

# **EVOLUCIÓN DE LA INSTRUMENTACIÓN DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X EN LA UNIDAD DE ARQUEOMETRÍA DEL ICMUV**

**J.L. Ferrero, C. Roldán, D. Juanes, J.L. Lluch, M. Ardid**

*ICMUV - Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València*

## **Resumen**

La fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDXRF) es una técnica analítica no destructiva que permite la identificación de elementos químicos presentes en obras de arte sin preparación previa de la muestra, lo que la convierte en una excelente técnica para analizar objetos de interés histórico y cultural. La actividad de la Unidad de Arqueometría (UA) del ICMUV abarca una amplia gama de análisis en obras de arte mediante un sistema de espectrometría EDXRF compuesto por fuentes de excitación basadas en tubos de rayos X miniaturizados, detectores de estado sólido y módulos electrónicos de reducidas dimensiones ensamblados en un dispositivo articulado y portátil que permite realizar análisis “in situ”. En este trabajo presentamos la evolución de la instrumentación EDXRF utilizada por la UA y mostramos ejemplos de los análisis EDXRF realizados en el sector del Patrimonio Histórico y Cultural.

## **Introducción**

La fluorescencia de rayos X dispersiva en Energía (EDXRF) es una técnica analítica que permite la identificación de elementos químicos presentes en obras de arte en las que la integridad de la muestra es un requerimiento básico de la medida. La simplicidad de la técnica, que no requiere una preparación previa de la muestra, y la utilización de instrumentación portátil, que permite realizar análisis “in situ”, hacen de la EDXRF una potente técnica no destructiva para analizar objetos de interés histórico y cultural. La información obtenida de los análisis mediante EDXRF es, en la mayoría de los casos, suficiente para orientar “in situ” los trabajos de restauración y conservación. La Unidad de Arqueometría (UA) del Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universitat de València (ICMUV) viene realizando durante los últimos años una amplia campaña de análisis EDXRF en obras de arte que conforman los fondos de museos, iglesias, excavaciones e instituciones culturales, públicas y privadas, de ámbito nacional e internacional. La estrecha colaboración mantenida entre la UA y los responsables de la custodia, restauración y conservación del patrimonio artístico ha quedado registrada en los trabajos e informes emitidos por la UA sobre el estado de conservación, alteraciones y composición de las obras de arte analizadas [1,4].

En los análisis espectrométricos mediante EDXRF los elementos básicos que integran la instrumentación son la fuente de excitación, el detector de radiación de fluorescencia y el analizador multicanal. De las características de estos elementos dependen la operatividad del sistema, su portabilidad y la calidad de los resultados analíticos. La UA ha optado por

sistemas integrados por tubos de rayos-X para excitar la fluorescencia de la muestra y detectores de semiconductor por dispersión de energía para medir la energía de los rayos-X emitidos por la muestra a partir de la ionización producida en el material semiconductor. En los siguientes apartados presentamos la evolución de la instrumentación utilizada desde los primeros sistemas hasta los actuales indicando sus características técnicas, prestaciones y mostrando algunos de los resultados analíticos obtenidos.

### **Espectrómetros EDXRF de la Unidad de Arqueometría.**

El tubo de rayos-X genera el haz primario que irradia la muestra y excita la radiación de fluorescencia en modo continuo, cubriendo un amplio intervalo espectral con altos voltajes e intensidades de corriente controlables con pequeños incrementos en el rango de operación que oscila entre 1 y 50 kV y entre 10 y 1000  $\mu$ A, lo cual permite excitar todos los elementos presentes en la muestra (desde el silicio al uranio). Se trata de tubos compactos de baja potencia, con blindaje de seguridad y reducidas dimensiones que permiten integrarlos en sistemas portátiles y que ofrecen las máximas garantías de seguridad durante la operación.

En los análisis EDXRF se utilizan normalmente dos clases de detectores para registrar la radiación fluorescente emitida por la muestra. Los detectores criogénicos clásicos, como Si(Li) y HPGe ofrecen resoluciones energéticas satisfactorias de unos 140 eV (FWHM a 5.9 keV) pero tienen el inconveniente de que requieren sistemas de refrigeración basados en nitrógeno líquido, lo cual limita su portabilidad. Por otro lado, el desarrollo durante la última década de diodos de Si-PIN refrigerados termoeléctricamente mediante efecto Peltier ha posibilitado prescindir del módulo de nitrógeno líquido y diseñar sistemas compactos aptos para análisis in situ [5]. Este segundo tipo de detectores ofrece resoluciones energéticas del orden de 200 a 300 keV (FWHM a 5.9 keV). Recientemente, y dentro de esta gama de detectores, se han logrado notables avances que mejoran las prestaciones en cuanto a resolución energética y detección de elementos ligeros.

A continuación describimos los equipos EDXRF de la UA atendiendo a una ordenación temporal lo que nos dará una clara visión de su evolución tecnológica y de las mejoras de sus prestaciones, adaptadas, en todo momento, a satisfacer las necesidades analíticas en el campo de la restauración y conservación de bienes culturales.

#### *-Configuraciones estáticas.*

El primer equipo desarrollado por la UA estaba basado en un detector de Si(Li) con una excelente resolución energética pero su portabilidad era limitada debido al tamaño del contenedor (*dewar*) del líquido refrigerador (nitrógeno). Este hecho viene agravado por las características del tubo de rayos-X (peso y tamaño excesivos) y de los módulos electrónicos, por lo que esta configuración es apta para trabajar en laboratorios donde se

instala el equipo y es la obra de arte la que se traslada al lugar de ubicación del equipo. Esta configuración estática está integrada por un tubo de rayos-X (Oxford Instruments) con ánodo de rodio y con posibilidad de variar el potencial y la corriente del tubo entre 0 y 50 kV y entre 0 y 1 mA, respectivamente. El haz de rayos-X está colimado a la salida del tubo por colimadores de metacrilato de diámetros entre 1 y 5 mm que limitan y acotan la zona de análisis en la muestra. El detector de Si(Li) (Oxford Instruments), con un área efectiva de  $30 \text{ mm}^2$  y con una ventana de Be de  $5 \text{ mm}^2$  y  $8 \mu\text{m}$  de espesor, ofrece una resolución de 140 eV (FWHM a 5.9 keV) que permite discriminar energéticamente las líneas de fluorescencia de los elementos presentes en la muestra. El sistema de adquisición de datos está constituido por un procesador de pulsos LINK 2048 y un analizador multicanal (MCA) integrado en una tarjeta PCA (Tennelec Instruments) incorporada a un ordenador personal (Figura 1a).



Figura 1. a) Configuración estática con detector Si(Li) OXFORD (izquierda); b) Configuración estática con detector Si(Li) ORTEC (derecha).

Una variante de esta configuración estática de tamaño mas reducido es la integrada por un detector de Si(Li) de ORTEC con una ventana de Be de  $100 \mu\text{m}$  de espesor, 190 eV de resolución (FWHM a 5.9 keV) y refrigerado por nitrógeno líquido. Esta configuración es apta para pequeños objetos que pueden trasladarse al laboratorio y ser medidos en condiciones geométricas precisas (Figura 1b).

#### *-Configuraciones portátiles de baja resolución.*

Con objeto de aumentar la portabilidad y movilidad del espectrómetro EDXRF se procedió a sustituir el detector de Si(Li) por detectores de semiconductor refrigerados termoeléctricamente por efecto Peltier. Así mismo, se sustituyó el tubo de rayos-X de rodio por otro con ánodo de wolframio que ofrece una mayor versatilidad. De esta manera se logró reducir el tamaño del equipo transformándolo en un equipo totalmente portátil aunque, en contrapartida empeoró la resolución energética de los análisis. El tubo de rayos-X (EIS XRG35.), refrigerado por aire, produce un haz procedente de un ánodo de wolframio con un filtrado equivalente de 0.3 mm de aluminio. El potencial y la corriente se pueden ajustar manualmente entre 0 y 35 kV y 0 y 0.3 mA, respectivamente. La salida del haz es colimada mediante colimadores de aluminio de diámetro variable entre 1.5 y 5 mm.

Los detectores empleados en las configuraciones portátiles de baja resolución son: a) detector AMPTEK modelo XR100T-CZT, integrado por un cristal de Cd(Zn)Te de  $3 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$  con una ventana de Be de  $250 \mu\text{m}$  y con una resolución energética de  $340 \text{ eV}$  (FWHM a  $5.9 \text{ keV}$ ); b) detector Si-PIN AMPTEK modelo XR100CR, con un área efectiva de  $7 \text{ mm}^2$ , espesor de  $300 \mu\text{m}$ , una ventana de Be  $25 \mu\text{m}$  y una resolución de  $220 \text{ eV}$  (FWHM a  $5.9 \text{ keV}$ ). La señal electrónica procedente de los detectores es amplificada por un amplificador AMPTEK PX2T y codificada por una tarjeta Pocket MCA-8000A conectada a un ordenador portátil. Estos detectores tienen peor resolución que los Si(Li) pero sus reducidas dimensiones permiten montarlos sobre un soporte mecánico dispuesto en un trípode que puede ser trasladado para análisis in situ en trabajos de campo (Figura 2a).



Figura 2: a) Espectrómetro EDXRF portátil con detector Si-PIN y tubo de rayos-X EIS XRG35 (izquierda). b) Espectrómetro EDXRF portátil con detector Si-PIN y tubo de rayos-X MOXTEK (derecha).

#### *-Configuraciones portátiles de alta resolución.*

El desarrollo tecnológico de los últimos años ha permitido la fabricación de detectores de Si-PIN refrigerados por efecto Peltier cuya resolución es comparable con la de los detectores de Si(Li) [5]. Con esta última gama de detectores, junto con la nueva gama de tubos de reducidas dimensiones, se ha logrado confeccionar un espectrómetro EDXRF de excelentes prestaciones para el análisis in situ de bienes de interés cultural. Las configuraciones portátiles de alta resolución están integradas por: a) detector Si-PIN AMPTEK XR100-CR con un área efectiva de  $5 \text{ mm}^2$ , espesor de  $500 \mu\text{m}$ , una ventana de Be  $12.5 \mu\text{m}$  y una resolución de  $160 \text{ eV}$  (FWHM a  $5.9 \text{ keV}$ ) operando con un shaping time de  $20 \mu\text{s}$ ; b) detector Si-PIN AMPTEK XR100-CR con un área efectiva de  $5 \text{ mm}^2$ , espesor de  $700 \mu\text{m}$ , una ventana de Be  $25 \mu\text{m}$  y una resolución de  $180 \text{ eV}$  (FWHM a  $5.9 \text{ keV}$ ) operando con un shaping time de  $20 \mu\text{s}$ ; c) tubo de rayos-X de reducidas dimensiones (longitud:  $4.5 \text{ cm}$ ; diámetro:  $3 \text{ cm}$ ) X-RAY TUBE284 (MOXTEK, Inc.) con ánodo de plata, potencial de  $40 \text{ kV}$  y haz colimado de  $0.2 \times 0.4 \text{ mm}$ . El reducido tamaño de este tubo permite compactar al máximo el conjunto tubo/detector ofreciendo excelentes prestaciones de movilidad y resolución (Figura 2b). La versatilidad de estos elementos permite ensamblar cualquiera de los tubos de rayos-X con cualquier detector de Si-PIN para configurar un espectrómetro portátil EDXRF que se adecue óptimamente a las necesidades que requieren los análisis de las obras de arte.

*-Espectrómetro TXRF para determinación de elementos traza.*

Con objeto de detectar y cuantificar la presencia de elementos traza en muestras arqueométricas la UA ha puesto en marcha un equipo de Análisis de Florescencia por Reflexión Total (TXRF). Mediante la TXRF podemos realizar análisis multielemental a partir de micromuestras (sólidos y líquidos) con límites de detección de elementos traza en el rango de *ppb* a *ppm* [6]. El espectrómetro (PicoTAX, Röntec) está compuesto por un tubo de rayos-X de 40 W con un monocromador y focalizador multicapa de Ni/C que ofrece un haz finamente colimado ( $2.2 \times 0.1 \text{ mm}^2$ ) procedente de un ánodo de molibdeno. El detector es un diodo Si-PIN (Xflash®) de  $5 \text{ mm}^2$  y 160 eV de resolución (FWHM a 5.9 keV). La instrumentación está montada en una carcasa que proporciona el blindaje de seguridad y que integra el tubo de rayos-X, el detector, la electrónica y un dispositivo mecánico para introducir las muestras. En su conjunto, el sistema constituye un módulo compacto y portátil (Figura 3).



Figura 3. Espectrómetro TXRF (PicoTAX, Röntec).

## Conclusiones

En este trabajo hemos presentado las características técnicas de los espectrómetros de análisis por fluorescencia de rayos-X de la UA del ICMUV. Durante la última década, la UA ha desarrollado equipos portátiles para el análisis no destructivo del patrimonio histórico y cultural en colaboración con los responsables de conservación y restauración de instituciones públicas y privadas. Estos sistemas han sido utilizados para el análisis in situ en España, Cuba y Estados Unidos de pigmentos (pintura sobre tabla, pintura sobre lienzo, pintura mural), escultura (soportes de piedra, escultura policroma Ibérica), cerámica (pastas y decoraciones), papel y arqueometalurgia (aleaciones metálicas, orfebrería de oro y plata). Ejemplos de estos análisis se pueden encontrar en las referencias[1-4]. Por último mostramos a modo de resumen la Tabla1, donde se resumen las características más importantes de los equipos y sus aplicaciones analíticas en arqueometría.

Tabla1. Características de los espectrómetros EDXRF y sus aplicaciones.

Configuración	Detector	Resolución FWHM (eV)	Rango de análisis (elementos)	Aplicaciones
Estática	Si(Li)	140	Si – U	Pigmentos, metal, cerámica, papel
	Si(Li)	190	Si – U	Pigmentos, metal, cerámica, papel
Portátil	Cd(Zn)Te	340	K – U	Pigmentos, metal, cerámica, papel
	Si-PIN	220	Ar – U	Pigmentos, metal, cerámica, papel
	Si-PIN	160	Al – U	Detección elementos ligeros. Geología (pátinas superficiales)
	Si-PIN	180	Al – U	Detección elementos ligeros. Geología (pátinas superficiales)
TXRF	Xflash®	160	Al – U	Elementos traza

### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a la Oficina de Ciencia y Tecnología de la Generalitat Valenciana la financiación económica a través del proyecto GV01-164.

### Referencias

- [1] Ferrero, J.L., Roldán C., Navarro E., Ardid M., Marzal M., Almirante J., Ineba P., Vergara J., Mata C. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **1999**, Vol. 240, No. 2, 523-528.
- [2] Ferrero, J.L., Roldán, C., Juanes, D., Ramos, R., Ramos, A. and Ramos R. “*Analysis of pigments from Iberian polychrome sculptures*”. “ROME ART’99, 6<sup>th</sup> International Conference on “non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage”, **1999**, proceedings, vol . II, pp 1463-1474.
- [3] R. Vives, J. Carballo, J.L. Ferrero, C. Roldán, D. Juanes y J. Pereira. “*Análisis de tintas y grabados contemporáneos en metal y hueco por EDXRF*”. IV Congreso Nacional de Arqueometría., Valencia, 15-17 de octubre, **2001**.
- [4] C. Roldán, J. Ferrero, J. Coll, D. Juanes. “*Identification of the overglaze and underglaze cobalt decoration of ceramics from Valencia (Spain) by portable EDXRF spectrometry*”. European Conference on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry. EDXRS-2002, Berlín, 16-21 de junio, **2002**.
- [5] R. Cesareo, G. Gigante, A. Castellano. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 428, **1999**, 171-181.
- [6] R. Klockenkämper. *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*. New York, Wiley, **1997**.