used as a sample support of an X-ray spectrometer for the sub nanogram range. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 294, 273.
26. Knoth, J., & Schwenke, H. (1980). A new totally X-ray fluorescence spectrometer with detection limits below 10 pg. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 301, 7.
27. Koopmann, C., & Prange, A. (1991). Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea investigations on sample preparation techniques. *Spectrochim. Acta 46B*, 1395.
28. Michaelis, W., & Prange, A. (1987) Total reflexions Röntgenfluoreszenzanalyse. GKSS Forschung-zentrum, Geesthacht, 98 p.
29. Michaelis, W., *et alii*. (1985). Trace analytical capabilities of total reflection. *Adv. X-ray Anal.*, 28, 75.
30. Michaelis, W. (1986). Multielement analysis of environmental samples by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, neutron activation analysis and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 324, 662.
31. Mukhtar, S. *et alii* (1991). Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometers to elemental determinations in water, soil and sewage sludge samples. *Analyst*, 116, 333.
32. Nascimento Filho, V. F. R. http://web.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/cen-5723/EDXRF_FRXT_espanhol_nov_199_doc.
33. Prange, A., Knochel, A. & Michaelis, W. (1985). Multi-element determination of dissolved heavy metal traces in seawater by total-reflection fluorescence spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 172, 79.

34. Prange, A., (1989). Total reflection X-ray spectrometry: method and applications. *Spectrochim. Acta*, 44B, 437.
35. Prange, A., & Schwenke, H. (1989). Sample treatment for FRXT: requirements and prospects. *Adv. X-Ray Anal.*, 32, 211.
36. Prange, A., *et alii* (1991). Determination of trace element impurities in ultra-pure reagents by total reflection X-ray spectrometry. *Spectrochim. Acta* 46B, 1385.
37. Prange, A., *et alii* (1993). Determination of trace elements in river water using total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta* 48B, 207.
38. Reus, U. (1989). Total reflection X-ray fluorescence spectrometry: matrix removal procedures for trace analysis of high purity silicon, quartz and sulphuric acid. *Spectrochim. Acta* 44B, 533.
39. Reus, U. (1991). Determination of trace elements in oils and greases with total reflection X-ray fluorescence: sample preparation methods. *Spectrochim. Acta* 46B, 1403.
40. Schwenke, H., & Knoth, H. (1982). A highly sensitive energy dispersive X-ray spectrometer with multiple total reflection of the exciting beam. *Nucl. Instr. Meth.*, 193, 239.
41. Schwenke, H., & Knoth, H. (1993). Total Reflection FRX. In Van Grieken, R. E. & Markowickz, A., Handbook of X-ray Spetrometry: Methods and Techniques. (p. 453). Marcel Dekker.
42. Siegbahn, (1965). (Ed.), Alpha, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy. North-Holland, Amsterdam, 959 pp.
43. Simabuco, S. M. (1993). Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo. (Tese). IPEN/CNEN – USP. 153 pp. (orientador: V. F. Nascimento Filho).
44. Simabuco, S. M., & Nascimento Filho, V. F. (1994). Quantitative analysis by energy dispersive X-ray fluorescence by transmission method applied geological samples. *Scientia Agrícola, Piracicaba*, 51 (2), 197-206,
45. Simabuco, S. M., & Nascimento Filho, V. F. (1994). Study on vinasse dynamics in soil using energy dispersive X-ray fluorescence with radio-isotopic excitation. *Scientia Agrícola, Piracicaba*, 51 (2), 207-215.
46. Schmidt, D. *et alii* (1993). Trace metal determinations by total reflection X-ray fluorescence analysis in the open Atlantic Ocean. *Spectrochim. Acta* 48B, 171.
47. Stössel, R. P., & Prange, A. (1985). Determination of trace elements in rainwater by total reflection X-ray fluorescence. *Anal. Chem.*, 57, 2880.
48. Tertian, R., & Claisse, F. (1982). Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. London: Heyden, 385 pp.
49. Tölg, G., & Eller, R. (1993). The role of total reflection X-ray fluorescence in atomic spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, 48B, 111.
50. Wobrauschek, P. & Aiginger, H., (1986). Analytical application of total reflection and polarized X-ray. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 324, 865.

51. Wobrauschek, P. & Strel, C. (2000). Total Reflection X-Ray Fluorescence, In: Meyers, R. A. Encyclopedia of Analytic Chemistry (p. 13384). John Wiley and Sons.
52. Yap, C. T. (1988). X-ray total reflection fluorescence analysis of iron, copper, zinc and bromine in human serum. *Appl. Spectrosc.*, *42*, 1250.
53. Yoneda, Y., & Horiuchi, T. (1971). Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis. *Rev. Sci. Instr.*, *42*, 1069.
54. Zucchi, O. L. A. D. (1994). Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluo-rescência de raios X, em suplementos minerais para animais. (Tese). IPEN/CNEN - USP, 175 pp. (orientador: V. F. Nascimento Filho).
55. Zucchi, O. L. A. D., & Nascimento Filho. (1995). Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais. Parte 2: Dispersão de energia. *Pesq. Agropec. Bras., Brasília*, *30* (12), 1441-1452.

13. ANEXOS

ANEXO I

Tabla No. 9. Concentraciones de los estándares preparados o soluciones patrón utilizadas para la curva de sensibilidades y cuantificación.

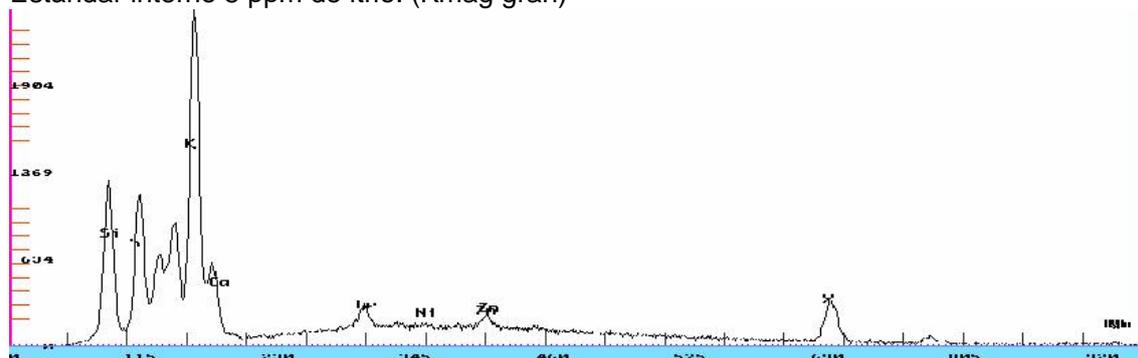
Analito	Concentración (ppm)
Estandar Interno (Y)	50-500
Elementos Mayores (P, K) Elementos Menores (Al, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr)	1, 5, 10, 50, 100, 250, y 500
Metales Pesados (Cd, Cr, Pb, As, Hg)	1, 5, 10, 50, 100, 250 y 500

Fuente: Experimental

ANEXO II

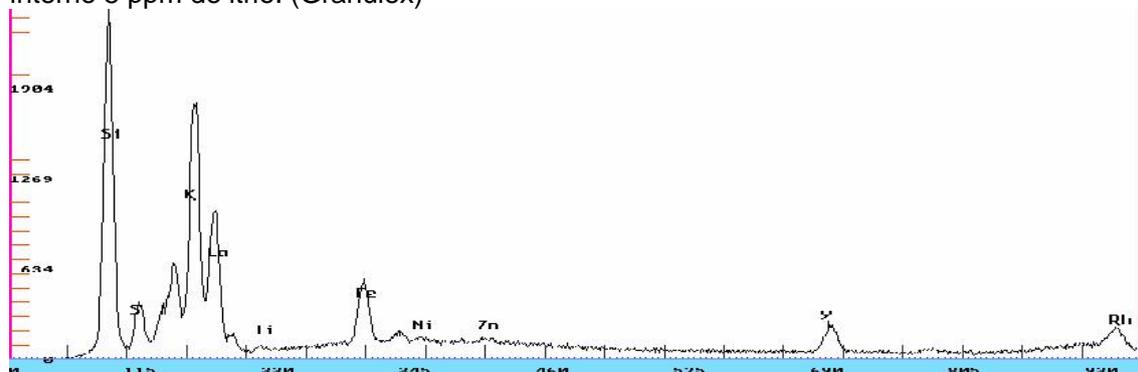
Las gráficas 1 a la 20 son espectros de Reflexión Total de Rayos X de las muestras de fertilizantes analizadas en este estudio.

Gráfica 1: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de potasio y magnesio compactado. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (Kmag gran)



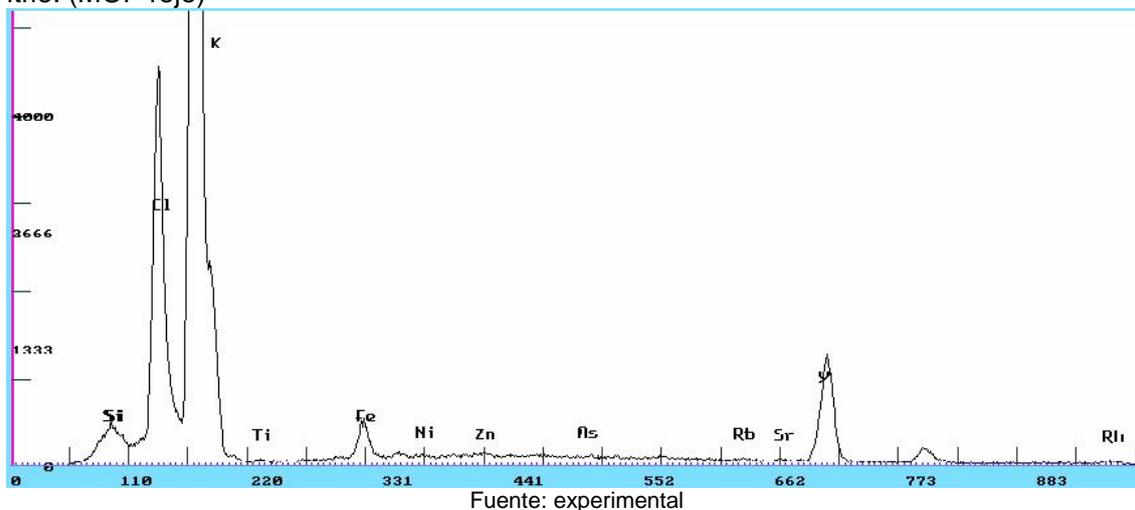
Fuente: experimental

Gráfica 2: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de potasio compactado. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (Granulex)

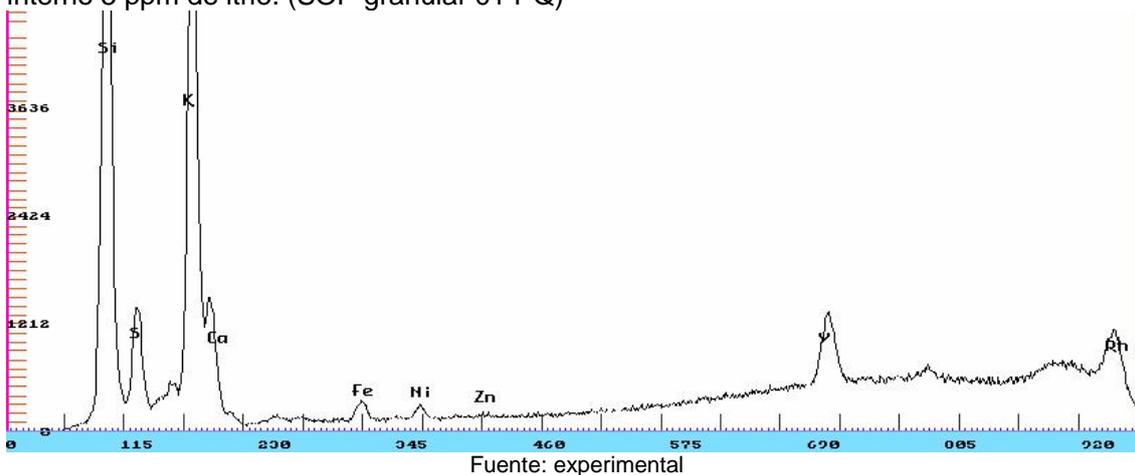


Fuente: experimental

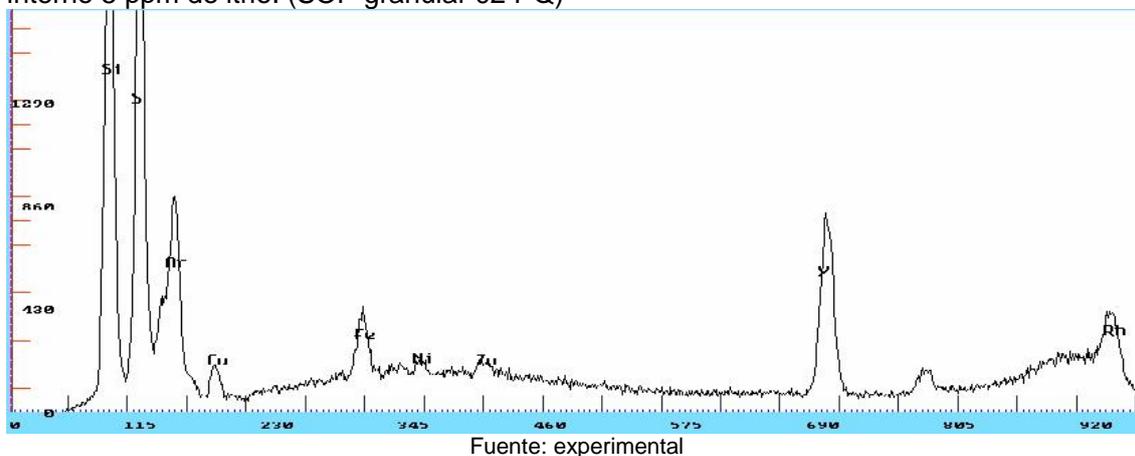
Gráfica 3: Espectro de rayos X de una muestra de cloruro de potasio. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (MOP rojo)



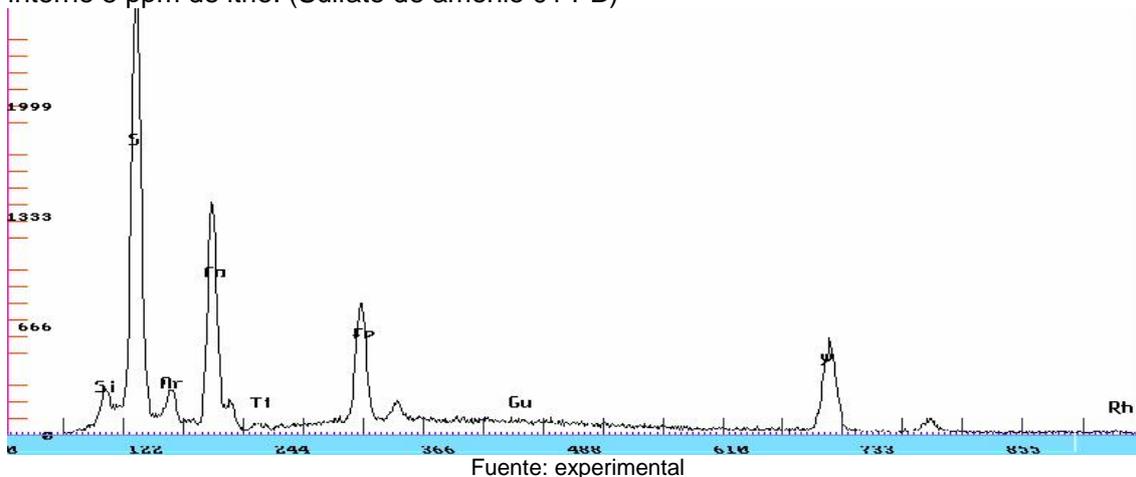
Gráfica 4: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de potasio muestra 1. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (SOP granular 01 PQ)



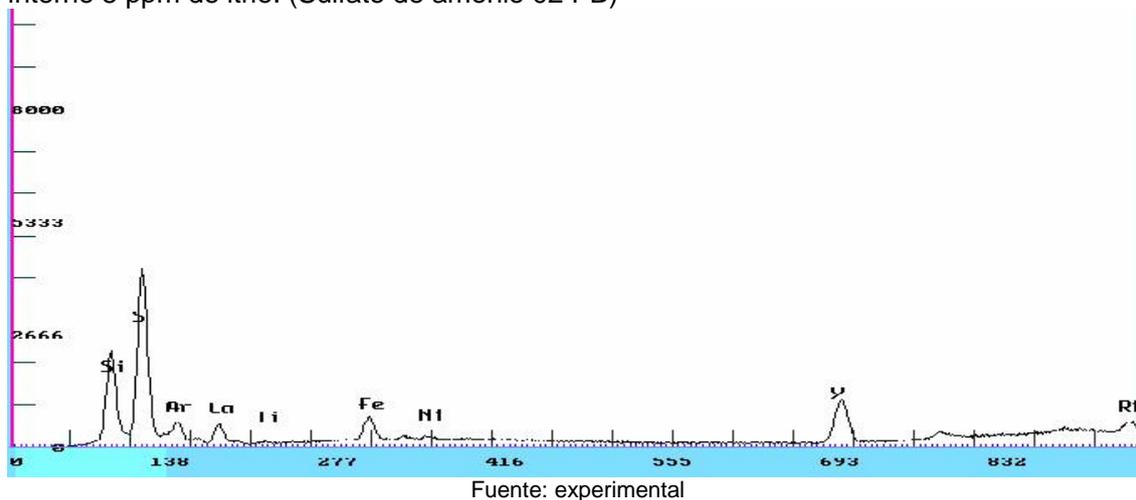
Gráfica 5: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de potasio muestra 2. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (SOP granular 02 PQ)



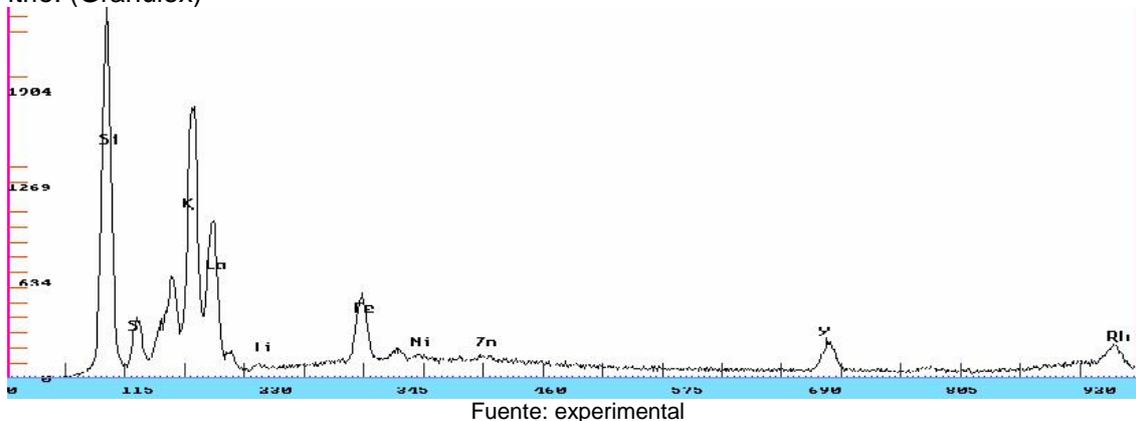
Gráfica 6: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de amonio muestra 1. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (Sulfato de amonio 01 PB)



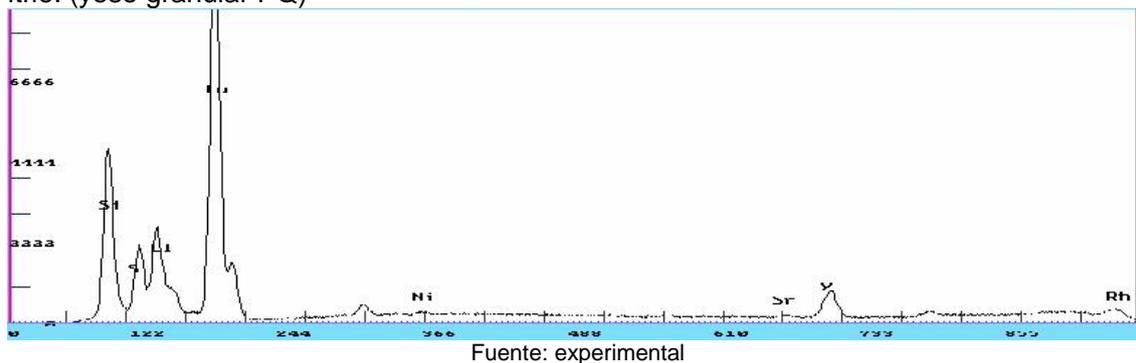
Gráfica 7: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de amonio muestra 2. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (Sulfato de amonio 02 PB)



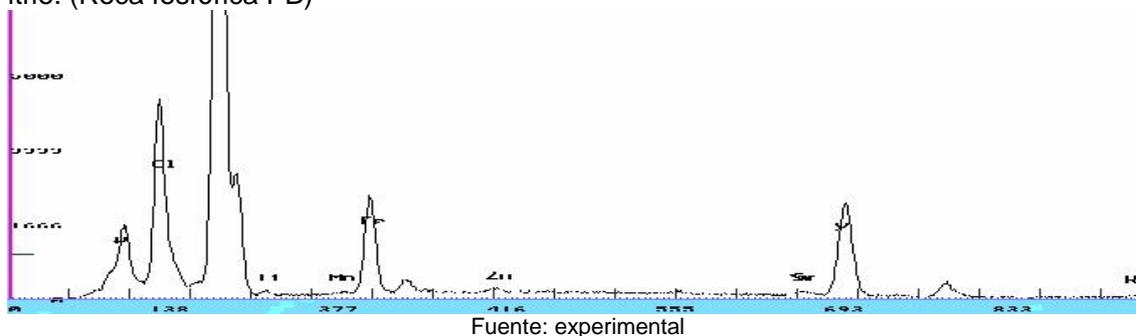
Gráfica 8: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de potasio. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (Granulex)



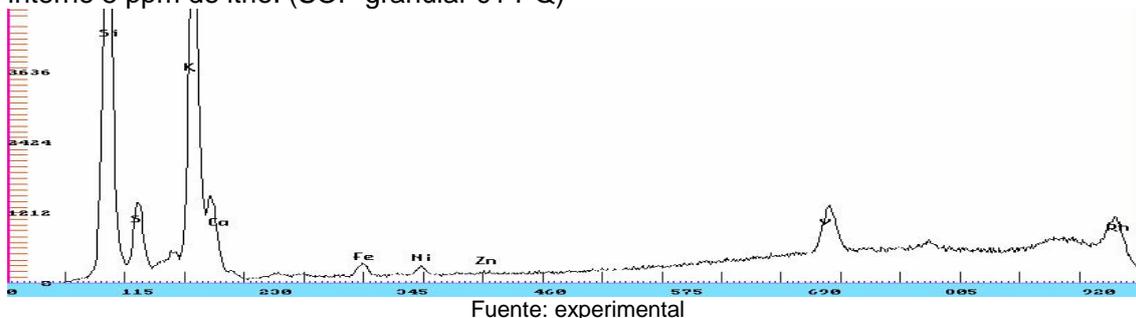
Gráfica 9: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de calcio. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (yeso granular PQ)



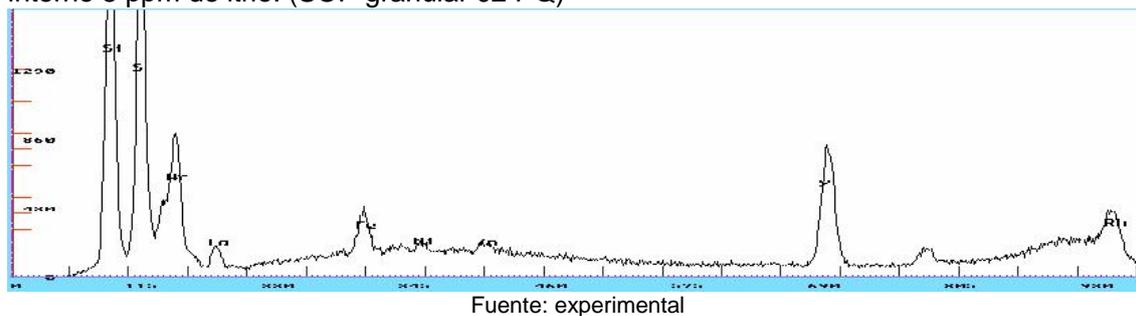
Gráfica 10: Espectro de rayos X de una muestra de fosfato de calcio. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (Roca fosfórica PB)



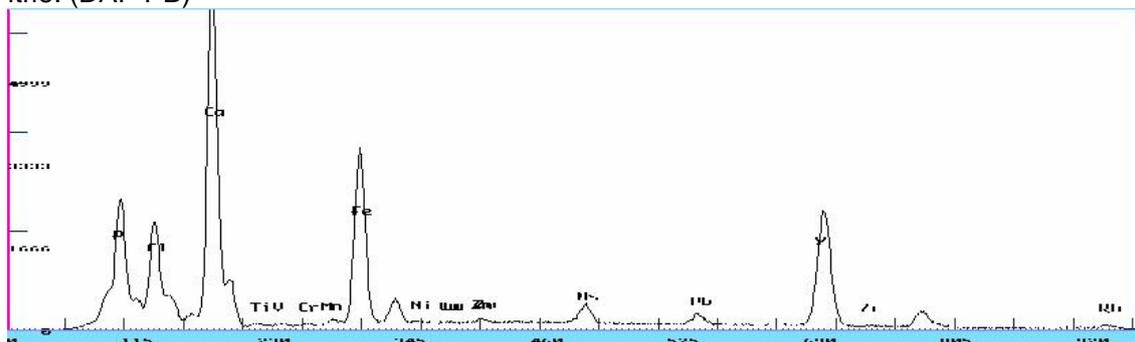
Gráfica 11: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de potasio muestra 1. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (SOP granular 01 PQ)



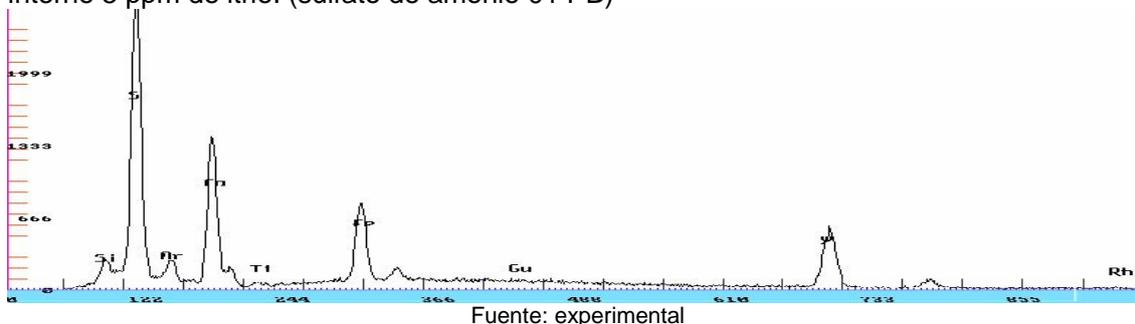
Gráfica 12: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de potasio muestra 2. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (SOP granular 02 PQ)



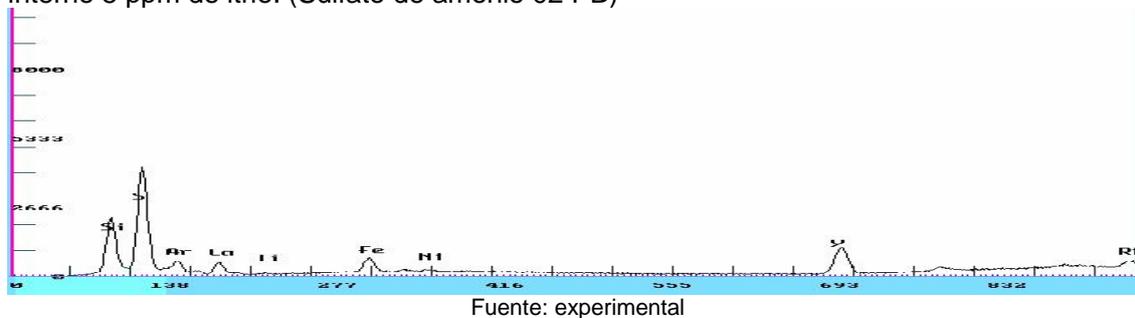
Gráfica 13: Espectro de rayos X de una muestra de fosfato diamónico. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (DAP PB)



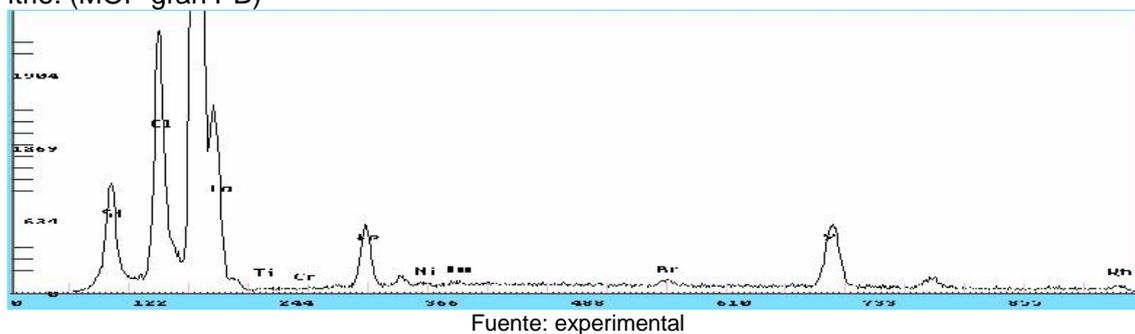
Gráfica 14: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de amonio muestra 1. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (sulfato de amonio 01 PB)



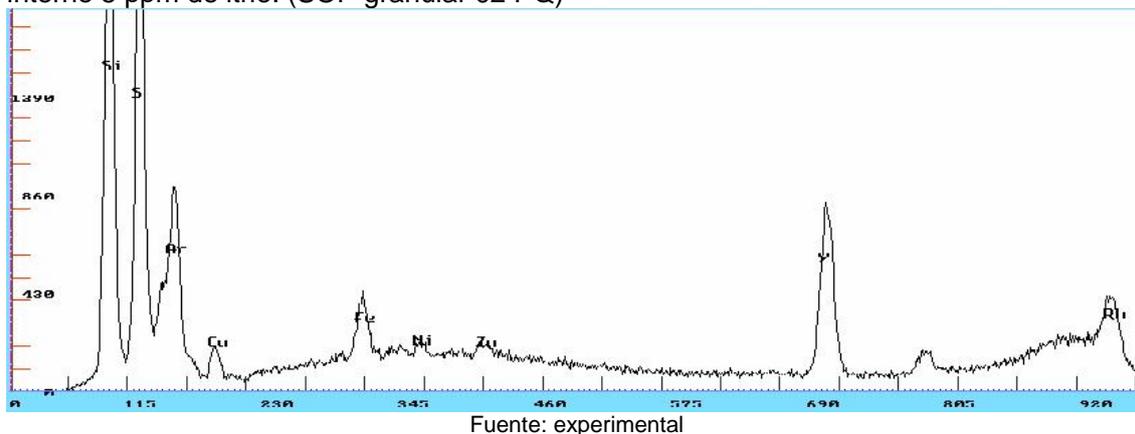
Gráfica 15: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de amonio muestra 2. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (Sulfato de amonio 02 PB)



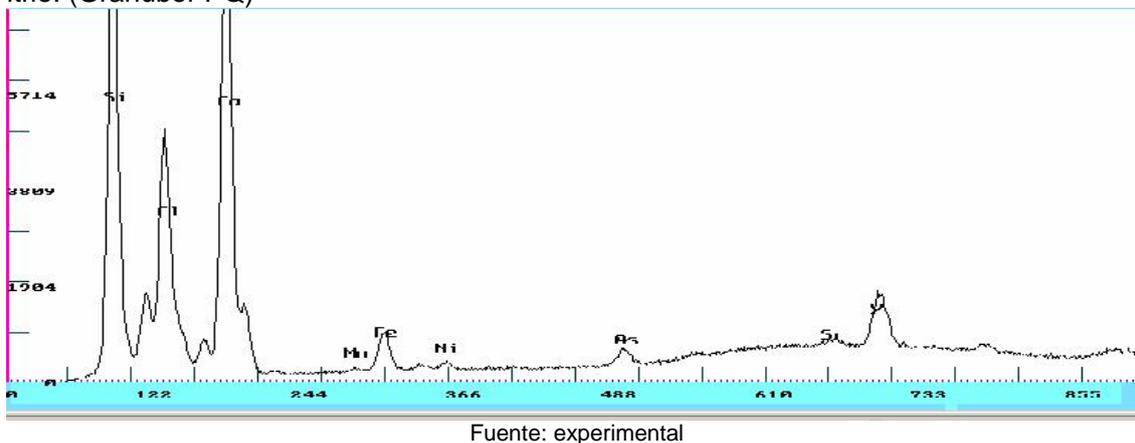
Gráfica 16: Espectro de rayos X de una muestra de cloruro de potasio. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (MOP gran PB)



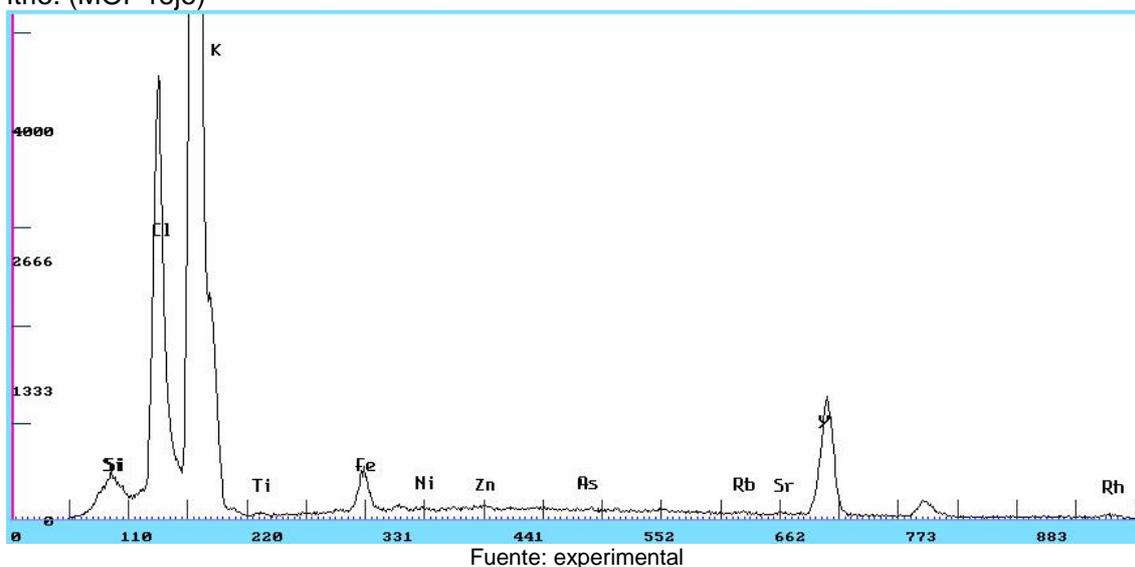
Gráfica 17: Espectro de rayos X de una muestra de sulfato de potasio muestra 2. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (SOP granular 02 PQ)



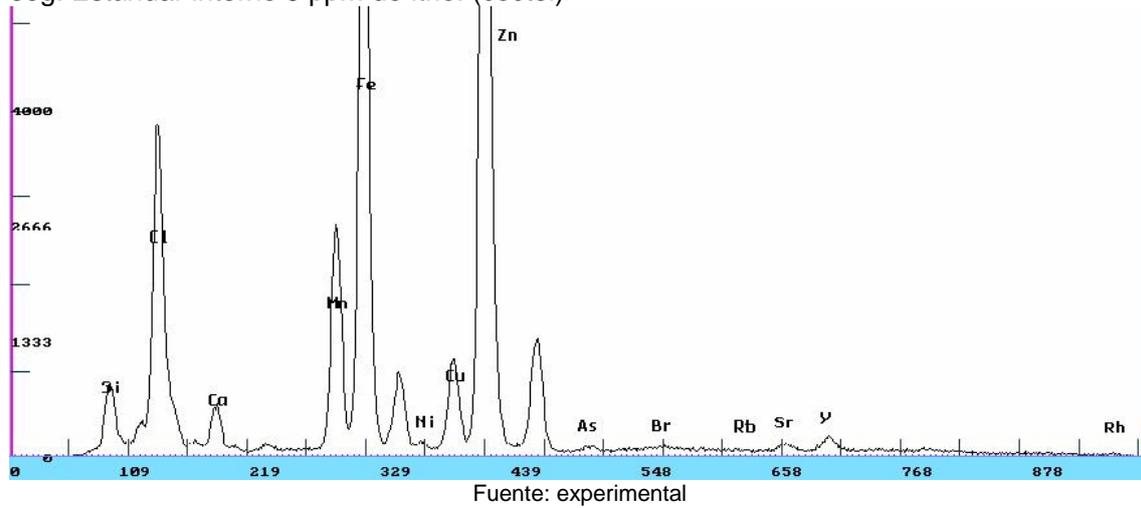
Gráfica 18: Espectro de rayos X de una muestra de borato sódico. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (Granubor PQ)



Gráfica 19: Espectro de rayos X de una muestra de cloruro de potasio. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (MOP rojo)

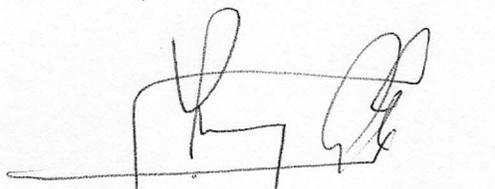


Gráfica 20: Espectro de rayos X de una muestra de sulfatos y cloruros de cobre, hierro, magnesio y cinc. Condiciones de medición: Tubo con ánodo de rodio, 35kV, 0.5 mA, 300 seg. Estándar interno 5 ppm de itrio. (coctel)

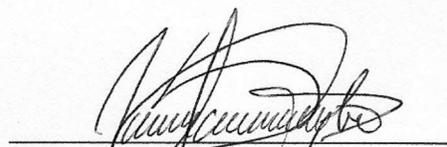




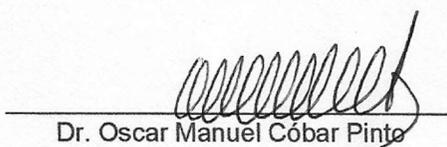
Br. Carlos Huberto Alvarado Batres
Estudiante



Lic. Rony Estuardo Ayala Jiménez
Asesor



Dr. Juan Francisco Pérez Sabino
Director de Escuela



Dr. Oscar Manuel Cobar Pinto
Decano