



Máster Interuniversitario en Física Nuclear
Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear

Trabajo Fin de Máster
Análisis de vidrios arqueológicos con Técnicas Nucleares
no destructivas

Carla Tatiana Muñoz Chimbo

Tutores:

Dr. Miguel Ángel Respaldiza Galisteo

Dra. Inés Ortega Feliu

Dra. Blanca María Gómez Tubío

Noviembre 2023

Agradecimientos

En primer lugar, quiero dedicar unas palabras de agradecimiento a mis tutores: Dr. Miguel Ángel Respaldiza Galisteo, Dra. Inés Ortega Feliu y Dra. Blanca María Gómez Tubío por el tiempo y esfuerzo dedicado en la realización de este trabajo., por los conocimientos impartidos y las oportunidades de aprendizaje brindadas. Además de todo el tiempo compartido en la sala del acelerador tándem, en el cual fue posible mi aproximación al mundo experimental. Además, agradezco el interés mostrado por mi trabajo y la ayuda brindada por parte del personal del CNA y del CITUS.

En segundo lugar, quisiera dedicar este trabajo de fin de máster a mis padres y a mis hermanas, que han sido mi compañía incondicional, apoyo económico y emocional para llegar hasta aquí y seguir hacia un futuro exitoso.

A Juan Ferrer y Pedro Martínez por compartir conmigo la aventura de un máster interuniversitario por toda España, por los momentos alegres y estresantes que se han logrado conllevar entre tortillas de patatas, tostadas y risas.

Finalmente, dedico este trabajo a toda mi familia en Ecuador, por su cariño incondicional a la distancia y por siempre confiar en mí para conseguir mis metas y para dejar en alto el nombre de mi país.

Resumen

El estudio de vidrios arqueológicos incluye análisis composicionales aplicando métodos no destructivos, que no altera su composición o apariencia y permitan mantener la integridad de la pieza. Las técnicas de espectroscopia de rayos X PIXE y XRF son dos de los métodos más empleados en el campo de la arqueometría por su carácter no destructivo y multielemental.

En este trabajo se han analizado 12 muestras de vidrio, entre los cuales 7 son patrones de referencia con diferentes composiciones y 5 son vidrios arqueológicos provenientes del yacimiento arqueológico de “La Encarnación” en Sevilla. Para la determinación de elementos ligeros, principalmente sodio presente en importantes concentraciones en vidrios arqueológicos se ha puesto a punto la línea de haz externo y el instrumental necesario, además de implementar nuevos detectores y mejoras en el sistema de medida de dosis, con los que se han llevado a cabo medidas simultáneas de PIXE en atmósfera de helio y PIGE. Adicionalmente se han analizado los patrones de referencia con un analizador XRF portátil para evaluar la validez y precisión de sus resultados, y compararlos con los obtenidos mediante PIXE en helio dada la gran diferencia instrumental y física entre estas dos técnicas.

PIXE en atmósfera de helio proporciona concentraciones con gran exactitud para elementos mayoritarios y minoritarios con limitaciones en la detección de elementos traza debido a efectos de la matriz, interferencias espectrales y la baja eficiencia del detector a bajas energías. En la determinación de sodio, PIXE y PIGE trabajan a diferentes profundidades, lo cual es útil en análisis de vidrios arqueológicos ya que estos se ven alterados por la corrosión y la composición superficial no representa al material en volumen. Finalmente, el analizador portátil de XRF ha proporcionado resultados fiables únicamente para elementos mayoritarios.

Índice de Contenidos

1. Introducción.....	5
2. Técnicas de análisis empleadas	7
2.1. Conceptos fundamentales.....	7
2.1.1. Espectroscopía de emisión de rayos X.....	7
2.1.2. Espectro de emisión característico.....	8
2.1.3. Ventajas de espectroscopía de emisión de rayos X.....	11
2.2. Emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE)	12
2.2.1. Espectro PIXE.....	13
2.2.2. Radiación de fondo de un espectro PIXE.....	14
2.2.3. Equipo experimental.....	16
2.2.4. Límites de detección.....	29
2.2.5. Análisis cuantitativo	30
2.3. Técnica PIGE: determinación de elementos ligeros.....	33
2.4. Fluorescencia de Rayos X (XRF)	35
2.4.1. Fuentes de excitación.....	35
2.4.2. Equipo Instrumental de XRF	36
2.4.3. Ventajas de la aplicación del analizador portátil XRF.....	38
3. Resultados y discusión.....	39
3.1. Patrones de referencia.....	39
3.1.1. Resultados PIXE en helio	41
3.1.2. Conveniencia de la atmósfera de helio	45
3.1.3. Determinación del sodio por PIXE y PIGE.....	47
3.2. Vidrios Romanos procedentes de la Plaza de la Encarnación, Sevilla.....	48
3.2.1. Resultados de vidrios de la Encarnación mediante PIXE en atmósfera de helio	49
3.2.2. Vidrios de la Encarnación: determinación de sodio.....	51
3.3. Resultados del analizador portátil de XRF	52
3.3.1. Análisis cualitativo del espectro	52
3.4. Comparación PIXE con XRF	59
4. Conclusiones	61
5. Referencias	63
6. Apéndice.....	66

1. Introducción

La caracterización de objetos de interés histórico es esencial para conocer y entender los hechos relacionados con la vida de antiguas culturas, mediante un estudio composicional de muestras arqueológicas es posible identificar la procedencia de sus materias primas, reconstruyendo las rutas de comercio, métodos de producción e interacción entre diferentes culturas en diferentes periodos cronológicos.

El estudio de objetos de importancia arqueológica requiere métodos de análisis no destructivos que permitan a científicos e historiadores obtener información sin la necesidad de extraer muestras ni alterar la composición o apariencia de objetos valiosos e insustituibles. Además, se requieren métodos rápidos, versátiles que permitan analizar un gran número de objetos de excavaciones arqueológicas y colecciones de museos sin verse limitados por el tamaño y forma de los objetos. Por lo cual técnicas basadas en espectroscopia de rayos X característicos como la emisión inducida por partículas (PIXE) y fluorescencia de rayos X (XRF) representan una gran herramienta de análisis elemental de objetos de importancia arqueológica.

La técnica de análisis PIXE desarrollada en 1970 por Johansson et al (Johansson, Campbell y Malmqvist, 1995) presentó un método de carácter multielemental con alta sensibilidad para determinar la composición elemental de objetos, empleando un haz de protones a 2 MeV y un sistema de detección con detectores Si(Li) en una cámara de irradiación lo cual limitaba el tamaño y forma de la muestra, creando la necesidad de muestrear objetos de gran tamaño, y quitando el carácter no destructivo de la técnica.

La aplicación de PIXE en el haz externo fue la solución a estas limitaciones con la extracción del haz de partículas (generalmente protones) al aire en presión atmosférica a través de una ventana delgada al final del tubo del haz, sin someter a las muestras al vacío en la cámara de irradiación. Esta particularidad del haz en aire proporcionaba el carácter no destructivo de la técnica, pero impedía la medida de elementos ligeros debido a que sus rayos X se veían frenados por el aire, limitando la sensibilidad para números atómicos en $Z > 20$. Como consecuencia de lo anterior, los elementos ligeros como el Na y Mg no son medibles por esta técnica, y el Al y Si son difíciles de cuantificar, estos elementos se encuentran en importantes concentraciones en vidrios de importancia arqueológica, por lo tanto, su análisis también se ve limitado en esta técnica.

Los artefactos de vidrio bien conservados no se prestan a una técnica de análisis químico tradicional, sino a una técnica no destructiva como PIXE y XRF (Johansson, Campbell y Malmqvist, 1995). Por lo cual para la medida de elementos ligeros son necesarias condiciones experimentales que reduzcan la absorción de rayos X en el aire como la

implementación de una atmósfera de helio, o la aplicación conjunta PIXE-PIGE que permite cuantificar elementos ligeros por medio de la emisión inducida de rayos gamma.

En estas condiciones, se propone en este trabajo el análisis de vidrios de interés histórico con una importante composición de elementos ligeros mediante técnicas nucleares no destructivas. Empleando la técnica PIXE en atmósfera de helio que disminuyan la absorción de rayos X emitidos antes de llegar al detector, aplicada en conjunto con PIGE, dichas técnicas se han llevado a cabo en el Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla (CNA) en su línea experimental de haz externo, para el cual se ha puesto a punto esta línea implementando una atmósfera de helio, nuevos detectores y mejoras instrumentales en el sistema de monitorización de dosis de protones.

Además, se ha realizado la técnica de XRF implementando un analizador XRF portátil para caracterizar muestras de referencia de vidrio y comparar sus resultados con los obtenidos en PIXE en atmósfera de helio.

Todo eso para evaluar la validez y precisión de los resultados de la pistola de XRF en comparación con la técnica tradicional de PIXE que requiere de un gran instrumental para ser empleada. Es importante señalar la gran diferencia instrumental y física entre las dos técnicas, pues para PIXE es necesaria toda una línea de aceleración de partículas que permita obtener un haz de iones uniforme, colimado y estable para aplicarse esta técnica analítica. Mientras que para XRF se empleará una pistola de mano que incorpora un tubo de rayos X, detectores de silicio y un sistema de adquisición de datos que permite tomar medidas de manera muy rápida y simple, con la gran ventaja que es portátil.

La estructura de esta memoria consiste en cuatro capítulos, más este capítulo introductorio. En el capítulo 2 procederemos a definir los conceptos fundamentales y metodología de las técnicas PIXE, PIGE y XRF que se van a manejar en los capítulos siguientes. En el capítulo 3 nos centraremos en la interpretación de los resultados obtenidos de la aplicación de estas técnicas, y la comparación entre estas. Finalmente, en el capítulo 4 tenemos las conclusiones de este trabajo. Por último, se tienen las referencias que se han ido señalando a lo largo del texto y un apéndice con información complementaria.

2. Técnicas de análisis empleadas

2.1. Conceptos fundamentales

Las técnicas nucleares de análisis no destructivo son métodos utilizados para obtener información detallada sobre la composición elemental de los materiales, permitiendo comprender su estructura y propiedades. Basadas en la interacción de la radiación con la materia han demostrado ser muy útiles en una amplia gama de aplicaciones, desde análisis de materiales en la industria y la investigación científica, hasta la caracterización de objetos históricos en la arqueología.

La fluorescencia de rayos X (XRF) y la emisión inducida por partículas (PIXE) son dos técnicas analíticas bien establecidas como no-destruktivas de espectroscopía de emisión de rayos X. Son una poderosa herramienta en el análisis multielemental y la detección simultánea de varios elementos en estado sólido y líquido, con una alta sensibilidad de detección. Generalmente usadas en el análisis de elementos en el rango de $11 < Z < 92$.

Las dos técnicas mencionadas se basan en la emisión inducida de rayos X, al hacer incidir una fuente de radiación externa sobre una muestra, dando lugar a la emisión de rayos X característicos de los elementos que conforman la muestra, como se observa en la Figura 2-1, los rayos X característicos emitidos serán analizados con ayuda de un espectrómetro adecuado.

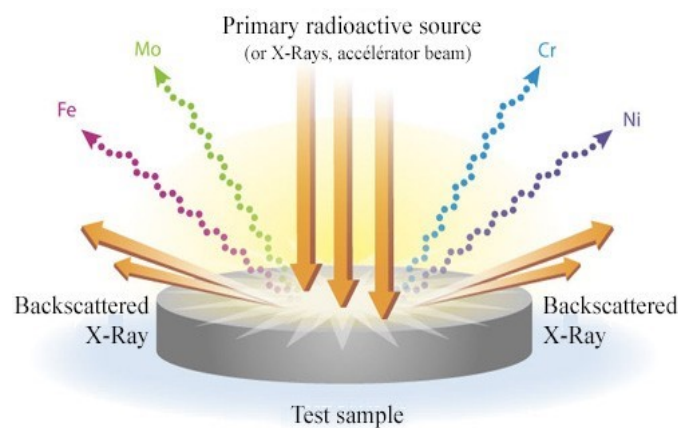


Figura 2-1 Emisión de rayos X característicos, obtenido de (Radiactivity.eu.com, 2023)

2.1.1. Espectroscopía de emisión de rayos X

La espectroscopía de emisión de rayos X es una técnica que se utiliza para analizar la composición elemental y química de una muestra mediante la producción de rayos X característicos, cuando la muestra es excitada con una fuente de energía apropiada como rayos X, rayos γ o partículas cargadas.

Para identificar y cuantificar elementos que componen una muestra es necesaria una fuente externa que induzca la emisión de rayos X característicos, como fotones mediante

la técnica conocida como “Fluorescencia de rayos X” o XRF (del acrónimo inglés “X-Ray Fluorescence”) o partículas cargadas formando haces de iones en la técnica denominada PIXE (“Particle Induced X-Ray Emission”) o de electrones en EPM (“Electron Probe Microanalysis”).

Los elementos que conforman una muestra pueden ser identificados cualitativamente mediante las energías de los rayos X emitidos, mientras que las concentraciones pueden ser determinados por la intensidad de estos rayos X característicos (Verma, 2007).

La emisión de rayos X característicos surge de desexcitaciones electrónicas, producidas al crearse una vacante en las capas atómicas internas. Estas vacantes suponen un estado inestable para el átomo, que vuelve a una situación de estabilidad transfiriendo electrones de capas externas hacia las vacantes y liberando el exceso de energía mediante la emisión de fotones de rayos X característicos de acuerdo con la diferencia de energía de enlace entre ambos niveles. La desexcitación también puede tener lugar mediante la emisión de electrones Auger, cuando la energía liberada es transferida a otros electrones de capas externas de mayor energía, eyectándolo del átomo. El efecto Auger es más común en elementos de Z muy baja, mientras que la emisión de rayos X tiene una mayor probabilidad en elementos pesados.

2.1.2. Espectro de emisión característico

El espectro de emisión característica está formado por una serie de líneas espectrales características del elemento emisor originadas por la transición de electrones de capas externas del átomo de mayor energía a capas internas con menor energía como consecuencia de la producción de una vacante.

Para comprender el origen de las líneas características es importante mencionar la estructura del átomo. Según el modelo de Bohr, el átomo está formado por un núcleo que contiene Z protones y $A-Z$ neutrones, alrededor del cual orbitan Z electrones. Estos electrones se encuentran ordenados en capas de acuerdo con su energía según el principio de exclusión de Pauli, designadas como capas K, L, M, N etc., siendo la capa K la más cercana al núcleo. Los niveles de energía de las capas electrónicas son propios de cada elemento dependiendo de su Z , por lo cual como la transición corresponde a la diferencia en energía entre los orbitales electrónicos, el fotón emitido tiene una energía característica de esta diferencia y por lo tanto, también será característica del elemento (Valentinuzzi, 2008).

La emisión de rayos X es gobernada por las reglas de selección permitidas en las transiciones dipolares eléctricas: $\Delta n \geq 1, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$, donde n es el número cuántico principal, l es el número cuántico del momento angular orbital y j el número cuántico del momento angular total (Scrivano, 2015).

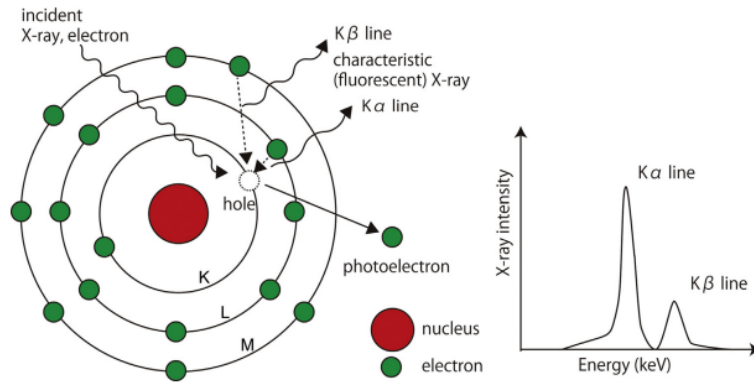


Figura 2-2 Esquema de la producción de rayos X característicos, obtenido de (Uo, Wada y Sugiyama, 2014)

Los rayos X emitidos son etiquetados con la letra de la capa donde se produjo la vacante (K, L, M o N) y con subíndices de letras griegas (α , β o γ) para indicar la capa desde la que se originó la transición. Una vez que las diferentes capas pueden tener subniveles es necesario incluir un segundo subíndice numérico (α_1 , α_2 , β_1 , β_2) para denotar las transiciones desde dichos subniveles. Es decir, un fotón $K\alpha$ representa una transición desde la capa L ($n=2$) hacia la capa K ($n=1$) como se ilustra en la Figura 2-2, mientras $K\alpha_1$ es originado del nivel $2p_{1/2}$ y $K\alpha_2$ del nivel $2p_{3/2}$ dejando un hueco en los subniveles $2p$, mientras que las líneas $K\beta$ dejan un hueco en las capas $3p$.

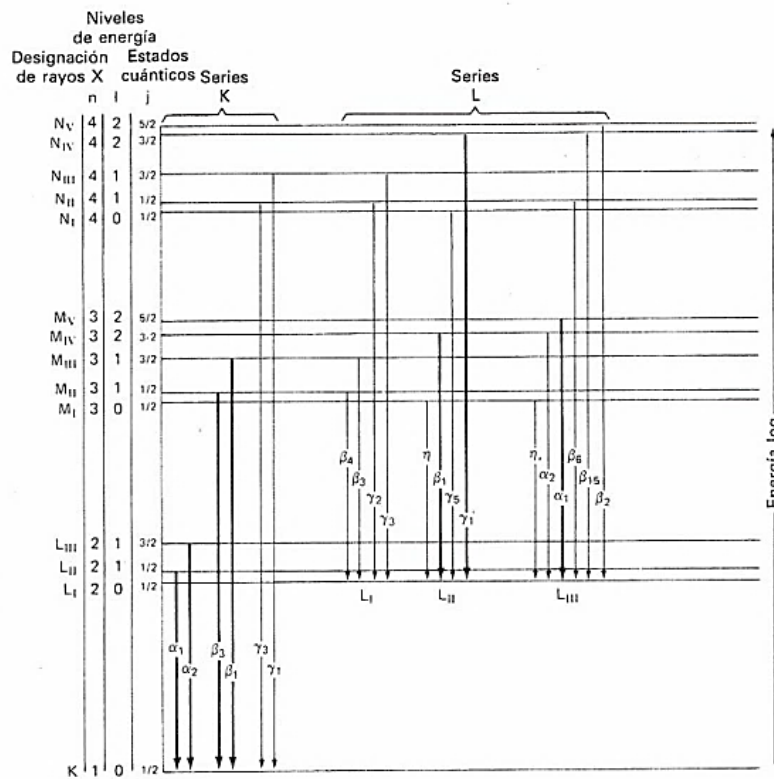


Figura 2-3 Diagrama en escala logarítmica de niveles de energía y transiciones de rayos X. Obtenido de (Gomis, 2008)

La diferencia de energía entre los niveles L y K son significativamente mayor que entre los niveles M y L como se observa en la Figura 2-3, por lo tanto, las líneas K aparecen a mayor energía que las L y las M. Además, las diferencias de energía entre niveles aumentan regularmente con el número atómico Z debido al aumento de carga del núcleo, por esta razón las líneas K aparecen a mayor energía en elementos pesados (Gomis, 2008)

Para los elementos de Z baja las líneas K_α y K_β deben considerarse como una sola emisión en los espectros adquiridos mediante detectores Si(Li) o LEGe, debido a su resolución típica de unos 140 eV, que es insuficiente para resolver la diferencia de energía entre las líneas de emisión K de elementos ligeros (unos 10-20 eV). A medida que el número atómico crece, la separación entre las líneas de una serie aumenta, siendo capaz de distinguirse las líneas $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$ y $K_{\beta 2}$. De todas las transiciones permitidas por la regla de selección, solo algunas posibles tendrán una intensidad apreciable, pues dependerá de la probabilidad de que la radiación incidente ionice el átomo en ese nivel y la probabilidad de que ocurra dicha transición.

A continuación, se presenta un espectro de rayos X de una muestra de vidrio utilizando la técnica PIXE con atmósfera de helio (Figura 2-4), en el cual se pueden apreciar las líneas K para elementos de Z baja como el Na, Mg, Al, Si y K; líneas K_α y K_β para elementos de $Z > 19$ y algunas líneas L para elementos más pesados como el Ba que se muestra en color azul.

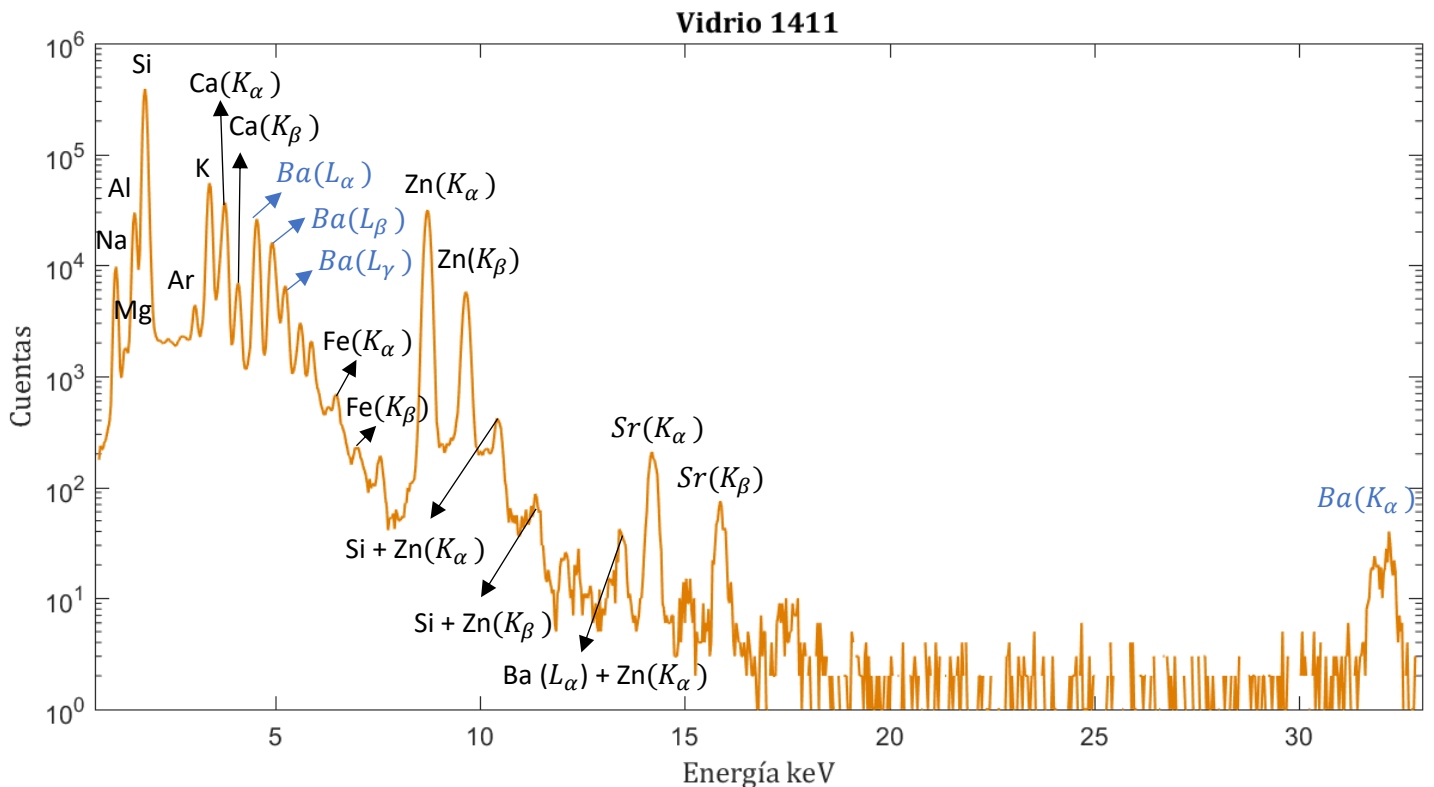


Figura 2-4 Espectro de emisión de rayos X inducidos mediante PIXE en atmósfera de helio de una muestra de vidrio.

2.1.3. Ventajas de espectroscopía de emisión de rayos X

La espectrometría de rayos X de emisión, en concreto las técnicas de fluorescencia de rayos X, y PIXE, que utilizan como fuente primaria fotones de alta energía (rayos X y gamma), y haces de iones respectivamente para producir la radiación secundaria de rayos X características Poseen ciertas ventajas:

- En una visión general el espectro de rayos X característicos es relativamente simple, ya que hay un conjunto limitado de líneas de emisión para cada elemento de la tabla periódica comparadas con otras técnicas de análisis molecular de compuestos químicos en la que existen una amplia variedad de líneas de emisión de acuerdo con los distintos compuestos químicos que hay.
- Análisis no destructivo: La muestra después de ser analizada mantendrá su estado original sin producir alteraciones en ellas, no obstante, en algunos casos se puede producir activaciones de centro de color en materiales sensibles, aunque estos son reversibles.
- Multielemental: Todos los elementos en la muestra pueden ser estimados simultáneamente en una sola medida, con ciertas limitaciones instrumentales en la detección de rayos X (Verma, 2007). Estas técnicas proporcionan información de la composición elemental, sin proporcionar información sobre su estequiometría
- Permite el análisis de muestras en cualquier fase, sólida, líquida o gaseosa, con requisitos mínimos de preparación.
- Análisis in vivo en un amplio rango: Es posible observar la formación de los espectros mientras se está realizando la medida, siendo observables los elementos trazas, minoritarios y mayoritarios simultáneamente.

2.2. Emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE)

En 1970 Johansson et al. (Johansson, Akselsson y Johansson, 1970) presentaron PIXE como un novedoso método de análisis multielemental, basado en la emisión inducida de rayos X característicos al irradiar una muestra con protones de unos pocos MeV de energía y detectar estos rayos X con detectores de Si(Li). Actualmente esta técnica no solo usa protones para bombardear la muestra, usa partículas alfa y haces de iones pesados como fuente primaria de radiación para ionizar y excitar los átomos de la muestra y producir una consiguiente desexcitación a través de la emisión de rayos X característicos. Estos proporcionan información sobre la composición elemental del blanco, permitiendo ser identificados cualitativamente por la energía de los rayos X emitidos, mientras que las concentraciones de los elementos presentes en las muestras son determinados por la intensidad de estos.

Forma parte de las técnicas IBA (Ion Beam Analysis), en las que se emplean haces de iones para caracterizar y analizar la composición elemental y estructura de muestras sólidas, con aplicaciones en una amplia gama de campos de investigación, siendo las más destables las ciencias de materiales, la medicina, la investigación medioambiente, el arte y la arqueometría. Destaca en esta última por el carácter no destructivo de esta técnica que permite conservar la integridad de objetos irremplazables con gran importancia histórica y cultural.

En la técnica PIXE se pueden distinguir 4 etapas, (i) interacción del haz de iones con la muestra a analizar; (ii) emisión de rayos X característicos de la muestra; (iii) detección de rayos X, procesamiento de la señal y obtención de espectros; y (iv) análisis cualitativo y cuantitativo de los espectros para obtener las concentraciones elementales de la muestra.

En PIXE tiene lugar cuatro procesos físicos principales:

- Los haces de iones al atravesar la muestra interaccionan con los electrones de esta, disminuyendo su energía a lo largo de su trayectoria (poder de frenado)
- Las partículas cargadas bombardean el material, penetran en este y experimentan numerosas colisiones inelásticas con los átomos de la muestra (ionización).
- La emisión de rayos X característicos se da con una determinada probabilidad de acuerdo con la sección eficaz de producción de rayos X
- Rayos X emergentes de la muestra creados en capas profundas tienen que recorrer cierta distancia dentro del material antes de salir, son atenuados en el material

El análisis espectrométrico de esta emisión inducida puede conducir a la identificación de los elementos específicos presentes en la muestra y sus concentraciones, así como

en que parte de la muestra se acumulan, obteniendo información de algunas propiedades composicionales de la muestra, además de estudio del grosor, posición o gradiente de concentración de muchas capas de elementos o compuestos. Es importante destacar que no permite determinar compuestos orgánicos ni estequiometría de las moléculas.

2.2.1. Espectro PIXE

El espectro PIXE representa gráficamente el número de cuentas registradas por el detector frente a la energía depositada por la radiación. Es importante considerar los diversos efectos que se producen en el detector al incidir la radiación y como se registran las cuentas, es necesario comprender los elementos característicos del espectro PIXE para una correcta identificación de las líneas de emisión en su análisis cualitativo y cuantitativo. El espectro PIXE posee los siguientes elementos característicos:

- **Líneas de emisión características:** Los detectores más utilizados en PIXE se basan en un detector de semiconductor de energía dispersiva, que puede ser de silicio como el Si(Li) y el SDD (“Silicon Drift Detector”) de deriva de silicio que usaremos en este trabajo o de germanio como el LEGe (Low Energy Germanium). Estos detectores son sensibles a rayos X comprendidos entre 1 y 50 keV, para medir líneas K de elementos con Z entre 11 (Na) y 56 (Ba), además líneas L para elementos más pesados e incluso líneas M a partir de Z=65 (Ortega-Feliu, 2008).
- **Fondo:** Se debe principalmente a radiación bremsstrahlung, producida por la desaceleración de partículas cargadas como el haz incidente y los electrones eyectado. En la sección 2.2.2 se detallarán las contribuciones más importantes al fondo del espectro PIXE.
- **Picos de escape:** Son pequeños picos que aparecen a la izquierda de picos muy intensos. Cuando un fotón incidente atraviesa el volumen del detector y su energía característica es lo suficientemente alta, puede producir un fotoelectrón a partir de una capa interna del átomo del cristal, en este caso silicio. Como resultado, el átomo excitado puede emitir un rayo X característico del silicio $Si(K) = 1.74 \text{ keV}$. Generalmente estos son reabsorbidos por el volumen activo del cristal contribuyendo así al pulso de carga, pero si la excitación de átomo del silicio se produce en las proximidades del cristal, existe la posibilidad de que uno de los rayos $Si(K)$ no sea absorbido, produciendo señales eléctricas en el detector con la energía del fotón proveniente de la muestra menos 1.74 keV. Este efecto aparece para picos intensos, por lo que, todos los picos con cuentas significativo tienen la posibilidad de crear un pico de escape visible.

- **Picos suma:** Se producen cuando dos fotones coinciden al entrar al detector y el tiempo de detección entre estos es menor que el tiempo de formación del pulso electrónico, dando lugar a un único pico con la suma de las dos energías. Estos picos se encuentran a menudo cuando hay altas tasa de conteo.

A modo de ejemplo, en la Figura 2-5 se presenta el espectro PIXE del patrón de referencia de vidrio 1831, en el cual es posible apreciar picos bien definidos que corresponden a las líneas de emisión del Na, Mg, Al, Si, Ca, Fe y Sr, y otros picos de menor altura de S, Ar, K y Ti, y en el caso de los picos de mayor altura como el Si y el Ca presentan picos suma entre sus emisiones.

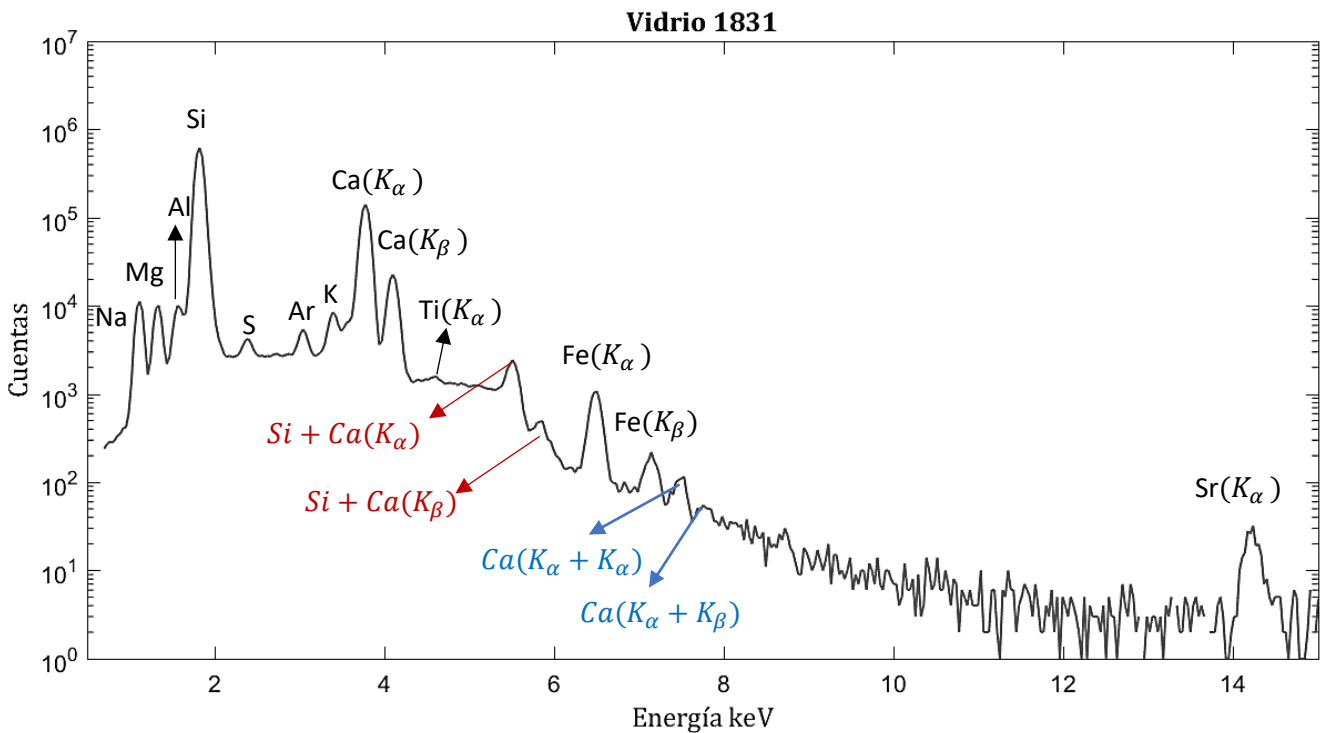


Figura 2-5 Espectro PIXE del vidrio estándar de referencia 1831

2.2.2. Radiación de fondo de un espectro PIXE

Además de los rayos X característicos emitidos, el espectro presenta un fondo el cual surge del bremsstrahlung de los iones incidentes, electrones secundarios y de radiación gamma producida por reacciones nucleares (Johansson, Campbell y Malmqvist, 1995).

El bremsstrahlung de los iones incidentes, normalmente protones, se producen por la interacción Coulombiana de estos con los núcleos de la muestra, esta energía de frenado abarca desde 0 hasta la energía cinética del proyectil. Su sección eficaz es:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{cA_p Z_p^2 Z^2}{E_p E_x} \left(\frac{Z_p}{A_p} - \frac{Z}{A} \right)^2 \quad (2.1)$$

Donde c es una constante, Z_p , A_p y E_p son el número atómico, masa atómica y energía del proyectil, mientras que Z y A se refieren al blanco y E_x es la energía del fotón emitido.

El principal contribuyente del fondo de baja energía es el bremsstrahlung producido por los electrones originado por tres procesos distintos:

1. **Bremsstrahlung producido por electrones secundarios (SEB):** Este efecto ocurre en dos pasos: en el primero, el haz incidente interacciona con un electrón de la capa electrónica y este sale eyectado con una cierta energía transferida por el ion. Para una colisión frontal entre un ion de masa M_p y energía E_p , y un electrón estacionario de masa m_e , la máxima energía cinética cedida al electrón es

$$T_m = \frac{4m_e}{M_p} E_p \quad (2.2)$$

Y como segundo paso, este electrón liberado al moverse a través de la muestra interacciona con los núcleos del blanco, emitiendo radiación de frenado como consecuencia de la aceleración sufrida (Ortega-Feliu, 2008). La máxima energía que puede emitir al desacelerarse es T_m , por lo tanto, el fondo SEB se extiende hasta esta energía en el espectro

2. **Bremsstrahlung producido por electrones cuasi-libres (QFEB):** Surge cuando la velocidad del proyectil es mucho mayor que la velocidad de los electrones orbitales libres, cuando un electrón cuasi-libre interacciona con el campo colombiano de un proyectil (Johansson, Campbell y Malmqvist, 1995).
3. **Bremsstrahlung atómico (AB):** Ocurre cuando un electrón ligado al blanco es excitado por el proyectil incidente hacia un estado continuo de energía del átomo y emite un fotón al volver a su estado ligado original (Ortega-Feliu, 2008).

En la Figura 2-6 se ilustra la contribución de cada proceso de bremsstrahlung electrónico al fondo continuo (Ishii y Morita, 1987).

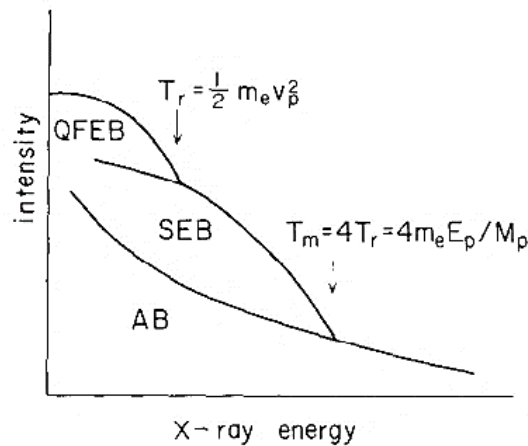


Figura 2-6 Esquema de los componentes de fondo de bremsstrahlung en un espectro PIXE de la ref. (Ishii y Morita, 1987)

Otro proceso que contribuye al fondo continuo en PIXE es la dispersión Compton de rayos gamma en el detector. Cuando se usan proyectiles de alta energía, estos pueden ser capaces de producir reacciones nucleares con elementos de la muestra y emitir radiación gamma. Dado que estos fotones tienen una energía del orden de cientos de keV, al llegar al detector interactúan con este por medio de dispersión Compton, generando un fondo esencialmente plano en la región de 1-30 keV, el mismo rango de energías en el cual se detectan los rayos X de la muestra. (Johansson, Campbell y Malmqvist, 1995)

La producción de reacciones nucleares en la muestra depende no solo de la composición mayoritaria de la muestra sino también de los elementos traza y de la sección eficaz de la reacción. Este efecto domina para proyectiles de altas energías y para proyectiles pesados, en presencia de elementos como: F, Na, Al y Si, entre otros.

En consecuencia, de lo anterior es importante elegir un proyectil de energía adecuada, que sea lo suficientemente baja para evitar la actividad residual generada por reacciones nucleares. Por lo cual se habla de una limitación experimental en la energía del proyectil por debajo de los 3 MeV, ya que por encima de este la probabilidad de reacciones nucleares con producción de rayos gamma aumenta notablemente, además que a esta energía la producción de rayos X tiene una sección eficaz máxima (Verma, 2007; Ortega-Feliu, 2008)

2.2.3. Equipo experimental

Las técnicas IBA (Ion Beam Analysis) requieren un sistema de producción de haces de iones, un sistema de transporte y focalización que dirija el haz hacia la muestra blanco, interactuando con esta y generando una respuesta de fotones o radiación detectable para obtener información elemental de la muestra.

Las técnicas de análisis PIXE y PIGE fueron realizadas en la línea de investigación de haz externo en el Centro Nacional de Aceleradores (CNA) en Sevilla, para lo cual fue necesaria la puesta a punto y realineación de esta línea debido a que se encontraba en desuso. Esta fase inicial involucró la apertura de la línea para realizar configuraciones en los elementos de enfoque como el ajuste del iris y la apertura de los colimadores y así obtener el tamaño, posición y dirección deseada del haz. Durante la fase de pruebas se empleó el sistema de monitorización para evaluar la intensidad del haz que llegaba a cada tramo de la línea, con el propósito de obtener la mayor intensidad de haz posible. Para centrar el haz se utilizó una tapa de metacrilato colocada en la trayectoria del haz para ajustar visualmente la posición del haz en la que impactará al salir de la línea.

En medidas de PIXE en helio, se creó una atmósfera de helio en la entrada al detector de rayos X mediante el uso de un capuchón y suministro de helio. En el sistema de monitorización del haz se empleó una nueva nariz de doble ventana que mejora la determinación de la dosis que recibe la muestra, lo cual es necesario para la cuantificación de las concentraciones. Adicionalmente se implementaron dos nuevos detectores para realizar medidas simultáneas de PIXE y PIGE, todas estas mejoras se detallarán más adelante en esta sección.

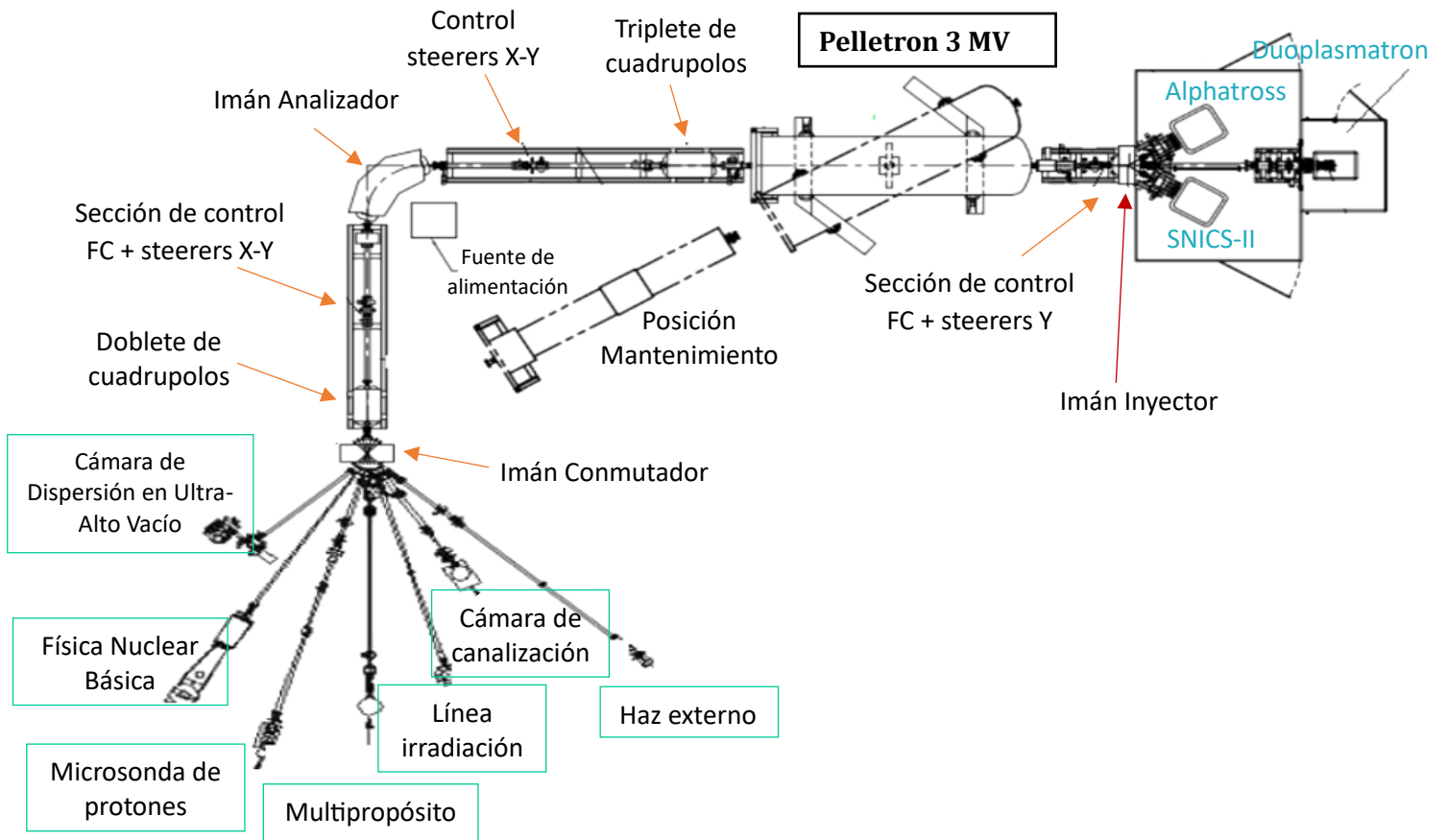


Figura 2-7 Esquema del acelerador tándem del CNA con sus 7 líneas de investigación. Adaptación del esquema de descripción del acelerador en (Labrador, 2016)

La línea de aceleración empleada en el CNA dispone de un acelerador Tándem de tipo Pelletron, modelo 9SDH-2 de National Electrostatics Corporation (NEC) con capacidad de generar hasta 3 millones de voltios (MV), el haz producido es utilizable en diversos campos de estudio, es así que el CNA cuenta con siete líneas de haz disponibles para caracterizar y modificar materiales además de realizar investigaciones de física nuclear (CNA, 2011), un esquema del acelerador utilizado y sus líneas de trabajo se presenta en la Figura 2-20.

A continuación, se realiza una breve descripción del acelerador:

1. Fuentes de iones

En el acelerador tándem hay tres fuentes de iones emplazadas a partir de las cuales se extraen los iones de interés que serán acelerados. La primera de ellas es una fuente de radiofrecuencias *Alphatross*, que ioniza un gas para generar iones ligeros negativos como H, He y N, la segunda es una fuente tipo Duoplasmatron que genera iones ligeros con una alta luminosidad a partir de descargas eléctricas en un plasma, y la tercera es la fuente de pulverización catódica (SNICS-II), capaz de producir haces de iones mediante bombardeo de iones positivos de Cs^+ sobre un cátodo cargado de un material sólido dependiendo del tipo de ion deseado (Gómez-Camacho *et al.*, 2021), esta última ha sido la encargada de proporcionar los protones que se han utilizado en las medidas de PIXE y PIGE. En la Figura 2-8 se ilustran las tres fuentes mencionadas.

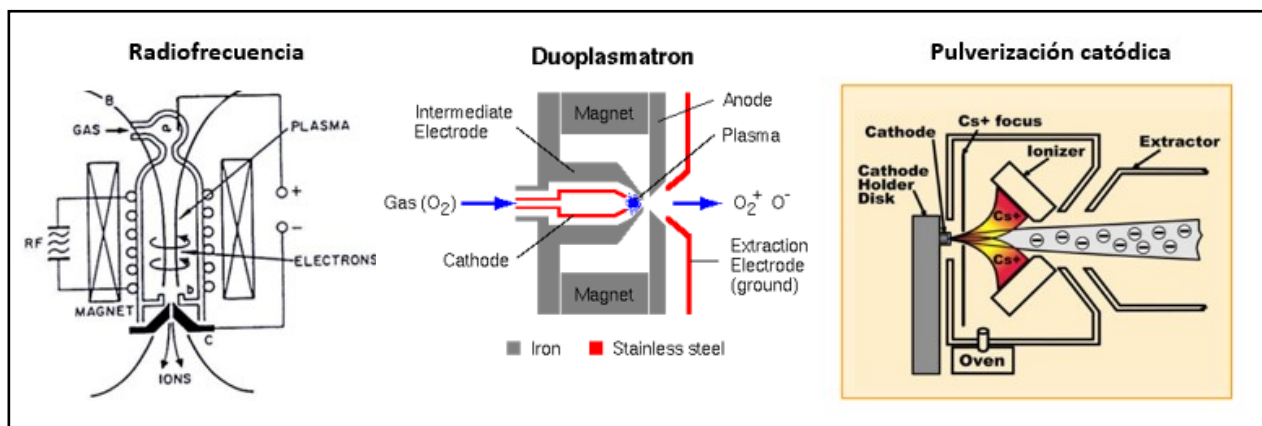


Figura 2-8 Fuentes de iones presentes en la línea del acelerador tándem del CNA. Obtenido de la referencia (García-León y Ortega Feliu, 2023)

2. Inyección de iones negativos en el acelerador

Las fuentes están conectadas a un deflector magnético que selecciona la masa deseada, este filtrado es importante especialmente para los iones provenientes de la fuente de pulverización catódica debido a que, al bombardear una muestra sólida, no solo se producirán los iones deseados, si no también compuestos que contengan impurezas (IAEA, 2000).

Los iones negativos provenientes de las fuentes son primero pre-acelerados por medio de una lente Lenz que focaliza los haces, y luego son dirigidos a la entrada del acelerador por medio de un imán inyector.

3. Acelerador Tándem de tipo Pelletron

El acelerador del CNA es un Tándem de tipo Pelletron, que se compone de una cadena de enlaces aislantes y metálicos (pellets) montados dentro de un tanque que contiene gas aislante de alta presión, generalmente el hexafluoruro de azufre (SF_6). En la Figura 2-9 se ilustra el tanque de aceleración y su cadena de pellets.

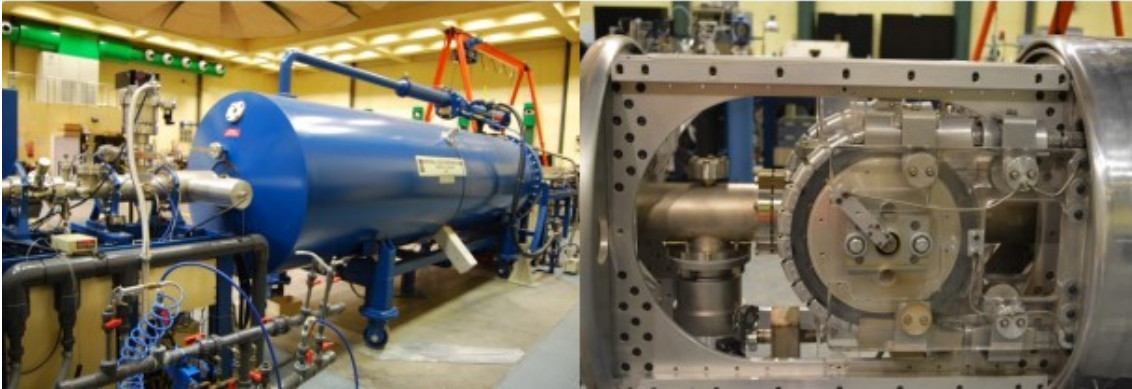


Figura 2-9 Estructura externa e interna del acelerador tándem tipo Pelletron disponible en el CNA. Obtenida de la referencia (García-León y Ortega Feliu, 2023)

Al ser un acelerador tándem la aceleración se realiza en dos etapas, como se muestra en la Figura 2-10 en la primera etapa los iones negativos inyectados se aceleran desde un potencial nulo hasta el terminal, donde son despojados de una cantidad de electrones al pasar por una zona llamada stripper que contiene gas de N_2 a baja presión.

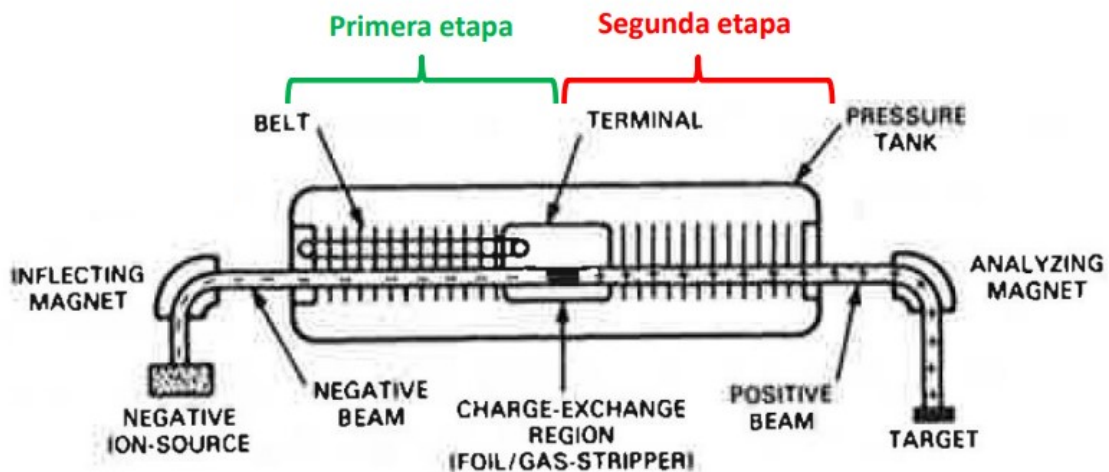


Figura 2-10 Esquema del proceso de aceleración en dos etapas en un acelerador tándem. Obtenido de (García-León y Ortega Feliu, 2023)

En la segunda etapa de aceleración, estos iones ahora cargados positivamente son repelidos por la diferencia de potencial hacia la salida del acelerador, consiguiendo una energía cinética final de:

$$E = V(1 + q) + E_{inj} \quad (2.3)$$

Donde E_{inj} se refiere a la energía de inyección del ion en el acelerador, el cual es importante tener en cuenta para conocer la energía con la que incidirá el ion en la muestra.

4. Sistemas de vacío

Dado que, en un acelerador de iones los intercambios de carga o las colisiones de dispersión pueden causar pérdida de energía y dispersión del haz de iones, se utilizan bombas de vacío a lo largo de la línea para proporcionar condiciones de vacío y ultra vacío para el paso de haces de iones, manteniendo presiones entre 10^{-3} y 10^{-4} Pa suficientes para minimizar la probabilidad de colisiones entre iones rápidos y moléculas residuales (IAEA, 2000).

A estas presiones, la pérdida de energía para iones ligeros de MeV es inferior a 1 eV por cada 1 m de longitud. En el caso de protones, la pérdida de energía sería insignificante incluso con presiones de 10^{-1} y 10^{-2} Pa (IAEA, 2000).

Cada una de las líneas de aceleración dispone de dos estaciones de vacío, una bomba previa y otra de alto vacío, además disponen de un sensor de presión y una válvula de compuerta neumática que permita mantener las condiciones de vacío en el resto de la línea si se llegara a superar un cierto umbral de presión.

5. Enfoque, dirección y monitorización del haz

Para conseguir un haz uniforme y colimado y minimizar las pérdidas de transmisión del haz es necesario un enfoque, dirección y monitorización adecuada del haz, tanto en forma como en intensidad. Para lo cual se emplean diferentes elementos de enfoque a lo largo de la línea como: lentes electroestáticas, cuadrupolos magnéticos, deflectores magnéticos también llamados steerers y rendijas también llamadas slits.

Las lentes electroestáticas y los cuadrupolos magnéticos se encargan del enfoque y dirección del haz a medida que se propaga a lo largo de la línea. Adicionalmente, los cuadrupolos permiten corregir distorsiones esféricas y cromáticas del haz, estos cuadrupolos magnéticos generalmente son unidireccionales, es decir, enfocan en un eje X o Y, por lo cual es necesario usar pares de cuadrupolos como se puede apreciar en la Figura 2-11.



Figura 2-11 Pares de cuadrupolos magnéticos usados para el enfoque del haz.

Los deflectores magnéticos (steerer) son electroimanes que se utilizan para corregir y desviar el haz de partículas a lo largo de una trayectoria deseada. Y por último las rendijas o slits que están formados por bloques de tungsteno, tienen la capacidad de limitar el tamaño y dispersión del haz de partículas, ayudando a mantener la coherencia del haz y reducir la dispersión lateral y longitudinal. Suelen ser necesarios al menos dos series de rendijas, el primero define la forma del haz mientras que el último es una rendija anti-dispersión que reduce el haz que se dispersa en los bordes de la primera rendija, eliminando el halo.

Los iones acelerados al salir del tanque de aceleración son focalizados mediante un triplete de cuadrupolos, y colimados en rendijas hacia la entrada de un imán bifocal de 90°, cambiando su trayectoria. Este es un imán analizador el cual permite seleccionar la especie iónica y el estado de carga deseado para alcanzar la energía final esperada de los iones.

La monitorización del haz se realiza por medio de los siguientes elementos:

Beam Profile Monitor (BPM): Permite determinar la posición del haz en el plano transversal, mediante un cable helicoidal con mecanismo rotatorio que cruza a través del haz vertical y horizontal en cada revolución. Un recolector cilíndrico alrededor del cable conectado a tierra recolecta la carga inducida por el cable para proporcionar una señal proporcional al haz interceptado. Este mecanismo se puede observar en la Figura 2-12.

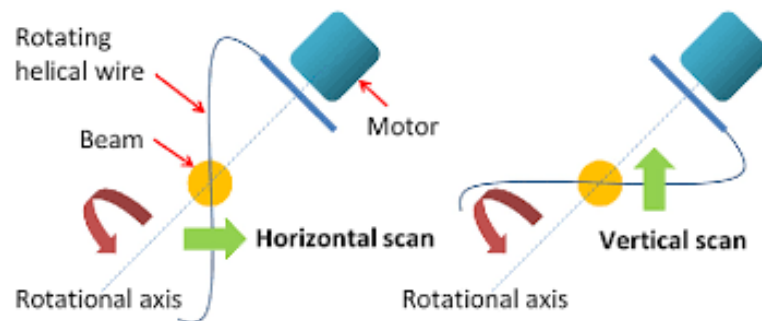


Figura 2-12 Esquema del sistema medida del perfil el haz BPM, obtenido de (Kamura et al., 2016)

Faraday cup (FC): Consiste en una placa de grafito o tántalo que se interpone al haz mediante un embolo desde el exterior, mediante un integrador de carga permite medir la tasa de corriente del haz de iones con gran precisión y asegurar una buena reproducibilidad de análisis. El hecho de usar placas de grafito o tántalo es debido a que estos no producen reacciones nucleares con los iones usados en el acelerador (Ortega-Feliu, 2008).

Una vez controladas las condiciones del haz, este es dirigido hacia un imán conmutador que lo dirigirá hacia alguna de las siete líneas experimentales a 0° , $\pm 15^\circ$, $\pm 30^\circ$ o $\pm 45^\circ$.

El funcionamiento y sincronización de todos los componentes de la línea de aceleración, incluyendo sistemas de focalización y monitorización del haz son controlados en una sala de control en el exterior del bunker que contiene el acelerador tándem y sus líneas experimentales. El software de control recupera las señales del haz y permite establecer las condiciones operativas adecuadas para los componentes de la línea.

Línea experimental de 45°: Haz externo

La técnica PIXE se puede realizar en aire a presión atmosférica, lo cual facilita la toma de medidas, sin limitar un tamaño del objeto de estudio o realizar un muestreo, además de que optimiza los tiempos en las medidas, pues no es necesario realizar vacío cada vez que se cambie de muestra. Esto es posible en la línea experimental de haz externo, en la cual el haz debe salir de la línea en condiciones de vacío hacia el exterior a presión atmosférica para bombardear la muestra.

La línea de haz externo es una de las siete líneas que dispone el CNA, en la Figura 2-13 se observa los distintos elementos que la componen:

- Rendijas objeto (object slit): define el tamaño y forma del haz
- Rendijas colimadoras (collimator slit): absorbe las partículas desviadas del eje central del haz
- Doblete de cuadrupolos magnéticos: utilizados en el enfoque y confinamiento del haz a determinados diámetros.
- Bomba de vacío turbo encargada de generar y mantener el vacío en la línea.
- Dos válvulas de compuerta neumática: una antes de las rendijas objeto y la otra antes de las rendijas colimadoras.
- Medidores de haz en la línea: Faraday cup (FC) de grafito detrás de las rendijas objeto, un visor de cuarzo con una FC de tántalo antes de la rendija colimador y otra FC de tántalo detrás de la rendija colimadora antes de salir de la línea de vacío.
- Deflectores magnéticos: Permite el correcto alineamiento del haz entre las dos rendijas.
- BPM: que permite medir la forma del haz

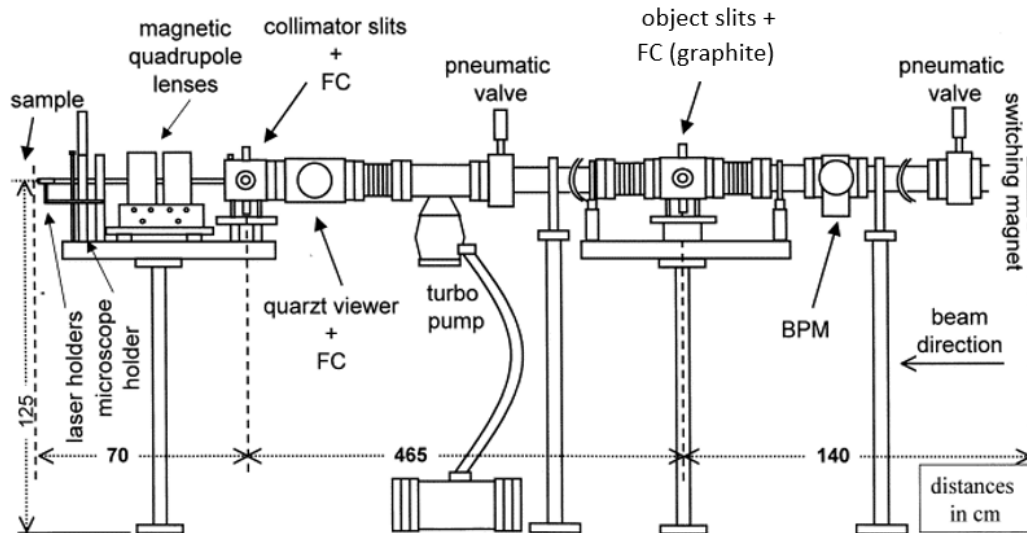


Figura 2-13 Esquema del haz externo, modificación de la imagen obtenida en (Ontalba Salamanca et al., 2001)

En la puesta a punto de la línea fue necesario abrirla para alinear y centrar el haz, se tuvo que ajustar el iris (situado delante de las slits objetos) encargado de la apertura del haz, este punto fue crucial para poder regular la intensidad y resolución en el haz; y se realizaron pruebas exhaustivas para asegurar la optimización de la transferencia y extracción del haz.

El extremo de la línea finaliza en una nariz metálica cerrada con una ventana que separa las condiciones internas de vacío con las externas de presión atmosférica. Con el objetivo de mejorar el posicionamiento del detector en la medida de dosis, en este trabajo se ha implementado una nariz nueva con doble ventana de aluminio como se observa en la Figura 2-14, con una geometría particular que posee dos salidas, una en dirección de la muestra y otra a 45° que permitirá determinar la dosis de protones que llegan al punto de análisis, a partir de la generación adicional de rayos X en la ventana.

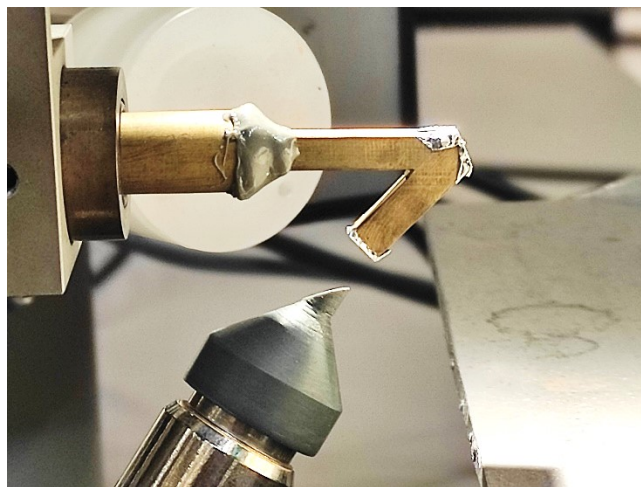


Figura 2-14 Nariz de doble ventana, la ventana superior apunta a la muestra de estudio y la ventana inferior al detector de dosis.

Los objetos de estudio se colocan sobre diferentes soportes dependiendo de su geometría, volumen y peso, y estos a su vez son montados en un sistema de posicionamiento controlado por ordenador para garantizar la precisión de los desplazamientos en las tres direcciones del espacio, con rangos hasta $X = 370 \text{ mm}$, $Y = 260 \text{ mm}$ y $Z = 50 \text{ mm}$, y una resolución de $12,5 \mu\text{m}$. Además, se dispone de un láser que permite visualizar el punto de impacto del haz en la muestra, una lente monocular para la observación de la zona irradiada de la muestra acoplada a una cámara de video conectada a un microscopio para facilitar la elección de un punto de análisis (García López *et al.*, 2000; Ontalba Salamanca *et al.*, 2001; CNA, 2011).

El montaje experimental incluye tres detectores los cuales se ilustran en la Figura 2-15, siendo el principal el detector AMPTEK encargado de recoger el espectro de rayos X proveniente de la muestra, un detector nuevo Ultra-LEGe para PIGE que sustituye al HPGe que se solía en esta línea, y un detector nuevo XGLAB para la medida de dosis de protones que llega a la muestra.

Detector principal: Fast SDD XR-100SDD de la casa fabricante Amptek, consta de un detector de 70 mm^2 de área, con un cristal de $500 \mu\text{m}$ de espesor y una ventana de berilio de $12,5 \mu\text{m}$, con un preamplificador de deriva de silicio de estado sólido (“Silicon Drift Detector” SDD) refrigerado termoeléctricamente confiriéndole un alto rendimiento con una resolución de 125 eV FWHM en el Mn en la línea K_{α} y gran eficiencia en bajas energías ideal para detectar el espectro PIXE (Amptek Inc., 2012).

Detector gamma: Ultra-LEGe de Canberra, consta de un detector de germanio (“Ultra Low Energy Germanium”) con un cristal de 10 mm de espesor, 100 mm^2 de área, ventana de $25 \mu\text{m}$ de berilio y 150 eV de resolución en energía a 5,9 keV y 550 eV a 122 keV. Montado en un criostato como sistema de refrigeración, ofrece una buena resolución y eficiencia para un amplio rango de energía (Canberra Industries, 2017).

Detector de dosis: XGLAB (X and Gamma Ray Electronics) usado para medir los rayos X producidos en la ventana de salida de la línea de haz, a partir de los cuales se puede determinar la dosis de protones que atraviesan la ventana y llegan al punto de análisis.



Figura 2-15 Detectores utilizados en el montaje experimental. Obtenido de (XGLab S.R.L, 2023; Amptek Inc., 2012; Canberra Industries, 2017)

La disposición espacial de los detectores con respecto al haz de protones y a la muestra se presenta en la Figura 2-16, en esta se puede observar que la nariz de haz tiene dos ventanas, la primera dirigida hacia la muestra y la segunda en dirección al detector XGLAB. El haz saldrá por la primera ventana incidiendo sobre la muestra, mientras que en la segunda llegarán rayos X producidos por el haz de partículas en la primera ventana los cuales serán esenciales para determinar la dosis de partículas recibidos por la muestra, un parámetro necesario en la cuantificación del espectro PIXE.

Todos estos detectores están conectados a un sistema de adquisición de datos mediante una cadena electrónica. Los rayos X inciden sobre el detector, generando una señal eléctrica proporcional a la energía depositada, esta señal es enviada a un sistema de adquisición de datos para su posterior análisis y procesamiento.

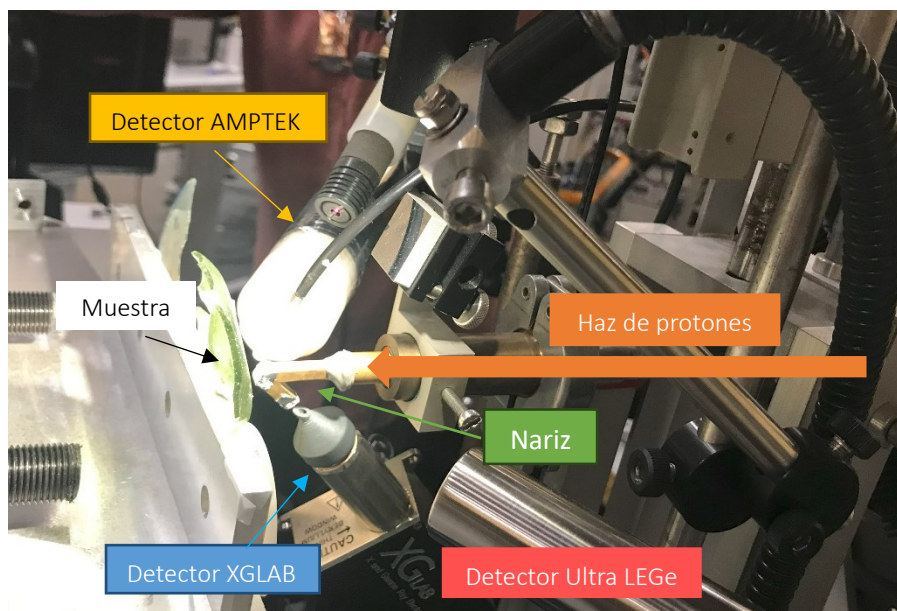


Figura 2-16 Montaje experimental de los detectores, muestra y el haz de protones incidente

Medida de dosis de protones

Para la cuantificación de la composición elemental de una muestra analizada por PIXE es importante determinar la dosis de protones que llega a la muestra, esta generalmente se mide en términos de carga acumulada en unidades de μC o por algún otro método escalable a carga, como la detección de los rayos X producidos en la ventana de la nariz del haz. Este sistema de medida de dosis consiste en que cuando el haz de iones atraviesa la ventana de la nariz de la línea, los átomos que la componen son excitados e inducidos a emitir rayos X característicos, y estos son registrados por un detector. En este proceso el número de rayos X detectados es proporcional al número de protones incidentes, lo cual permite determinar de forma indirecta la carga acumulada y la dosis de iones

incidentes en la muestra en función de los rayos X detectados, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Q_C(\mu C) = Q * f_q \quad (2.4)$$

Siendo Q_C la carga de protones acumulada en unidades de μC , Q un parámetro obtenido como el área de los rayos X detectados de la ventana de la nariz y f_q un factor de conversión a unidades de μC .

Hasta el momento se utilizaba un ingenioso sistema de medida empleando una nariz con una ventana de aluminio de $8 \mu m$ de espesor inclinada a 45° , y un detector tipo SI-PIN con un colimador con un corte de 45° de forma que su superficie esté enfrentada con la de la ventana con el propósito de detectar exclusivamente los rayos X de la ventana por lo cual se analizaba principalmente el pico de aluminio en el espectro obtenido (Ortega-Feliu, 2008).

Con el objetivo de mejorar este sistema, en este trabajo, se ha implementado una nariz que tiene una geometría con dos aperturas de salida, ambas ventanas son de aluminio de $8 \mu m$ de espesor, una de las ventanas apunta hacia el detector XGLAB posicionada a 45° de la muestra con el colimador de corte de 45° ya mencionado, lo cual mejora el posicionamiento del detector en la medida de la dosis.

La Figura 2-17 proporciona una descripción visual de los dos sistemas de medida de dosis, a la izquierda se aprecia la nariz con una sola ventana y el detector de rayos de la ventana de tipo SI-PIN utilizado en (Ortega-Feliu, 2008) y a la derecha el sistema mejorado con una nariz de doble ventana de aluminio y la geometría en la que se posiciona el detector XGLAB.

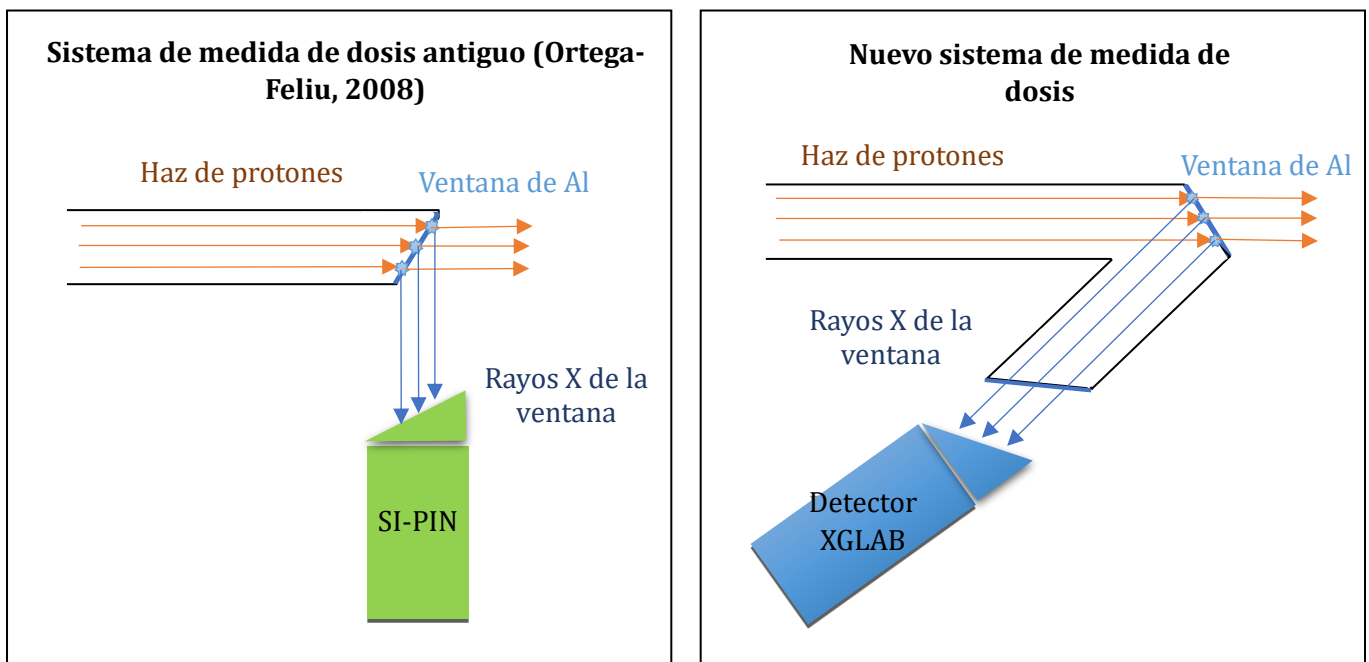


Figura 2-17 Comparación entre los sistemas de medida de dosis de partículas. A la izquierda está el sistema usado en (Ortega-Feliu,2008) y a la derecha el nuevo sistema con mejoras empleado en este trabajo.

El sistema de medida con nariz de dos ventanas permite aproximar el detector XGLAB a la salida de los rayos X de la ventana, con lo que se gana eficiencia de recuento y medidas más precisas de la dosis de partículas asegurando la detección exclusiva de los rayos X de la ventana. En la práctica, al estar el detector de dosis apartado del punto de análisis, proporciona una manipulación de las muestras más fácil y segura.

Los rayos X provenientes de la ventana detectados en el XGLab presentan un espectro formado principalmente por picos de aluminio y hierro. Como este espectro corresponde a la composición elemental de la ventana y todas las muestras fueron analizadas en el mismo día bajo las mismas condiciones experimentales de haz, se han obtenido los mismos picos para todas las muestras, pero en diferentes proporciones, como se puede observar en la Figura 2-18, en esta se comparan tres espectros obtenidos por el detector XGLab para tres muestras diferentes. Por lo cual se ha usado la proporcionalidad de los picos de aluminio en todas las muestras para obtener el parámetro Q .

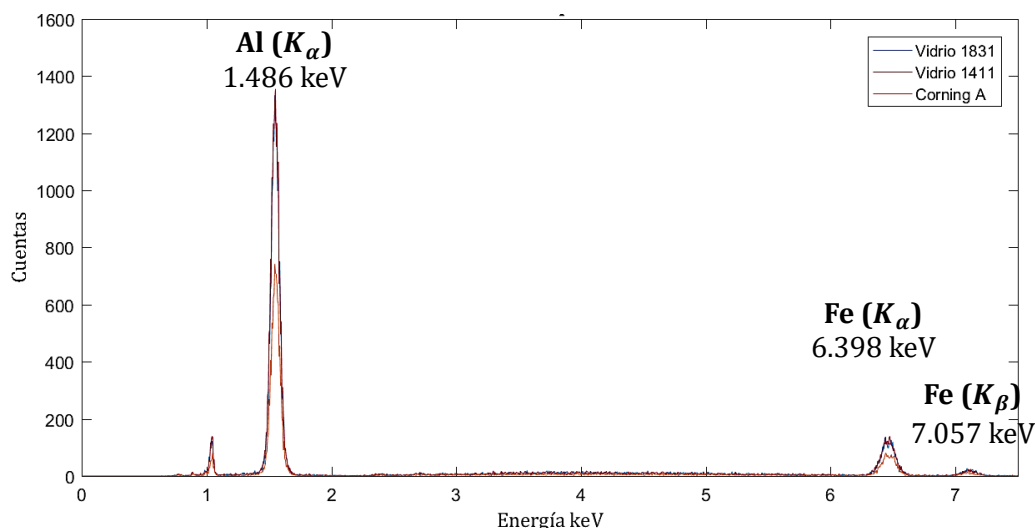


Figura 2-18 Espectro obtenido en el detector XGLAB de los vidrios 1831, 1411 y Corning A

Para cada muestra se determinó el área bajo el pico de aluminio en el espectro obtenido en XGLab y luego estos valores fueron normalizados con respecto al área bajo el pico de aluminio de uno de los espectros (en este caso se utilizó el espectro del vidrio 1831). En la Tabla 2-1 se muestra un ejemplo:

Tabla 2-1 Ejemplo de la medida de dosis de protones

Descripción	Cuentas $\times 10^3$	Q
Vidrio 1831	$18,92 \pm 0.13$	1
Vidrio 1411	$19,64 \pm 0.14$	1.038 ± 0.015
Vidrio A	$10,80 \pm 0.10$	0.571 ± 0.010

Este parámetro Q proporciona la información suficiente sobre la dosis de iones recibida por la muestra, que será muy útil para cuantificar la composición elemental, como se verá en la sección 2.2.5.

Ventajas de línea externa del haz

Es importante destacar las ventajas en esta línea de investigación, principalmente el hecho de que no hay limitación en el tamaño de la muestra que se requiere estudiar, evitando la necesidad de extraer muestras del objeto en cuestión, además el análisis en aire es apropiado para muestras que no se pueden analizar en cámaras de vacío por su tamaño, fragilidad y delicadeza, reduciendo el riesgo de daño, pues el aire disipa el calor producido sobre el punto de análisis.

Los análisis en el haz externo son rápidos y permiten un posicionamiento de muestras más fácil, debido a que no es necesario ventilar la cámara de vacío al momento de cambiar la muestra, como sucede con las otras líneas. No existe el problema de acumulación de carga sobre muestras aislantes, pues se disipa en el aire (Ontalba Salamanca *et al.*, 2001; CNA, 2011).

En aire, los rayos X característicos de elementos ligeros como el sodio, importante en muestras de vidrio antiguo, pierden toda su energía antes de llegar a ser detectados, por lo que en este trabajo se ha implementado una atmósfera de helio. Esta atmósfera se ha creado mediante el uso de un capuchón de mylar con suministro de helio fijado a la zona de contacto del detector Amptek el cual recogerá el espectro de rayos X inducidos en la muestra, como se puede observar en la Figura 2-19.

En la práctica, la atmósfera de helio tiene una absorción similar al vacío en cuanto a rayos X, pero es importante mencionar que esta atmósfera no es perfecta, por lo cual los rayos X deberán atravesar una pequeña cantidad de aire en su recorrido hacia el detector. Al reducir el espesor de aire se conseguirán obtener medidas de sodio, magnesio y aluminio con una mayor precisión.

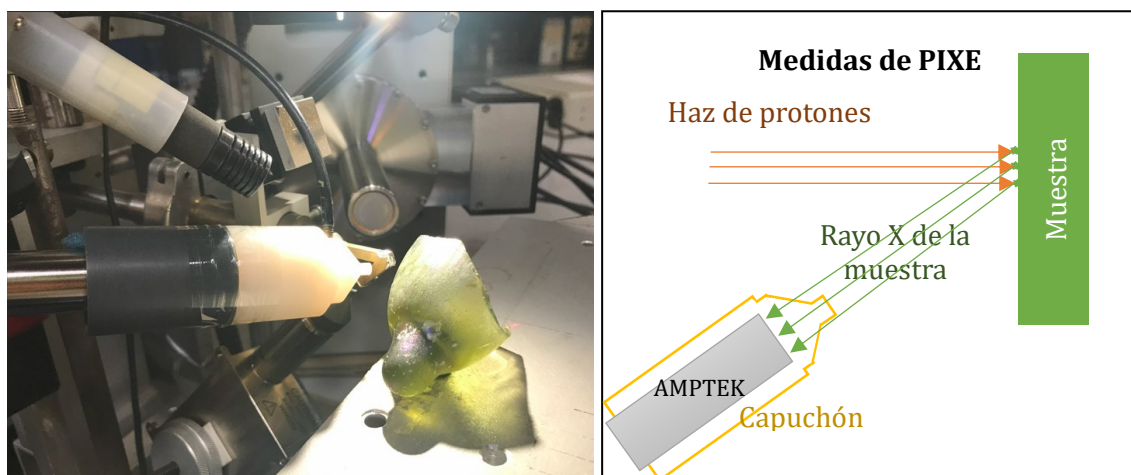


Figura 2-19 Capuchón utilizado en la implementación de la atmósfera de helio

2.2.4. Límites de detección

En la determinación de elementos de baja concentración es necesario definir un límite de detección que permita diferenciar entre las cuentas detectadas correspondientes a un elemento y el fondo.

El límite de detección o LOD (Limit Of Detection) se define como la cantidad o concentración necesaria de un elemento analizado que produce un pico de área igual a 3 veces la desviación estándar de la intensidad del fondo **B** en un intervalo de FWHM (anchura a media altura) (Ortega-Feliu, 2008). El LOD se calcula para cada elemento en particular, ya que depende de la sección eficaz de producción del rayo X como del fondo de radiación presente en el espectro y adicionalmente proporciona un valor comparativo que orienta sobre la decisión objetiva sobre la presencia o ausencia de un elemento (Johansson, Campbell y Malmqvist, 1995).

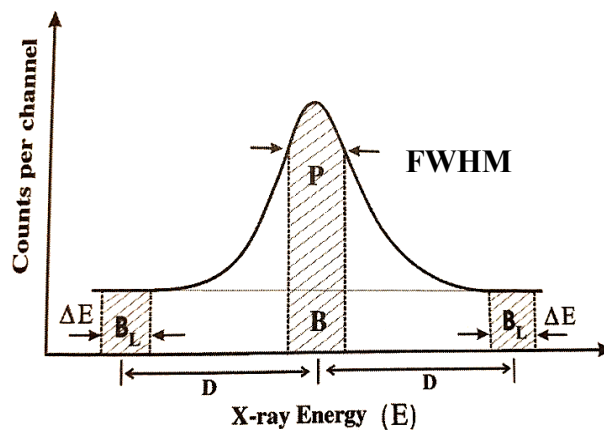


Figura 2-20 Esquema del área bajo un pico y su relación con el límite de detección. Obtenida de la ref. (Verma, 2007)

Como se muestra en la Figura 2-20, para cuantificar la concentración de un elemento en el espectro es necesario calcular el área bajo el pico. Si se integra bajo un intervalo de acuerdo con el FWHM, el número de cuentas obtenido tendrá la influencia tanto de los rayos X del elemento como del fondo.

En este trabajo se ha utilizado el programa de cuantificación GUPIX, el cual usa la siguiente expresión para la determinación del LOD:

$$LOD = 3\sigma = 3\sqrt{B} \quad (2.5)$$

Si siguiendo una distribución gaussiana, la desviación estándar se corresponde a \sqrt{B} , dando como resultado el LOD en unidades de cuentas.

Para expresar el LOD en unidades de concentración, se emplea la fórmula simplificada de PIXE, que relaciona el número de cuentas obtenido bajo el pico de rayos X a_z con la concentración de un elemento C_z .

$$C_Z = \frac{a_Z}{Y_Z Q_C \epsilon_Z \Omega T} \quad (2.6)$$

Donde C_Z representa la concentración del elemento de número atómico Z , a_Z es la intensidad (área) de la línea principal del elemento Z , Y_Z el rendimiento de producción de rayos X, Q_C la carga acumulada de iones en la muestra, ϵ_Z la eficiencia intrínseca del detector, Ω el ángulo sólido y T el factor de transmisión de los filtros usados. A partir de esta ecuación se obtiene el LOD en unidades de concentración en partes por millón (ppm):

$$LOD (ppm) = \frac{3\sqrt{B}}{Y_Z Q_C \epsilon_Z \Omega T} = \frac{3\sqrt{Y_B}}{Y_Z} \sqrt{\frac{[FWHM]}{Q_C \epsilon_Z \Omega T}} \quad (2.7)$$

donde Y_B representa el rendimiento de producción de fondo.

Al realizar las medidas experimentales se requiere obtener un LOD muy bajo, pues las concentraciones que apenas exceden el LOD son de utilidad cuestionable, ya que poseen grandes incertidumbres estadísticas asociadas.

De acuerdo con la ecuación (2.7), el LOD puede disminuir al aumentar la carga acumulada Q_C , efectuándose a través de un mayor tiempo de medición o aumento de la corriente del haz. El límite de detección mejorará mediante del uso de detectores de alta eficiencia y resolución de manera que el FWHM sea el menor posible y con la optimización del ángulo sólido (Johansson, Campbell y Malmqvist, 1995; Ortega-Feliu, 2008).

2.2.5. Análisis cuantitativo

El análisis mediante PIXE permite identificar los elementos presentes en la muestra de estudio y además cuantificar su concentración, ya que esta está relacionada con a_Z el número de cuentas bajo un pico correspondiente al rayo X de un elemento Z mediante la siguiente ecuación general:

$$C_Z = \frac{a_Z}{Y_Z \epsilon_Z Q_C \Omega T} \rightarrow \frac{a_Z}{Y_Z \epsilon_Z Q f_q \Omega T} \quad (2.8)$$

En nuestro caso se tiene bien caracterizado el detector por lo cual su eficiencia es conocida, la carga se ha obtenido a partir de los rayos X provenientes de la ventana de la nariz con la ecuación (2.4), pero el ángulo sólido y el factor de transmisión del filtro son desconocidos, y el cálculo del rendimiento Y_Z implica el uso de software de análisis. Por lo cual se ha empleado el programa informático GUPIX que permite ajustar espectros mediante el método de mínimos cuadrados no lineales y determinar las concentraciones elementales a partir de las áreas de los picos de rayos X presentes en el espectro (Universidad de Guelph, 2005). GUPIX utiliza una constante instrumental H , que es independiente de Z y de la matriz, para determinar aquellos factores de la ecuación (2.8) que son desconocidos.

En nuestro caso la constante instrumental H se describe como:

$$H = f_q * \Omega * T \quad (2.9)$$

donde f_q es el factor de conversión de carga en μC antes mencionada en la ecuación (2.4), Ω el ángulo sólido, y el factor de transmisión T debido a la atenuación de los rayos X desde la muestra hasta llegar al detector.

El valor de H se obtiene a través de la medida de patrones de referencia, es decir, muestras de concentración conocida. Se parte de un valor falso pero razonable H^* , y con este se calculan las concentraciones de los elementos del patrón C_z^* que no son reales, pero mantienen una cierta proporcionalidad con la concentración verdadera conocida. Este factor de proporcionalidad entre la concentración verdadera y la incorrecta permite determinar el valor real de H . Esta relación se expresa de la siguiente manera:

$$H = \frac{C_z^*}{C_z} H^* \quad (2.10)$$

En sistemas bien caracterizados con carga correctamente determinada y filtros de dimensión y composición conocida, la constante H representa únicamente al ángulo sólido Ω . En contraste, si el factor T no está determinado, H será dependiente de la energía de los rayos X, como es nuestro caso.

Para determinar el factor de transmisión es necesario tener en cuenta que la muestra se encuentra a una cierta distancia del detector y además se ha colocado un capuchón de mylar que tiene un pequeño agujero (Figura 2-19) para realizar las medidas en atmósfera de helio. De acuerdo con estas condiciones la atenuación de rayos X se produciría tanto en el aire como en el capuchón, este capuchón al tener un agujero dificulta el cálculo de la atenuación por lo cual es necesario hacer un “modelo” de este filtro.

El modelo del filtro se ha calculado mediante el ajuste del factor T en un espectro obtenido la medida de un material de referencia. Para determinar T , es necesario conocer las dimensiones y elementos que componen el filtro y el agujero, por lo cual se parametriza T con valores aproximados y se calcula H . Si se obtiene un valor diferente para cada energía de los rayos X, la parametrización del filtro no es válida. Mientras que si se obtiene un valor H constante, se ha logrado modelar satisfactoriamente la atenuación de los rayos X. Para este ajuste es necesario usar un material de referencia formado de elementos ligeros y pesados, los rayos X de los elementos pesados atravesarán el filtro mientras que los ligeros serán absorbidos, por lo cual nos hemos fijado en estos para ajustar el espectro del filtro y el agujero.

En este trabajo se han realizado medidas tanto en aire como en atmósfera con helio, en ambos casos se ha utilizado un capuchón de mylar en el montaje experimental, sin suministro de helio en el primer caso y como helio en el segundo. De acuerdo con el modelado del capuchón se ha obtenido un filtro de mylar de 2.2 mm de espesor y un

agujero con apertura del 33% respecto al área activa del detector. En el caso de las medidas en aire se ha considerado un filtro 38 mm de aire, entre la muestra y el detector, y en el caso de las medidas con helio un espesor de 2 mm de aire, debido a que en la práctica, el helio tiene una absorción muy similar al vacío como se mencionó anteriormente y que la atmósfera creada no es perfecta.

En conclusión, las concentraciones de elementos determinadas mediante GUPIX se han obtenido a partir del valor H , el valor Q proporcional a la carga acumulada, los valores teóricos de los rendimientos y eficiencia de detección en conjunto con el área debajo del pico y el área del límite de detección (Universidad de Guelph, 2005). Una vez realizados los cálculos, GUPIX proporciona una tabla de resultados con las concentraciones de los elementos identificados en unidades de parte por millón (ppm) con su respectivo error porcentual, el límite de detección asociado y una columna de decisión sobre la presencia del elemento en el espectro en base al LOD calculado.

La columna de decisión proporciona información sobre la validez de un resultado obtenido en GUPIX, este puede tener 3 opciones:

- **Y (Si):** Confirma la presencia de elemento, dada cuando la concentración informada C es 11 veces el error absoluto σ_c por encima del LOD, es decir:

$$C > 11\sigma_c + LOD \quad (2.11)$$

- **N (No):** Este es un rechazo automático de la presencia de ese elemento, teniendo concentraciones por debajo del LOD. Es decir, la concentración informada está más de un σ_c por debajo de LOD:

$$C + \sigma_c < LOD \quad (2.12)$$

- **?:** Representa todos los valores entre estos dos casos límite, dejando en manos del usuario la decisión sobre la aplicabilidad de utilizar los valores de concentración informados por GUPIX. Para tomar esta decisión, se considera el siguiente criterio:

$$C - \sigma_c = C * \left(1 - \frac{E\%}{100}\right) > LOD \quad (2.13)$$

si la diferencia entre la concentración informada por GUPIX y su error absoluto es mayor que el LOD, se considera válido; de lo contrario, se descarta.

Las concentraciones proporcionadas por GUPIX están en unidades de ppm y para la presentación e interpretación de resultados, es conveniente una conversión de unidades de partes por millón a porcentaje en peso (wt % por sus siglas en inglés), usando la siguiente expresión:

$$C(\text{wt \%}) = C(\text{ppm}) * \frac{1}{10000} \quad (2.14)$$

2.3. Técnica PIGE: determinación de elementos ligeros.

Dada la necesidad de analizar elementos ligeros en muestras de vidrio que requieren un método de análisis no destructivo y no pueden ser detectados por otras técnicas nucleares, se introdujo la técnica de emisión de rayos γ inducidos por partículas (PIGE). Esta técnica involucra reacciones nucleares producidas al irradiar la muestra con haces de iones, excitando al núcleo que para volver a la estabilidad libera la energía acumulada en forma de partículas o rayos γ . La energía liberada en la reacción se relaciona con la energía de los átomos iniciales y la señal que llega al detector permite identificar los átomos de la muestra (Verma, 2007).

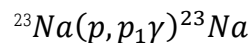


Donde a es la partícula incidente, X el núcleo blanco presente en la muestra, $[A]$ es un núcleo en un estado intermedio excitado, Y el núcleo residual y b la partícula o radiación resultante (Ortega-Feliu, 2008).

Generalmente se aplica PIGE como técnica complementaria de PIXE en aire, para determinar un amplio rango de elementos en una sola medida. En este trabajo se ha empleado PIXE en atmósfera de helio, lo que permite la determinar elementos ligeros, por lo que se realizará PIGE para comparar los resultados obtenidos en ambas técnicas, principalmente en la cuantificación de concentraciones de sodio que se encuentra en altas concentraciones en vidrios de importancia arqueológica.

PIXE y PIGE son técnicas de haces de iones o IBA por lo cual emplean una instrumentación similar, mencionada en el apartado 2.2.3 del equipo experimental. La detección de radiación γ se ha realizado con un nuevo detector Ultra LEGe que posee una mayor sensibilidad en el rango de baja energía configurado para detectar hasta 550 keV. La técnica PIGE ofrece ciertas ventajas en la determinación de elementos ligeros frente a la técnica PIXE, debido a que los rayos gamma emitidos son altamente energéticos por lo cual no es necesaria una corrección por absorción, simplificando la cuantificación, sin embargo, los espectros PIGE son más complicados de interpretar.

La determinación de sodio en PIGE con un haz de protones de 3.5 MeV, se ha realizado mediante la siguiente reacción:



En la cual los protones inciden sobre el núcleo de sodio, dejándolo en un estado excitado, para consiguientemente liberar esta energía mediante la emisión de rayos γ de 440 keV, como se aprecia en la Figura 2-21 en la que se identifica el pico del sodio.

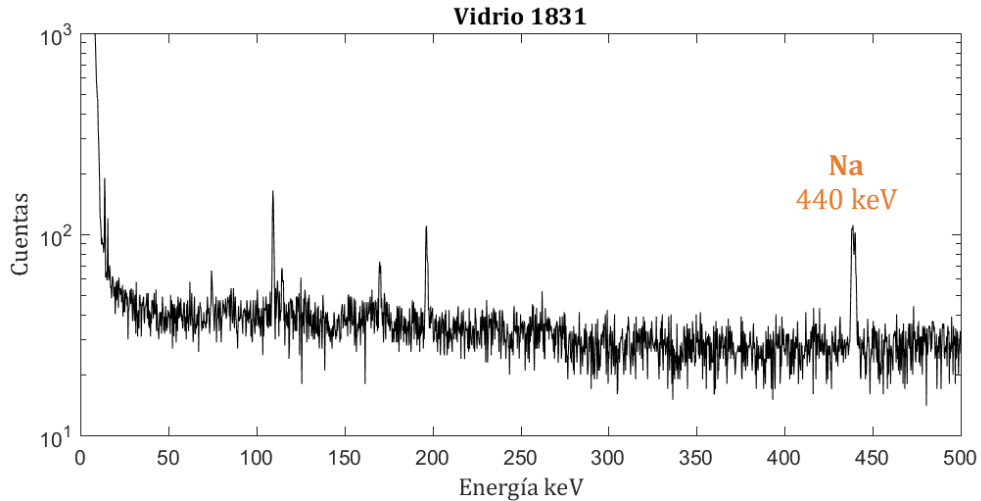


Figura 2-21 Espectro PIGE de la muestra 1831, obtenido con un detector Ultra LEGe

El espectro PIGE permite identificar los picos de interés, en este caso el pico de sodio a 440 keV y para su consiguiente cuantificación es necesario emplear patrones de referencia de composición similar medidas en las mismas condiciones experimentales. En consecuencia, se emplea la siguiente expresión obtenida de (Hirvonen, 1995) :

$$\frac{C_m}{C_p} = \frac{S_m Y_m}{S_p Y_p} = \frac{S_m a_m / Q_m}{S_p a_p / Q_p} \quad (2.16)$$

En la cual se relaciona la concentración del elemento en la muestra de interés C_m con su concentración en el patrón de referencia C_p , usando el subíndice “m” para la muestra y “p” para el patrón. Como las condiciones geométricas son idénticas y la atenuación de rayos gamma se considera despreciable, la cuantificación depende únicamente del poder de frenado S y del rendimiento de producción de rayos gamma Y . En la práctica, el rendimiento equivale al número de cuentas bajo el pico gamma a normalizado para la dosis de protones Q que ha recibido la muestra.

Si tanto las muestras a medir como el patrón poseen composiciones similares, es posible realizar una aproximación al igualar los poderes de frenado de todas las muestras con las del patrón (Ortega-Feliu, 2008). Simplificando la ecuación (2.16) de la siguiente manera:

$$C_m = C_p * \frac{(a_m / Q_m)}{(a_p / Q_p)} \quad (2.17)$$

Su incertidumbre asociada se calcula mediante propagación cuadrática, y teniendo en cuenta que las áreas bajo los picos siguen una distribución de Poisson, se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta C_m = C_m * \sqrt{\left(\frac{\Delta C_p}{C_p}\right)^2 + \left(\frac{1}{a_m}\right) + \left(\frac{1}{a_p}\right) + \left(\frac{\Delta Q_m}{Q_m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Q_p}{Q_p}\right)^2} \quad (2.18)$$

2.4. Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X o X-ray Fluorescence (XRF) es una técnica de análisis multielemental no destructiva que permite detectar y cuantificar la composición elemental de una muestra, por medio de la emisión de rayos X característicos generados por una fuente primaria de radiación.

Es importante señalar que los rayos X incidentes son capaces de penetrar en la muestra en rangos del orden de decenas de micras, es decir, la técnica proporciona información analítica de zonas superficiales.

La radiación primaria interactúa con la muestra, principalmente por efecto fotoeléctrico, ocurre cuando un fotón es absorbido por un átomo transfiriéndole toda su energía a un electrón de las capas internas, saliendo eyectado con una energía cinética que será la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía de ligadura del electrón, dejando una vacante suponiendo un estado inestable para el átomo.

En consecuencia, el átomo vuelve a la estabilidad mediante una transición electrónica llenando la vacante con un electrón orbital, produciendo una consiguiente emisión de rayos X característico, con una energía correspondiente a la diferencia de energía entre los niveles involucrados en la transición. Este mecanismo de desexcitación atómica compite con la producción de electrones Auger, en el cual el exceso de energía obtenido como resultado de llenar la vacante puede ser comunicado a otro electrón, eyectándolo fuera del átomo.

El espectro de los rayos X emitidos por la muestra, permite la identificación y cuantificación de los elementos, pero no es posible obtener información de la composición química.

2.4.1. Fuentes de excitación

La radiación primaria debe tener la suficiente energía para ionizar o excitar los átomos de la muestra, por lo cual se emplean rayos gamma o rayos X de alta energía que pueden ser producidos por dos mecanismos, el primero mediante el decaimiento espontáneo de ciertos isótopos radiactivos y el segundo mediante la interacción de electrones acelerados con un blanco metálico presente en un tubo de rayos X.

Fuentes Radiactivas

Las fuentes más comunes utilizadas son isótopos que emiten radiación gamma como el ^{241}Am con una emisión gamma de 59.5 keV, el ^{137}Cs con rayos gamma de 662 keV, el ^{57}Co con fotones de 122 keV y 136 keV entre otros.

Tubos de rayos X

Un tubo de rayos X es un recipiente en el que se ha practicado alto vacío, contiene un filamento catódico que al ser calentado emite electrones por efecto termoiónico los cuales son acelerados hacia el ánodo mediante un campo eléctrico como se puede apreciar en la Figura 2-22. Estos electrones impactan en la placa metálica del ánodo, produciéndose la emisión de rayos X, además de radiación de Bremsstrahlung, teniendo el espectro de emisión del tubo una componente discreta y otra continua respectivamente.

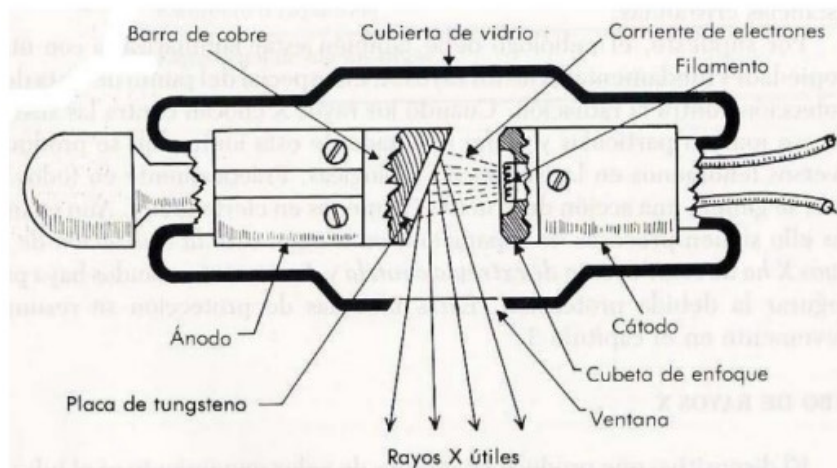


Figura 2-22 Esquema del funcionamiento de un tubo de rayos X

Los rayos X liberados salen del tubo atravesando una ventana de mica o berilio, donde también se producen rayos X característicos del Be que son de baja energía por lo que son absorbidos antes de llegar al detector.

2.4.2. Equipo Instrumental de XRF

En la técnica de XRF se ha emplea el analizador de fluorescencia de rayos X portátil en el Centro de Investigación, Tecnología e Innovación (CITIUS) de Sevilla. El analizador portátil proviene de la casa fabricante OLYMPUS, serie Vanta C con ánodo de rodio (Rh), que posee integrado un tubo de rayos X, un detector de deriva de silicio (SDD) interconectado a un procesador de señales y este a un ordenador el cual desarrollará los cálculos necesarios para identificar y determinar las concentraciones de los elementos de la muestra en un rango de elementos desde el Mg hasta U en un rango de concentración de ppm a % en peso.

El analizador XRF portátil es llamado coloquialmente “pistola de XRF” debido a su apariencia y la forma de funcionamiento en que se utiliza. La pistola XRF se puede sostener con una sola mano y apuntar hacia la muestra, al presionar el gatillo, el

dispositivo emite un haz de rayos X que incide sobre la muestra, induciendo la emisión de rayos X característicos que serán recogidos en un detector incorporado. Luego los datos adquiridos serán analizados por un ordenador interno, capaz de calcular la concentración de los elementos identificados, mostrando en pantalla su resultado.

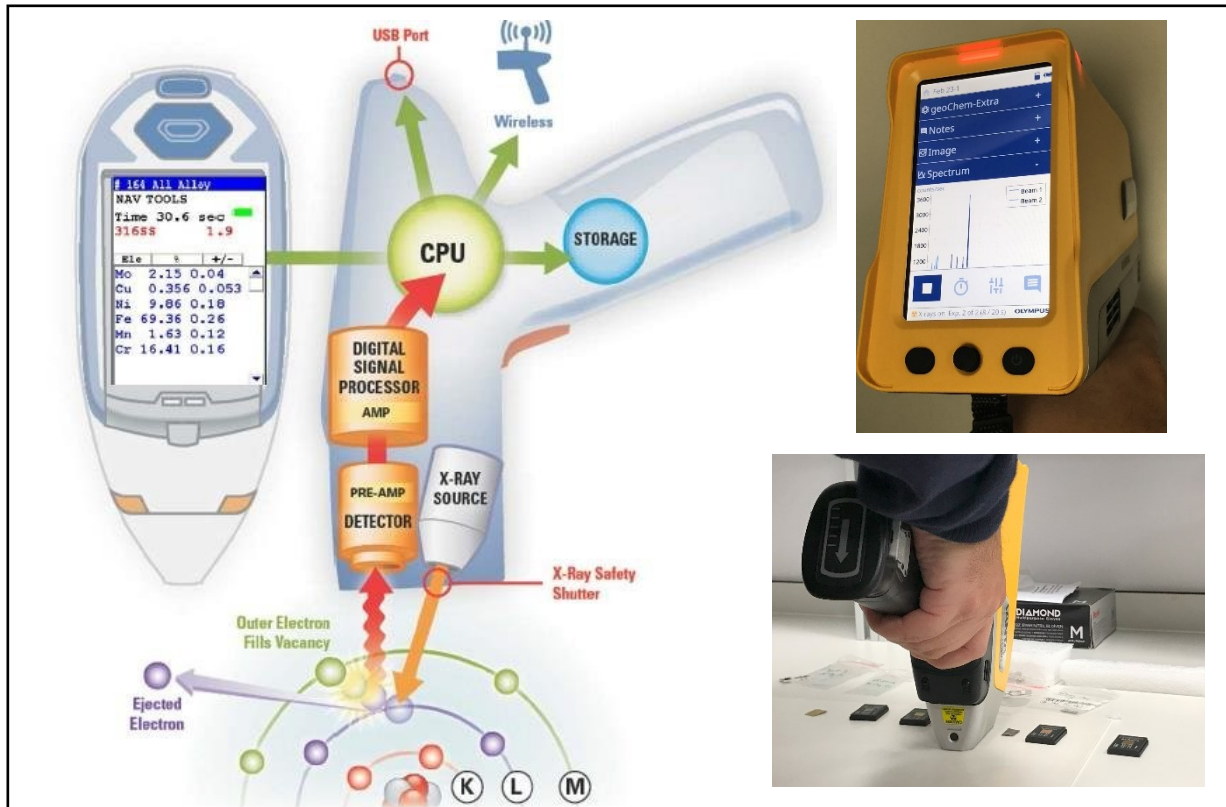


Figura 2-23 Esquema del analizador portátil de XRF, y su funcionamiento básico (Thermo Fisher, 2022)

Algunas otras especificaciones incluyen:

- Tubo de rayos X ánodo de rodio; con capacidad de generar haces de energías entre 8 y 40 keV, con corrientes de salida de 5 a 200 μA .
- Detector: SDD (deriva de silicio)
- Protector del detector: Malla para la ventana de kapton
- Cámara de enfoque, sensor infrarrojo de proximidad
- Nivel térmico: de $-10^{\circ}C$ a $50^{\circ}C$
- Tarjeta de memoria microSD instalada para almacenar los datos registrados (Olympus Corporation, 2021).

El dispositivo calcula el valor cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por un software propio en el que no se detalla los procesos de cálculo. Es aplicable a diferentes matrices de muestras, como metales preciosos, aleaciones, muestras geológicas y geoquímicas, entre otras (Olympus Corporation, 2021). El método usado es el modo GeoChem, que usa dos haces de rayos X uno a 10 kV y el segundo a 40 kV. El haz a 10 kV es capaz de excitar elementos ligeros desde magnesio ($Z=12$) hasta el

fósforo ($Z=15$), mientras el haz a **40 kV** tiene energía suficiente para elementos más pesados hasta el uranio ($Z=92$), en este último el dispositivo sitúa de manera automática un filtro de 2 mm de aluminio a la entrada del detector donde se absorberán las líneas de menor energía permitiendo identificar elementos más pesados. El uso de ambos haces sobre una muestra permite mejorar los límites de detección, maximizando la ionización de elementos ligeros y pesados.

2.4.3. Ventajas de la aplicación del analizador portátil XRF

La fluorescencia de rayos X es una de las técnicas más empleadas en el campo de la arqueometría por su carácter no destructivo y su alta precisión en el análisis de cuantitativo de elementos pesados. Al emplear el analizador portátil de XRF este proporciona ciertas ventajas:

- Alta sensibilidad, sencillez y rapidez de las medidas, lo cual permite analizar y comparar rápidamente diferentes zonas del objeto de estudio, proporcionando resultados cualitativos y cuantitativos al instante.
- Portabilidad de la instrumentación: Con el analizador portátil es posible estudiar objetos de cualquier tamaño sin la necesidad de transportarlos al laboratorio, lo cual permite análisis in-situ en el propio sitio arqueológico, esto es esencial cuando el objeto de estudio no se puede mover.
- Rentabilidad: Al emplear requerimientos mínimos en la preparación de la muestra y realizar medidas rápidamente, ahorra tiempo y recursos por lo cual los costes del análisis por muestra son razonablemente bajos comparados con otras técnicas de análisis no destructivas como en el caso de PIXE que requiere un equipo experimental para producir un haz de iones.

3. Resultados y discusión

El objetivo de estudio en este trabajo consiste en aplicar las técnicas nucleares no destructivas al análisis elemental de vidrios arqueológicos, por lo que es importante conocer la composición general de un vidrio.

El proceso de vitrificación consiste en la fundición de materias primas a temperaturas menores que su punto de fusión con el fin de eliminar impurezas volátiles y de separar residuos rocosos, seguido del moldeamiento del fundido y su enfriamiento a temperatura ambiente (Durán y Parker, 2022). Entre las materias primas destacan 3 componentes principales:

1. Vitrificante: Sílice o dióxido de silicio obtenido a partir de la arena, es el componente clave a partir del cual se fabrica el vidrio.

2. Fundentes: Como la sosa o la barrilla, son sales ricas en sodio y potasio que facilitan la fundición de la sílice, al disminuir la temperatura de fusión. En la fabricación de vidrios antiguos, se usaban como fundentes sustancias presentes en orillas de lagos secos y cenizas de plantas calcinadas, los cuales contenían carbonatos, cloruros y sulfatos sódicos en el primer caso, y sales solubles de sodio y magnesio en el segundo (Ortega-Feliu, 2008).

3. Estabilizantes: Carbonato de calcio o cal, que aumenta la estabilidad química y mecánicas de este, mejorando su resistencia y durabilidad.

Como consecuencia de estas materias primas, los elementos principales en la composición de los vidrios son el silicio, calcio y sodio, además de elementos minoritarios correspondientes a trazas, impurezas y elementos responsables del color del vidrio y su decoloración.

3.1. Patrones de referencia

Los análisis elementales se realizaron mediante las técnicas no destructivas de PIXE, PIGE y XRF, siendo el principal objeto de estudio las mejoras instrumentales en la línea de haz externo en el CNA y la aplicación de la técnica PIXE en la determinación de elementos ligeros, por medio de la aplicación de una atmósfera de helio en la línea de haz externo y de PIGE para determinar la concentración de sodio y compararla con la obtenida mediante PIXE. Mientras que para XRF, se han estudiado muestras de vidrio con el objetivo de comprobar la validez y exactitud de los resultados obtenidos mediante un analizador portátil (pistola), que proporciona directamente las concentraciones de los elementos presentes en la muestra.

Se han analizado 12 muestras de vidrios, 7 son patrones de referencia de vidrios con composiciones muy diversas que servirán para la validación de los resultados obtenidos. Las otras 5 muestras forman parte de la colección arqueológica de vidrios romanos procedentes de la Plaza de la Encarnación en Sevilla.

Los patrones de referencia usados son los siguientes:

- **Material de referencia 1411 (soft borosilicate glass):** compuesto principalmente por óxido de silicio, óxido de boro y óxido de sodio. Este material ha sido certificado por el “National Bureau of Standards”. El certificado correspondiente se encuentra adjunto en el apéndice A.
- **Material de referencia 1831 (soda-lime sheet glass):** compuesto principalmente por óxido de silicio, óxido de sodio y óxido de calcio. Este material ha sido certificado por el “National Institute of Standards & Technology”. El certificado correspondiente se encuentra adjunto en el apéndice B.
- **Fluxana (XRF monitor glass):** presenta una composición altamente diversa de lantánidos. Este material ha sido fabricado y certificado por XF “Application Solutions”, su certificado se adjunta en el apéndice C.

Dos de los patrones de referencia se presentan en la Figura 3-1

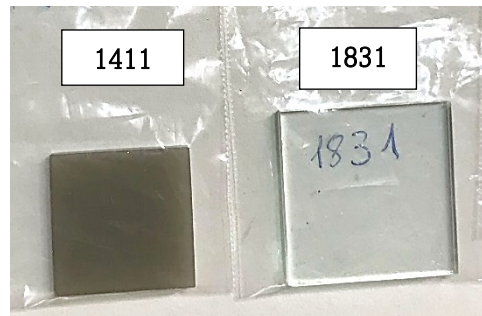


Figura 3-1 Patrones de referencia 1411 y 1831

- **Vidrios Corning:** son 4 vidrios de referencia desarrollados por el Museo Corning del Vidrio (Figura 3-2) con el objetivo de mejorar el análisis de vidrios arqueológicos. Fueron diseñados con composiciones similares a los principales vidrios de la antigüedad. Los 4 vidrios fueron analizados y certificados en (Adlington, 2017) y son:
 - **Corning A y B:** Son óxidos de silicio, sodio y calcio, fabricados con el objetivo de parecerse a los vidrios antiguos de cenizas de plantas y natrón, utilizados en el antiguo Egipto, Mesopotamia, Roma y Bizancio.
 - **Corning C:** Con altos contenidos de plomo y bario, similares a algunos vidrios del este de Asia.
 - **Corning D:** Son de potasio y calcio basados en vidrios de composiciones medievales europeas.



Figura 3-2 Vidrios Corning, A, B, C y D ordenados de izquierda a derecha

Con los patrones de referencia se realiza la calibración y se comprueban los resultados obtenidos, una vez probada la validez del método se realiza el análisis de las muestras arqueológicas.

3.1.1. Resultados PIXE en helio

Los resultados obtenidos se basan en la puesta a punto exitosa de la línea de haz que fue configurada, optimizada para medir elementos ligeros con la implementación de la atmósfera de helio, con un haz de protones a 3.5 MeV. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3-1 y Tabla 3-2 en conjunto con los valores certificados de cada patrón de referencia en unidades de porcentaje en peso.

Todos los patrones analizados presentaron al silicio como elemento mayoritario debido al sílice con el que se fabrican, en todos los patrones a excepción de Corning C y D en segundo el sodio proveniente del fundente y en tercer lugar está el calcio presente en el estabilizante. Además de otros elementos mayoritarios como el aluminio y potasio en vidrios Corning B y D, y una alta concentración de plomo y bario en Corning C. Este último presenta mayor porcentaje en peso de bario con un 42.41% que silicio presente en un 16.21%.

En la Tabla 3-1 se presentan los resultados de las concentraciones elementales de los patrones 1831, 1411 y Fluxana en unidades de porcentaje en peso, con sus respectivas incertidumbres asignadas por GUPIX, las cuales tienen presente la incertidumbre estadística, la asociada al ajuste y al cálculo de concentraciones. Para los dos primeros patrones, los valores obtenidos se acercan satisfactoriamente al valor certificado con excepción del aluminio y el magnesio, ya que estos elementos en bajas concentraciones son difíciles de cuantificar porque además de estar en la parte de baja eficiencia del detector se absorben fácilmente por tener poca energía.

Tabla 3-1 Resultados de las concentraciones elementales en unidades de porcentaje en peso obtenidos mediante PIXE en atmósfera de helio de los patrones de referencia de vidrio 1831, 1411 y Fluxana. Las incertidumbres de las últimas cifras se indican entre paréntesis.

	1831		1411		FLUXANA	
	Nominal (%)	(%)	Nominal (%)	(%)	Nominal (%)	(%)
Na	9.88	9.96 (19)	9.84	9.60 (19)	7.19	5.44 (17)
Mg	2.12	2.72 (6)	0.20	0.60 (6)	1.00	0.96 (6)
Al	0.64	1.10 (4)	3.01	4.08 (7)	2.95	2.80 (6)
Si	34.16	45.3 (4)	27.13	32.9 (3)	22.52	19.81 (15)
P					0.28	0.158 (16)
S	0.109	0.11 (10)				
K	0.266	0.335 (7)	2.47	2.80 (3)	2.74	2.75 (3)
Ca	5.86	7.15 (6)	1.56	1.819 (17)	3.32	3.49 (3)
Ti	0.011	0.013 (3)	0.012	0.122 (11)	2.86	3.24 (3)
V					0.258	0.201 (16)
Cr					0.205	0.172 (11)
Mn					0.132	0.111 (10)
Fe	0.0608	0.0732 (18)	0.035	0.0323 (18)	0.30	0.320 (10)
Co					0.36	0.399 (14)
Ni					0.32	0.372 (9)
Cu					0.30	0.302 (11)
Zn			3.09	3.272 (22)	0.96	0.860 (13)
As					0.11	0.089 (12)
Sr			0.076	0.120 (5)	0.75	1.32 (3)
Y					0.22	0.355 (22)
Zr					0.38	0.75 (3)
Nb					0.57	1.09 (4)
Mo					0.28	0.61 (4)
Cd					0.20	0.41 (10)
Sn					0.41	0.53 (24)
Sb					0.15	0.4 (3)
Ba			4.48	3.9 (1.2)	1.47	1.7 (1.6)
La					0.31	<LOD
Ce					0.28	<LOD
Pr					0.20	<LOD
Nd					0.23	<LOD
Sm					0.10	<LOD
Gd					0.13	0.13 (3)
Dy					0.19	0.23 (3)
Er					0.22	0.26 (4)
Hf					0.29	0.31 (3)
Ta					0.44	0.47 (3)
Pb					1.64	2.45 (4)

En el caso del Fluxana, tiene una composición más compleja con diversos elementos incluyendo lantánidos, V, Cr, As, Y, Nb, Cd y Ta en pequeñas concentraciones. Los resultados obtenidos son concordantes con los certificados, excepto algunos lantánidos como La, Ce, Pr, Nd y Sm que no han podido ser determinados debido a límites de detección (LOD) muy elevados.

La complejidad del espectro del patrón Fluxana se puede apreciar en la Figura 3-3, ya que presenta muchos picos y las líneas L de elementos pesados coinciden con líneas K de elementos ligeros como es el caso del Ti con el Ba, el $As(K_\alpha)$ con el $Pb(L_\alpha)$, y los lantánidos que no se han podido determinar.

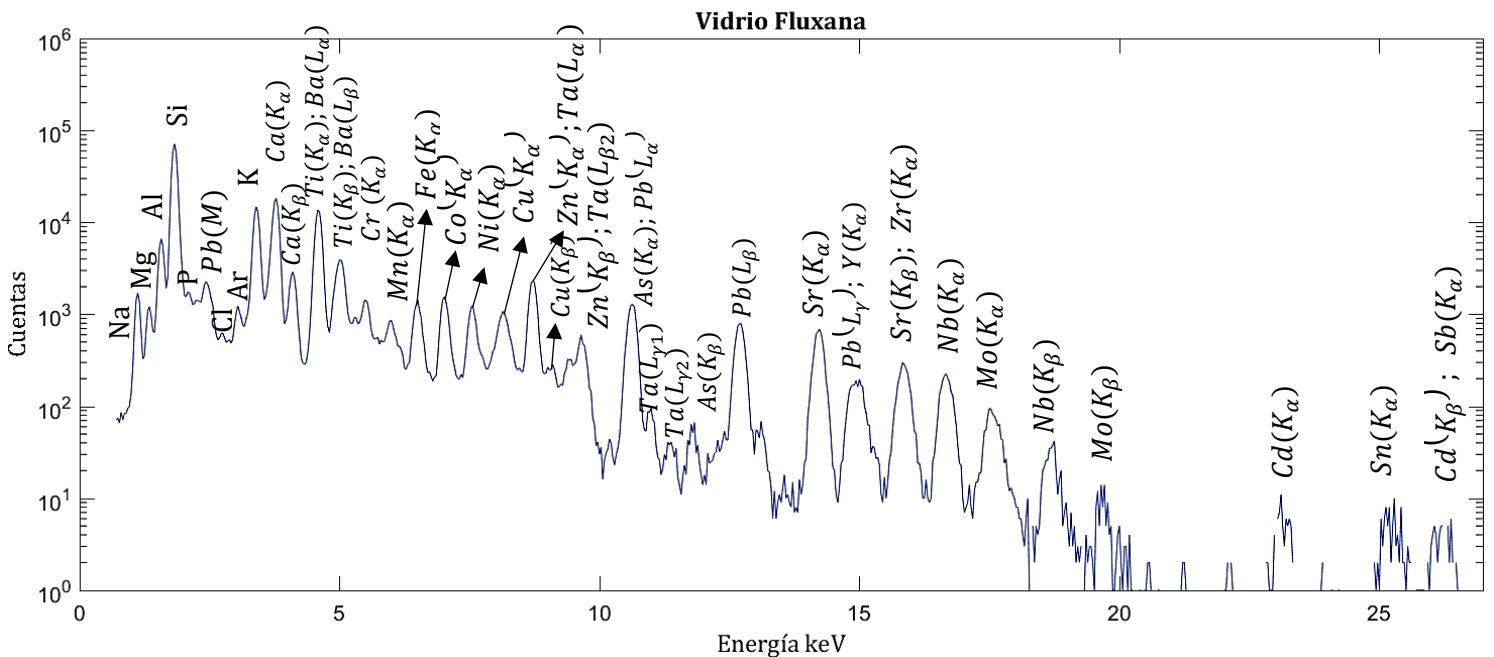


Figura 3-3 Espectro de Fluxana mediante PIXE en atmósfera de helio

En la Tabla 3-2 se muestran los resultados de los vidrios Corning A, B, C y D que se aproximan satisfactoriamente a los valores certificados, aunque algunos elementos traza no han podido ser determinados debido a elevados LOD, como sucede para la Ag, V, Cr, Sn y Bi en la mayoría de los vidrios Corning.

En Corning C se puede notar que la concentración obtenida del titanio difiere bastante con el certificado, esto es debido a la alta concentración de bario, pues las líneas K del titanio $Ti(K_\alpha) = 4.05 \text{ keV}$ y $Ti(K_\beta) = 4.93 \text{ keV}$ coinciden con las líneas L del bario $Ba(L_\alpha) = 4.465 \text{ keV}$ y $Ba(L_\beta) = 4.82 \text{ keV}$. Esto también ocurre en las muestras 1411 y Fluxana.

3.1. Patrones de referencia

Tabla 3-2 Resultados de las concentraciones elementales en unidades de porcentaje en peso con su respectiva incertidumbre asociada a las últimas cifras entre paréntesis, obtenido por PIXE en atmósfera de helio de los patrones de referencia Corning A, B, C y D. Los valores certificados se han obtenido de (Adlington, 2017)

	CORNING A		CORNING B		CORNING C		CORNING D	
	Nominal (%)	(%)	Nominal (%)	(%)	Nominal (%)	(%)	Nominal (%)	(%)
Na	10.6	8.80 (19)	12.6	11.05 (22)	0.79	0.72 (9)	0.89	0.67 (9)
Mg	1.60	1.72 (5)	0.62	0.83 (6)	1.66	1.44 (5)	2.37	1.85 (6)
Al	0.77	0.81 (4)	3.36	2.48 (6)	0.67	0.86 (4)	4.08	2.41 (6)
Si	31.10	35.09 (24)	28.76	31.35 (21)	16.29	16.21 (12)	25.81	22.48 (18)
P	0.030	0.036 (10)	0.35	0.186 (11)	0.02	0.084 (21)	1.71	0.78 (2)
S	0.05	0.100 (8)	0.19	0.298 (11)	0.04	1.38 (11)	0.09	0.069 (9)
Cl	0.09	0.104 (7)	0.16	0.164 (8)	0.10	<LOD	0.16	0.136 (8)
K	2.38	2.70 (3)	0.8	0.896 (13)	2.35	1.93 (3)	9.38	8.21 (7)
Ca	3.59	4.02 (3)	6.11	6.65 (4)	3.62	3.38 (3)	10.57	9.21 (7)
Ti	0.47	0.672 (9)	0.05	0.083 (4)	0.47	2.81 (3)	0.22	0.281 (10)
V	0.003	<LOD	0.020	0.022 (4)	0.003	<LOD	0.01	<LOD
Cr	0.002	0.024 (4)	0.006	0.029 (4)	0.001	<LOD	0.001	<LOD
Mn	0.77	0.877 (10)	0.19	0.198 (4)	0.001	0.056 (9)	0.42	0.386 (13)
Fe	0.76	0.809 (10)	0.23	0.254 (5)	0.23	0.227 (7)	0.36	0.310 (9)
Co	0.13	0.147 (5)	0.03	0.0375 (24)	0.14	0.143 (6)	0.01	<LOD
Ni	0.01	0.0159 (23)	0.07	0.083 (3)	0.01	0.070 (4)	0.03	0.038 (3)
Cu	0.93	0.973 (9)	2.12	2.177 (15)	0.90	1.224 (15)	0.30	0.259 (7)
Zn	0.03	0.034 (3)	0.15	0.150 (5)	0.04	0.049 (5)	0.08	0.070 (4)
Rb	0.009	0.0145 (23)	0.0009	<LOD	0.009	<LOD	0.004	0.010 (3)
Sr	0.085	0.144 (7)	0.01	0.027 (4)	0.24	0.39 (2)	0.04	0.079 (7)
Zr	0.004	<LOD	0.01	0.033 (6)	0.003	<LOD	0.009	0.014 (11)
Ag	0.002	<LOD	0.009	<LOD	0.001	<LOD	0.004	<LOD
Sn	0.14	0.36 (14)	0.01	<LOD	0.14	<LOD	0.07	<LOD
Sb	1.31	2.4 (3)	0.34	0.43 (20)	0.0001	<LOD	0.73	1.2 (4)
Ba	0.41	<LOD	0.06	<LOD	10.21	14.8 (2.1)	0.26	<LOD
Pb	0.06	0.101 (5)	0.56	0.614 (13)	34.06	42.41 (19)	0.22	0.34 (2)
Bi	0.001	<LOD	0.003	0.011 (5)	0.003	<LOD	0.001	0.12 (7)

Los resultados obtenidos principalmente en elementos mayoritarios muestran una buena concordancia con los valores certificados, indicando la validez y precisión de la técnica PIXE en atmósfera de helio, así como el buen trabajo realizado en la puesta a punto y mejoras que se han implementado en la línea de haz externo y sistemas de monitorización de dosis. Sin embargo, algunos elementos traza no han podido ser determinados como el caso de los lantánidos en el vidrio Fluxana; estas limitaciones pueden deberse a efectos de la matriz, interferencias espectrales o baja eficiencia del detector a bajas energías. Gracias a la aplicación de la atmósfera de helio, se han podido

determinar concentraciones de elementos ligeros como el Na, Mg y Al con valores muy próximos a los certificados, asegurándonos que esta técnica, bajo estas condiciones es aplicable a muestras de vidrio de interés arqueológico, aunque con ciertas limitaciones para elementos traza que están cercano a los límites de detección.

En la sección 3.1.3 se hablará con más detalle de la determinación del sodio, mediante la técnica PIGE y PIXE en atmósfera de helio.

3.1.2. Conveniencia de la atmósfera de helio

La técnica PIXE en aire es relevante para el análisis de objetos de grandes dimensiones sin necesidad de muestreo, pero la absorción en aire dificulta la detección de elementos más ligeros que el silicio. Por lo cual nace la necesidad de análisis en atmósfera de helio que puede revelar elementos de baja Z hasta el sodio, lo cual es muy importante al analizar muestras de vidrio con concentraciones en sodio, magnesio, aluminio y silicio.

En los procedimientos de medida con atmósferas de helio no se ha podido eliminar el aire por completo, por lo que en los espectros se han encontrado picos de argón. El efecto de la atmósfera de helio ha sido disminuir la concentración de aire de 38 mm a 2 mm, lo cual disminuye considerablemente la absorción de rayos X en aire. Esta estimación del espesor efectivo del aire se ha realizado mediante el modelado de filtro, explicado en el apartado 2.2.5

En la Tabla 3-3 se muestran los resultados obtenidos de los patrones de referencia Corning A y B medidos en atmósfera con helio (ya mencionados en la Tabla 3-2) y en aire. Para elementos de baja Z los efectos son notorios, ya que en aire no se han determinado concentraciones de sodio y magnesio, mientras que las concentraciones del aluminio y el silicio han subido notablemente. En el patrón Corning B medido en aire, los valores determinados en GUPIX del silicio en ppm eran demasiado elevados, y al convertir las unidades en % en peso, se han obtenido valores incluso mayores al 100% en peso, por lo cual estos valores no pueden ser considerados resultados fiables y no se han agregado a la Tabla 3-3.

En los espectros medidos en aire, algunos elementos trazan como V, Cr, Rb, Zr, Ag, Ba y Bi no han superado el límite de detección, obteniendo valores incluso por debajo de 100 ppm en zonas del espectro donde hay bastantes picos.

Tabla 3-3 Efecto de la atmósfera de helio en Corning A y Corning B. Las concentraciones elementales se expresan en porcentaje en peso, con su respectiva incertidumbre asociada a las últimas cifras entre paréntesis.

	CORNING A			CORNING B		
	Nominal (%)	Con Helio	Con aire	Nominal (%)	Con Helio	Con aire
		(%)	(%)		(%)	(%)
Na	10.6	8.80 (19)	<LOD	12.6	11.05 (22)	<LOD
Mg	1.60	1.72 (5)	<LOD	0.62	0.83 (6)	<LOD
Al	0.77	0.81 (4)	4.4 (2.2)	3.36	2.48 (6)	19 (5)
Si	31.10	35.09 (24)	59.0 (1.6)	28.76	31.35 (21)	
P	0.030	0.036 (10)	0.12 (9)	0.35	0.186 (11)	0.57 (8)
S	0.05	0.100 (8)	0.16 (3)	0.19	0.298 (11)	0.36 (3)
Cl	0.09	0.104 (7)	0.155 (15)	0.16	0.164 (8)	0.167 (13)
K	2.38	2.70 (3)	3.82 (6)	0.8	0.896 (13)	0.799 (16)
Ca	3.59	4.02 (3)	5.60 (6)	6.11	6.65 (4)	5.38 (5)
Ti	0.47	0.672 (9)	0.900 (13)	0.05	0.083 (4)	0.053 (2)
V	0.003	<LOD	<LOD	0.020	0.022 (4)	<LOD
Cr	0.002	0.024 (4)	<LOD	0.006	0.029 (4)	<LOD
Mn	0.77	0.877 (10)	1.089 (21)	0.19	0.198 (4)	0.130 (4)
Fe	0.76	0.809 (10)	1.036 (16)	0.23	0.254 (5)	0.172 (4)
Co	0.13	0.147 (5)	0.185 (6)	0.03	0.0375 (24)	0.0279 (18)
Ni	0.01	0.0159 (23)	0.022 (2)	0.07	0.083 (3)	0.0552 (22)
Cu	0.93	0.973 (9)	1.201 (13)	2.12	2.177 (15)	1.643 (15)
Zn	0.03	0.034 (3)	0.045 (3)	0.15	0.150 (5)	0.115 (5)
Rb	0.009	0.0145 (23)	0.021 (3)	0.0009	<LOD	<LOD
Sr	0.085	0.144 (7)	0.191 (7)	0.01	0.027 (4)	0.022 (3)
Zr	0.004	<LOD	0.018 (9)	0.01	0.033 (6)	0.029 (7)
Ag	0.002		<LOD	0.009	<LOD	<LOD
Sn	0.14	0.36 (14)	0.42 (19)	0.01	<LOD	<LOD
Sb	1.31	2.4 (3)	3.1 (4)	0.34	0.43 (20)	0.48 (24)
Ba	0.41	<LOD	<LOD	0.06	<LOD	<LOD
Pb	0.06	0.101 (5)	0.114 (7)	0.56	0.614 (13)	0.447 (12)
Bi	0.001	<LOD	<LOD	0.003	0.011 (5)	0.007 (3)

Con el objetivo de apreciar mejor el efecto del helio en los espectros, se presenta la Figura 3-4, que grafica el espectro de Corning B obtenido en condiciones de atmósfera de helio (en naranja) y en aire (en azul). Ambos espectros se encuentran a la misma dosis por lo cual al compararlos se puede apreciar que los elementos más afectados en la medida en aire son el Na, Mg, Al, Si, P, Cl, Ti y el Ba que se solapa con las líneas L del Ti como se mencionó anteriormente. Esto se debe a que, al usar helio, el espectro a baja energía no ha sido absorbido, por lo que se observan más cuentas tanto en los picos característicos como en el espectro de fondo. No obstante, a partir del Mn la diferencia

entre los dos espectros disminuye considerablemente, siendo indistinguible a simple vista si el espectro ha sido medido con atmósferas de aire o con helio, lo cual también se puede observar en las concentraciones cuantificadas en la Tabla 3-3

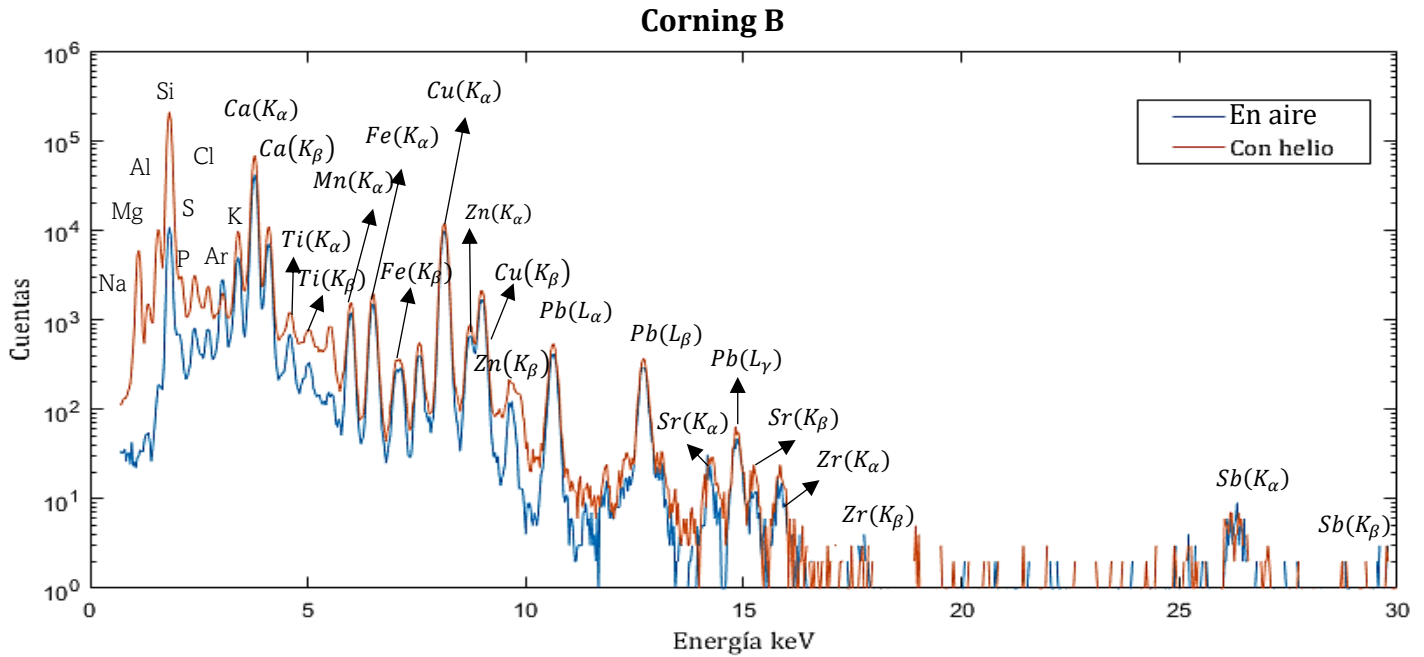


Figura 3-4 Espectro que ejemplifica el efecto de la atmósfera de helio en medidas PIXE de la muestra Corning B

La importancia del uso del helio radica en la capacidad de determinación del pico del sodio el cual no es apreciable ni cuantificable en el espectro de PIXE en aire, y sucede algo similar para el magnesio y el aluminio. Por lo cual en aire en general se usa la combinación PIXE-PIGE para determinar los elementos ligeros mencionados, a partir de reacciones nucleares producidas con protones capaces de excitar los núcleos ligeros de interés y que, al volver a la estabilidad, estos emitan rayos gamma característicos. Mediante PIGE el silicio y el aluminio no son cuantificables simultáneamente debido a que sus gammas coinciden en energía, por lo tanto, en la práctica PIXE y PIGE se complementan, PIGE para la determinación del Na, Mg y Al y PIXE en aire para determinación de elementos a partir del Si (Ortega-Feliu, 2008).

3.1.3. Determinación del sodio por PIXE y PIGE

La concentración de sodio en muestras de vidrio se ha determinado usando simultáneamente dos técnicas, la primera es PIXE con atmósfera de helio capaz de disminuir la atenuación de los rayos X del sodio desde la muestra hasta el detector, y la segunda es PIGE implementando un nuevo detector de germanio.

Los resultados obtenidos para los patrones de referencia se muestran en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4 Determinación de concentraciones de Na en patrones de referencia mediante PIXE con atmósfera de helio y PIGE. Las concentraciones elementales se expresan en porcentaje en peso, con su respectiva incertidumbre asociada a las últimas cifras entre paréntesis.

Concentración de sodio			
Patrón	Nominal (%)	PIXE (%)	PIGE (%)
1831	9.88	9.96 (19)	9.8 (6)
1411	9.84	9.60 (19)	8.6 (6)
Fluxana	7.19	5.44 (17)	5.9 (6)
Corning A	10.6	8.80 (19)	10.6 (8)
Corning B	12.6	11.05 (22)	12.4 (8)
Corning C	0.79	0.72 (9)	1.58 (21)
Corning D	0.89	0.67 (9)	0.46 (15)

Las concentraciones determinadas por PIXE muestran resultados muy favorables, próximos a los valores certificados en todas las muestras. En cambio, los resultados de PIGE varían considerablemente y tienen una incertidumbre relativa alta, debido a la baja estadística de recuento. El nuevo detector empleado al tener una eficiencia baja requiere un mayor tiempo de media, lo cual impide que la detección sea simultánea con PIXE.

3.2. Vidrios Romanos procedentes de la Plaza de la Encarnación, Sevilla

En el yacimiento arqueológico de “La Encarnación” ubicado en Sevilla, durante la V fase de excavaciones en 2003 -2004 se descubrió un vertedero de cenizas que cubría edificaciones domésticas con una abundancia de fragmentos de vasos de botellas, vasos y vasijas. Este conjunto representa los vidrios más antiguos encontrados en Sevilla datados de la época romana, durante los siglos III a VI d.C.

Se han seleccionado 5 fragmentos (Figura 3-5) para su estudio en PIXE en atmósfera de helio, con el objetivo de caracterizar los elementos ligeros, y ver mejoras en la técnica, en referencia a la tesis doctoral presentada por la Dra. Inés Ortega en 2008 (Ortega-Feliu, 2008). Este estudio fue realizado en la línea de haz externo del acelerador Tándem del Centro Nacional de Aceleradores (CNA) por métodos PIXE en aire y PIGE para la determinación de Na, Mg y Al, estos resultados serán una referencia de comparación para evaluar la importancia de la aplicación de atmósfera de helio en medidas de elementos ligeros.

Los fragmentos son: MP-1, que corresponde un cuello de botella de color verde; MPV-2 una porción de material azul; MP-2, un pedazo de un plato con decoraciones de azules; MP-7, un fragmento de botella de color verde y MP-8, un pedazo de plato de color verde.

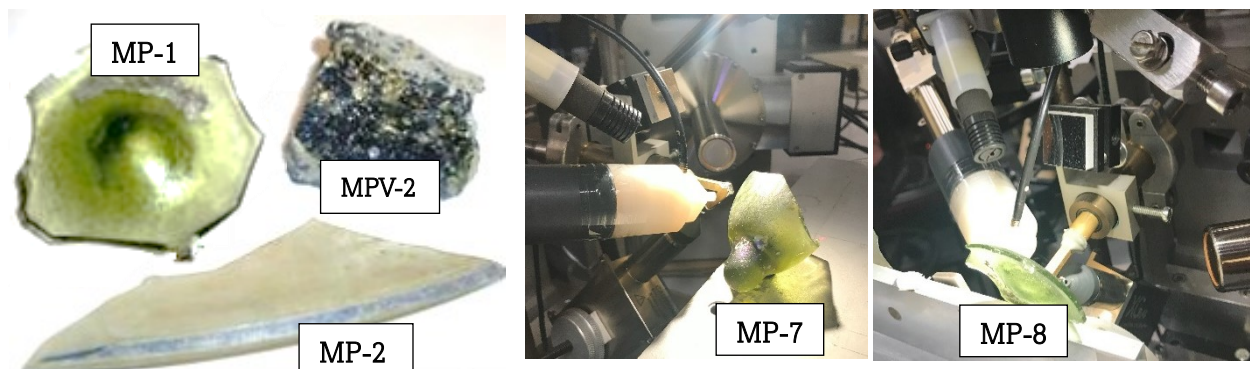


Figura 3-5 Muestras de vidrios romanos de la Encarnación

3.2.1. Resultados de vidrios de la Encarnación mediante PIXE en atmósfera de helio

Las 5 muestras vidrio han sido analizadas mediante PIXE en atmósfera de helio para determinar su composición elemental incluyendo elementos ligeros como el Na, Mg y Al, y mediante PIGE para determinar sodio y comparar los resultados obtenido en (Ortega-Feliu, 2008). Estos resultados se encuentran expresados en % en peso de óxido, por lo cual ha sido necesario hacer una conversión de óxido a elemento, multiplicando por su factor de conversión correspondiente. En el apéndice D se adjunta una tabla de los factores de conversión utilizados.

En la Tabla 3-5 se muestran los resultados obtenidos para las 5 muestras de vidrio, en comparación con los valores obtenidos de la tesis (Ortega-Feliu, 2008), con excepción de las concentraciones de sodio, magnesio y aluminio determinadas mediante PIGE.

De acuerdo con los resultados, los 5 fragmentos corresponden a vidrios sódico-cálcicos similares en composición con los patrones de referencia Corning A y Corning B diseñados para parecerse a vidrios romanos antiguos, como se esperaba. Los valores obtenidos para el magnesio y el aluminio también son concordantes con estos patrones, por lo que se consideran valores aceptables, ya que no hay valores con los cuales compararlos con los proporcionados en la tesis (Ortega-Feliu, 2008).

3.2. Vidrios Romanos procedentes de la Plaza de la Encarnación, Sevilla

Tabla 3-5 Resultados de las concentraciones elementales obtenidos mediante PIXE en atmósfera de helio en vidrios provenientes de la Encarnación, expresadas en porcentaje en peso, con su respectiva incertidumbre asociada a las últimas cifras entre paréntesis

	MPV-2 (azul claro)		MP1 (verde)		MP2 (verde)		MP7 (verde)		MP8 (verde)	
	Tesis I. Ortega (%)	(%)	Tesis I. Ortega (%)	(%)	Tesis I. Ortega (%)	(%)	Tesis I. Ortega (%)	(%)	Tesis I. Ortega (%)	(%)
Na		0.83 (6)		11.16 (22)		0.78 (7)		3.36 (11)		2.37 (9)
Mg		0.38 (3)		0.75 (5)		0.44 (3)		0.38 (4)		0.37 (4)
Al		1.61 (4)		1.61 (4)		4.34 (7)		3.42 (6)		4.64 (7)
Si	34.6	27.88 (18)	30.4	34.33 (23)	30.8	40.64 (27)	33.2	30.33 (20)	34.1	38.1 (3)
S	0.112	0.139 (8)	0.068	0.104 (8)	0.096	0.099 (10)	0.084	0.100 (9)		0.090 (9)
Cl	0.76	0.582 (11)	0.81	1.204 (17)	0.370	0.439 (11)	0.850	1.205 (18)	1.03	0.757 (14)
K	0.36	0.486 (9)	0.28	0.411 (8)	1.071	1.757 (21)	0.224	1.237 (16)	0.282	0.837 (13)
Ca	3.06	4.61 (3)	4.72	4.89 (4)	7.9	8.24 (6)	3.452	3.63 (3)	3.295	4.59 (4)
Ti	0.26	0.086 (4)	0.24	0.262 (5)	0.0557	0.085 (5)	0.198	0.204 (5)	0.050	0.095 (4)
Cr			0.0048	0.012 (3)						
Mn	0.29	0.328 (6)	1.64	1.525 (14)	1.014	1.081 (11)	1.510	1.362 (13)	0.751	0.838 (10)
Fe	0.62	0.831 (9)	1.08	1.007 (13)	0.35	0.428 (8)	0.895	0.791 (10)	0.399	0.537 (9)
Co	0.06	0.044 (3)	0.018	0.008 (3)					0.0126	0.0030 (24)
Cu	0.100	0.104 (3)	0.009	0.0092 (15)	0.0064	0.0155 (16)	0.008	0.0074 (15)	0.0064	0.0079 (14)
Sr	0.052	0.063 (5)	0.063	0.084 (5)	0.073	0.095 (5)	0.0440	0.055 (4)	0.0457	0.078 (5)
Zr			0.024	0.029 (7)	0.007	<LOD	0.0229	0.038 (6)		
Sb	0.31	0.39 (21)								
Pb	0.15	0.260 (7)	0.006	0.011 (3)					0.009	0.019 (3)

Los resultados obtenidos mediante PIXE con atmósfera de helio son concordantes con los valores proporcionados en (Ortega-Feliu, 2008), siendo los elementos mayoritarios como el silicio y el calcio los que presentan las mayores variaciones. Mientras que los elementos minoritarios están presentes de acuerdo con otras características de las muestras arqueológicas como su color y durabilidad.

La coloración verde de los fragmentos MP-1, MP-2, MP-7 y MP-8 provienen de la presencia de manganeso conocido como decolorante, sobre todo en vidrios con altas concentraciones de hierro, mientras que el azul del MPV-2 se relaciona con sus altas concentraciones de cobalto y cobre.

En los 5 fragmentos analizados el único elemento que no ha podido ser determinado ha sido el Zr en la muestra MP2, debido a sus bajas concentraciones, los resultados obtenidos han sido menores que el límite de detección.

3.2.2. Vidrios de la Encarnación: determinación de sodio

En la Tabla 3-6 se muestran los resultados de Na de los vidrios 5 vidrios arqueológicos estudiados, obtenidos mediante las técnicas PIXE con helio y PIGE, esta tabla además incorpora los resultados de PIGE realizados en (Ortega-Feliu, 2008) como valores comparativos.

Tabla 3-6 Resultados de la determinación de sodio mediante la técnica PIXE con atmósfera de helio y PIGE, en comparación con valores obtenidos mediante PIGE en (Ortega, 2008). Los resultados se expresan en porcentaje en peso con su incertidumbre entre paréntesis.

PIXE - PIGE: Determinación de sodio			
Muestra	Tesis I. Ortega (%)	PIXE con He (%)	PIGE (%)
MPV2	12.98	0.83 (6)	11.7 (8)
MP1	17.1	11.16 (22)	13.5 (9)
MP2	14.39	0.78 (7)	10.6 (8)
MP7	14.1	3.36 (11)	12.7 (9)
MP8	14.61	2.37 (9)	10.1 (7)

Los valores de Na obtenidos mediante PIXE con He son muy bajos menores al 4%, salvo en la muestra MP1, y al ser vidrios romanos las cantidades del Na deben estar sobre el 10%. Esto es debido a que la profundidad de análisis de PIXE y PIGE son diferentes, con PIXE recogemos fotones de 1.041 keV que proceden de la superficie de la muestra, y con PIGE se recogen fotones de 440 keV a mayor profundidad ya que los rayos gamma se atenúan mucho menos que los rayos X.

Además, es necesario considerar que los vidrios arqueológicos se corroen con el tiempo y el enterramiento, por lo que pierden sodio en la superficie, pero lo mantienen en profundidad. Por lo cual el resultado de PIGE es mayor que el obtenido mediante PIXE a pesar de la atmósfera de helio.

En el caso del análisis PIGE, los valores obtenidos son menores a los esperados, dado que los vidrios romanos suelen encontrarse en torno al 15%, como los resultados de la tesis de Ortega-2008. Esto se debe principalmente a que los espectros obtenidos poseían poca estadística, como también se mencionó en el apartado 3.1.3 de análisis PIGE con los patrones de referencia. Esto implica la necesidad de aumentar el tiempo de medida, lo cual impediría la medida simultánea de PIXE y PIGE, haciendo que los resultados varíen aún más entre sí.

Este nuevo detector Ultra LEGe tenía el objetivo de sustituir al detector HPGe (cristal de 74.7 mm de espesor, 57 mm de diámetro, con una ventana de berilio de 0.5 mm y una resolución de 1.95 keV a una energía de 1.33 MeV) comúnmente usado en esta línea, y con el cual se han obtenido los resultados presentados en (Ortega, 2008). El nuevo detector no ha permitido mejorar la detección del sodio, dado que tiene una menor área y espesor del cristal, por lo que es necesario un mayor tiempo de medida y estadística para dar el mismo rendimiento que el HPGe, con lo cual se ha llegado a la conclusión que el detector Ultra LEGe no es empleable en análisis simultáneos PIXE-PIGE.

3.3. Resultados del analizador portátil de XRF

Para evaluar la validez del analizador de XRF portátil, se han tomado medidas de los 7 patrones de referencia de vidrio certificadas utilizando el método de análisis GeoChem del analizador portátil para su cuantificación, que nos permitirá obtener dos espectros, uno para bajas energías hasta 10 keV y el otro hasta energías de 40 keV .

Primero se realizará un análisis cualitativo de los espectros obtenidos con el objetivo de identificar los elementos presentes en la muestra, y después se comprobarán las concentraciones proporcionadas por el sistema operativo del analizador con las concentraciones certificadas.

3.3.1. Análisis cualitativo del espectro

En el espectro aparecerán picos adicionales a los de su composición elemental que hay que tener en cuenta como:

- Pico de escape ($X_{ray} - 1.7\text{ keV}$)
- Picos suma
- Picos de Rh ($K_{\alpha}, K_{\beta}, L_{\alpha}, L_{\beta 1}$ y $L_{\beta 2}$) debido al ánodo del tubo de rayos X
- Argón debido a que las medidas se realizaron en aire.

Como se había mencionado el método de análisis computarizado elegido en el analizador portátil nos proporciona dos espectros, uno a bajas energías para identificar elementos ligeros y el otro a altas energías como se puede apreciar en la Figura 3-6 y Figura 3-8.

Mediante los espectros obtenidos se han analizado los picos para identificar sus elementos y compararlos con los resultados proporcionados por el sistema de adquisición de datos del mismo dispositivo

En la Figura 3-6 se muestra la zona de baja energía de los espectros obtenidos por el analizador de XRF portátil para las muestras 1831, Corning C y D. Se han encontrado un conjunto de 3 picos que son visibles en todos los espectros siempre con las mismas alturas, estos picos entre 2.60 keV y 3.00 keV corresponden a las líneas L del Rh debido al ánodo del tubo de rayos X que posee. Mientras que a bajas energías entre 0.80 keV y 1.30 keV se encuentran otros 3 picos, el primero de estos picos se encuentra a 0.90 keV correspondiendo con el pico de escape del Rh (L_{α}), el segundo de estos se encuentra a 1.09 keV abarcando la zona correspondiente a la línea $Na(K)$, por lo cual se ha evaluado la posibilidad de que corresponda al sodio. Lo mismo ocurre con el tercer pico de 1.26 keV, en el que coincide el pico de escape Rh($L_{\beta 2}$) y el pico $Mg(K)$.

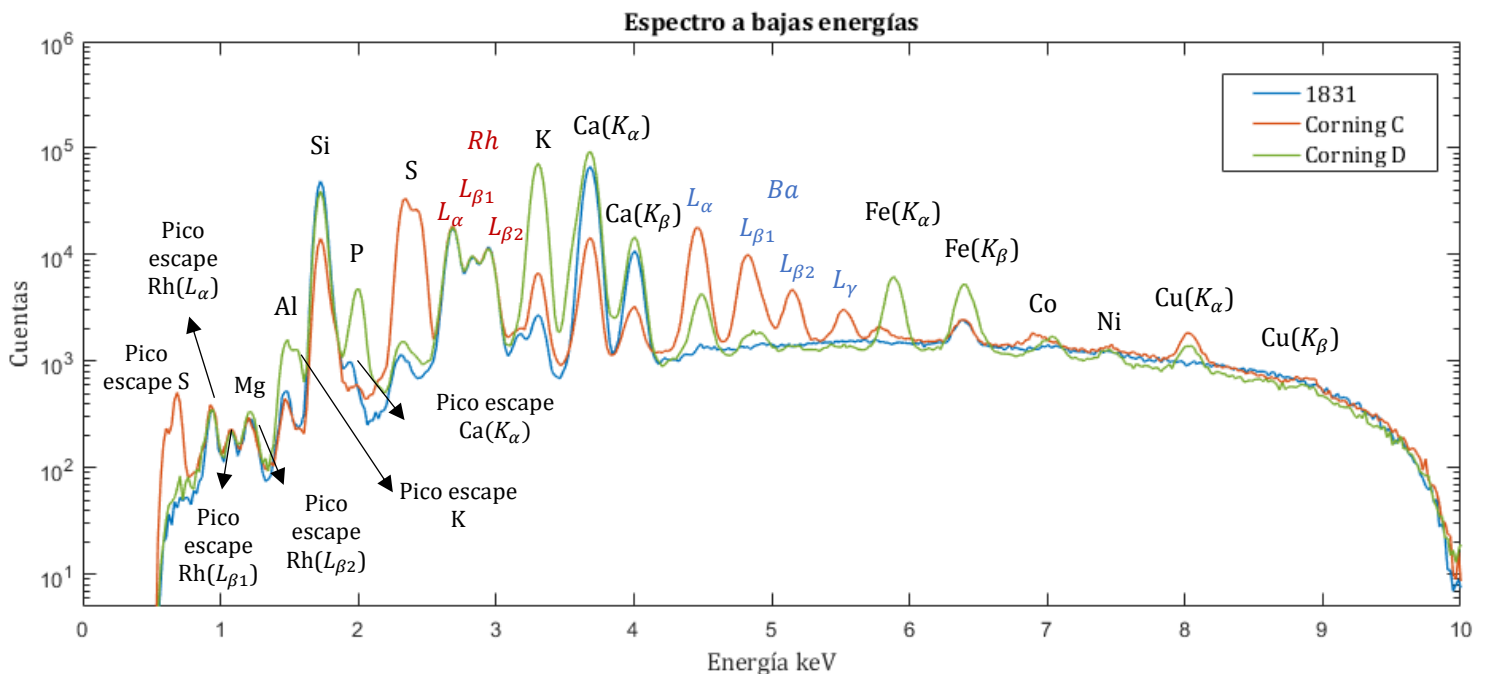


Figura 3-6 Espectro de Fluorescencia de baja energía de los patrones de referencia 1831, Corning C y D

En este espectro se han identificado las principales líneas de rayos X de las muestras, y picos de escape de las líneas más intensas, algunos picos de escape como el del K y $Ca(K_{\alpha})$.

Uno de los objetivos de este trabajo es determinar si el analizador XRF portátil era capaz de medir sodio, pues al mirar el espectro se ha notado que el pico que podría corresponder a la energía del Na, coincide con el pico de escape Rh($L_{\beta 1}$). Al comparar los espectros de diferentes muestras, no se ha observado diferencias en la altura de este pico. Como se puede observar en la Figura 3-6, la altura de los espectros de los patrones 1831 y Corning C es igual pero las concentraciones de sodio son 9.88% y 0.79% respectivamente, por lo que este pico se corresponde íntegramente al pico de escape del Rh. Por otro lado, esto no sucede con el pico de 1.26 keV, se observa diferencias de alturas que coincide con la muestra que tiene mayor cantidad de Mg (Corning D, con un 2.37%), en este caso si existe una superposición en la señal.

Se ha mencionado que el modo de medida GeoChem proporciona también un espectro de alta energía, el cual será útil para determinar las líneas de rayos X de elementos pesados, como ejemplo ilustrativo se muestran dos espectros a alta energía, uno de la muestra de vidrio 1831 en la Figura 3-7 para compararlo con su espectro a baja energía en la Figura 3-6; y el segundo espectro a alta energía del vidrio 1411, que tiene una mayor cantidad de picos como se observa en la Figura 3-8.

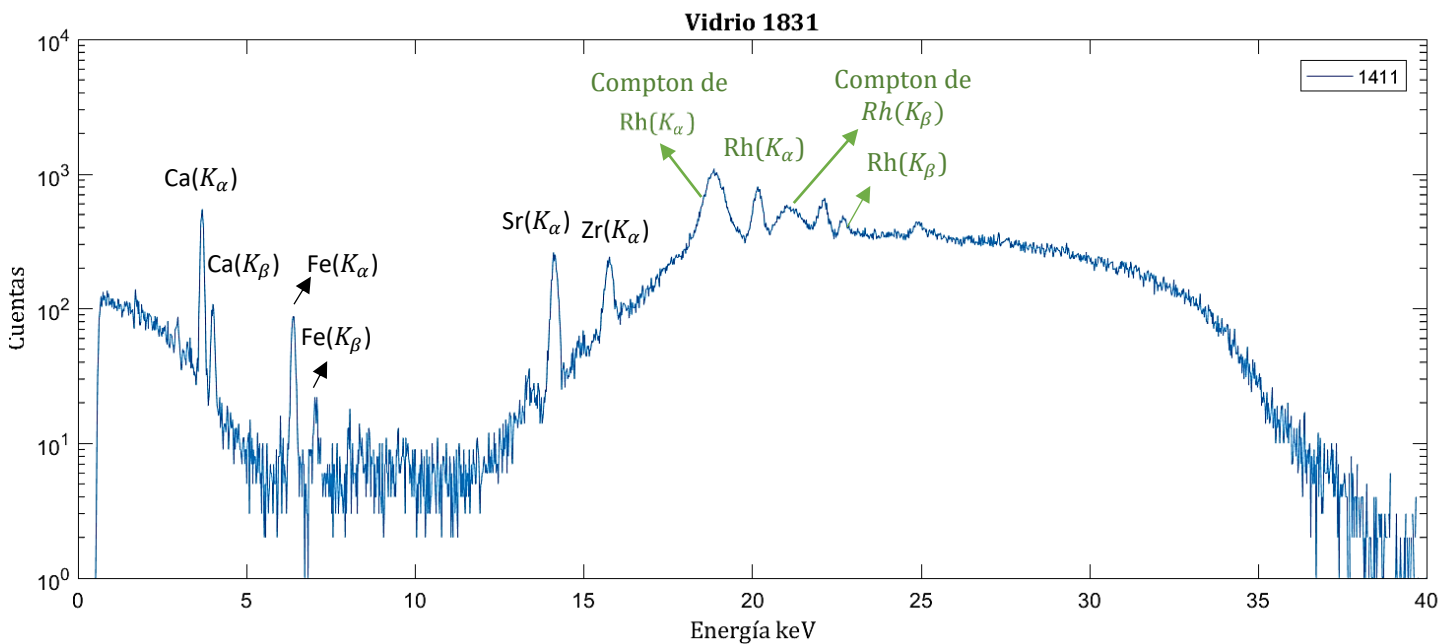


Figura 3-7 Espectro de fluorescencia a alta energía para la muestra del vidrio 1831

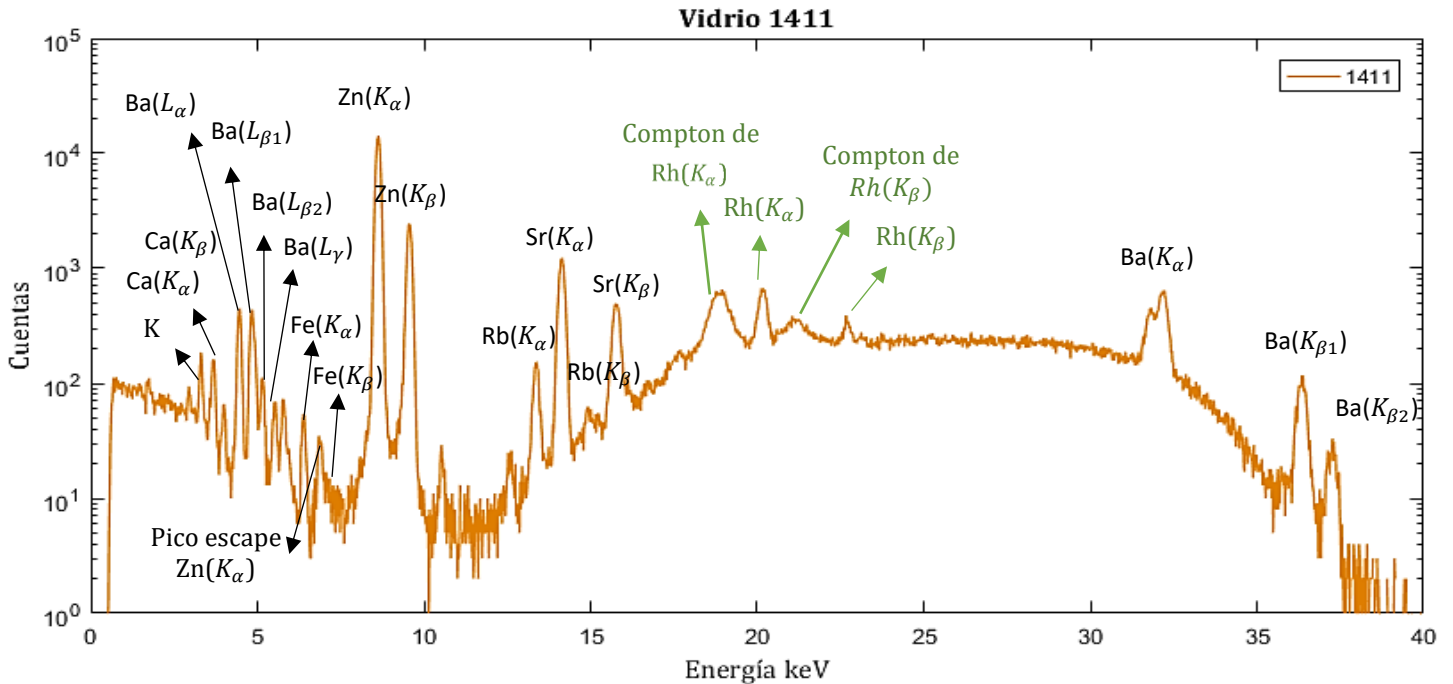


Figura 3-8 Espectro de fluorescencia a alta energía para la muestra del vidrio 1411

En los dos espectros se aprecian bastante bien los picos a altas energías, mientras que los de baja energía son absorbidos en un filtro de aluminio situado a la entrada del detector por lo que estos picos no tienen buena definición para ser distinguibles. Es interesante notar la presencia de picos Rayleigh (dispersión coherente) y picos Compton (dispersión incoherente) de las líneas K del rodio, que se producen cuando la radiación primaria es dispersada en la muestra sin pérdida de energía (Rayleigh) o con pérdida de una parte de su energía (Compton).

En la Figura 3-8 se observa un espectro más complejo, que debido al filtro de aluminio permite apreciar todas las K y L del Ba, además de las K del Zn que son las más intensas en el espectro por lo cual también aparecen sus picos de escape.

Los resultados de las concentraciones proporcionadas por el analizador portátil con su respectivo valor certificado o nominal se muestran en la Tabla 3-7 y Tabla 3-8

3.3. Resultados del analizador portátil de XRF

Tabla 3-7 Composición elemental de los patrones de referencia de vidrio 1831, 1411 y Fluxana, obtenida mediante el analizador portátil de XRF, expresados en porcentaje en peso con su respectiva incertidumbre entre paréntesis y con su respectivo valor nominal.

	1831		1411		FLUXANA	
	Nominal (%)	XRF (%)	Nominal (%)	XRF (%)	Nominal (%)	XRF (%)
Mg	2.12	2.32 (21)	0.20	<LOD	1.00	1.40 (22)
Al	0.64	0.58 (4)	3.01	2.85 (6)	2.95	2.80 (6)
Si	34.16	36.52 (18)	27.13	26.24 (17)	22.52	21.18 (16)
P				0.016 (5)	0.28	0.480 (9)
S	0.10	0.101 (7)				0.926 (12)
K	0.266	0.207 (4)	2.47	2.051 (15)	2.74	2.219 (18)
Ca	5.86	6.11 (3)	1.56	1.406 (11)	3.32	3.063 (23)
Ti	0.011	<LOD	0.012	<LOD	2.86	2.31 (6)
V					0.258	0.230 (17)
Cr				0.061 (7)	0.205	0.434 (12)
Mn		0.0090 (23)		0.042 (5)	0.132	0.171 (9)
Fe	0.0608	0.062 (3)	0.035	0.030 (3)	0.30	0.320 (8)
Co					0.36	0.355 (6)
Ni					0.32	0.376 (6)
Cu					0.30	0.558 (7)
Zn		0.0015 (4)	3.09	3.456 (24)	0.96	0.815 (8)
As					0.11	0.150 (4)
Se						0.0046 (5)
Rb		0.00086 (12)		0.0094 (3)		0.0019 (4)
Sr		0.00859 (21)	0.076	0.072 (10)	0.75	0.582 (5)
Y		0.00056 (17)			0.22	0.194 (2)
Zr		0.00541 (25)		0.0179 (5)	0.38	0.290 (3)
Nb					0.57	0.469 (4)
Mo		0.0010 (3)			0.28	0.217 (3)
Ag		0.0269 (11)				0.0042 (13)
Cd					0.20	0.171 (3)
Sn		0.0084 (16)			0.41	0.348 (4)
Sb					0.15	0.147 (4)
Ba			4.48	5.43 (14)	1.47	2.22 (12)
Hf					0.29	
Ta					0.44	
W				0.041 (8)		0.114 (5)
Pb				0.0036 (5)	1.64	1.235 (10)
Bi						0.031 (3)

3.3. Resultados del analizador portátil de XRF

Tabla 3-8 Composición elemental de los patrones de referencia de vidrio Corning A, B, C y D, obtenida mediante el analizador portátil de XRF, expresados en porcentaje en peso con su respectiva incertidumbre entre paréntesis y con su respectivo valor nominal.

	CORNING A		CORNING B		CORNING C		CORNING D	
	Nominal (%)	XRF (%)	Nominal (%)	XRF (%)	Nominal (%)	XRF (%)	Nominal (%)	XRF (%)
Mg	1.60	2.05 (29)	0.62	1.06 (15)	1.66	2.22 (31)	2.37	2.77 (21)
Al	0.77	0.59 (4)	3.36	2.74 (5)	0.67	0.57 (5)	4.08	2.70 (6)
Si	31.10	22.20 (16)	28.76	38.80 (17)	16.29	18.20 (14)	25.81	28.92 (15)
P	0.030	0.024 (6)	0.35	0.437 (8)	0.02	0.056 (7)	1.71	1.58 (2)
S	0.05	0.088 (8)	0.19	0.601 (8)	0.04	15.91 (12)	0.09	0.108 (7)
K	2.38	0.848 (9)	0.8	0.804 (6)	2.35	1.793 (19)	9.38	8.68 (4)
Ca	3.59	1.577 (13)	6.11	7.06 (3)	3.62	2.990 (25)	10.57	10.89 (5)
Ti	0.47	0.39 (3)	0.05	<LOD	0.47	0.54 (13)	0.22	0.24 (4)
V	0.003	<LOD	0.020	<LOD	0.003	<LOD	0.01	<LOD
Cr	0.002	<LOD	0.006	0.012 (3)	0.001	0.159 (16)	0.001	0.017 (5)
Mn	0.77	0.416 (9)	0.19	0.190 (5)	0.001	0.103 (12)	0.42	0.408 (10)
Fe	0.76	0.425 (8)	0.23	0.251 (5)	0.23	0.129 (9)	0.36	0.353 (8)
Co	0.13	0.064 (3)	0.03	0.0308 (19)	0.14	0.128 (6)	0.01	0.0116 (24)
Ni	0.01	0.0203 (14)	0.07	0.0906 (22)	0.01	0.023 (4)	0.03	0.0408 (20)
Cu	0.93	0.583 (6)	2.12	2.632 (14)	0.90	1.078 (13)	0.30	0.330 (4)
Zn	0.03	0.0223 (11)	0.15	0.1756 (25)	0.04	0.023 (4)	0.08	0.0856 (20)
As		0.0031 (7)				1.21 (3)		0.0299 (19)
Se				0.00075 (23)				
Rb	0.009	0.00435 (21)	0.0009	0.00139 (17)	0.009	<LOD	0.004	0.0041 (2)
Sr	0.085	0.0472 (6)	0.01	0.0157 (3)	0.24	0.188 (3)	0.04	0.0485 (6)
Zr	0.004	0.0023 (3)	0.01	0.0198 (4)	0.003	<LOD	0.009	0.0101 (4)
Nb						0.0697 (12)		
Mo		0.0023 (3)				0.0134 (14)		0.0018 (4)
Ag	0.002	0.0042 (11)	0.009	0.0084 (11)	0.001		0.004	<LOD
Cd						0.049 (6)		
Sn	0.14	0.081 (2)	0.01	0.0295 (19)	0.14	0.174 (8)	0.07	0.084 (3)
Sb	1.31	0.729 (7)	0.34	0.419 (4)	0.0001	<LOD	0.73	0.788 (6)
Ba	0.41	0.31 (6)	0.06	<LOD	10.21	12.2 (3)	0.26	0.27 (7)
W						0.173 (17)		
Pb	0.06	0.0325 (9)	0.56	0.464 (3)	34.06	28.76 (21)	0.22	0.211 (3)
Bi	0.001	<LOD	0.003	0.0123 (15)	0.003	<LOD	0.001	<LOD
Th						0.023 (3)		

Las concentraciones proporcionadas por el analizador portátil de XRF muestran una buena concordancia con los valores nominales, principalmente para elementos mayoritarios como el Si, Al, Ca y K, mientras que para elementos de menor

concentración y elementos traza hay una mayor variación como en el caso del Mg, Ti, S, entre otros. El analizador XRF portátil además de cuantificar los elementos presentes en el vidrio, cuantificó elementos adicionales en pequeñas concentraciones menores a 0.06 % en peso que no corresponde con ningún valor certificado de la muestra de estudio y son diferentes dependiendo de la muestra por lo cual no se puede considerar que estos elementos pertenezcan al dispositivo experimental o a las condiciones de medida. Como por ejemplo el S, W, Se, Rb, Bi y Ag en la muestra de Fluxana. Sin embargo, este azufre cuantificado es producto de la coincidencia en energía de la línea M del $Pb(M) = 2.34 \text{ keV}$ con la línea $S(K) = 2.30 \text{ keV}$ cuantificando el pico del Pb como si hubiera S en la muestra. Algo similar ocurre en Corning C que con un valor certificado del 0.4% de S se obtiene valor de 15,91%, esto se debe a la incapacidad del programa del equipo en estimar bien el valor del S cuando hay altas concentraciones de Pb en la muestra.

Otras coincidencias espectrales que pueden alterar los resultados son:

- La coincidencia de la línea K del titanio y las líneas L del Ba como también sucedía en los espectros PIXE en el apartado 3.2.1, esto se puede notar en las muestras de 1411 y Fluxana que poseen concentraciones de Ba.
- La coincidencia de las líneas L_{α} y $L_{\beta 1}$ del W con energías de 8.396 keV y 9.671 keV con las líneas K_{α} y K_{β} del Zn con 8.63 keV y 9.57 keV respectivamente, lo cual explicaría la cuantificación del W en Fluxana y Corning C a pesar de no ser parte de su composición.
- La coincidencia de la línea K_{α} del As de 10.530 keV con la línea L del Pb con energías de 10.55 keV en Corning C y D.
- La coincidencia de la línea M del Th con energía de 2.99 keV con la línea L_{α} de la Ag en la muestra Corning C

Entre los elementos ligeros cuantificados destaca el Mg, debido a que los valores proporcionados por XRF son siempre mayores que los valores certificados salvo en el vidrio 1411 que es el patrón con menor cantidad de Mg con 0.20 % el cual se encuentra por debajo del LOD y no ha podido ser cuantificado. El aumento de la intensidad del pico de Mg coincide con el pico de Rh ($L_{\beta 2}$) proveniente del ánodo del analizador.

Algunos elementos de bajas concentraciones del orden del 0.001% no han sido cuantificados como es el caso V y Bi en los vidrios Corning. En el caso del Fluxana no fue posible de cuantificar los lantánidos ya que no estaban en el listado de elementos que tenía el modo GeoChem.

En conclusión, las concentraciones de elementos mayoritarios están en concordancia con los valores nominados, proporcionando valores fiables, en el caso de los elementos minoritarios los resultados obtenidos varían ligeramente respecto a los certificados especialmente el S, Ti, Zn, Mn, Cr, Ba y Pb con excepción de los casos ya mencionados por interferencias espectrales. Mientras que para elementos trazas y elementos

cuantificados adicionales a los nominales con concentraciones menores al 0.06% los valores son muy cuestionables, siendo descartada la detección de elementos traza. Además, el analizador de XRF no ofrece cuantificación ni de sodio ni lantánidos, ofreciendo únicamente resultados fiables para elementos mayoritarios.

3.4. Comparación PIXE con XRF

Los resultados obtenidos en patrones de referencia mediante las técnicas PIXE en helio y XRF en un analizador portátil son concordantes con los valores certificados principalmente en elementos mayoritarios, mientras las cuantificaciones pierden precisión para elementos minoritarios y traza especialmente en XRF, debido a que el analizador cuantifica bajas concentraciones de elementos que no se encuentran presentes en la muestra de acuerdo con sus valores certificados.

Dado que PIXE y XRF se basan en la espectroscopia de rayos X, la precisión en la cuantificación de elementos puede ser comprometida debido a interferencias espectrales y efectos de la matriz. Estos factores pueden dificultar la determinación precisa de un elemento, especialmente cuando una de sus líneas de emisión coincide con las líneas de otro elemento, como ocurre con la determinación del Ti cuando en la muestra hay grandes concentraciones de Ba, o la determinación del S o As cuando hay altas concentraciones de Pb. De acuerdo con los resultados, el analizador portátil XRF es capaz de calcular las concentraciones de S-Pb, As-Pb y Ti-Ba con mayor precisión.

La técnica PIXE en helio permite determinar Na de manera fiable en los patrones de referencia, mientras que los vidrios arqueológicos debido a su antigüedad han sido alterados por corrosiones y han perdido sodio en la superficie, por lo cual los resultados en PIXE en helio no representan el sodio en el volumen de la muestra. En cambio, el analizador portátil no posee las condiciones experimentales e instrumentales para determinar sodio.

En el caso del Mg, PIXE en helio determina con mayor exactitud concentraciones de Mg incluso en bajas concentraciones, en cambio en XRF portátil los valores obtenidos eran mayores que los certificados debido a que las líneas del Mg coincidían con líneas L del rodio presente en el ánodo del tubo.

Las muestras con composiciones más complejas que incluyen lantánidos como el caso del Fluxana se determina mejor mediante PIXE en helio, pues en XRF portátil la identificación y cuantificación de algunos elementos se ven limitada por la configuración del equipo, dado que la librería de elementos del analizador podría no contener algunos elementos de interés.

Los límites de detección de la PIXE en helio son mucho más bajos, por lo cual se ha cuantificado elementos como el Cr, Rb, y Bi entre otros que tienen concentraciones en torno al 0.01%

La técnica PIXE en atmósfera de helio pudo detectar elementos en un amplio rango, incluyendo elementos ligeros como el Na, Mg y Al, y otros elementos mayoritarios con una alta precisión. Sin embargo, el equipo instrumental necesario requiere de un acelerador y una línea de haz que resulta costoso y complejo.

Por otro lado, el analizador XRF portátil permite el análisis in-situ, es decir, sin necesidad de transportar o muestrear el material de estudio, lo cual resulta una técnica muy rápida y versátil. La principal desventaja es que sus límites de detección son moderados en comparación con PIXE, típicamente detectando elementos desde el magnesio, lo cual no es útil en el análisis de vidrios ya que esta técnica es incapaz de determinar uno de los principales componentes como es el sodio, proporcionando información incompleta sobre la composición de vidrios de importancia arqueológica.

4. Conclusiones

En este trabajo, se ha destacado la importancia de los métodos nucleares no destructivos en el análisis composicional de muestras de importancia arqueológica, los métodos aplicados de PIXE, PIGE y XRF poniendo de manifiesto sus principios básicos, y métodos de cuantificación.

Hemos presentado en este trabajo tres bloques temáticos:

- Una parte metodológica donde se describe el dispositivo instrumental, la puesta a punto, y la implementación de mejoras en la línea de haz externo del CNA, necesarios para la aplicación de las técnicas PIXE y PIGE. Además de la implementación de una atmósfera de helio en PIXE para detección de elementos ligeros.
- Una parte asociada a la cuantificación de sodio en el análisis de piezas reales de vidrio antiguo, mediante la aplicación de una atmósfera de helio en PIXE que disminuya la atenuación de rayos X del Na y la aplicación de PIGE para un análisis más profundo basado en las emisiones gamma del Na.
- Una tercera parte en la que se ha evaluado la validez de un dispositivo de fluorescencia de rayos X que proporciona de manera automatizada la cuantificación de los elementos presentes en una muestra, sin la intervención del operador.

De forma más detallada se han obtenido las siguientes conclusiones:

En la puesta a punto de la línea de haz externo la utilización de una nueva nariz de doble ventana ha permitido mejorar la posición del detector que se utiliza para medir la dosis de protones que llega a la muestra.

La implementación de la atmósfera helio ha implicado el uso de un “capuchón” con un suministro de helio en la entrada del detector de rayos X, y la consiguiente necesidad de modelar la absorción de los rayos X a un “funny filter” para la correcta cuantificación mediante GUPIX.

Los análisis realizados en patrones de referencia tienen el objetivo de determinar la validez de PIXE en helio para la determinación de sodio, y posteriormente aplicar estas nuevas condiciones al análisis de piezas reales de vidrios antiguos y comparar sus resultados con aquellos obtenidos en la tesis (Ortega-Feliu, 2008) sin la presencia de la atmósfera de helio. Los resultados han mostrados que PIXE en helio cuantifica con alta precisión el sodio superficial, elementos mayoritarios principalmente el Si, Mg, Al, Ca y K, y elementos minoritarios con pequeñas variaciones respecto sus valores certificados. Sin embargo, esta técnica no ha determinado correctamente concentraciones de Ti en

muestras que también contienen Ba, lo mismo sucede con el S y el Pb debido a que las líneas de emisión coinciden.

En PIGE, la utilización por primera vez del detector Ultra LEGe para la detección de emisiones gamma del sodio no ha sido útil en la medida simultánea de PIXE y PIGE, pues los espectros obtenidos presentaban poca estadística debido a la baja eficiencia del detector a 440 keV. Lo cual requiere de un mayor tiempo de medida para obtener resultados fiables, pero imposibilita la detección simultánea de ambas técnicas. Por otro lado, PIXE en atmósfera de helio representa una técnica de superficie, capaz de determinar el sodio en una capa superficial de profundidad limitada; si se analizan vidrios antiguos es necesario considerar que con el paso del tiempo han sufrido alteraciones por corrosión y otros factores, perdiendo el sodio superficial, por lo cual su composición en superficie no es representativa del material en volumen. Y PIGE si es capaz de determinar sodio a mayor profundidad.

El analizador portátil de XRF ha proporcionado valores muy cercanos a los certificados únicamente para elementos mayoritarios, debido a que el analizador cuantifica pequeñas concentraciones de elementos que no están presentes en las muestras, por lo cual las concentraciones proporcionadas menores al 0.06 % en peso no son fiables. Y además presenta un número limitado de elementos capaz de cuantificar, por lo cual no es posible determinar ni sodio ni lantánidos. Sin embargo, el analizador portátil XRF tiene una gran aplicabilidad por el poco instrumental que necesita. Dada su versatilidad y portabilidad, este podría sustituir con éxito a la técnica PIXE cuando los objetos no pueden ser trasladados a un acelerador de partículas. En el caso concreto de vidrios esta técnica no es útil ya que no es capaz de determinar sodio, el cual es uno de los principales componentes.

Todos los procedimientos realizados desde la puesta a punto de la línea de haz externo, la toma de medidas en PIXE en atmósfera de helio y PIGE, el análisis de los espectros de dosis, así como el análisis cualitativo y cuantitativo realizado mediante GUPIX y hasta las medidas realizadas con el analizador XRF portátil, ha supuesto la aproximación de la autora a la física aplicada en el campo de la arqueometría.

5. Referencias

- Adlington, L. W. (2017) «The Corning Archaeological Reference Glasses: New Values for “Old” Compositions», *Papers from the Institute of Archaeology*, 27(1), pp. 1-8. doi: 10.5334/pia-515.
- Amptek Inc. (2012) *XR100 FastSDD User Manual*. Disponible en: <https://www.amptek.com/media/ametekomptek/documents/resources/products/user-manuals/xr100-fastsdd-25-user-manual-b2.pdf?la=en&revision=77b84d66-bb2c-4065-af23-cc1e51790a5e>.
- Canberra Industries (2017) *U-LEGe Ultra-Low Energy Germanium Detectors Data Sheet*. Disponible en: https://mirionprodstorage.blob.core.windows.net/prod-20220822/cms4_mirion/files/pdf/spec-sheets/c40696_ultra-lege_det_super_spec_3.pdf.
- CNA (2011) *Aceleradores, técnicas de análisis, laboratorios del CNA y sus aplicaciones*. Editado por CSIC-JA-USE-Centro Nacional de Aceleradores (CNA). Disponible en: <https://digital.csic.es/bitstream/10261/75674/1/Aceleradores.pdf>.
- Durán, A. y Parker, J. M. (2022) *La edad del vidrio*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. ISBN: 9788400109950.
- García-León, M. y Ortega Feliu, I. (2023) «Introducción a los aceleradores de partículas» Diapositivas del máster interuniversitario de Física Nuclear. Universidad de Sevilla.
- García López, J. *et al.* (2000) «CNA: the first accelerator-based IBA facility in Spain», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 161, pp. 1137-1142. doi: 10.1016/S0168-583X(99)00702-8.
- Gómez-Camacho, J. *et al.* (2021) «Research facilities and highlights at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA)», *European Physical Journal Plus*. Springer Berlin Heidelberg, 136(3), pp. 1-16. doi: 10.1140/epjp/s13360-021-01253-x.
- Gomis Yagües, V. (2008) «Tema 6. Espectroscopia de rayos X y electrónica». Material presentado en el doctorado en Ingeniería Química. *Técnicas Instrumentales en el análisis Industrial*, pp. 5-24. Universidad de Alicante. Disponible en Repositorio de la Universidad de Valencia: <http://hdl.handle.net/10045/8250>.
- Hirvonen, J. P. (1995) *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Editado por Material Research Society, Eds. J.R. Tesmer, y M. Nastasi. Pittsburgh. ISBN: 1558992545.
- IAEA (2000) «Instrumentation for PIXE and RBS», *Iaea-Tecdod*, 1190(1011-4289), pp. 1-71. Disponible en: <http://bib.irb.hr/prikazi-rad?rad=46529>.

- Ishii, K. y Morita, S. (1987) «Scaling law for a continuum of X-rays produced by light-ion-atom collisions», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B22*, pp. 68-71, Amsterdam.
- Johansson, S., Campbell, J. L. y Malmqvist, k. G. (1995) *Particle-induced X-Ray emission spectrometry (PIXE)*. Editado por John Wiley and Sons Inc. New York. ISBN: 0-471-58944-6.
- Johansson, T. B., Akselsson, K. R. y Johansson, S. A. E. (1970) «X-ray analysis: Elemental trace analysis at the 10-12 g level», *Nuclear Instruments and Methods*, 84(1), pp. 141-143. doi: 10.1016/0029-554X(70)90751-2.
- Kamura, K. . *et al.* (2016) «Development of a Rapid Beam Emittance Measurement System using a Real-Time Beam Profile Monitor», *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 63, pp. 1710-1714. doi: 10.1109/TNS.2016.2542865.
- Labrador, J. (2016) *Operation of the Tandem Accelerator at CNA, ENSAF WORKSHOP*. Diapositivas presentadas en el taller ENSAF en en CNA. Disponible en: <https://indico.ific.uv.es/event/2824/contributions/3941/>.
- Nuncio, A. (1998) *A análisis de obsidianas por medio de la técnica PIXE: proton induced x-ray emission*. Tesis doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Olympus Corporation (2021). Manual de usuario de la *Familia Vanta Analizador XRF portátil*. EEUU. Disponible en: [https://www.olympus-ims.com/es/downloads/detail/?0\[downloads\]\[id\]=276827047](https://www.olympus-ims.com/es/downloads/detail/?0[downloads][id]=276827047).
- Ontalba Salamanca, M. A. *et al.* (2001) «External microbeam set-up at the CNA (Sevilla) and its application to the study of Tartesian jewellery», *Nucl. Instruments. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact with Mater. Atoms.*, 181(1-4), pp. 664-669. doi: 10.1016/S0168-583X(01)00355-X.
- Ortega-Feliu, I. (2008) *Técnicas IBA aplicadas al estudio del Patrimonio Histórico y Cultural*. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla.
- Radiactivity.eu.com (2023) Aplicaciones de la radiactividad. Disponible en: https://radioactivity.eu.com/in_daily_life/various_applications-2.
- Scrivano, S. (2015) Caracterización no-destruccion de joyas arqueológicas de oro mediante micro fluorescencia de rayos X. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla. Disponible en el repositorio de la Universidad de Sevilla en: <http://hdl.handle.net/11441/26946>
- Sosa, C. (2017) *Microanalizador Elemental y Micro difractor Compacto dispersivo en Energía: desarrollo, fabricación y aplicaciones en el estudio de muestras biológicas*. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. Disponible en el repositorio de la Universidad Nacional de Córdoba en: <http://hdl.handle.net/11086/5902>
- Universidad de Guelph (2005) *The GUPIXWIN Manual and User-Guide*. Canada. Disponible en: <http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix>.
- Uo, M., Wada, T. y Sugiyama, T. (2014) «Applications of X-ray fluorescence analysis (XRF) to dental and medical specimens», *Japonese Dental Science Review*, 51(1),

pp. 2-9. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2014.07.001>. ISSN 1882-7616

Valentinuzzi, M. C. (2008) *Análisis por fluorescencia de rayos x: implementación de guías de haces en reflexión total*. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Córdoba. Disponible en el repositorio de la Universidad Nacional de Córdoba en: <http://hdl.handle.net/11086/110>

Verma, H. R. (2007) «Atomic and Nuclear Analytical Methods», en. New York: Springer Verlag Berlin Heidelberg, pp. 1-90. ISBN: 9783540302773.

6. Apéndice

A. Certificado del material de referencia 1411



National Bureau of Standards

Certificate

Standard Reference Material 1411

Soft Borosilicate Glass

(In Cooperation with the American Society for Testing and Materials)

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in performance evaluation of chemical methods of analysis and in calibrating instrumental methods of analysis. It consists of platelets of soft borosilicate glass having the certified chemical composition shown below:

Constituent	Percent by Weight ^a	Uncertainty ^b
SiO ₂	58.04	0.16
B ₂ O ₃	10.94	0.23
Na ₂ O	10.14	0.23
Al ₂ O ₃	5.68	0.11
BaO	5.00	0.14
ZnO	3.85	0.19
K ₂ O	2.97	0.10
CaO	2.18	0.05
MgO	0.33	0.04
SrO	0.09	0.01
Fe ₂ O ₃	0.050	0.008
TiO ₂	0.02	0.01

^aThe certified value listed for a constituent is the present best estimate of the "true" value based on the results of the cooperative program for certification.

^bThe estimated uncertainty listed for a constituent is based on judgment and represents an evaluation of the combined effects of method bias, between laboratory variability, and material variability.

This glass contains approximately 0.5% fluorine. This value is not certified and is given for information only.

The overall direction and coordination of the cooperative analysis leading to certification were performed by G.D. Bowling, Chairman of ASTM Subcommittee C-14.02 on Chemical Analysis of Glass and Glass Products.

The procurement and development of this material as an SRM was under the direction of the joint NBS-ASTM Glass Research Associate Program. This program was coordinated through ASTM by: M.J. Cellarosi, Chairman of ASTM Committee on Glass and Glass Products; H.E. Hagy, Chairman of Subcommittee 14.91 on Standard Reference Materials; and A.C. Seifert, NBS-ASTM Research Associate.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by L.J. Kieffer.

Gaithersburg, MD 20899
August 2, 1985

Stanley D. Rasberry, Chief
Office of Standard Reference Materials

(Over)

This material was tested for homogeneity at NBS by P.A. Pella, Gas and Particulate Science Division, using x-ray fluorescence spectrometry. Duplicate measurements were made on seven elements in each of fifteen samples chosen at random from the lot of material. The results did not indicate any significant heterogeneity among the samples.

The material for this SRM was furnished to NBS by the Manville Corporation of Denver, CO. It was ground and formed into disks at Corning Glass Works, Corning, NY.

The laboratories submitting data for certification of this SRM were:

Anchor Hocking, Lancaster, OH

Corning Glass Works, Corning, NY

Emhart Materials Testing Laboratory, Windsor, CT

National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD

Owens-Corning Fiberglas, Granville, OH

Owens-Illinois, Toledo, OH

Wheaton Glass, Millville, NJ

B. Certificado del material de referencia 1831



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1831

Soda-Lime Sheet Glass (1.2 % Al₂O₃)

(In Cooperation with ASTM)

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in checking chemical methods of analysis and in calibrating instrumental methods of analysis. A unit of SRM 1831 consist of three platelets 37 mm square. The certified values are listed in Table 1 and represent the present best estimate of the "true value" based on the results of the cooperative program for certification. All values are reported as mass fractions [1].

The uncertainties listed are expressed as "combined uncertainties" calculated according to the ISO and NIST Guides [2]. Each uncertainty is based on the 95 % confidence limit of the "true value," and is intended to represent the combined effect of uncertainty components associated with various analytical factors such as method imprecision, possible systematic errors among methods, and material variability.

Table 1. Certified Mass Fractions

Constituent	Mass Fraction (in %)		
SiO ₂	73.08 ^(a,l)	±	0.08
Na ₂ O	13.32 ^(a,m,f,c)	±	0.05
CaO	8.20 ^(a,m,k,g)	±	0.05
MgO	3.51 ^(a,m,i,k)	±	0.05
Al ₂ O ₃	1.21 ^(a,m,k,n,j,i,c)	±	0.04
K ₂ O	0.33 ^(a,c,m,e)	±	0.02
SO ₃	0.25 ^(a,b)	±	0.01
Fe ₂ O ₃ (total iron as)	0.087 ^(a,m,h)	±	0.003
FeO	0.025 ^(a)	±	0.007
TiO ₂	0.019 ^(a,d,h)	±	0.002

Methods Used: The primary procedures used in the analysis of this SRM are those recommended for referee analysis in ASTM C 169, Standard Methods for Chemical Analysis of Soda-Lime and Borosilicate Glass. All methods used in the certification of SRM 1831 are cited in Table 1.

^(a) ASTM C 169 referee analysis	^(l) Magnesium Uranyl Acetate	^(k) Complexometric
^(b) Combustion	^(m) KMnO ₄ Titration	^(j) Gravimetric (Single-Dehydration)
^(c) Flame Emission	⁽ⁿ⁾ X-ray Fluorescence	⁽ⁱ⁾ Atomic Absorption
^(d) Spectrophotometry	^(h) Gravimetric (8-Hydroxyquinoline)	^(g) Gravimetric (Double Precipitate)
^(e) Butyl Alcohol, HClO ₄	^(f) Gravimetric (Single-Precipitation)	

The technical and support aspects involved in the original preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by W.P. Reed and R.K. Kirby.

Stephen A. Wise, Chief
Analytical Chemistry Division

Robert E. Watters, Jr., Chief
Measurement Services Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 22 December 2008
See Certificate Revision History on Last Page

SRM 1831

Page 1 of 2

Support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Measurement Services Division.

CAUTION: Before using the SRM in checking chemical analysis, it must be ground in agate to -200 mesh.

Homogeneity¹: This material was tested for homogeneity at NIST by P.A. Pella and R.L. Myklebust of the NIST Analytical Chemistry Division using X-ray fluorescence spectrometry. Three to five replicate measurements were made on at least 10 elements in each of 15 samples chosen at random from the lot of material. The results did not indicate any significant difference between the samples; the relative standard deviation for each element was less than 1 %.

The material for this SRM was prepared and furnished to NIST by The Pittsburgh Plate Glass Industries, Inc., Pittsburgh, PA.

Development of this SRM is part of the program of ASTM Subcommittee C14.91 on Standard Reference Materials, H.E. Hagy, Chairman. The overall direction and coordination of the cooperative analyses leading to certification originally and in revision to include iron oxide were performed by G.D. Bowling, Chairman of ASTM Subcommittee C14.02 on Chemical Properties and Analysis of Glass and Glass Products.

Cooperative analyses for certification were performed in the following laboratories:

Anchor Hocking Corp., Lancaster, OH
Broadway Glass Co., Inc., Brockway, PA
Corning Glass Works, Corning, NY
Emhart Industries, Inc., Windsor, CT
Ford Motor Co., Lincoln Park, MI
Libbey-Owens-Ford Co., Toledo, OH

Monarch Analytical Laboratories, Inc., Toledo, OH
Owens-Corning Fiberglass Corp., Granville, OH
Owens-Illinois, Inc., Toledo, OH and Vineland, NJ
Pennsylvania State University, University Park, PA
Schott Glass Technologies, Inc., Duryea, PA
Sharp-Schurtz Co., Lancaster, PA
Thatcher Glass Co., Elmira, NY

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet) will facilitate this notification.

REFERENCES

- [1] Thompson, A.; Taylor, B.N.; *Guide for the Use of the International System of Units (SI)*; NIST Special Publication 811 (2008); available at: http://ts.nist.gov/WeightsAndMeasures/Metric/mpo_pubs.cfm.
- [2] ISO; *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*; ISBN 92-67-10188-9, 1st ed., International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland (1993); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297, U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at <http://physics.nist.gov/Pubs/>.

Certificate Revision History: 22 December 2008 (Editorial revision); 18 October 2005 (Removal of Table 2 and updated uncertainty values); 10 September 19991 (Iron oxide added); 18 July 1982 (Original certificate date).

Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: telephone (301) 975-2200; fax (301) 926-4751; e-mail srminfo@nist.gov; or via the Internet at <http://www.nist.gov/srm>.

¹Certain commercial equipment, instruments, or materials are identified in this report to specify adequately the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the National Institute of Standards and Technology, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for the purpose.

C. Certificado del material de referencia Fluxana

FLUXANA[®]
XRF Application Solutions

XRF MONITOR GLASS

FLX-56M

13.03.2018

1-21

Elements	Concentration weight%
Na ₂ O	9,69
MgO	1,66
Al ₂ O ₃	5,58
SiO ₂	48,18
P ₂ O ₅	0,64
K ₂ O	3,30
CaO	4,64
TiO ₂	4,78
V ₂ O ₅	0,46
Cr ₂ O ₃	0,30
MnO	0,17
Fe ₂ O ₃	0,43
Co ₃ O ₄	0,49
NiO	0,41
CuO	0,37
ZnO	1,19
As ₂ O ₃	0,14
SrO	0,89
Y ₂ O ₃	0,28
ZrO ₂	0,52
Nb ₂ O ₅	0,81
MoO ₃	0,42
CdO	0,23
SnO ₂	0,52
Sb ₂ O ₃	0,18
BaO	1,64
La ₂ O ₃	0,36
CeO ₂	0,35
Pr ₆ O ₁₁	0,24
Nd ₂ O ₃	0,27
Sm ₂ O ₅	0,13
Gd ₂ O ₅	0,16
Dy ₂ O ₃	0,22
Er ₂ O ₃	0,25

FLUXANA[®]

XRF Application Solutions

Elements	Concentration weight%
HfO ₂	0,34
Ta ₂ O ₅	0,54
PbO	1,77
Li ₂ O	1,5
B ₂ O ₃ *	5,67

* Rest to 100%

Variations in the final glass are possible.

According to REACH regulations article 3.3 this product is defined as an article. Therefore no data is provided.

Bedburg-Hau, 03.07.2019

Dr. Barbara Schäfer

D. Factores de conversión Óxido - elemento

$$\text{Elemento} = \text{Óxido} \times \text{Factor de conversión}$$

Óxido	Factor de conversión	Elemento
<i>Na₂O</i>	0.74	Na
<i>MgO</i>	0.60	Mg
<i>Al₂O₃</i>	0.53	Al
<i>SiO₂</i>	0.47	Si
<i>P₂O₅</i>	0.44	P
<i>K₂O</i>	0.83	K
<i>CaO</i>	0.71	Ca
<i>TiO₂</i>	0.60	Ti
<i>V₂O₅</i>	0.56	V
<i>Cr₂O₃</i>	0.68	Cr
<i>MnO</i>	0.77	Mn
<i>Fe₂O₃</i>	0.70	Fe
<i>Co₃O₄</i>	0.73	Co
<i>NiO</i>	0.79	Ni
<i>CuO</i>	0.80	Cu
<i>ZnO</i>	0.80	Zn
<i>As₂O₃</i>	0.76	As
<i>SrO</i>	0.85	Sr
<i>Y₂O₃</i>	0.79	Y
<i>ZrO₂</i>	0.74	Zr
<i>Nb₂O₅</i>	0.70	Nb
<i>MoO₃</i>	0.67	Mo
<i>CdO</i>	0.88	Cd
<i>SnO₂</i>	0.79	Sn
<i>Sb₂O₃</i>	0.84	Sb
<i>BaO</i>	0.90	Ba
<i>La₂O₃</i>	0.85	La
<i>CeO₂</i>	0.81	Ce
<i>Pr₆O₁₁</i>	0.83	Pr
<i>Nd₂O₃</i>	0.86	Nd
<i>Sm₂O₅</i>	0.79	Sm
<i>Gd₂O₅</i>	0.80	Gd
<i>Dy₂O₃</i>	0.87	Dy
<i>Er₂O₃</i>	0.87	Er
<i>HfO₂</i>	0.85	Hf
<i>Ta₂O₅</i>	0.82	Ta
<i>PbO</i>	0.93	Pb