

Modernización de un difractómetro de rayos X

Aurelio Arbildo López
Carlos Pezantes Núñez
Javier Guarnizo

1.0 Introducción

En este artículo se describen varios aspectos de la modernización de un equipo de difracción de rayos X utilizado en el control de calidad de muestras sólidas. El sistema en mención ha sido transformado de un control manual con registro del difractograma en papel a un sistema controlado por un microcomputador; el microcomputador, a través de una tarjeta de adquisición de datos, realiza el control del goniómetro y el conteo de eventos de difracción. Los datos espectrales son analizados mediante un programa de búsqueda de picos y cálculo de áreas. El sistema ha mejorado la calidad de los datos obtenidos y disminuido grandemente el tiempo de análisis.

La difracción de rayos X es una técnica analítica importante en el control de calidad de materias primas y productos terminados. A diferencia de la mayoría de técnicas

analíticas convencionales, la difracción de rayos X brinda información de la estructura cristalina de la muestra analizada, permitiendo de esta manera el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos como óxidos y sales.

Como parte de un análisis por difracción se obtiene un espectro, conocido como el espectro de difracción. Este espectro representa el número de rayos X detectados en la unidad de tiempo en función del ángulo (ángulo de salida de los rayos X respecto al haz incidente, resultado de la interacción con la muestra en estudio). En este espectro aparecen picos que identifican (de acuerdo a su posición) a un compuesto determinado y cuantifican (de acuerdo al tamaño del pico) a dicho compuesto. El ángulo en el que aparece el pico identifica al compuesto, mientras que el área bajo dicho pico cuantifica al mismo.

2.0 El sistema original

El equipo cuya modernización es materia de este trabajo es un sistema integrado de fluorescencia y difracción de rayos X fabricado en la década del '70 por la firma Siemens (Alemania). El difractómetro consta esencialmente de tres partes: la fuente de generación de rayos X, el goniómetro para hacer el barrido angular y el sistema de detección de radiaciones.

La secuencia de operación es la siguiente: el generador de rayos X entrega un haz colimado de rayos X que impacta sobre la muestra a analizar, dispersando los rayos del haz; los rayos difractados son emitidos en diversos ángulos alrededor de la muestra. Para detectar los rayos difractados, el goniómetro mueve un detector de radiaciones desde su posición angular inicial hasta la posición final a velocidad constante. Cuando el goniómetro llega a la posición final, o

cuando regresa a su posición inicial, activa un sensor de fin de carrera y a medida que se mueve genera pulsos de sincronización en función del ángulo de rotación. El comando del goniómetro se realiza mediante cuatro botones de acción manual para el prendido y apagado del goniómetro, rotación horaria, rotación antihoraria y rotación de ida y vuelta.

El detector de radiaciones gira alrededor de la muestra y recibe las radiaciones a medir; a la salida del fotomultiplicador asociado al detector se obtienen pequeños pulsos que son preamplificados localmente y enviados a una unidad compacta donde son amplificados, discriminados en amplitud y contados. Una unidad de control de tiempos se encarga de la gestión de la información hacia el contador de radiaciones. Los pulsos discriminados son enviados a una unidad de razón de conteo que entrega una señal analógica para un registrador de pluma en el que se obtiene el espectro de difracción.

El analista, en el sistema original, debe identificar en forma manual la ubicación de los picos de difracción, medir la altura de los mismos y realizar los cálculos analíticos posteriores por comparación con espectros patrones en los que también realiza dichas operaciones manuales.

3.0 El sistema modernizado

La modernización del difractor estuvo orientada a la obtención del difractograma y almacenado directamente como *datos* en la memoria de un microcomputador, así como al comando del difractor desde el teclado.

La adquisición de los *datos* y el control del goniómetro se realiza con una tarjeta de adquisición de datos PC-TIO-10 de la firma National Instruments Corporate (EE UU). Dicha tarjeta tiene diez contadores/temporizadores de alto rendimiento capaces de registrar eventos de muy corta duración (los pulsos lógicos de la unidad compacta del equipo de difracción tienen una duración de 250 nanosegundos). Adicionalmente, la tarjeta tiene 16 líneas de entradas y salidas digitales que permiten detectar o controlar hasta un total de 16 acciones. Para capturar los pulsos de la unidad compacta se hicieron pequeñas modificaciones en el módulo electrónico que permitieron llevar la señal desde dicha unidad hasta la tarjeta (debido a la corta duración de los pulsos éstos son utilizados también como señal de sincronización). Las cuentas acumuladas en el registro del primer contador de la tarjeta son leídas desde el microcomputador mediante un programa de adquisición de datos, análisis y control desarrollado en lenguaje Pascal.

Mediante una interfase digital con aislamiento óptico, fabricada por Inducontrol SRL (Perú), se registran los estados del goniómetro (ángulo inicial alcanzado, ángulo final alcanzado, existencia de pulso de sincronización y alta tensión existente) y se comanda el goniómetro para arranque, parada y barrido, así como operación manual o automática. El sistema permite la operación manual o bajo control del microcomputador.

El software ha sido desarrollado utilizando técnicas de programación orientada a objetos (OOP), de modo que permite un muy fácil

manejo y utilización ya sea mediante el teclado de la computadora o, si se tienen instalados, mediante simples clics del *mouse*. El usuario puede acceder a una ayuda en línea presionando la tecla F1 o haciendo clic con el *mouse*, o mediante el submenú Ayuda del menú Archivos. Desde que el software usa intensivamente los menús desplegables, el acceso a las opciones es relativamente simple. Entre las funciones más saltantes de dicho menú podemos mencionar las siguientes:

- 1ª Manejo de archivos de entradas y salidas, selección del tamaño del espectro y salida al DOS.
- 2ª Elección de los parámetros de operación, suavizado y búsqueda automática de picos, así como el cálculo de áreas.
- 3ª Visualización gráfica del espectro y regiones de interés incluyendo expansión en el eje vertical y horizontal.
- 4ª Generación de reportes en pantalla, así como salida para impresión.

La pantalla en modo texto muestra en todo momento el estado operativo del difractor, por la lectura de la condición real del equipo a través de la interfase de control. Desde esta pantalla se pueden ejecutar todas las opciones del menú, incluyendo el acceso a la pantalla gráfica que permite la visualización del espectro de difracción.

La función más importante ejecutada por el programa, aparte del control del difractor y la adquisición del espectro de difracción, es la búsqueda de picos. Para la búsqueda de picos se utiliza una técnica denominada técnica de co-

Tabla N° 1. REPORTE GENERADO POR EL PROGRAMA DRX

DRX: Búsqueda Automática de Picos en Espectros

Espectro : PEAK12.DAT 16/8/1993 20:10:22.10

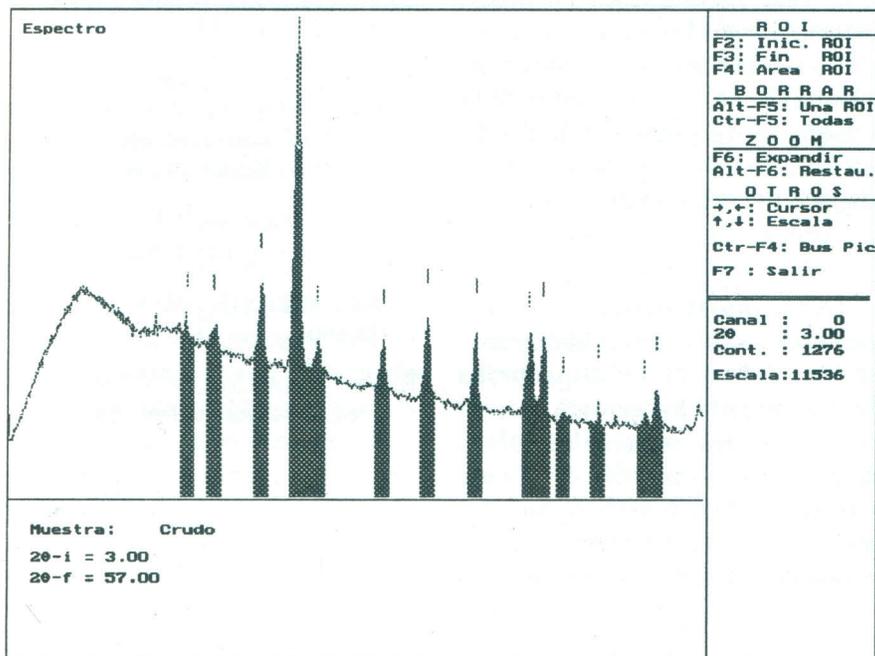
Parámetros de Búsqueda:		Parámetros Experimentales:	
Ventana	= 18	$2\theta_i$	= 3,00
Altura	= 1,00	$2\theta_f$	= 57,00
Centro	= 9,00	Canales	= 810
Fwhm	= 7,00	Anticátodo	= Cu,K α = 1,5405

Reporte de Picos:

No.	CANAL	2θ	AREA	Err(%)	d (Å)
1	210,42	17,03	1 117,67	31,32	5,20
2	241,93	19,13	4 046,50	8,65	4,64
3	295,85	22,72	9 930,67	3,49	3,91
4	337,31	25,49	54 174,00	0,77	3,49
5	357,60	26,84	2 564,00	15,04	3,32
6	435,51	32,03	6 693,33	4,45	2,79
7	487,04	35,47	10 268,00	2,94	2,53
8	543,04	39,20	9 227,17	3,11	2,30
9	607,37	43,49	11 084,00	2,70	2,08
10	623,28	44,55	10 060,00	2,71	2,03
11	645,59	46,04	700,33	34,21	1,97
12	685,98	48,73	766,17	31,31	1,87
13	741,09	52,41	1 672,50	13,40	1,74
14	755,57	53,37	4 617,67	5,19	1,72

(Total = 14 ; canales 0 - 810)

Figura N° 1. PRESENTACIÓN EN PANTALLA DE UN DIFRACTOGRAMA DE UNA MUESTRA DE CRUDO DE CEMENTO.



rrelación. Mediante esta técnica se compara un pico modelo que es *barrido* punto a punto sobre el espectro para obtener el espectro correlacionado que enfatiza los picos y *aplana* el resto del espectro, permitiendo de esta manera localizar los picos. El programa localiza los picos, el inicio y final de cada uno, los marca en la pantalla y puede calcular el área neta bajo el mismo. El área neta es la información que sirve para calcular las concentraciones por comparación con muestras patrones.

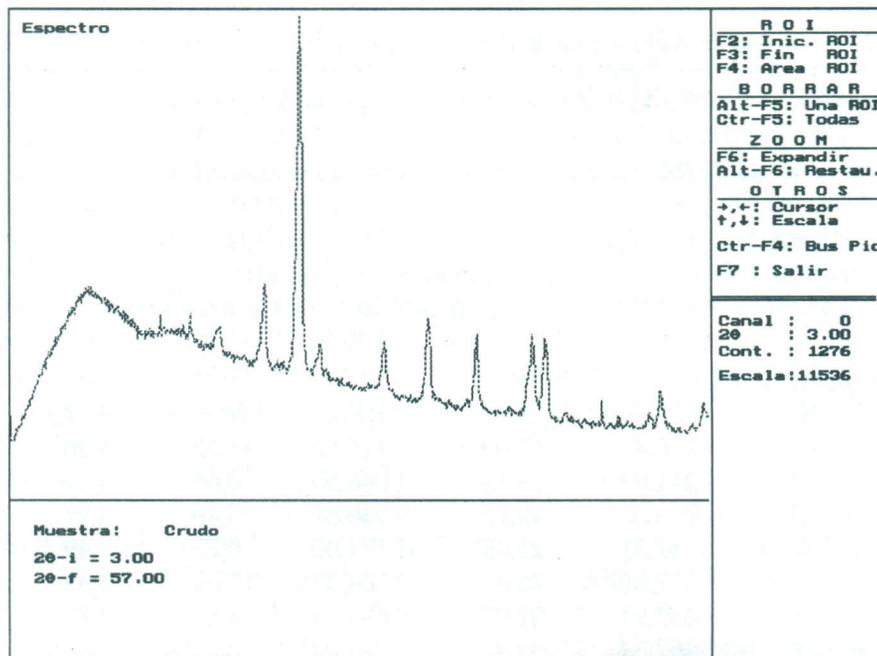
4.0 Resultados

El trabajo ha sido plasmado en un programa ejecutable, llamado DRX, que permite, a la vez que comandar el difractómetro de rayos X, adquirir los datos de difracción (difractograma) y realizar el análisis del mismo.

En la Figura N° 1 se muestra un ejemplo de un difractograma de una muestra de crudo (mezcla de caliza, arcilla, óxido de hierro y arena) utilizada como materia prima para la fabricación de cemento. En dicho espectro se observa una variación continua para ángulos pequeños, y para ángulos mayores se observan los diferentes picos de difracción; los picos más prominentes están relacionados con mayores concentraciones del compuesto que representa. Esta figura muestra, a la derecha, el menú que aparece en la pantalla gráfica de análisis; como ejemplo del uso de este menú podemos apreciar los resultados de presionar la combinación de teclas Ctrl F4 en la Figura N° 2. A su vez, ésta presenta los picos de difracción con mejor estadística marcados, así como una señal en el centroide del

pico. Los picos marcados corresponden a los que tienen errores estadísticos menores a 40% y correlacionan con un modelo de pico *gausiano*. Los resultados numéricos de la búsqueda antes mencionada se muestran en la Tabla N° 1. Esta tabla es el resultado de imprimir el reporte bajo el control del programa. En ella se muestran los valores más importantes de la adquisición de datos y búsqueda de picos. Los parámetros de búsqueda se refieren al modelo de pico utilizado para la búsqueda, en este caso una distribución *gausiana* acotada a 18 canales (ordinal que corresponde a cada intervalo angular de medición) con una dispersión de 7 canales (*fwhm*: ancho completo de pico a media altura total); los parámetros experimentales se refieren al ángulo 2θ inicial y final del barrido así como el número total de canales en dicho barrido y las características del tubo del emisor de rayos X. El reporte correspondiente a la búsqueda muestra el canal donde está ubicado el pico, su ángulo 2θ correspondiente, el área neta bajo el pico, el error estadístico porcentual calculado de acuerdo a la estadística de Poisson así como la distancia d en Å.

Figura N° 2. VENTANA DE PRESENTACIÓN DE DIFRACTOGRAMA LUEGO DE PESIONAR CTRL. F4.



5.0 Conclusión

El sistema de difracción de rayos X ha sido modernizado permitiendo de esta manera disminuir considerablemente el tiempo de análisis, evitando el tratamiento manual de los datos y disminuyendo los errores asociados a la medición aproximada de la altura de los picos y substracción de fondo ambiental. El tiempo promedio de la búsqueda de picos y cálculo de áreas es de pocos segundos, dependiendo del tamaño del espectro y del procesador que se utilice.

Desde que la señal del detector de radiaciones se toma directamente a la salida del discriminador, se han eliminado los errores asociados con la conversión de los pulsos nucleares en una señal analógica de razón de conteo (función *rate-meter*) así como las imprecisiones asociadas al registrador gráfico.

Bibliografía

- AISENBERG, E.Y. DE *et al.* 1972. *Nuclear activation techniques in the life sciences*, IAEA: 551 p.
- BROOKS, F.D. 1956. «Progr. Nucl.». *Phys. Acta*: 5: 252 p.
- COHEN, I.M. 1991. «Trans. Radioanal. Nucl. Chem»: 147: 2.
- FENYVES, E. AND O. HAIMAN. 1969. *The physical principles of nuclear radiation measurements*. Budapest, Akadémiai Kiadó: 141 p.
- NATIONAL INSTRUMENTS. 1992. *PC-TIO-10 user manual*. Texas (may).
- SIEMENS, MRS-301. 1972. *Manual de Usuario*.
- TENORIO DE LA CRUZ, F. E I.M. COHEN. 1982. *Informe nuclear*: 55 p.