

CALIFICACIÓN DE OPERACIÓN DE UN ESPECTRÓMETRO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Edith Zapata C., Raúl Herrera B., y Estela Ramírez M.
 Centro Nacional de Metrología
 km 4,5 Carretera a Los Cués, Mpio. El Marqués, Qro.
 Teléfono(442) 211 0500, Fax 211 0569, mzapata@cenam.mx

Resumen: Este trabajo es una guía genérica para la calificación de operación de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X SIEMENS SRS 3000 (Longitud de onda). Para este fin se presentan varias pruebas que se aplicaron a componentes principales (calificación de operación) que integran al instrumento. Esto permitirá reconocer si el instrumento se encuentra en óptimas condiciones de medición, de acuerdo a las especificaciones del proveedor, para ofrecer integridad en sus resultados analíticos.

1. INTRODUCCIÓN

Los Espectrómetros de Fluorescencia de rayos X, pertenecen al tipo de instrumentos que por la gran cantidad de sistemas internos no pueden ser calibrados de manera individual.

Así que, adicionalmente a la calibración en química analítica¹ se puede realizar una serie de pruebas para verificar que la parte instrumental está desempeñándose correctamente. Este tipo de verificación es conocida como Calificación de Operación².

1.1 Principio de medición de los espectrómetros de Fluorescencia de rayos X.

La espectrometría de rayos X, es un método de análisis elemental cualitativo y cuantitativo no destructivo, basado en la medición de longitudes de onda o energía de rayos X, emitidas por la muestra después de ser bombardeada por una radiación primaria.

1.2 Geometría de un Espectrómetro

En la figura 1³ puede apreciarse la configuración básica del espectrómetro.

El tubo de rayos X está indicado por la letra T. El cual está generando la radiación primaria (emisión característica de Rodio, elemento que constituye al ánodo del tubo), que incide en la muestra.

De la interacción de la radiación primaria con los átomos de la muestra se desprende una radiación secundaria, también conocida como fluorescencia de rayos X.

La radiación que se emite de la muestra es difractada por un cristal analizador, la cual sigue a la Ley de Bragg, ecuación 1.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (1)$$

Donde:

λ = Longitud de onda difractada

d = Distancia interplanar del cristal analizador

θ = Ángulo de difracción

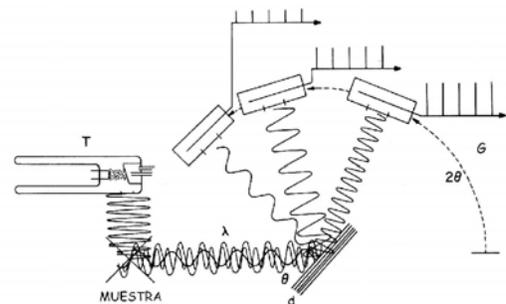


Fig. 1 Esquema de la configuración básica de un espectrómetro de longitud de onda

1.3 Calificación de equipo

La calificación de equipo (EQ) es un proceso de cuatro etapas mostradas en la figura 2.

Idealmente se requiere que las etapas se realicen de manera secuencial, sin embargo, en la práctica se pueden realizar las etapas de la calificación operación y de desempeño sin tener previamente la calificación de diseño e instalación.

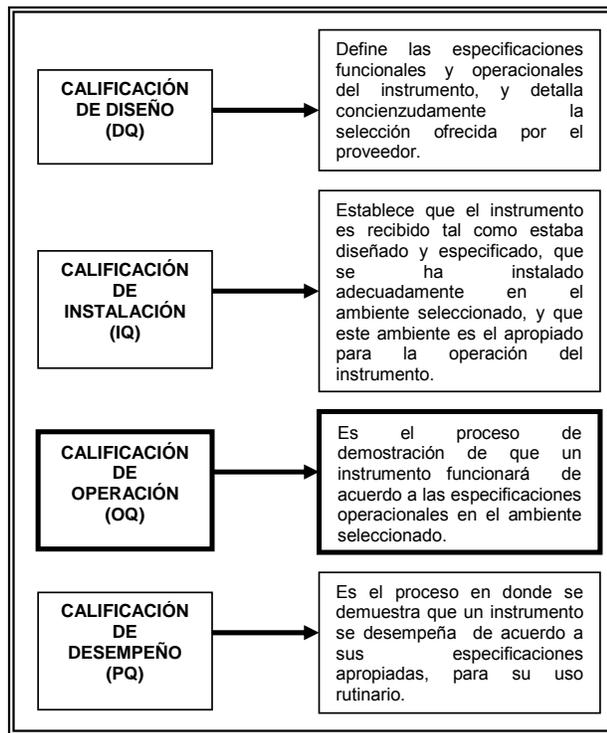


Fig. 2 Proceso de calificación de equipo

2. CALIFICIÓN DE OPERACIÓN DE UN ESPECTRÓMETRO

2.1 Definición de las pruebas.

Un espectrómetro de longitud de onda está constituido por tres principales secciones.

- **Excitación**
- **Dispersión**
- **Detección**

Cada sección incluye varios componentes que serán evaluados independientemente de acuerdo al esquema mostrado en la figura 3.

Excitación.

a) Tubo de rayos X.

La prueba se realizó usando una muestra multielemental, con una concentración aproximada de hierro de 27 mg/g, (preparada por fusión). Se toma la intensidad del pico de $Fe_{K\alpha}$ y se gráfica contra el tiempo.

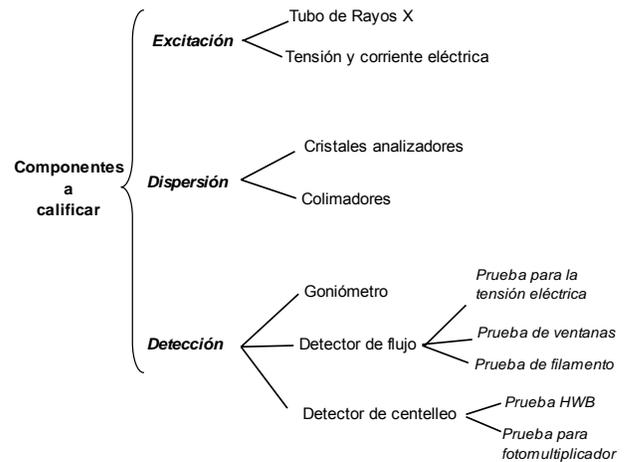


Fig. 3. Desglose de componentes y pruebas para la calificación de operación.

Para su evaluación se sugiere construir una gráfica intensidad (eje de las abscisas) contra tiempo (eje de las ordenadas), en la figura 4, se observó el decrecimiento de la intensidad como un proceso natural del tubo de rayos X.

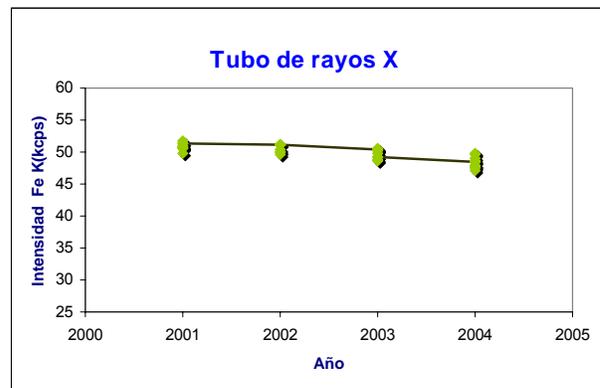


Fig. 4 Desempeño del tubo de rayos X

b) Tensión y corriente eléctrica.

Para evaluar este punto, consultar en el manual de operación del espectrómetro sus especificaciones de trabajo y construir una carta de control⁴, que permita evaluar periódicamente la calidad de alimentación que recibe el espectrómetro. Tomar mediciones de tensión y corriente eléctrica. Ver la figura 5.

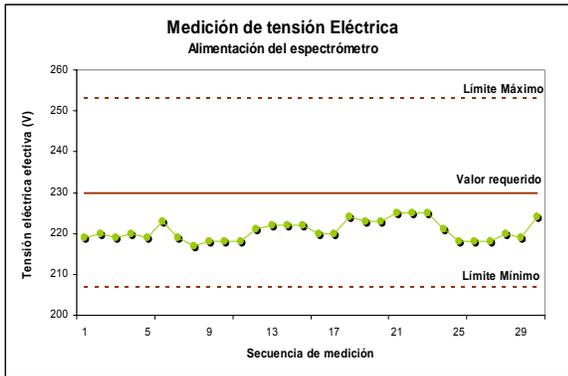


Fig.5 Desempeño del suministro de tensión y corriente eléctrica.

Dispersión

a) Cristales analizadores.

La prueba para los cristales analizadores consistió en la determinación del desplazamiento de la señal (pico más intenso). El criterio para verificar si el cristal funciona correctamente es el siguiente: el desplazamiento no debe ser mayor a $\pm 1^\circ$ de 2θ , para elementos $> Mg$; y para los elementos ligeros ($< Mg$) el desplazamiento puede ser de hasta $\pm 3^\circ$ de 2θ . En la tabla 2, se verifica el desplazamiento con respecto a la posición teórica. Las condiciones experimentales fueron: 40 KV; 40 mA; área de medición: 23 mm, tiempo de medición 60 segundos y medición en vacío.

Tabla 2. Posición angular 2θ de algunos elementos usando cristales específicos

Elemento	Cristal analizador	Posición angular referencia (2θ)	Posición angular medida (2θ)	Acuerdo/ No acuerdo
Al	PET	145,12	145.202	si
Fe	LiF 100	57,51	57.584	si
Mg	valor $2d \approx 5nm$	20,70	21.471	si
C*	OVO160	32,5	31.532	si

*Las condiciones experimentales para el C fueron: 25 kV; 15 mA; tiempo = 20 min.

b) Colimadores.

El buen desempeño de los colimadores se puede evaluar en su capacidad de separar líneas espectrales traslapadas.

Para evaluar esta característica, se recomienda medir una muestra que tenga dos elementos que traslapen su señal. Por ejemplo, la línea espectral $K\beta_1$ del hierro traslapa con la línea $K\alpha_{1,2}$ del cobalto. La medición se realiza en el intervalo angular 2θ , de $51,0$ a $53,5$ cambiando los colimadores. En la figura 6, se observa la acción de cada colimador y se muestra que al incrementar la resolución existe un decrecimiento de la intensidad, por lo que, es importante, determinar un colimador que permita los mejores resultados para ambas características. Es evidente que el colimador $0,015^\circ$, tiene la mejor resolución, sin embargo, existe también una pérdida de intensidad mayor. En este ejercicio se determinó que el colimador de $0,15^\circ$, es el que presentó mejores resultados.

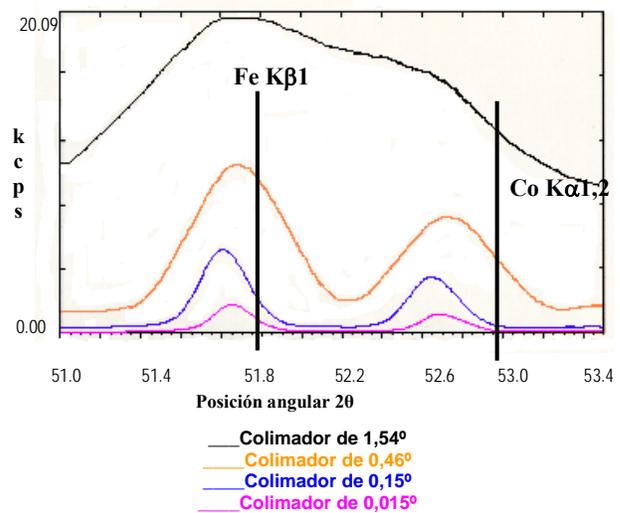


Fig. 6 Prueba para los colimadores instalados en el espectrómetro.

Detección

a) Goniómetro

Es el mecanismo de medición de ángulos 2θ , el proveedor del instrumento deberá especificar la exactitud de lectura, reproducibilidad, velocidad e intervalo de trabajo del goniómetro.

Un ejercicio para evaluar su desempeño es medir los elementos mostrados en la tabla 3. Utilizar un cronómetro y registrar el tiempo de traslado del goniómetro de una posición a otra.

Se tomo como punto de referencia la posición de la línea Ba_{α_1} ($2\theta=15,52$) y de ahí se llevó el goniómetro a la posición del elemento indicado. El goniómetro debe localizar la posición angular seleccionada en menos de 15 segundos, con la variación señala en la tabla 2.

Tabla 3. Prueba del goniómetro.

Secuencia	Elemento	Posición angular teórica (2θ)	Tiempo de traslado (s)
1	Al	145,12	9
2	Fe	57,51	5
4	P	89,56	9
5	Pb	33,93	4

b) Detector de flujo.

Es un contador proporcional para rayos X suaves. Su intervalo de aplicación es de 12 keV ($Br K\alpha$) a 0,3 keV ($C_{K\alpha}$). Su funcionamiento adecuado depende principalmente de la tensión eléctrica de alimentación, la posición adecuada de las ventanas y del estado del filamento⁵.

- *Prueba para la tensión eléctrica*

Esta prueba se realizó con el siguiente procedimiento.

- Ajustar a la energía de excitación a 30 kV y 15 mA.
- En el software seleccionar el modo de medición de energía para el detector de flujo, en el cual pueda observarse el espectro de altura de pulsos (PHA).
- Colocar un MR o patrón de cobre de alta pureza, medir la línea $Cu K\alpha_{1,2}$, en una atmósfera de vacío y capturar la imagen (E_1)
- Reducir la tensión eléctrica 1 KV y medir nuevamente la misma línea del cobre.
- Regresar al valor original de tensión eléctrica y medir nuevamente la línea $Cu K\alpha_{1,2}$ y guardar nuevamente el espectro (E_2).
- Para cada medición usar un minuto.
- Comparar la variación de los dos espectros restando las intensidades (conteos por segundo) del E_1 y el E_2 y hacer la diferencia relativa con respecto al valor inicial de acuerdo a la ecuación 2. Se esperaría que como señal de un buen funcionamiento del detector, el error sea menor al 1%. Ver los resultados en la tabla 4.

$$\%error = \frac{|E_1 - E_2|}{E_1} \times 100 \quad (2)$$

- *Prueba para las ventanas*

Para verificar las ventanas se recomienda:

- Apagar el generador de rayos X por una hora.
- Encender el generador de rayos X y ajustarlo en los kV y mA más comúnmente usados.
- Introducir un patrón o MR de cobre de alta pureza (99%) y medir la línea $Cu L\alpha_{1,2}$ por 10 segundos aproximadamente (acumulando $>10^5$ cuentas).
- Medir la línea $Cu K\alpha_{1,2}$ con la misma energía de excitación por 5 minutos aproximadamente.
- Medir nuevamente la línea $Cu L\alpha_{1,2}$ por 10 segundos.

La conductividad de las películas es la adecuada si la diferencia entre las 2 lecturas de la línea de $Cu L_{\alpha_{1-2}}$, está en el intervalo de $\pm 1\%$. Si excede deberá cambiarse la ventana. En la tabla 4, se reportan los valores de la prueba.

Tabla 4. Valores obtenidos para la calificación de la tensión eléctrica y ventanas

Prueba de tensión eléctrica (kilo conteos por segundo)		
E1	E2	% Error
5,4238	5,1667	4,74
5,1667	4,9095	4,98
Pruebas en ventanas		
$Cu L_{\alpha_1}$	$Cu L_{\alpha_1}$	Variación
23,6	22,92	0,68

- *Prueba para el filamento.*

Una forma sencilla de determinar su desempeño es mediante los siguientes pasos:

- Ajustar la energía de excitación en los valores mayormente usados por el laboratorio.
- Medir la línea $Cu K\alpha_{1,2}$ a un patrón o MR de cobre de alta pureza. Después de 30 segundos, registrar la posición angular (2θ) de la línea medida.
- Hacer el mismo procedimiento después de 5 y 10 minutos de medición.

Si la posición de la línea ha cambiado y se localiza hacia ángulos más pequeños, hay evidencia que el filamento está contaminado. Cuando la contaminación es alta el pico de la señal es muy ancho.

Los filamentos contaminados solo se pueden reemplazar.

c) *Detector de Centelleo.*

Es un detector formado por un cristal fosforescente fijado a un fototubo multiplicador. Su intervalo de aplicación empieza aproximadamente en 5,4 keV (Cr $K\alpha$).

- *Prueba HWB*

Esta prueba es una medida de la resolución del detector y se realiza a través de medir el ancho a media altura del pico (HWB), el cual es un parámetro que caracteriza a cada detector; entre más ancho menor resolución. El HWB es igual al cociente del ancho de la curva de distribución entre dos puntos a la mitad del pulso máximo. Esto se aproxima a la proporción indicada en la ecuación 3.

Para determinar el valor HWB del detector de centelleo se siguen los pasos descritos a continuación.

- Colocar un patrón o MR de alta pureza de cobre y ajustar a la energía de excitación más frecuente en que trabaje el laboratorio.
- En el software seleccionar el modo de medición de energía para el detector de centelleo (PHA).
- Medir la línea de Cu $K\alpha_{1,2}$ en vacío durante un minuto.
- Salvar el espectro.
- Manipular el espectro quitando el ruido de fondo y suavizando el pico.
- Medir la altura total y anotarla, la cual corresponde a la energía del elemento bajo estas condiciones de medición
- Calcular el HWB de acuerdo con la ecuación 3.

Si el valor del HWB es < al 60%, el detector tiene un funcionamiento de acuerdo con las especificaciones.

La formula aproximada es:

$$HWB = \frac{127}{E^{0.5}} \quad \% \text{ (en keV)} \quad (3)$$

Donde:

HWB = Valor del ancho a media altura del pico.

E = Energía mínima de excitación del $K\alpha$ del Cu (8 keV).

Tabla 5. Valores del HWB del detector de centelleo

Valor Medido de $E_{Cu\alpha_1}$ (keV)	HWB (%)
8,040	44,79
8,011	44,87
8,025	44,83
8,047	44,77
8,027	44,83

- *Prueba para el fotomultiplicador del detector de centelleo.*

El “ruido” que emite el detector proviene de una “corriente sucia” del fotomultiplicador y se incrementa en la misma proporción en la que se incrementa la medición de pulsos.

Para ver si el fotomultiplicador esta produciendo en forma elevada pulsos de ruido que afecten a una respuesta fidedigna, es midiendo la línea Cu $K\alpha$ a un patrón o MR de cobre de alta pureza.

Si los pulsos de ruido no se encuentran suficientemente separados de la línea Cu $K\alpha$ por un “valle”, esto indica que el contador no está funcionando apropiadamente y generalmente esto es suficiente para reemplazarlo. En la figura 8, se presenta la evaluación de este parámetro.

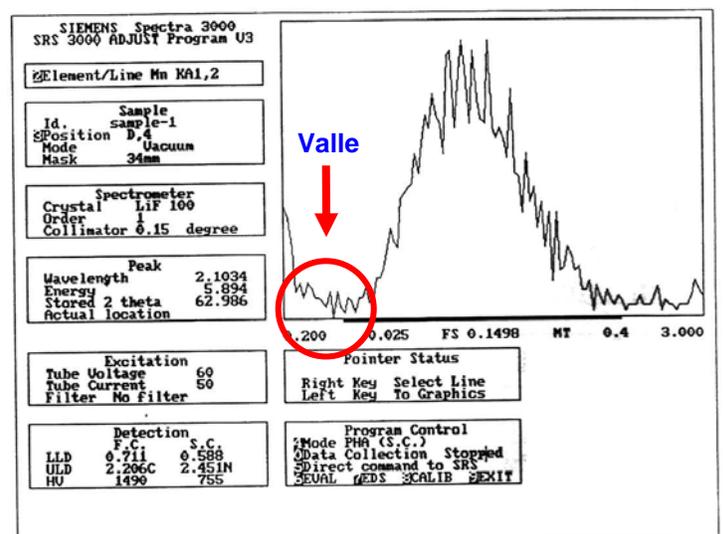


Fig. 8 Imagen en el modo PHA para el detector de centelleo, mostrando el valle que debe apreciarse.

3. CONCLUSIONES

- Se considera a esta propuesta de guía, útil para realizar pruebas que proporcionen información del funcionamiento de cada uno de los componentes principales del espectrómetro de fluorescencia de rayos X, por ello, es una calificación de operación. Esta guía puede ser seguida de manera segura y práctica sin la ayuda del personal técnico del proveedor del instrumento.
- En la figura 4 se observa que los valores medidos de tensión y corriente eléctrica están sesgados por debajo del valor requerido. Esto es debido al diseño de la línea de alimentación de corriente eléctrica del edificio que alberga el laboratorio. Actualmente la línea de suministro está compartida y es distribuida para varios instrumentos, por lo que se toma un promedio de las necesidades de todos, y ha sido imposible subir estos valores.
- Después de realizar este ejercicio se detectaron posibilidades de mejora en algunos componentes, entre ellos, la tensión eléctrica de alimentación (excitación) y el detector de flujo. Aunque estos componentes no están trabajando con toda su capacidad de acuerdo a lo establecido, pasan la prueba de desempeño que se realiza al espectrómetro. Sin embargo es definitivo que para optimizar el funcionamiento del espectrómetro se debe ajustar la alimentación y posiblemente realizar ya un cambio del detector de flujo.
- Se desea hacer énfasis de la facilidad que existe para confundir los términos de calificación de operación y calificación de desempeño. Sin embargo la calificación de operación se enfoca a determinar si los componentes del instrumento están en condiciones de operar correctamente en forma individual. La calificación de desempeño, engloba todos los componentes y la respuesta de una prueba de este tipo, responde a características tales como límites de detección, exactitud y reproducibilidad.
- Se observa una caída mínima en la respuesta del tubo de rayos X, como parte de la esperada decadencia de éste. Se asume que esta caída no es importante y que el tubo de rayos X tiene un desempeño apropiado para los fines de uso.

REFERENCIAS

- ¹ BT-NMX-CH-152-IMNC-2004. Metrología en Química, Vocabulario.
- ² Peter Bedson and Mike Sargent. The Development and Application of Guidance on Equipment Qualification of Analytical Instruments. Journal of Accreditation and Quality Assurance, 1996, 1:265-274.
- ³ Eugene P. Bertin. X-Ray Spectrometric Analysis; Principles, instrumentation, Practice and Applications. RCA Laboratories David Sarnoff Research Center. Princenton New Jersey.
- ⁴ Emad Eddadu, Royal Scientific Society, Jordan. Control charting in chemical analysis, VAM Bulletin, Spring 2006, pp14.
- ⁵ SRS3000 Sequential X-Ray Spectrometer, Manual.