



Monitoreo del contenido de argón en los materiales

J. A. Bravo Cabrejos* y M. E. Mejía Santillán

Laboratorio de Arqueometría, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, A.P. 14-0149, Lima 14, Perú

Recibido 20 junio 2013 – Aceptado 10 agosto 2013

Se reporta la posibilidad de monitorear de manera cuantitativa la presencia de argón en la capa superficial de los materiales utilizando la emisión fluorescente de los rayos-X característicos tipo K de argón producidos por irradiación de la superficie del material con rayos X de baja energía. La baja energía de estos rayos-X K, 2.97 keV, hace posible monitorear la presencia de este elemento hasta una profundidad de unos 5 micrones.

Palabras claves: Monitoreo, argón, fluorescencia de rayos X, materiales, superficie.

Monitoring of argon content in materials

It is reported the possibility of monitoring the presence of argon in the surface layer of materials using the fluorescent emission of characteristic K X-rays of argon by irradiation of the surface of the materials with low energy X-rays. The low energy of these characteristic X-rays, 2.97 keV, makes possible to monitor the presence of argon down a depth of some five microns.

Keywords: Monitoring, argon, X-ray fluorescence, materials, surface.

En este Laboratorio se viene llevando a cabo el análisis elemental de materiales usando un equipo de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (FRXED) desde hace unos cinco años. Este trabajo se realiza en atmósfera de ambiente y, por lo tanto, debe tomarse en cuenta la presencia de argón en el aire, que se da con una concentración másica de 12 900 ppm bajo condiciones normales de presión y temperatura; por contraste, la concentración de kriptón, otro gas inerte, es de sólo 3.3 ppm [1]. A pesar de su relativa baja concentración, bajo la irradiación de los rayos-X primarios de la fuente utilizada en FRXED, en los espectros de FRXED es posible observar con facilidad la presencia de los rayos-X característicos K de Ar producidos por fluorescencia.

Para cuantificar la presencia de estos rayos X K de Ar en el aire, se estableció como unidad de medida de referencia, la cantidad de rayos-X K detectados que son producidos por la interacción de la radiación X primaria proveniente del tubo de rayos X a través de un colimador de 2 mm de diámetro interno y que atraviesa una columna de aire de 1 cm de largo.

expresar así,

$$p = \left(\frac{\Omega_d}{4\pi} \right) a w_K s_K \rho_{\text{aire}} \int_{I_p}^{E_m} dE \phi(E) \mu_{FE}(E), \quad (1)$$

donde $I_p = 3.202$ keV es el potencial de ionización-K para el argón, $E_m = 30$ keV es la energía máxima de los rayos X primarios, Ω_d es el ángulo sólido que subtende el detector respecto a la columna de aire irradiada, $a = 0.0129$ es la concentración másica del argón en el aire, $w_K = 0.118$ es la probabilidad de emisión de rayos X K, $s_K = 0.898$, es la probabilidad de crear vacancia en la capa K, $\rho_{\text{aire}} = 0.001292$ g/cm³ es la densidad del aire, $\phi(E)$ es la distribución en energía del haz de rayos X primarios (fot/s-keV), y $\mu_{FE}(E)$ es el coeficiente de atenuación másico para fotoionización del aire, expresado en cm²/g.

Los parámetros atómicos citados se han obtenido del programa QXAS [2] y los coeficientes de atenuación se calculan utilizando el programa XCOM [3]. La función de distribución $\phi(E)$ ha sido motivo de un estudio previo [4]. En las condiciones en que se toman estos espectros, la Ec.(1) da una tasa de detección de unos 10 rayos X K/s, siendo la energía de los rayos K_α 2.957 keV y la de los rayos K_β 3.190 keV, con una intensidad

La tasa de detección de estos rayos-X K se puede

*jbravoc@unmsm.edu.pe

relativa de 9 a 1 aproximadamente.

Sin embargo, se ha notado que esta tasa no es constante, como se supone que debería ser si es que se mantiene la misma geometría experimental. El problema de cuantificar esta tasa se dificulta además por la presencia de una docena de rayos X L de plata, provenientes del ánodo de plata del tubo de rayos X y que son dispersados por el aire y la muestra irradiada bajo análisis, siendo el pico más intenso el que se da en 2.984 keV seguido del pico en 3.151 keV, con una intensidad relativa mucho mayor que en el caso de los rayos X K de Ar. Esta diferencia entre las intensidades relativas facilita distinguir en el espectro experimental la mayor o menor presencia de estos rayos X característicos.

La presencia de argón en las rocas ha sido de interés por su importancia para aplicar la técnica de fechado de K-Ar, aprovechando el decaimiento beta de ^{40}K en ^{40}Ar [5], para lo cual es necesario tener información sobre la capacidad de difusión del argón en las rocas estudiadas para validar la técnica aplicada. Este estudio ha permitido distinguir la presencia de dos tipos de argón en las rocas, el argón de origen radiactivo y el argón proveniente del aire que se difunde dentro de la roca; el primero ocupa las posiciones estructurales de potasio y se encuentra más firmemente ligado a la estructura de la roca que el argón proveniente del aire. Un tratamiento térmico de una muestra de roca permite eliminar el argón proveniente del aire al tener un mayor coeficiente de difusión [6]. Para el fechado se aplica la espectrometría de masas. En los últimos años se han realizado estudios para sintetizar compuestos con gases nobles con limitado éxito [7].

Para sorpresa de los autores, mientras se estudiaba el contenido de Ag en placas fotográficas de poliéster, usando las técnicas de FRXED y transmisión gamma, se observó una elevada tasa de detección de rayos XK característicos de Ar. Evidentemente, el Ar en el aire no era suficiente para explicar este conteo. Con este precedente es que también se ha podido verificar una elevada presencia de argón en fragmentos de cerámica de la Cultura Lima recolectados en el Sitio Arqueológico de Pachacamac.

Arreglo experimental

El arreglo experimental consistió en irradiar la superficie de las placas y fragmento de cerámica con un haz de rayos X primarios producidos por el bombardeo de un ánodo de Ag con electrones de 30 keV de energía y una corriente de unos 20 μA , con la ayuda de un colimador de diámetro interno de 2 mm. El ángulo de incidencia de los rayos X primarios como el ángulo de observación de los rayos X secundarios fue de 45° respecto a la normal de la superficie de la muestra. La distancia del ánodo a la muestra fue de 6 cm y

de la superficie de la muestra a la ventana del detector fue de 2 cm. El espectro de los rayos X detectados por un cristal de Si-PIN fue almacenado en 2048 canales de manera que permitió detectar y registrar rayos X de hasta 26 keV de energía. En cada espectro se acumuló alrededor de 4×10^5 cuentas con una tasa de conteo menor de 2000 cts/s.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Placas fotográficas de poliéster

La Figura 1 muestra el espectro de FRXED de una placa de poliéster utilizada para fines radiográficos, de la que se ha eliminado la emulsión superficial. En estas condiciones la placa posee un espesor de 0.170 mm comparado al espesor de 0.180 mm para una placa radiográfica con emulsión.

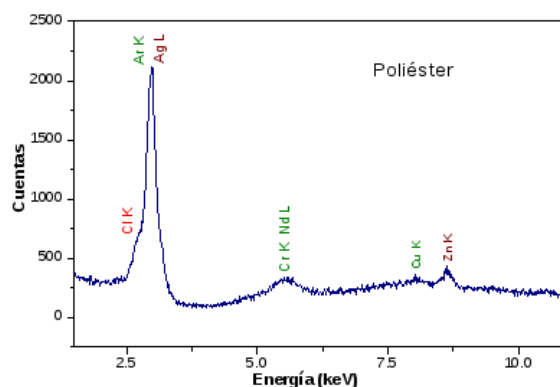


Figura 1: Espectro de fluorescencia de rayos X de una placa de poliéster sin emulsión fotográfica.

La Figura 2 muestra la región de baja energía de este espectro para poder apreciar mejor la distribución de los rayos X K de argón así como los rayos X L dispersados de plata. Similarmente, la Figura 3 muestra el espectro de FRXED de una placa de poliéster con emulsión.

La Tabla 1 lista los resultados de los análisis realizados a las dos placas. Estos resultados se han obtenido utilizando un programa que simula los espectro de FRXED y utiliza la metodología de parámetros fundamentales.

Merece mencionar que en el caso de la placa con emulsión el número de rayos X de Ag registrados corresponde a la suma total de rayos X característicos K y L de Ag.

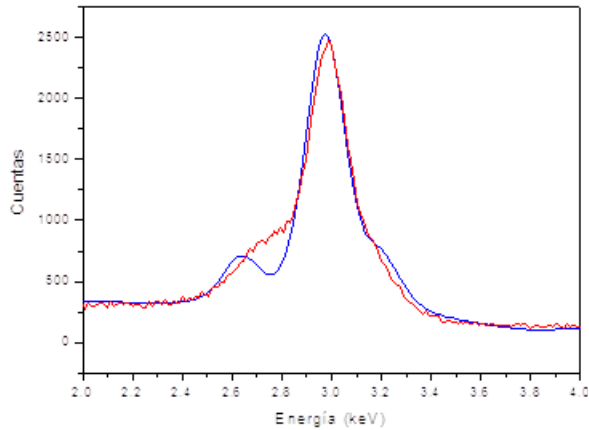


Figura 2: Espectro de los rayos X dispersados y emitidos por una placa de poliéster sin emulsión fotográfica. La curva continua representa la simulación.

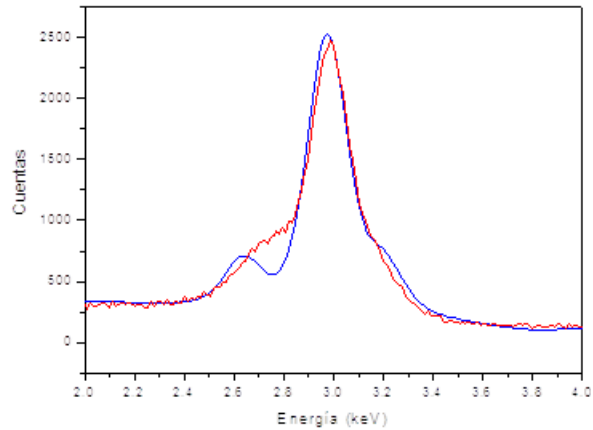


Figura 3: Espectro de rayos X dispersados y emitidos por una placa fotográfica con emulsión fotográfica. La curva continua representa la simulación.

Elemento	Base de poliéster		Placa fotográfica	
	No de rayos X	Concentración (%)	No. de rayos X	Concentración (%)
Azufre	0.0	0.00	2642	0.62
Cloro	6452	1.04	10848	1.54
Argón	36337	14.8 cm	29409	10.7 cm
Plata (dispersados)	11966	0	12025	0
Plata en emulsión	0	0	37059	2.15

Tabla 1: Resultado del análisis elemental por FRX de placas de poliéster.

El fragmento de cerámica

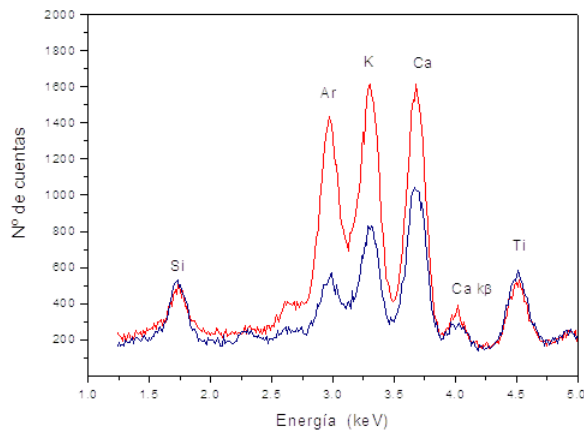


Figura 4: Región de baja energía de los espectros de FRXED de la pasta (línea roja) y del pigmento en la superficie del fragmento.

La Figura 4 muestra la región de baja energía de los espectros de FRXED tomados en dos puntos de un

fragmento de cerámica recolectado en el Sitio Arqueológico de Pachacamac y pertenece a la Cultura Lima. Un punto corresponde a la superficie interna del fragmento y corresponde a la pasta cocida; el otro punto está ubicado en la superficie externa donde se ha depositado un pigmento. Es interesante notar que la amplitud de los picos de Ar, K y Ca son mayores en el caso del pigmento. En el caso del Ar, la cantidad de Ar detectado en el pigmento corresponde a 8.0 cm de aire y en la pasta cocida es 1.8 cm.

Conclusiones y recomendaciones

Los resultados muestran un alto contenido de argón en ambas placas de poliéster, 14.8 y 10.7 cm respectivamente, comparado con lo que se esperaría de la presencia sólo de argón en el aire, que se estima en un equivalente de una columna de aire de 1 cm de largo. Este resultado da lugar a que se indague sobre la forma en que este argón forme parte de la estructura del poliéster. De la literatura citada se podría considerar que se origina principalmente por difusión de la atmósfera

al interior del material. Sin embargo, el hecho que la concentración del argón en el interior del material sea mucho mayor que en el aire implica que existe un proceso de atrapamiento de argón en el material que es muy eficiente en el caso del poliéster. También se observa que este atrapamiento puede darse en otros materiales como pigmentos en cerámicas.

Como consecuencia de esta experiencia se ha hecho una modificación en el programa de simulación para incluir la concentración de argón en los materiales, pero manteniendo la opción original, es decir, para expresar el contenido de argón en cm de aire. Una concentración másica típica de Ar en un material no metálico es del

orden del 1 %.

Se tiene en mente someter estos materiales a tratamiento térmico para ver sus efectos en la concentración de argón. Asimismo, se recomienda ampliar este estudio a materiales orgánicos

Agradecimiento

Se agradece las facilidades brindadas por el Laboratorio de Arqueometría de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad de San Marcos para realizar este trabajo.

Referencias

- [1] C. W. Allen, *Astrophysical Quantities*, p. 115, 2da. edición, U. of London Press, Londres (1962).
- [2] QXAS, *Quantitative X-ray Analysis System*, IAEA, version 2 (2005).
- [3] M. J. Berger, *et al.* XCOM: Photon Cross Section Database, NIST Standard Reference Database 8 (XGAM), (1998).
- [4] J. A. Bravo, Calibración de una fuente de rayos X para fluorescencia de rayos X, Memorias del XVIII Simposio Peruano de Física, Arequipa, Agosto 26-31, (2009).
- [5] J. Reynolds, *Comparative study of argon content and argon diffusion in mica and feldspar*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **12**(3), 177-184 (1964).
- [6] R. L. Armstrong, *K-Ar dating of quaternary and neogene volcanic rocks of the Snake River Plains*, Idaho. Am. J. Sci., **275**, 225-251 (1975).
- [7] M. Ceroni-Galoso y K. Durand; Compuestos de helio, neón y argón; *Rev. Soc. Quím. Perú* **72**(4), 205-225 (2006).