

2 ej 1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS



DISEÑO DE UN SISTEMA DE RAYOS X DE FLUORESCENCIA
CON DETECTOR DE CENTELLEO.

TESIS

Que para obtener el título de:

FISICO

Presenta

HUGO ALBERTO ADRIANO CEBALLOS

México, D.F.

1989

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DISEÑO DE UN SISTEMA DE RAYOS X DE FLUORESCENCIA CON DETECTOR DE CENTELLEO.

El costo de un sistema completo de rayos X de fluorescencia usando un detector semiconductor, más un multicanal, más la electrónica asociada es bastante alto, por lo que muchas instituciones no podrían usar este sistema debido a que no cuentan con los medios para su adquisición. Sin embargo, en este trabajo se diseña un sistema de análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X, eficiente, de fácil manejo, y de bajo costo. Este sistema utiliza un detector de centelleo, un contador integral, filtros balanceados y rayos gamma como radiación primaria.

Aunque la resolución de un detector de centelleo es baja, en este trabajo se demuestra que es posible obtener un cociente señal/fondo elevado usando filtros balanceados en las energías adyacentes a las líneas de interés.

Intrínsecamente el detector de centelleo no puede discriminar entre líneas K_{α} y K_{β} de algunos elementos. Con el empleo de filtros balanceados lo estamos transformando a un sistema de mayor resolución. Una ventaja de este sistema es el hecho que el detector de centelleo tiene una mayor eficiencia que el detector semiconductor, por lo que se requieren fuentes menos intensas y tiempos de conteo menores. Otra ventaja la representa el hecho de que este sistema se puede usar de forma portátil en lugares de difícil acceso.

Para completar nuestro estudio, se calcularon todos los filtros balanceados para rayos X de fluorescencia de todos los elementos a partir del número atómico $Z=15$.

Los resultados obtenidos usando el sistema diseñado se compararon con resultados obtenidos, en este mismo trabajo, usando un detector de Germanio hiperpuro en vez del detector de centelleo y los filtros balanceados. De esta comparación se concluye que el comportamiento del sistema diseñado es equivalente al sistema con detector de Germanio hiperpuro y por lo tanto se puede sustituir.

DISEÑO DE UN SISTEMA DE RAYOS X DE FLUORESCENCIA
CON DETECTOR DE CENTELLEO.

INDICE

	Pàg.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
FUNDAMENTOS DE LOS RAYOS X DE FLUORESCENCIA	
I.1 Introducciòn	3
I.2 Emisiòn característica, rayos X de fluorescencia	5
I.3 Interacciòn de radiaciòn electromagnética de baja energia con la materia	8
a. Efecto fotoeléctrico	8
b. Efecto Auger, rendimiento de fluorescencia	10
c. Dispersiòn elástica	10
d. Dispersiòn inelástica	12
I.4 Coeficiente de atenuaciòn màsica	13
I.5 Discriminaciòn de la energia con filtros balanceados	14
CAPITULO II	
EL SISTEMA XES, INSTRUMENTACION	
II.1 Detector de centelleo de NaI(Tl)	18
II.2 Detector proporcional	20
II.3 Detectores de estado sòlido	23
a. Principios de operaciòn y diseño	23
b. Resoluciòn del detector	26
c. Eficiencia de detecciòn	26
II.4 Sistema de excitaciòn	27
a. Excitaciòn por radioisòtopos	27
b. Excitaciòn por medio de tubos de rayos X	28
c. Excitaciòn por particulas cargadas	31
CAPITULO III	
ANALISIS EXPERIMENTAL	
III.1 Introducciòn	33
III.2 Sistema con detector de Germanio hiperpuro	34
a. Eficiencia del sistema	34
b. Anàlisis de rayos X de fluorescencia	38

	Pàg.
III.3 Sistema con detector de centelleo de 3.8 cm x 0.1 cm y equipo integrado (Mini Scaler, modelo MS-2, Eberline)	48
a. Nivel de umbral del discriminador	48
b. Curva de discriminaciòn de la energia con filtros balanceados	54
CONCLUSIONES	63
APENDICE	
CALCULO Y LISTADO DE FILTROS BALANCEADOS	65
BIBLIOGRAFIA	74

INTRODUCCION

El análisis por fluorescencia de rayos X es un método instrumental que permite evaluar concentraciones a nivel de trazas de elementos en muestras de diversos tipos.

El principio de este método es el efecto fotoeléctrico, en el cual, un fotón proveniente de una fuente externa y con una energía adecuada, incide sobre un electrón que pertenece generalmente a una de las órbitas internas de un átomo. Parte de la energía del fotón remueve al electrón del átomo y el resto de la energía del fotón se transforma en energía del electrón removido. El átomo queda entonces en un estado excitado; para volver a su estado base, un electrón de una de las capas superiores pasa a ocupar el sitio vacante de la órbita interior. La diferencia de energía entre estas dos capas es emitida como rayo X, con una energía característica para cada elemento; estos rayos X son llamados radiación fluorescente. En el Capítulo I se dan los fundamentos de los rayos X de fluorescencia.

La importancia de la fluorescencia de los rayos X es evidente por el extenso uso y gran número de diferentes tipos de instrumentos que fueron desarrollados para la aplicación de esta técnica. En el Capítulo II se muestra la instrumentación empleada en el sistema de fluorescencia de rayos X.

El Capítulo III (análisis experimental) se presenta en dos partes, en la primera parte se utiliza un sistema con detector de Germanio hiperpuro, para comparar los resultados obtenidos con el sistema diseñado. Se describen los procedimientos experimentales para obtener la eficiencia del sistema, y el análisis por fluorescencia de rayos X.

En la segunda parte se describe el diseño de un sistema espectrométrico que usa rayos gamma como radiación primaria y rayos X fluorescentes como radiación secundaria. La radiación secundaria es analizada con filtros balanceados y registrada con un detector de centelleo de 1 mm de espesor y un contador integral. Se muestran los procedimientos experimentales para obtener los niveles adecuados de umbral del discriminador, y las curvas de discriminación de la energía empleando filtros balanceados.

En virtud de la importancia de los filtros para proveer discriminación de la energía, se calcularon todos los filtros balanceados para rayos X de todos los elementos a partir del número atómico $Z=15$. Los resultados se dan en forma de listado, indicando el cálculo obtenido de las densidades superficiales de los filtros adyacentes, los elementos de interés y las líneas en ventana (H.A. Adriano, et al, 1986). Este listado se da en el Apéndice.

Las ventajas del sistema de rayos X de fluorescencia con detec-

tor de centelleo descrito en este trabajo son:

- La utilización de un equipo sencillo, de bajo costo y de fácil manejo.
- El empleo de filtros balanceados para proveer discriminación de la energía en forma "no dispersiva", simplificando el análisis de elementos vía el espectro de rayos X de fluorescencia.
- El empleo de fuentes de excitación de intensidad relativamente baja, por lo que no existe ningún riesgo de radiación al operario.
- El análisis de rayos X es no destructivo.
- El material para ser analizado puede estar en una variedad de formas, por ejemplo, sólido, líquido, polvo, mezcla, gas, etcétera, y uno puede en algunas circunstancias realizar el análisis donde más de una forma (fase) este presente en el espécimen.
- Los requerimientos para la preparación de la muestra son frecuentemente mínimos, y el sistema puede acomodar muestras de una variedad de tamaños, cortes y formas.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LOS RAYOS X DE FLUORESCENCIA.

I.1 Introducción.

Usualmente toma una década o varias décadas, desde un descubrimiento hasta sus aplicaciones prácticas. Este no fue el caso con los rayos X. Estos fueron aplicados inmediatamente en radiografías médicas e industriales después de un año de su descubrimiento (Roentgen, 1895).

El desarrollo histórico de la espectrometría de rayos X se resume en la tabla siguiente:

1895	W.C. Roentgen (premio Nobel de Física en 1901)	Descubrimiento de los rayos X.
1896	A.W. Wright	Primer papel radiográfico, ronthenograma.
1896	J. Perrin (premio Nobel de Física en 1926)	Medición de la intensidad de rayos X con una cámara de ionización.
1903	Sir William Crookes	Detección de los centelleos producidos por partículas alfa en películas delgadas de cristales de sulfuro de zinc.
1909-1911	C.G. Barkla (premio Nobel de Física en 1917)	Descubrimiento de los bordes de absorción y series de líneas de emisión.
1912	M. Von Laue, W. Friedrich, y E.P. Knipping.	Difracción de rayos X por cristales.
1912	J. Chadwick (premio Nobel de Física en 1935)	Detección de rayos X característicos inducidos por partículas alfa.
1913	W.L. Bragg, y W.H. Bragg (premios Nobel de Física en 1915)	Espectrómetro Bragg de rayos X.
1913	W.D. Coolidge	Tubo de rayos X, de alto vacío y filamento caliente. Medición del espectro de rayos X, de los elementos químicos.

1922	A. Hadding	Aplicación del espectro de rayos X para análisis químico de minerales.
1923	G. Von Hevesy (premio Nobel de Química en 1943)	Análisis cuantitativo por excitación secundaria del espectro de rayos X.
1928	R. Gloker, y H. Schreiber.	Aplicación de la espectrometría de fluorescencia de rayos X.
1947		Desarrollo de los detectores de centelleo con tubos fotomultiplicadores.
1948	H. Fredman, y L.S. Birks.	Primer prototipo comercial de un espectrómetro de emisión de rayos X.
1960-1970		Desarrollo de los detectores de alta resolución Si(Li), Ge(Li).
1975		Desarrollo de los detectores de Germanio hiperpuro.

En la clasificación más general, el análisis de rayos X es aplicado para la caracterización de materiales, es decir, una determinación de propiedades.

La energía espectroscópica de rayos X, (XES), usada para caracterizar materiales exhibe capacidades para:

1. El análisis elemental, i.e., la determinación de la composición de elementos (espectroquímica).
2. Difracción de rayos X para la determinación de la estructura atómica (cristalografía).

Las ventajas de ésta técnica analítica (XES), son:

- *El análisis de rayos X es no destructivo.
- *el análisis de elementos vía el espectro de rayos X característicos es simplificado debido a la relativa simplicidad del mismo.
- *El material a ser analizado puede estar en una variedad de formas, i.e., sólido, líquido, polvo, mezcla, gas, etc., y uno puede en algunas circunstancias realizar el análisis - donde más de una forma (fase) este presente en el espécimen.
- *Los requerimientos para la preparación de la muestra son frecuentemente mínimos, y los sistemas pueden acomodar muestras de una variedad de tamaños, cortes y formas.
- *La capacidad intrínseca del "XES", para analizar un

amplio intervalo de elementos simultáneamente con informaci3n en "tiempo real".

- *La alta eficiencia de detecci3n es proporcionada en muchos casos por la simplificaci3n de la fuente de excitaci3n; por ejemplo, el uso de fuentes radioactivas compactas.
- *Un intervalo dinámico amplio, es decir, 100% de concentraci3n a menos de 1 p.p.m.
- *El uso de filtros balanceados en un contador proporcional o un detector de centelleo para proveer discriminaci3n de la energía.

I.2 Emisi3n Característica, Rayos X de Fluorescencia.

Para nuestra descripci3n, es suficiente el uso de la imagen simplificada del átomo como una estructura de capas esféricas (modelo de Bohr).

Los electrones atómicos estàn ligados al núcleo, por virtud de la interacci3n electrostática. La cuantizaci3n de la energía y el principio de exclusi3n de Pauli, permiten a los electrones ocupar únicamente "capas" con energías bien definidas (discretas) en órbitas esencialmente concéntricas con el núcleo. Estas capas estàn numeradas desde el número 1 en adelante, - comenzando con la capa más interna al núcleo. Este número es llamado el número cuántico principal n . Las capas son convencionalmente etiquetadas de la siguiente manera:

$K(n=1)$, $L(n=2)$, $M(n=3)$, $N(n=4)$, $O(n=5)$, etc. ,

La formaci3n de los elementos atómicos està gobernada por restricciones en la formaci3n de esta estructura de capas. Cada capa puede tener un máximo de electrones igual a $2n^2$ (Eisberg et. al., 1979). Ademàs, cada capa electr3nica està caracterizada por un valor definido llamado "energía de amarre" del electr3n. Esta energía característica de una capa dada, està relacionada con la carga del núcleo (i.e., el número atómico Z). Ademàs los niveles estàn subdivididos en un número de subniveles, i.e., L_I , L_{II} , ... , M_I , M_{II} , ... , etcétera. La fluorescencia, o generaci3n de radiaci3n secundaria desde un átomo, es generada por ciertas interacciones de partículas o radiaci3n electromagnética con el átomo, que producen el - traslado efectivo de un electr3n de una capa a otra o al exterior del átomo. El átomo se encuentra así en un estado excitado. De poca importancia para nuestro prop3sito es la llamada excitaci3n por resonancia. Esta toma lugar cuando un átomo recibe

una cantidad exacta de energía elevando un electrón de un nivel a uno más alto con un valor definido de energía. El proceso más importante para nuestro estudio es la extracción completa de un electrón del átomo. En este caso la condición es menos estricta, ya que se requiere solamente una energía mayor que la energía de amarre del electrón. La extracción de un electrón fuera del átomo eleva la energía de este último por encima de la configuración estable. Subsecuentemente el átomo intentará recuperar su estado base regresando a la configuración electrónica original. Esto tiene lugar mediante transiciones de electrones de capas más altas al lugar vacante. Estas transiciones electrónicas, en virtud del carácter discreto de las capas, implica una pérdida bien definida de energía del sistema atómico. Sin embargo, los requerimientos fundamentales del balance de energía (conservación de la energía) implica la emisión de radiación electromagnética, transportando una cantidad de energía equivalente a la diferencia de energía entre las dos capas de la transición electrónica. Esta emisión es un fotón, que denotaremos por γ de energía :

$$E_{\gamma} = E_i - E_f$$

Donde E_f y E_i son la energía final e inicial en la transición. La energía E_{γ} tiene valores que corresponden a los de los rayos X. La detección de estos rayos X y el análisis de su energía constituyen la base de la espectroscopia de energía de rayos X, (XES). La energía de los rayos X emitidos está dada por:

$$E = hf = hc/\lambda$$

donde : $h = 6.6256 \times 10^{-27}$ erg-seg ,
 λ = longitud de onda ,
 f = frecuencia, y
 c = velocidad de la luz.

La Figura 1.1 muestra esquemáticamente las transiciones electrónicas que pueden ocurrir con una probabilidad razonable, posteriores a la creación de una vacancia electrónica. La creación de una vacancia es seguida por el salto de un electrón de una de las capas más altas. El carácter estadístico de tales eventos produce un espectro de emisión característico.

I.3 Interacción de Radiación Electromagnética de Baja - Energía con la Materia.

Los mecanismos principales de interacción de la radiación - electromagnética con la materia son: la absorción fotoeléctrica, la dispersión elástica (dispersión coherente o dispersión de Rayleigh), y la dispersión inelástica (incoherente o dispersión de Compton).

a. Efecto Fotoeléctrico.

Para inducir rayos X característicos del átomo, la absorción fotoeléctrica es la interacción principal. La Figura 1.2 (a) resume los rasgos característicos del efecto fotoeléctrico - (Woldseth, 1973).

La sección eficaz es una medida de la probabilidad para que las interacciones puedan ocurrir en un material y depende de la radiación incidente y del número atómico del átomo con el cual la interacción se produce. La sección eficaz puede expresarse como el área efectiva o "tamaño" del "blanco" para la interacción en cuestión, y es medida en cm^2 . Se expresa en unidades de 10^{-24} cm^2 , denotada como un "barn". En la absorción fotoeléctrica de un fotón, la energía del fotón es usada completamente en el proceso de expulsión del electrón (i. e., energía de amarre + energía cinética del electrón). Este proceso requiere una energía mínima o "energía crítica" igual a la energía de amarre del electrón.

Como se ilustra en la Figura 1.3, la ocurrencia del efecto - fotoeléctrico exhibe características discontinuas. Estas son llamadas "bordes de absorción", y corresponden a la energía crítica para la capa en cuestión. La intensidad fotoeléctrica presenta entonces máximos, que coinciden con las energías de las diferentes transiciones, es decir, una vez que la energía incidente sobrepasa a la energía de amarre la intensidad fotoeléctrica decae hasta alcanzar la siguiente discontinuidad (borde de absorción).

Se han hecho análisis teóricos del proceso fotoeléctrico. En la región de bajas energías, el coeficiente de absorción fotoeléctrica σ_p para un electrón de la capa K está dado por la relación (Fermi, 1967).

$$\sigma_p \text{ (cm}^2\text{)} = \frac{128\pi}{3} \frac{e^2}{mc} \frac{\nu_k^3}{\nu^4} \frac{e^{-4\epsilon} \cot^{-1} \epsilon}{1 - e^{-2\pi\epsilon}}$$

donde ν_k es la frecuencia del borde de absorción K, ν es la frecuencia del fotón incidente (mayor que ν_k) y

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\nu_k}{\nu - \nu_k}}$$

Para energías cercanas a la energía de amarre ($\nu \sim \nu_k$) se -

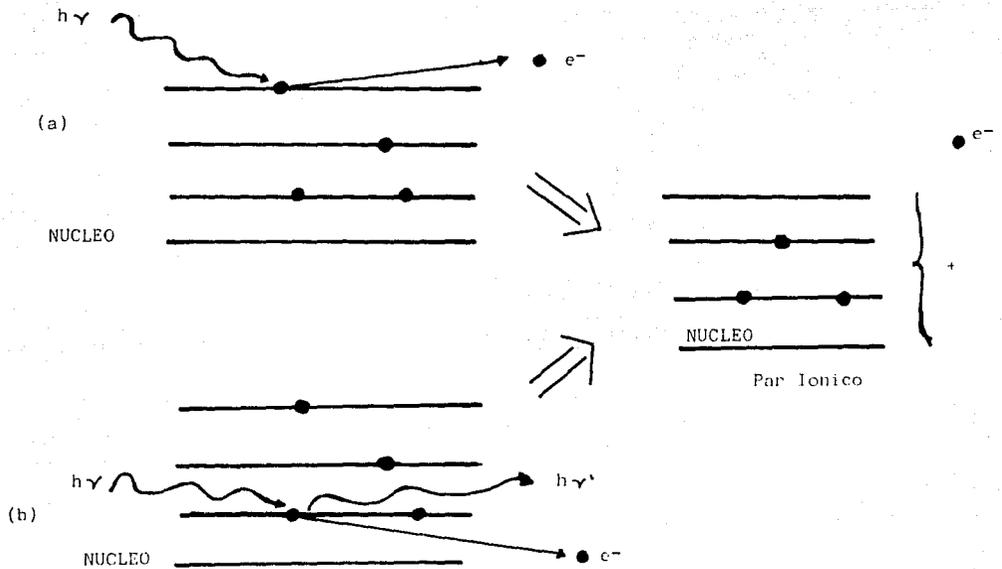


FIGURA 1.2 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA INTERACCION DE RAYOS X, Y RAYOS GAMMA CON LA MATERIA (Woldseth, 1973):

(a) EFECTO FOTOELECTRICO

(b) DISPERSION COMPTON

puede utilizar la fórmula aproximada

$$\sigma_p = \frac{6.31 \times 10^{-18}}{z^2} \left(\frac{\gamma_k}{\gamma} \right)^{8/3}$$

Para átomos pesados, el coeficiente de absorción fotoeléctrica total de un átomo es aproximadamente 1.25 veces mayor que el coeficiente de absorción de electrones de la capa K. Las propiedades del efecto fotoeléctrico pueden ser resumidas de la siguiente manera:

- I) La dependencia con la energía incidente es aproximadamente de la forma E^{-3} , pero varía con Z; a Z pequeña el exponente se incrementa a alrededor de 3.5 .
- II) Para una energía dada, la intensidad es una función del número atómico Z . Expresada por electrón, la intensidad es aproximadamente proporcional a Z^3 . Con Z electrones por átomo, la intensidad por átomo es proporcional a Z^4 .

b. Efecto Auger, Rendimiento de Fluorescencia.

El efecto Auger es un proceso atómico que reduce la emisión de rayos X característicos o el rendimiento relativo (i.e., intensidad resultante/intensidad incidente). Este efecto puede ser explicado como la reabsorción de rayos X característicos en el interior del átomo. Esto ocurre por ejemplo cuando en una de las capas se produce un rayo-X que es lo suficientemente energético como para que a su vez cree nuevas vacantes en las capas superiores del átomo. El electrón expulsado en este caso es un electrón Auger (Figura 1.4) . Este efecto, competitivo con la emisión de rayos X característicos, introduce un factor denominado rendimiento de fluorescencia, el cual puede ser definido como el cociente de rayos X emitidos al número de vacantes primarios creadas y es función tanto del número atómico como de la capa energética de la vacante inicial.

Existe además un proceso competitivo con la emisión de electrones Auger que son las transiciones Coster-Kronig; estas transiciones ocurren entre subcapas con el mismo número cuántico principal (Valkovic, 1977) .

c. Dispersión Elástica (Rayleigh).

La dispersión elástica es un proceso en el que los fotones de la radiación fluorescente son dispersados por los electrones atómicos que están fuertemente ligados al átomo y que no pueden ser ionizados o excitados. La colisión es, sin embargo, con el átomo considerado como una entidad y tiene un carácter elástico. Se trata entonces de una excitación u oscilación inducida del sistema electrónico total, con una radiación posterior en fase (coherente) con la radiación -

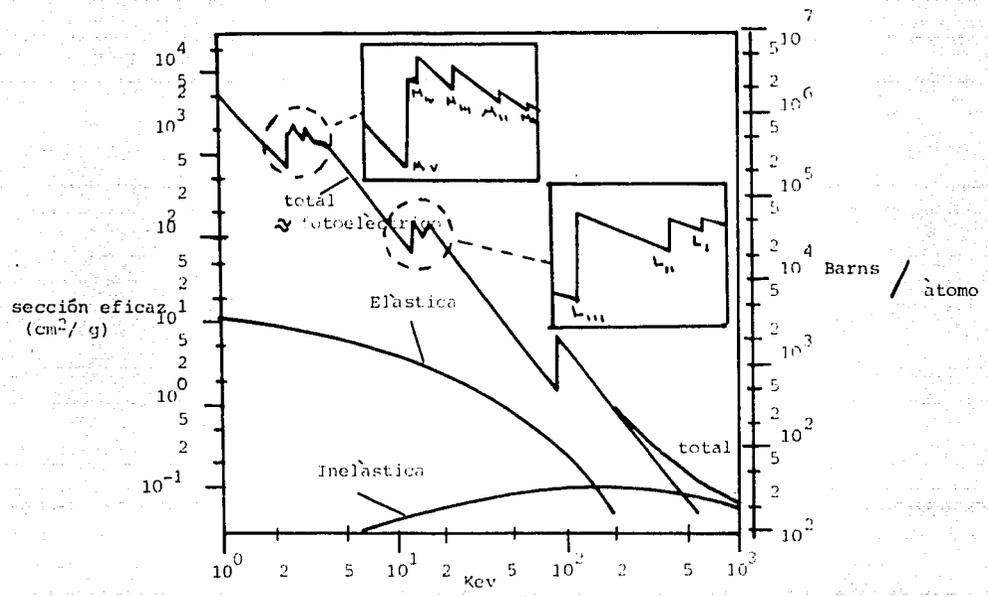


Fig. 1.3 Coeficiente de Atenuación Màsica para Fotonès en Plomo (Woldseth, 1973).

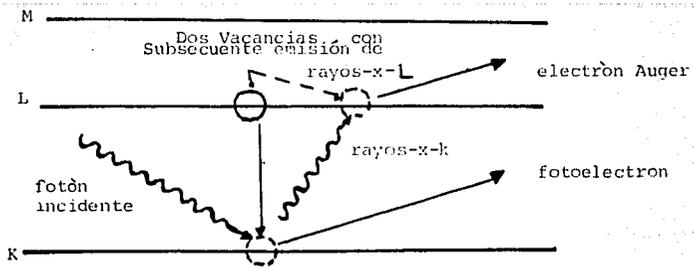


fig. 1.4 Representación esquemática del efecto Auger

incidente. Entonces, la condición para la dispersión elástica se da para bajas energías del fotón y átomos con un número atómico alto, donde los electrones están fuertemente ligados.

La Figura 1.3, muestra la dependencia de la sección eficaz, para la dispersión elástica en el plomo, con la energía del fotón. La dispersión elástica varía aproximadamente como Z^2 , en la región de interés para el análisis del XES.

El interés práctico de la dispersión elástica, es que forma parte de la información del espectro y es posible usarla para cuantificar los efectos de absorción de la matriz en los análisis cuantitativos.

d. Dispersión Inelástica (Compton).

En el proceso de dispersión inelástica el fotón incidente - choca con los electrones atómicos como si fueran electrones libres. En este caso, el fotón perderá algo de su energía - original y tendrá un cambio de dirección (i.e. de momento). Los fundamentos de este proceso de colisión entre dos partículas, están gobernados por las leyes de conservación de la energía y del momento. La energía del fotón dispersado es una función de la energía inicial y del ángulo de dispersión, y siempre será menor que la energía inicial.

La probabilidad de dispersión inelástica (sección eficaz por átomo) es proporcional al número atómico Z ; su dependencia con la energía se muestra en la Figura 1.3, y se incrementa cuando decrece la energía del fotón. La energía proporcionada por el fotón es considerablemente mayor que las energías de amarre de los electrones.

La posibilidad de interacción por unidad de ángulo sólido tiene una dependencia característica con el ángulo de dispersión: en el intervalo de las energías usadas en el análisis de rayos X de fluorescencia, la probabilidad es mínima para una dispersión entre 90° y 100° . Es importante tomar en cuenta este factor para el diseño de la geometría: fuente-muestra-detector. Debido a sus características, la dispersión inelástica puede emplearse en análisis cuantitativos para corregir el efecto de absorción y es un parámetro más a tomarse en cuenta en lo referente al modo de excitación, sensibilidad y límites de - detección.

I.4 Coeficiente de Atenuación Màsica.

Cuando un haz de fotones de rayos X pasa a través de un material, algunos de los fotones sufriran interacciones con los àtomos que componen el material. Las interacciones que toman lugar son el efecto fotoelèctrico, dispersiòn incoherente, y dispersiòn coherente. La fracciòn de los fotones que pasan a través del material sin interactuar es descrito usando el concepto de coeficiente de atenuaciòn màsica.

Supongamos que un haz de rayos X, de intensidad $I_0(E)$ fotones por segundo, choca con una placa diferencial de material (de densidad ξ) perpendicular a la superficie. La energìa de cada fotòn incidente es E y el nùmero de fotones por segundo que interactúan con los àtomos en la placa es $dI(E)$. Consecuentemente, la intensidad de fotones que son transmitidos a través de la placa sin interacciòn con el material es $I_0(E) + dI(E)$, donde $dI(E)$ es un nùmero negativo. Esto es, la intensidad transmitida es menor que la intensidad incidente. El nùmero de fotones por segundo que interactúan en la placa es proporcional a la razòn de fotones incidentes $I_0(E)$ y a la masa por unidad de àrea de la placa, la cual està dada por ξdx . Entonces

$$-dI(E) = \mu(E) I_0(E) \xi dx \dots (1)$$

Donde la constante de proporcionalidad $\mu(E)$ se llama coeficiente de atenuaciòn màsica o coeficiente de absorciòn màsica. Este es característico del material en la placa y de la energìa de los fotones de rayos X.

Las unidades de $\mu(E)$ son centímetros cuadrados por gramo (cm^2/g), cuando la densidad està expresada en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) y el espesor està expresado en centímetros (cm).

Ahora bien, para una pieza de material de espesor finito x , la integraciòn de la ecuaciòn (1) muestra que la intensidad transmitida de fotones que no sufren interacciones en el material està dada por

$$I(E) = I_0(E) \exp[-\mu(E)\xi x]$$

Esta es la ley de Beer-Lambert. El coeficiente de atenuaciòn màsica $\mu(E)$ toma en cuenta las diferentes interacciones que pueden ocurrir en el espécimen. Esto es, $\mu(E)$ està compuesta de tres componentes principales:

$$\mu(E) = \sigma_p(E) + \sigma_{\text{coh}}(E) + \sigma_{\text{inc}}(E)$$

donde $\sigma_p(E)$ es el coeficiente de absorciòn màsica fotoelèctrica, $\sigma_{\text{coh}}(E)$ es el coeficiente de dispersiòn màsica cohe-

rente total, y $\sigma_{inc}(E)$ es el coeficiente de dispersión másica incoherente total. Ambas, σ_{col} y σ_{inc} incluyen todos los posibles ángulos de dispersión.

Puesto que el coeficiente de absorción másica fotoeléctrica incluye la probabilidad de ionización para todas las capas en un átomo, puede ser dividido en una suma de las probabilidades de ionización para cada capa. Es decir,

$$\sigma_p = \tau_k + (\tau_{LI} + \tau_{LII} + \tau_{LIII}) + (\tau_{MI} + \tau_{MII} + \tau_{MIII} + \tau_{MIV} + \tau_{MV} + \dots)$$

donde cada término expresa el coeficiente de absorción másica para una subcapa particular del átomo. Si la energía del fotón incidente es menor que la requerida para ionizar una capa particular, entonces el término para esa capa será cero. Entonces hay discontinuidades abruptas en el valor de σ_p , como función de la energía, para energías del fotón iguales a la energía de amarre de una capa particular.

Cuando un material está hecho de una mezcla homogénea de elementos puros, el coeficiente de atenuación másica resultante puede calcularse de la expresión:

$$\mu = \sum_j w_j \mu_j$$

donde μ_j es el coeficiente de atenuación másica del elemento j , presente en el material con una fracción de peso w_j . La suma es sobre todos los elementos en el material, de manera que:

$$\sum_j w_j = 1$$

I.5 Discriminación de la Energía con Filtros Balanceados.

Los filtros balanceados son a menudo usados con un contador proporcional o un detector de centelleo para proveer una discriminación de la energía.

El principio es ilustrado en la Figura I.5. Dos filtros son hechos de elementos adyacentes en la Tabla Periódica, tales que sus bordes de absorción K se extiendan sobre el intervalo de energía que se va a analizar. En la Figura I.5, los rayos X-K_α del Zinc a 8.6 Kev caen dentro de la ventana de energía. Así el Níquel y el Cobre son seleccionados como filtros.

El espesor de los dos filtros es ajustado de manera que las transmisiones sean virtualmente idénticas para energías abajo del borde de absorción K del Níquel y arriba del borde de absorción K del Cobre. El borde de absorción K del Níquel está a 8.331 Kev y el borde de absorción K del Cobre está a 8.980 Kev.

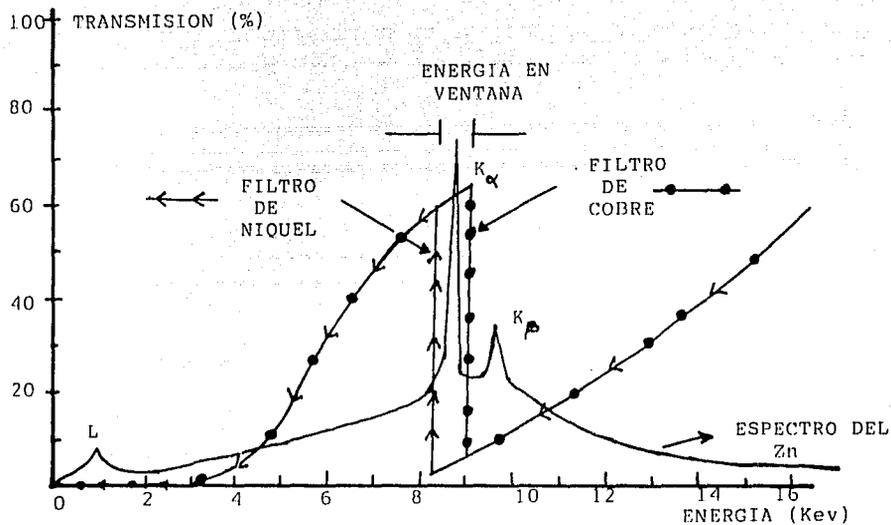


FIGURA I.5 EL PRINCIPIO DE FILTROS BALANCEADOS. LA DIFERENCIA EN TRANSMISION ENTRE LOS FILTROS DE COBRE Y NIQUEL ESTAN EN EL AREA DE LA ENERGIA EN VENTANA ENTRE LOS BORDES DE ABSORCION-K DE NIQUEL Y COBRE. (Jenkins Ron, 1981).

El espécimen es normalmente excitado por un radioisótopo; por ejemplo, la línea K de la plata obtenida con una fuente de Cd-109 puede ser usada para excitar la línea K_{α} del Zinc. Primero, se cuenta la radiación desde el espécimen (cuentas por segundo) para un tiempo t con el filtro de Cobre enfrente del detector. Después, el filtro de Cobre es removido, y la radiación es contada durante el mismo tiempo t con el filtro de Niquel enfrente del detector. La diferencia en estas dos cuentas es un resultado de la diferencia en transmisión entre los dos filtros, la cual está representada por el área de la "energía en ventana" de la Figura I.5. Consecuentemente, la diferencia entre las dos cuentas representará la intensidad K_{α} del Zinc, excluyendo todas las otras energías del espécimen.

Ahora bien, en la Figura I.6 se muestran las series-K del espectro de emisión del Cobre (a) sin filtro y (b) después de pasar a través de un filtro de Niquel. Puede notarse que el mínimo de la curva de absorción está en una longitud de onda (λ) ligeramente más corta que la línea K_{α} , pero a una longitud de onda más grande que la línea K_{β} , es decir, los filtros de Niquel atenúan la mayor parte de la radiación del Cobre excepto su línea K_{α} . En la parte (c) se muestran los coeficientes de absorción lineal del Niquel y Cobalto en función de la longitud de onda. Estos filtros discriminan la mayor parte de la radiación del Cobre excepto su línea K_{α} .

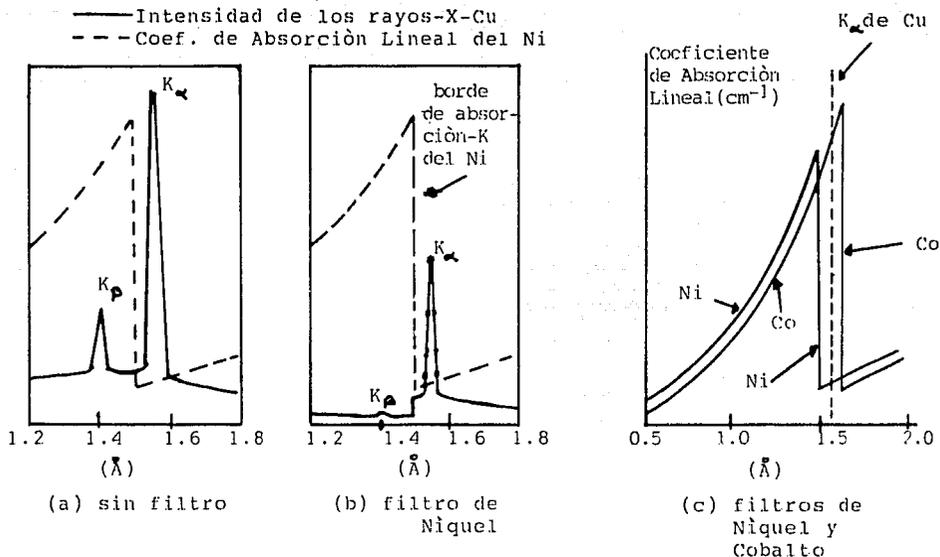


FIGURA I.6 Comparación del Espectro de Radiación-X del Cobre (a) antes y (b) después de pasar a través de un Filtro de Niquel. (c) Coeficiente de Absorción Lineal de los Filtros de Niquel y Cobalto.

CAPITULO II

EL SISTEMA XES, INSTRUMENTACION.

II.1 Detector de Centelleo de NaI(Tl).

El conteo de centelleo, una de las técnicas más antiguas de detección de radiación ha pasado por varias etapas de desarrollo a partir de los centelleos producidos por partículas alfa en películas delgadas de cristales de sulfuro de zinc, en 1903 por Sir William Crookes detectados visualmente; esta técnica pasa a ser obsoleta en los años treinta y los siguientes años se caracterizaron por el rápido desarrollo en técnicas de conteo electrónico, usando cámaras de ionización. Sin embargo, con el desarrollo de los tubos fotomultiplicadores, a partir de 1947, el contador de centelleo ha vuelto a ocupar un lugar prominente en el conteo de radiaciones.

La Figura 2.1, (Price W.J., 1964, Knoll G.F., 1979) ilustra esquemáticamente el diagrama de bloques del detector de centelleo de NaI(Tl). Un solo cristal de ioduro de sodio con baja concentración de talio es ópticamente acoplado (i.e., con índice de refracción de 1.5) a un tubo fotomultiplicador. Típicamente el cristal mide 2.54 cm de diámetro por 1 mm de grosor. El espesor de 127 µm de la ventana de berilio provee una ventana de entrada de tipo "luz estrecha" para rayos X. Bajo el berilio está una laminilla de aluminio de 1 µm de espesor que sirve como reflector.

Cuando el fotón de rayos X de energía E entra al cristal, interactúa con los electrones de este último, primordialmente a través del efecto fotoeléctrico, para depositar su energía en forma de ionización. Como resultado de la ionización, estados excitados son formados en el cristal. Cuando estos estados decaen, un centelleo o pulso de luz es emitido. La intensidad de centelleo es proporcional a la energía E de los rayos X y decae exponencialmente con una constante de tiempo de 200 ns (Knoll G.F., 1979).

Cuando esta luz incide en el fotocátodo causa la emisión de fotoelectrones. El número de fotoelectrones emitidos es proporcional a la intensidad de la luz. Cada electrón emitido por el fotocátodo es atraído al primer dínodo, produciendo a su vez la emisión de varios electrones. Estos electrones secundarios son atraídos al segundo dínodo, donde el proceso de multiplicación es repetido. Como se muestra en la Figura 2.1, una serie de dínodos están colocados entre el fotocátodo y el ánodo del tubo; con cada dínodo hay un aumento sucesivo de voltaje.

La corriente final que llega al ánodo es entonces una réplica del pulso de corriente que entró al fotocátodo, pero es amplificado por un factor que varía entre 10^5 y 10^8 .

La resolución del detector de NaI(Tl) es pobre, debido a las ineficiencias en los procesos que convierten la energía de los rayos X en una señal eléctrica.

La resolución en energía Γ , es decir, el ancho a media altura del pico (Full Width at Half Maximum-FWHM), esta dada por:

$$\Gamma = K(E)^{\frac{1}{2}} \quad (K=\text{cte})$$

Esta resolución es medida por acumulación de cuentas en un pico del espectro de energía, midiendo el ancho del pico a la mitad de su máxima intensidad.

Para un buen contador, K puede

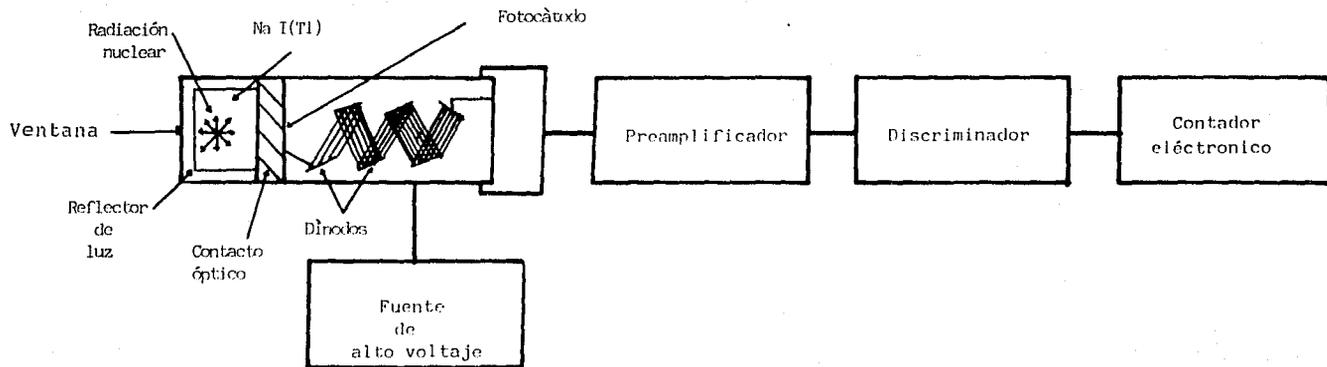


FIGURA 2.1. DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN DETECTOR DE CENTELLEO.
 (Price W.J., 1964; Knoll G.F., 1979)

ser tan bajo como 2.46 en unidades de (Kev)^{1/2}.

Tiempo de respuesta.

Generalmente, la partícula cargada atravieza al cristal de centelleo en un tiempo muy corto (del orden de 10^{-10} segundos), dejando átomos o moléculas excitadas en su trayectoria, las cuales al desexcitarse emitirán fotones. Esta desexcitación no se realiza instantáneamente en todos los átomos o moléculas, y la intensidad luminosa total, emitida tras el paso de la partícula, decae exponencialmente como (Knoll G. F., 1979):

$$I/I_0 = f(t) \exp(-t/\tau)$$

Donde I_0 es la intensidad luminosa alcanzada tras el paso de la partícula, I es la intensidad luminosa al tiempo t y τ es la constante de tiempo, que es una propiedad importante del material centelleador. $f(t)$ es una función Gaussiana caracterizada por una desviación estandar. La constante de tiempo τ para cristales inorgánicos (i.e., NaI) es del orden de 10^{-6} segundos.

La Figura 2.2 (Jenkins R., 1981) ilustra la eficiencia del detector de NaI(Tl) para el pico de energía máxima. A bajas energías los rayos X son absorbidos en la entrada de la ventana ($127 \mu\text{m}$ de berilio más $1 \mu\text{m}$ de aluminio) y la eficiencia es baja. A muy altas energías el cristal es prácticamente transparente a los rayos X y la eficiencia de detección es reducida. El detector de NaI(Tl) es útil para energías en el intervalo entre 6 Kev y 50 Kev.

II.2 Detector proporcional.

Los tipos más antiguos de detectores de radiación nuclear son, la cámara de ionización, el contador proporcional y el tubo Geiger-Muller, cada uno de estos detectores emplea una cámara llena de gas.

El detector proporcional consiste de un cilindro operado a un potencial base, con alambre coaxial en el centro. El alambre está separado del cilindro y operado a un voltaje positivo - alto (1000 a 3000 V). El detector está lleno de gas a temperatura y presión controlada.

Un fotón de rayos X de energía E entra al detector a través de la ventana e interactúa con el gas via procesos fotoeléctricos para producir una nube de ionización. El número promedio de iones producidos está dado por:

$$n = E/\epsilon \quad \dots(2)$$

Donde ϵ es la energía promedio requerida para producir un ion.

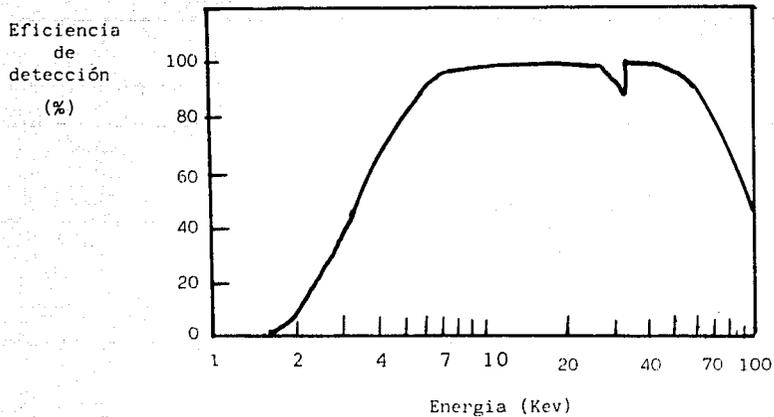


FIGURA 2.2 EFICIENCIA DE DETECCION PARA UN DETECTOR DE CENTELLEO NaI(Tl) , (Jenkins Ron. 1981).

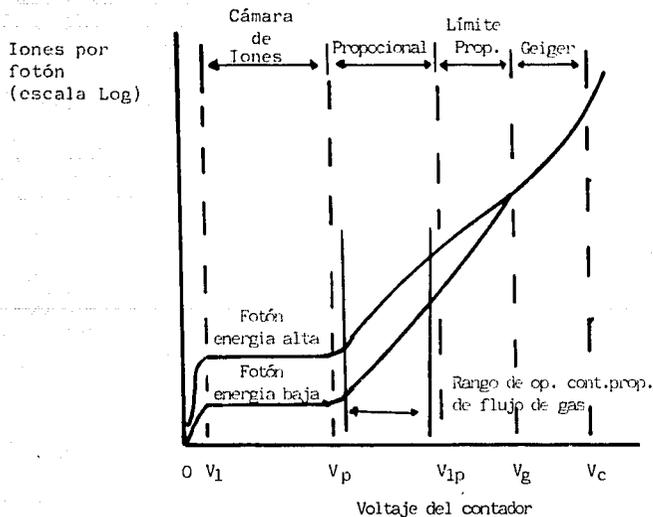


FIGURA 2.3 EFECTO DEL VOLTAJE DEL CONTADOR EN EL NUMERO DE IONES COLECTADOS (Price W.J., 1964)

Los valores de ϵ están en el intervalo de 20 a 28 ev dependiendo del gas usado.

Para una mezcla típica de 90% argón y 10% metano, $\epsilon \sim 27$ ev.

El número de parejas ion-electrón colectadas en el detector depende del voltaje aplicado, como se muestra en la Figura 2.3. En voltaje inicial V_1 se utiliza para colectar las parejas ion-electrón antes de que ellas se recombinen.

La cámara de ionización opera a un voltaje superior a V_1 .

Aquí el voltaje aplicado causa el movimiento de los electrones hacia el alambre central y el de los iones hacia la pared del cilindro, de manera que el número de parejas ion-electrón colectadas es independiente del voltaje del detector. La ecuación (2) multiplicada por la carga de un electrón define la carga colectada.

Entre los voltajes V_p y V_{1p} de la Figura 2.3 está situada la región proporcional. En esta región el voltaje aplicado es lo suficientemente alto para acelerar los electrones hacia el alambre central, y producir interacción con otros átomos para causar más ionización.

Entonces la señal es amplificada en un proceso parecido al esquema empleado en un fotomultiplicador. La amplitud de la señal resultante es proporcional a la energía del fotón de rayos X incidente. En el intervalo entre V_p y V_{1p} es donde el contador proporcional es operado normalmente. Arriba de V_{1p} la estricta proporcionalidad es perdida; primero en el límite de la región proporcional, donde los rayos X de diferentes energías producen diferentes pulsos altos de salida, y después en la región Geiger, donde todos los rayos X producen los mismos pulsos altos. Arriba de la región Geiger ocurre una descarga continua.

En la región proporcional el número promedio de parejas ion-electrón colectadas está dado por:

$$n' = An = A E/\epsilon$$

donde A es la ganancia de gas, que consiste en que los electrones de la ionización primaria son acelerados para producir ionización adicional. Los electrones son colectados en el alambre central en un tiempo muy corto, típicamente del orden de 100 nanosegundos. Los iones positivos toman varios cientos de microsegundos para moverse hacia la pared. Únicamente una porción menor de la señal del contador proporcional resulta de la colección de los electrones.

La porción mayor del pulso de salida es formado por el movimiento de los iones positivos.

La resolución en energía del detector esta definida por:

$$\Gamma = [(2.35\sqrt{\epsilon E})^2 + \Gamma_A^2 + \Gamma_{\text{ruido}}^2 + \Gamma_p^2]^{1/2}$$

El primer término corresponde al ensanchamiento debido a la estadística de ionización. El factor F es una constante empírica que multiplicada por la variancia predicha da la variancia observada experimentalmente, su valor está entre 0.09 a 0.23 dependiendo del gas del detector.

Las fluctuaciones estadísticas en la ganancia del gas contribuyen a través del segundo término Γ_A . El ruido electrónico del amplificador está tomado en cuenta en el término Γ_{ruido} , y el término Γ_p cubre las fluctuaciones debidas a variaciones en los parámetros de diseño del contador sobre las dimensiones del contador. Para los casos donde $\Gamma_{\text{ruido}} + \Gamma_A + \Gamma_p$ puede ser despreciable, la resolución de energía esta descrita por:

$$\Gamma = K (E)^{\frac{1}{2}}$$

con $K=0.35(\text{Kev})^{\frac{1}{2}}$ en un buen detector.

La Figura 2.4 muestra una eficiencia de detección típica como función de la energía (longitud de onda). La disminución de la eficiencia para longitudes de onda grandes depende de los materiales usados en la ventana y varia dependiendo del diseño de la ventana. Para longitudes de onda pequeñas, la transparencia del detector está determinada por el tipo de gas, la densidad de gas y el espesor del volumen sensitivo.

II.3 Detector de Estado Sólido.

a. Principios de operación y diseño.

La Figura 2.5 muestra una descripción esquemática de un detector de estado sólido.

El uso de un semiconductor como detector de radiación se basa en la absorción de la radiación en el material y consecuente ionización haciendolo momentáneamente conductor. En los semiconductores, esta ionización es descrita como la creación de un par electrón-"hueco", (el hueco es un sitio en la red que lleva una carga positiva debido a la extracción de un electrón de la banda de valencia). Si se aplica un potencial eléctrico a través del cristal, el carácter semiconductor propicia una pequeña corriente.

La absorción de la radiación ionizante crea una cantidad de carga "libre", la cual idealmente es proporcional a la energía depositada por la partícula incidente. Esta carga (electrones y huecos), debido al potencial aplicado, se convierte en un pulso que forma la base de la "detección" cualitativa del evento al medirse la energía de la partícula absorbida. La proporcionalidad entre la carga y la energía depositada es la clave de este tipo de análisis.

La capacidad de alta resolución del detector semiconductor - descansa en la alta precisión estadística en su acción transductora, i.e., la conversión de energía a carga.

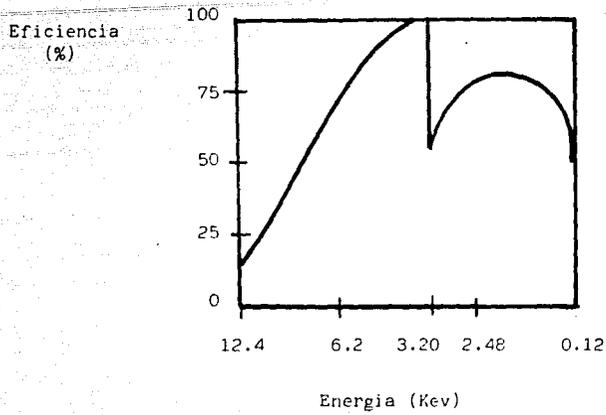


FIGURA 2.4 EFICIENCIA DE DETECCION DEL
DETECTOR PROPORCIONAL
(Jenkins Ron, 1981)

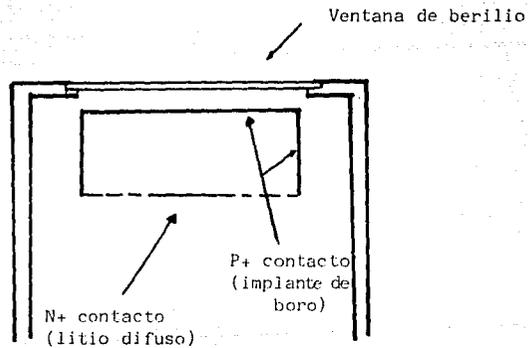


FIGURA 2.5 DESCRIPCION ESQUEMATICA DEL DETECTOR
DE ESTADO SOLIDO.

Si la energía requerida para la creación de un par electrón-hueco es pequeña (ancho de la banda prohibida E_g del cristal), se formarán un gran número de pares electrón-hueco como resultado de la energía depositada, produciendo una excelente definición estadística del "tamaño" del pulso de carga. Sin embargo, la energía del ancho de banda E_g no debe ser muy pequeña, ya que la excitación térmica de electrones a través del ancho de banda constantemente creará pares electrón-hueco (conductividad "intrínseca"). Otro requerimiento importante es que el material de base debe ser muy puro; aunque su conductividad se incrementa mediante la introducción controlada de ciertos tipos de átomos como impurezas que crean portadores de carga libre y producen una corriente de fuga. Las impurezas también crean las llamadas "trampas" teniendo la capacidad de atrapar cargas y esto causa pérdida de señal y posible polarización. Esto puede dañar la capacidad de resolución del detector causando dobles pulsos o "colas" en el espectro. Es por esto que debe tenerse un control muy estricto en el tipo y la densidad de impurezas. Finalmente, la propiedad de absorción general del material semiconductor debe ser lo más pronunciada posible para hacer un detector eficiente. Sólo dos materiales semiconductores cumplen en la práctica con estos parámetros: silicio y germanio.

Silicio y Germanio.

La producción de silicio y germanio de suficiente alta pureza para producir un buen semiconductor intrínseco (conductividad únicamente por excitación térmica) es muy difícil. Cantidades relativamente pequeñas de ciertas impurezas tienen el efecto de incrementar la conductividad al punto donde las propiedades deseables son anuladas. Las impurezas pueden combinarse en la red cristalina para producir un exceso de electrones libres o huecos como portadores de carga extrínseca (conductividad por portadores de carga creadas por impurezas). El silicio de alta calidad es generalmente de tipo p, esto significa que contiene un exceso de portadores de carga positiva (huecos). Esto puede ser remediado por la introducción de impurezas en la red cristalina, que neutralicen o compensen eficazmente las impurezas primarias. Por ejemplo, la introducción de átomos de Litio en el cristal (para ambos, Silicio y Germanio) compensarán las impurezas y crearán material intrínseco con alta resistividad. Tales detectores se denominan como Si(Li) y Ge(Li) respectivamente, para indicar que están compensados con Litio.

El enfriamiento del detector es necesario para mantener la compensación del Litio, evitar efectos de difusión, y eliminar el ruido electrónico. Los detectores son enfriados entonces constantemente a la temperatura del Nitrógeno líquido (-77 K ó -196° C).

b. Resolución del Detector.

Solo una parte de la energía depositada por una partícula es utilizada para la creación de pares electrón-hueco; otra parte de la energía es usada en otros procesos de excitación en la red cristalina, como la generación de calor. La energía de la banda prohibida del Silicio es de ~ 1.1 ev, pero debido a estos otros procesos compitiendo por la energía, la energía promedio ϵ necesaria para la creación del par electrón-hueco es del orden de 3.8-3.9 ev a la temperatura de operación de 77 K. En el caso del Germanio estas energías corresponden a 0.67 ev y 2.98 ev. En vista de la pequeña energía de la banda prohibida y la energía efectiva por par en el Germanio, puede suponerse que este exhibe mejor resolución que el Silicio.

La resolución en energía FWHM del detector esta definida por (Woldseth R., 1973):

$$\text{FWHM} = 2.35 (F \epsilon E)^{\frac{1}{2}} \text{ ev ,}$$

donde: E= energía en Kev
 ϵ = ev/par electrón-hueco
 F= factor Fano (adimensional)

Para el Silicio F esta en el intervalo de 0.10-0.13 y para el Germanio F \sim 0.13.

La resolución efectiva del sistema detector no puede ser separado de los efectos de ruido electrónico. Esto involucra al amplificador como una componente muy importante.

Incorporando la contribución de ruido electrónico, la resolución total puede expresarse como :

$$\text{FWHM (ev)} = [(\text{FWHM}_{\text{ruido}})^2 + (2.35 \sqrt{F \epsilon E})^2]^{\frac{1}{2}}$$

c. Eficiencia de Detección .

Para un tipo de detector (Ge o Si), la eficiencia de detección total esta determinada por varios factores como el área y el espesor de la región activa, la "capa muerta" y el material de contacto, y la entrada de la ventana.

A bajas energías, los efectos de absorción a la entrada de la ventana de berilio son dominantes. Los efectos adicionales en esta región son debidos al material de la capa muerta (región cerca de la superficie del detector).

Para energías altas, la eficiencia del pico de "energía máxima" es función del espesor del volumen activo.

El detector de Ge(Li) es utilizado casi exclusivamente para energías arriba de 100 Kev , y el detector de Si(Li) para energías entre 2 Kev a 60 Kev .

En 1975 el detector de Ge(Li) fué reemplazado por un mejor diseño: el detector de Germanio hiperpuro, esta construcción del detector de Germanio es producido sin la compensación del Litio y es utilizado para energías entre 3 Kev y 2 Mev (Manual Ortec, 1985).

II.4 Sistema de Excitación.

Según la naturaleza del problema analítico se debe escoger la mejor forma de energía de excitación. dada la composición del espécimen y los elementos de interés presentes, se deben considerar varios factores como la eficiencia óptima de excitación, la línea de interferencia más adecuada, el traslape mínimo de los picos, los efectos de matriz, etc. Idealmente, - cada elemento debe ser analizado via una línea(s) de emisión con problemas mínimos de interferencia, eficiencia de fluorescencia óptima y máximo rendimiento de fluorescencia.

La producción de rayos X secundarios característicos puede ser llevada a cabo por medio de excitación con fotones (efecto fotoeléctrico), con partículas cargadas, o con una combinación de ambos. Los diferentes sistemas de excitación se clasifican en: excitación por radioisótopos, excitación por tubos de - rayos X y excitación por partículas cargadas.

a. Excitación por Radioisótopos.

Gran número de isótopos radiactivos decaen con emisión asociada de fotones. Estos pueden ser de origen nuclear (rayos gamma) o ser rayos X característicos generados en las órbitas electrónicas de los átomos del material radiactivo como un proceso secundario del decaimiento radiactivo, esto no causa ningún problema en la generación de rayos X desde una muestra puesto que no hay diferencia entre fotones de origen nuclear y de origen atómico.

El uso de radioisótopos para excitación tiene la ventaja de que combina simplicidad, exactitud y estabilidad. La emisión primaria de un fotón por decaimiento radioactivo es monoenergética, lo cual puede ser una ventaja o una desventaja, hay que tener en cuenta varios factores. Primero, la emisión debe ser tan simple como sea posible, con una sola emisión gamma o de rayos X característicos en la región de interés. Los radioisótopos con productos de decaimiento estables son preferibles. Un patrón con emisión compleja puede complicar el análisis de dos maneras: La presencia de una energía gamma muy alta puede causar un fondo indeseable en la región de interés debido al escape Compton del detector y segundo, las líneas múltiples de emisión en el intervalo de aplicación causan problemas de interferencia. Es por esto que para tener una eficiencia de fluorescencia óptima no es conveniente usar una fuente con líneas de emisión que cubran todo el intervalo de interés.

Para obtener mayor flexibilidad y lograr cubrir todo el intervalo, es más conveniente utilizar varios radioisótopos separados con líneas individuales de emisión. La Tabla II.1 lista los radioisótopos más frecuentemente usados en fluorescencia de rayos X. La "vida media" debe ser razonablemente grande, debido al decrecimiento de la intensidad y a las consideraciones prácticas de "recalibración" en situaciones de análisis cuantitativos. La Figura 2.6 muestra una curva de corrección para un decaimiento universal, con la fracción de actividad inicial expresada como una función del número de "vidas medias" medidas desde la actividad "inicial".

b. Excitación por medio de Tubos de Rayos X.

El tubo de rayos X es una fuente bremsstrahlung de fotones producida por el impacto de electrones acelerados sobre un blanco metálico (ánodo). Por lo tanto, su salida es un espectro continuo de fotones, el cual es determinado básicamente por el material del ánodo del tubo (de número atómico Z), el voltaje de operación V y la corriente de electrones incidentes. Los electrones emitidos desde un filamento caliente son acelerados hacia el blanco por una diferencia de potencial de hasta 50 Kev, y cuando ellos chocan con el blanco generan además de radiación bremsstrahlung, fluorescencia de rayos X de los elementos presentes en el ánodo. El espectro continuo es debido a la desaceleración rápida de los electrones que chocan con el blanco, ya que la desaceleración de una partícula cargada emite energía (radiación bremsstrahlung).

La intensidad de la radiación bremsstrahlung es una función de la energía de los electrones ($E=eV$) y esta dada por:

$$I(E) \propto iZ(E_0 - E)E$$

donde E_0 es la energía del electrón que alcanza al blanco a un potencial de operación V, y es numéricamente igual a V cuando la energía esta expresada en electrón-volt.

Y la intensidad total sobre todo el espectro continuo por:

$$I_{tot} \propto iZV^m$$

donde m es aproximadamente igual a dos.

Si uno está interesado en excitar con máxima eficiencia un elemento particular en el blanco, el voltaje del tubo podría ser ajustado de tal forma que el máximo de esta distribución de energía este justo arriba de la energía del borde de absorción K de ese elemento.

La dependencia funcional de la intensidad de los rayos X característicos K producidos en el blanco del tubo está dada por:

TABLA II.1
RADIOISOTOPOS PARA FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Nuclido	Vida Media ($T_{1/2}$)	Emisión	Producción Teórica % (por desintegración)	Modos de Decaimiento
Fe 55	2.7 años	5.9 Kev; rayos X: Mn K	26	Captura electrò- nica
Cd 109	453 días	22.1 Kev; rayos X: Ag K	107	Captura electrònica
		87.7 Kev; gamma	4	
Am 241	458 años	59.57 Kev; gamma (rayos X: Np L)	36	Decaimiento alfa
		26.4 Kev; gamma	40	
Co 57	270 días	136 Kev; gamma	11.1	Captura electrònica
		122 Kev; gamma	85.2	
		144 Kev; gamma	9.7	
		(6.4 Kev; rayos X: Fe K)	51.0	
Gd 153	242 días	103 Kev; gamma	20.0	Captura electrònica
		97 Kev; gamma	30.0	
		70 Kev; gamma	2.6	
		41 Kev; rayos X: Eu K	110.0	
Pu 238	86.4 años	12-17 Kev; rayos X: U L	10	Decaimiento alfa
Fuentes Bremsstrahlung:				
Pm 147	2.6 años	Punto final: 225 Kev		Decaimiento beta
H3 (Tritio)	12.26 años	Punto final: 18.6 Kev		

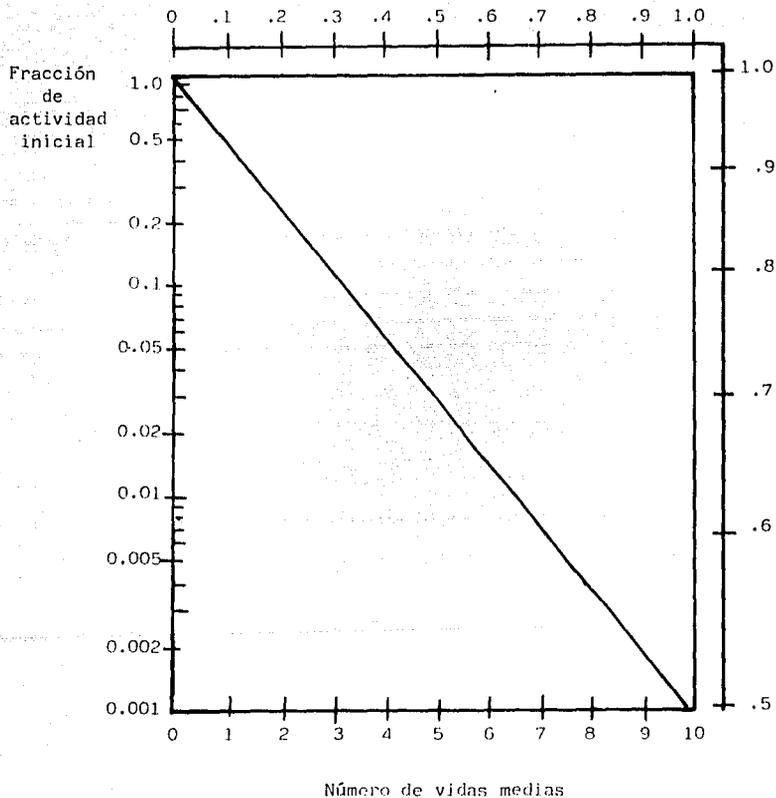


FIGURA 2.6 CORRECCION DEL DECAIMIENTO "UNIVERSAL", EXPRESANDO LA FRACCION REMANENTE DE ACTIVIDAD INICIAL COMO UNA FUNCION DEL NUMERO DE VIDAS MEDIAS DESDE EL TIEMPO "CERO" (ACTIVIDAD INICIAL). LAS ESCALAS DEL LADO DE RECHO Y PARTE SUPERIOR SON UNA EXPANSION PARA EL

INTERVALO: 0-1 DE "VIDA MEDIA". (Woldseth Roff, 1973).

$$I_K \propto [(E_0/E_K) - 1]^{1.67}$$

donde E_K es la energía de amarre del electrón-K y, E_0 es la energía de excitación, mayor que E_K .

La exposición de la muestra a la radiación bremsstrahlung de un tubo de rayos X permite excitar sólo aquellos elementos en la muestra con energías de amarre menores que la energía de excitación.

Para mejorar la sensibilidad (reduciendo el fondo), un haz de rayos X monoenergético puede ser usado para excitar a la muestra. En principio hay tres formas de obtener radiación monoenergética desde un tubo de rayos X: una es pasar la radiación del tubo a través de filtros. La segunda, es usar los rayos X del tubo para excitar un blanco de algún metal puro y entonces producir radiación secundaria monoenergética, como se muestra en la Figura 2.7. La tercera es difractar sobre planos cristalinos específicos de un monocristal la radiación proveniente del tubo, antes de hacerla incidir sobre la muestra. La difracción en el monocristal (monocromador) solo es posible para una longitud de onda particular, por lo que la radiación resultante es monoenergética.

c. Sistemas de Excitación por partículas cargadas.

La estimulación de la emisión de rayos X característicos con partículas cargadas pesadas ofrece una alternativa de detección de elementos con números atómicos pequeños ($Z < 14$) presentes en la muestra, ya que la sección eficaz de ionización crece fuertemente cuando decrece Z . Además, la producción de bremsstrahlung de las partículas cargadas es relativamente pequeña comparada con los electrones.

Partículas alfa y protones de alta energía pueden ser producidos por aceleradores, tales como ciclotrones, Van de Graaff y aceleradores Cockroft-Walton. El costo y complejidad de estos equipos limitan claramente su incorporación en el diseño de un instrumento analítico "estandar".

Ahora bien, la aplicación de sistemas de rayos X de fluorescencia en conjunción con microscopios electrónicos de barrido (SEM), microscopios electrónicos de transmisión (TEM), o microsondas electrónicas (MP) dan información sobre la composición química, detalles topográficos, y estructura del espécimen a través de un número de procesos de interacciones primarias y secundarias (canales de información); i.e., dispersión de electrones, en reflexión y transmisión, electrones secundarios, electrones Auger, luminiscencia catódica, rayos X característicos, difracción de rayos X, etc. La imagen es obtenida en un tubo de rayos catódicos o monitor, con el barrido del haz de electrones y con la señal de uno de los canales de información.

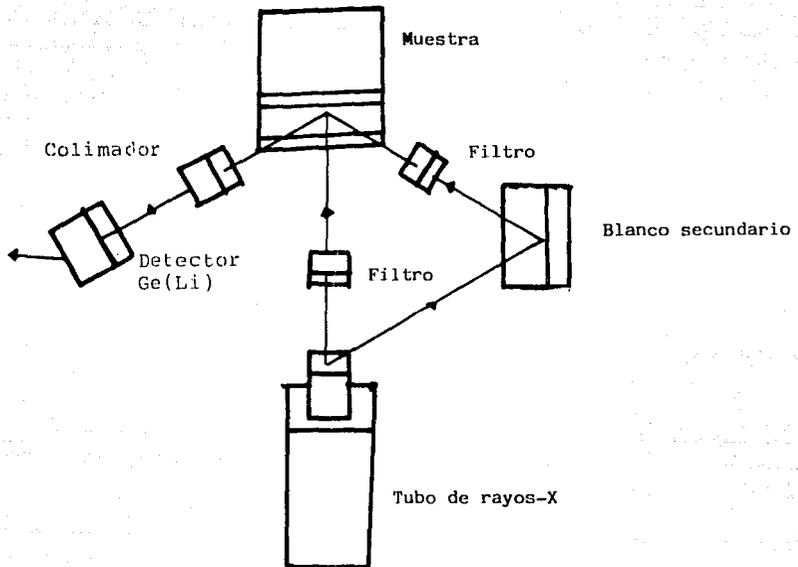


FIGURA 2.7 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE EXCITACION POR TUBO DE RAYOS-X EN BLANCO DIRECTO Y SECUNDARIO. (Woldseth R., 1973).

CAPITULO III

ANALISIS EXPERIMENTAL

III.1 Introducción.

En México como uno de los primeros productores de plata en el mundo, existen en el mercado piezas ornamentales con alta concentración de plata (70% a 100%) y baja concentración de cobre para darle dureza al material, por ejemplo, cubiertos de mesa, vasijas, joyería, etcètera. Por eso, es de interés comercial e industrial el poder contar con un sistema de análisis espectrométrico, eficiente, de bajo costo, rápido, y no destructivo de dichas piezas de platería.

Es bien sabido que el costo de un sistema completo de rayos X de fluorescencia usando un detector semiconductor, más un multicanal más la electrónica asociada es bastante alto. Sin embargo, el costo de un sistema de detección basado en un detector de centelleo y un contador integral es sumamente bajo. En este trabajo se diseña un sistema de análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X, eficiente, de fácil manejo, y de bajo costo. Este sistema utiliza un detector de centelleo de 1 mm de espesor, un contador integral, filtros balanceados y rayos gamma como radiación primaria.

Este Capítulo se presenta en dos partes, en la primera parte se utiliza un sistema con detector de Germanio hiperpuro, para comparar los resultados obtenidos con el sistema diseñado. Se describen los procedimientos experimentales para obtener la eficiencia del sistema, y el análisis por fluorescencia de rayos X.

En la segunda parte se describe el diseño de un sistema espectrométrico que usa rayos gamma como radiación primaria y rayos X fluorescentes como radiación secundaria. La radiación secundaria es analizada con filtros balanceados y registrada con un detector de centelleo de 1 mm de espesor y un contador integral. Se muestran los procedimientos experimentales para obtener los niveles adecuados de umbral del discriminador, y las curvas de discriminación de la energía empleando filtros balanceados.

III.2 Sistema con Detector de Germanio Hiperpuro.

Un sistema interesante que permite el análisis con fuentes radioactivas es el que involucra un detector de estado sólido, electrónica asociada de alta calidad, y un analizador multicanal; lo que por supuesto incrementa el costo del sistema con respecto al de filtros balanceados.

Un aspecto importante en el análisis experimental con este sistema consiste en determinar la recta de calibración del detector. Para esto se empleó, en transmisión directa al detector, una fuente puntual de Am-241 con energías de emisión de: 59.57 Kev, 26.36 Kev, 20.77 Kev, 17.74 Kev, y 13.95 Kev.

El procedimiento experimental consistió en lo siguiente: primero se obtuvo el espectro de los rayos X emitidos por la fuente de Am-241. En la Figura III.1 se muestra dicho espectro, donde se señala la energía de emisión de cada pico.

A continuación se graficó las energías de emisión de la fuente de Am-241 en función del número de canal en el analizador multicanal, para obtener la recta de calibración del detector, dicha recta se muestra en la misma figura.

Otro aspecto importante en este tipo de sistemas es la necesidad de conocer la eficiencia del sistema, lo que describimos a continuación.

a. Eficiencia del Sistema.

La eficiencia del sistema relaciona el número de pulsos del detector al número de rayos gamma (γ) emitidos por la fuente. Un conjunto de fuentes puntuales calibradas es requerida para calcular la eficiencia del sistema en función de la energía.

Las fuentes gamma de calibración utilizadas se muestran en la Tabla I.

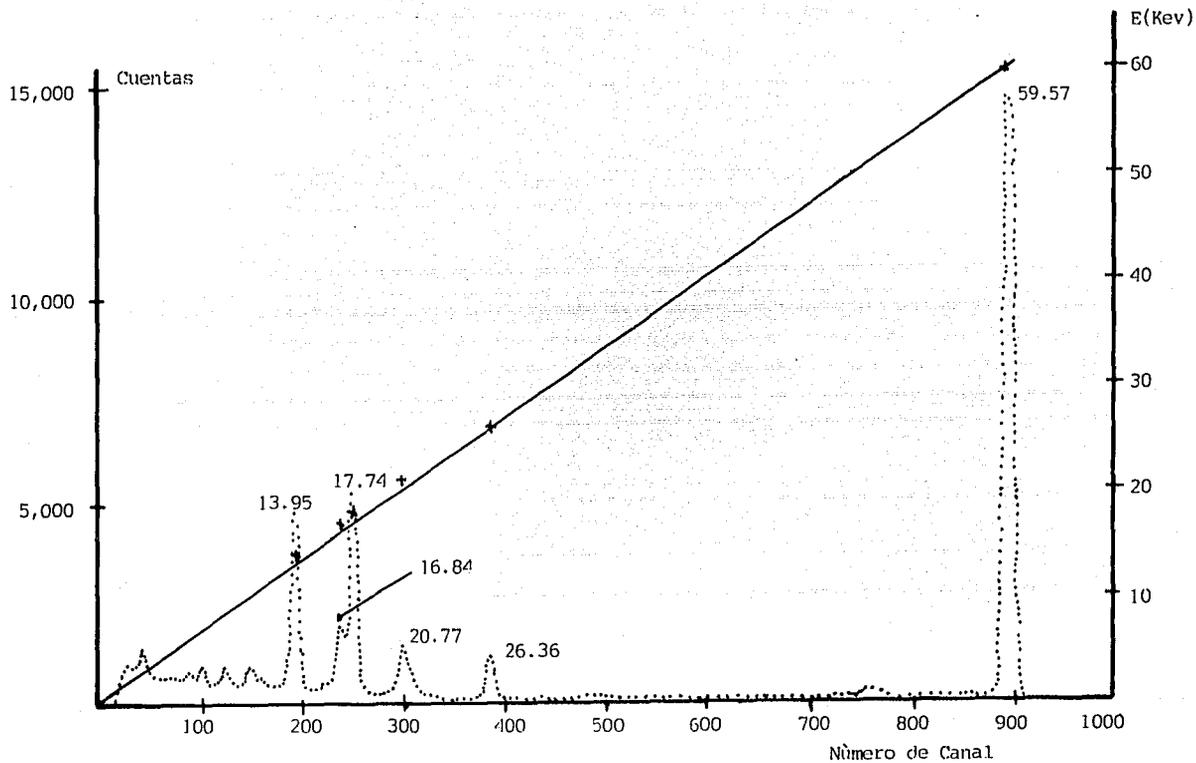


FIGURA III.1 ESPECTRO DE LOS RAYOS X EMITIDOS POR EL Am-241, Y RECTA DE CALIBRACION DEL DETECTOR DE GERMANIO HIPERPURO.

TABLA I

Fuente	Actividad Inicial A_0 (μCi) $t_0 = 1/\text{dic}/85$	Vida Media $T_{1/2}$ (días)	Constante de Decaimiento (días) $^{-1}$	Actividad Real A (μCi) 11/jun/86
Am-241	11.62	167,170	4.15×10^6	11.62
Ba-133	11.79	2,628	2.64×10^4	11.20
Cs-137	11.85	10,950	6.33×10^5	11.71
Co-60	11.37	1919.90	3.61×10^4	10.60
Y-88	12.35	108	0.01	1.77
Na-22	11.57	956.30	7.25×10^4	10.05
Mn-54	11.58	303	2.29×10^3	7.43
Hg-203	23.32	46.9	0.01	3.35
Co-57	11.72	270	2.57×10^3	7.12
Eu-152	10.00	4635.50	1.49×10^4	9.72

La actividad real está dada por la relación:

$$A = A_0 \exp(-\lambda t)$$

donde:

t : son los días transcurridos entre la fecha de calibración de la fuente 1/dic/85 y la fecha del cálculo de la eficiencia del sistema 11/jun/86, es decir, $t=194$ días.

Por lo tanto, la actividad real A para cada fuente se obtiene de la relación:

$$A = A_0 \exp(-194\lambda)$$

donde la constante de decaimiento λ (días) $^{-1}$ esta expresada por:

$$\lambda = \text{Ln } 2 / T_{1/2}$$

Los resultados obtenidos en el cálculo de la eficiencia del sistema se muestran en la Tabla II, donde la intensidad efectiva I en cuentas por segundo (cps) se obtuvo restandole el fondo al área neta de cada pico.

La actividad A de cada fuente calibrada se calculò en términos de desintegraciones por segundo (dps), donde $1 \mu\text{Ci} = 3.7 \times 10^4$ dps.

La actividad A_1 en términos de rayos gamma por segundo (γ/s) se obtuvo multiplicando la actividad A (dps) de cada fuente - calibrada por la fracción de rayos gamma por decaimiento f (γ/dec). Por consiguiente, la eficiencia del sistema en términos de cuentas por rayo gamma (cts/ γ) es la razón de la intensidad I (cps) entre la actividad A_1 (γ/s), es decir,

TABLA II

Fuente	Energía de los rayos- γ E_{γ} (Mev)	Fracción de rayos- γ por decaimiento $f(\gamma/\text{dec})$	Vida media $T_{1/2}$	Intensidad I (cps)	Actividad A (dps)	Actividad A_1 (γ/s)	Eficiencia del Sistema (cts/ γ)
Co-57	0.014	.084		118		22 129	5.3×10^{-3}
	0.122	.87	270	1 113	263 440	229 193	4.9×10^{-3}
	0.136	.11	días	119		28 978	4.1×10^{-3}
Am-241	0.026	.026		76		11 180	6.8×10^{-3}
	0.033	.002	458	35	430 000	860	4.1×10^{-3}
	0.060	.36	años	1 017		154 800	6.6×10^{-3}
Ba-133	0.053	.0195		56		8 081	6.9×10^{-3}
	0.081	.36	7.2	1 103	414 400	149 184	7.4×10^{-3}
	0.356	.67	años	514		277 648	1.9×10^{-3}
Eu-152	0.122	.332		609		119 520	5.1×10^{-3}
	0.245	.072		42		25 920	1.6×10^{-3}
	0.344	.31		65		111 600	5.8×10^{-4}
	0.719	.004	12.7	8	360 000	1 440	5.5×10^{-3}
	0.964	.173	años	4		62 280	6.4×10^{-5}
	1.086	.100		3		36 000	8.3×10^{-5}
	1.11	.164		4		59 040	6.8×10^{-5}
1.458	.006		4		2 160	1.9×10^{-3}	
Hg-203	0.279	.77	46.9	36	124 000	95 480	3.7×10^{-4}
Mn-54			303				
	0.835	1.00	días	28	275 000	275 000	1.4×10^{-4}
Cs-137			30				
	0.662D	.86	años	52	433 270	372 612	1.4×10^{-4}
Co-60	1.17	1.00	5.26	21		392 200	5.3×10^{-5}
	1.33	1.00	años	17	392 200	392 200	4.3×10^{-5}
Na-22	1.275	1.00	2.62	21		371 850	5.6×10^{-5}
	0.511A	1.80	años	190	371 850	669 330	2.8×10^{-4}
Y-88	1.836	1.00	108	4		65 500	6.1×10^{-5}
	0.848	.92	días	12	65 500	60 260	2×10^{-4}

**Eficiencia del
Sistema (cts/γ)=I/A₁**

Ahora bien, la eficiencia del sistema en cuentas por rayo gamma (cts/γ) en función de la energía de excitación E(Kev) se muestra en la Figura III.2.

Una vez obtenida la eficiencia del sistema se procedió a hacer un análisis con muestras estandar de plata más cobre.

b. Análisis de Rayos X de Fluorescencia

Se utilizó el sistema con detector de Germanio hiperpuro, para comparar los resultados obtenidos con el sistema diseñado de rayos X de fluorescencia con detector de centelleo, empleando las mismas muestras estandar de plata más cobre.

El montaje experimental y el diagrama de bloques para este sistema se muestra en la Figura III.3.

La fuente que se empleó fué una puntual de Am-241 (con una vida media de 458 años y una actividad de 60 mCi) con un recubrimiento de acero inoxidable; con energías de emisión gamma de 59.57 Kev sin las demás energías, ya que el acero inoxidable las filtra. Se utilizaron muestras estandar de plata más cobre, con altas concentraciones de plata (70% a 95%).

En la Figura III.4 se muestra el espectro de la aleación estandar Ag+Cu, con una concentración de 70% de Ag.

Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla III.

TABLA III

Concentración de plata (%Ag)	Intensidad (cpm)
70±0.20	31,720
75±0.37	35,030
80±0.58	37,300
85±0.26	41,100
90±0.12	43,450
95±0.09	46,530

Utilizando estos resultados se graficó la concentración de plata de la muestra (%Ag) en función de la intensidad en kilocuentas por minuto (Kcpm), dicha curva se muestra en la Figura III.5.

Una vez obtenida esta curva, podemos determinar el contenido de plata en cualquier muestra con alta concentración de plata.

Para ampliar nuestro análisis de rayos X de fluorescencia, a continuación se desarrolla el procedimiento experimental utilizado.

Para la preparación de las muestras se utilizó un molde circu-

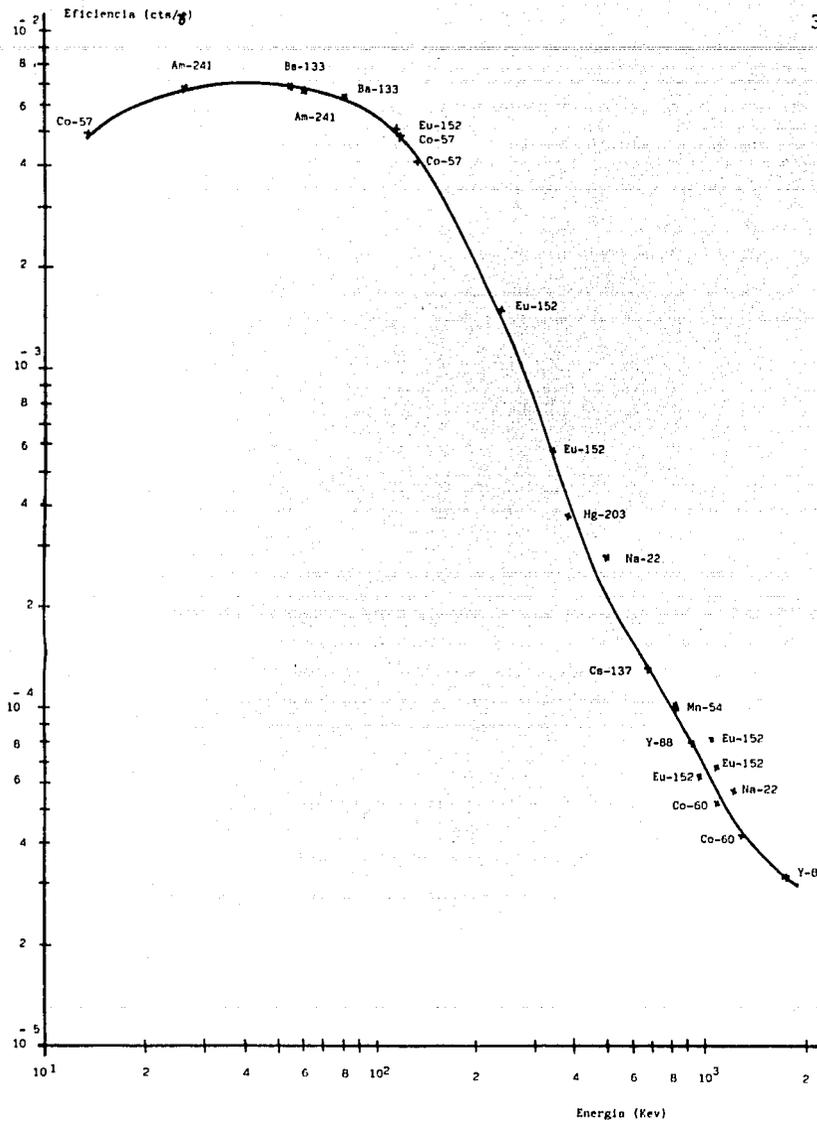


FIGURA III. 2 EFICIENCIA DEL SISTEMA
VS. ENERGIA DE EXCITACION.

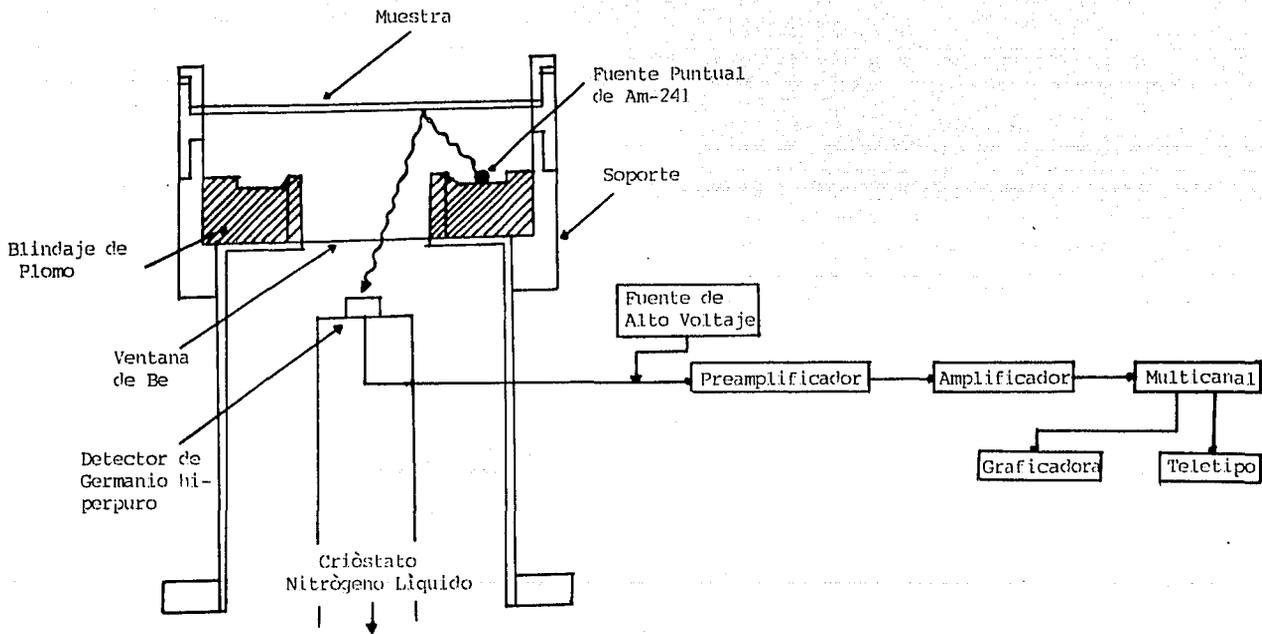


FIGURA III. 3 REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL ARREGLO GEOMETRICO: DETECTOR-MUESTRA-FUENTE. Y DIAGRAMA DE BLOQUES DEL SISTEMA.

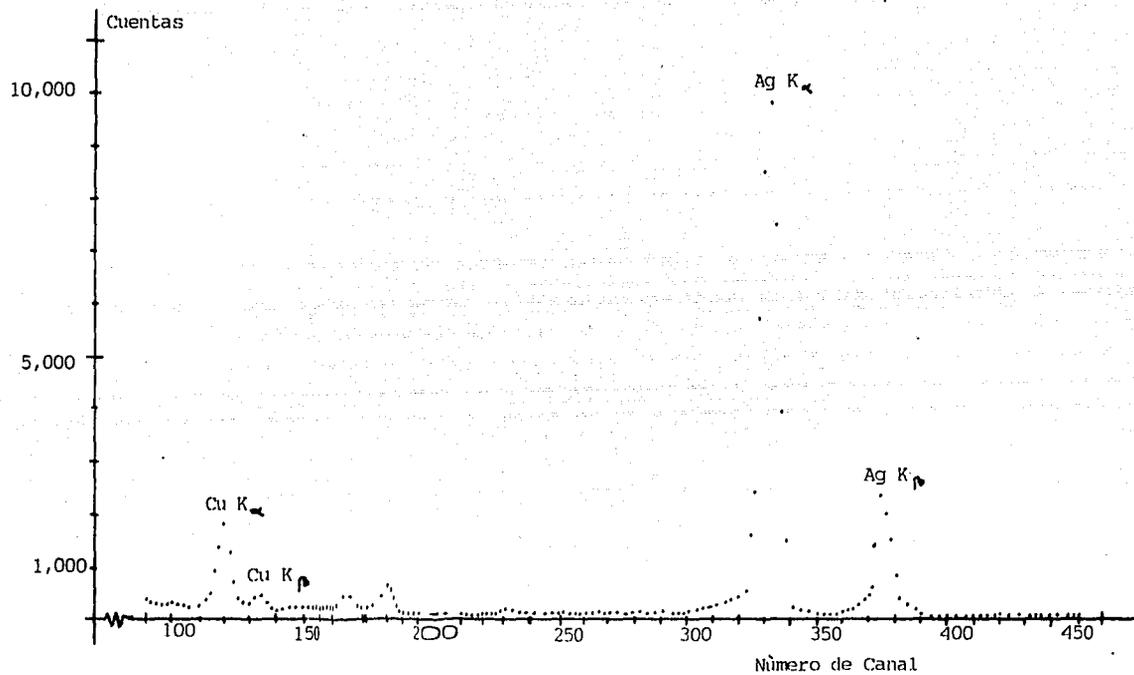


FIGURA III.4 ESPECTRO DE 30E LA MUESTRA ESTANDAR Ag+Cu, CON UNA CONCENTRACION DE 7.0% DE Ag.

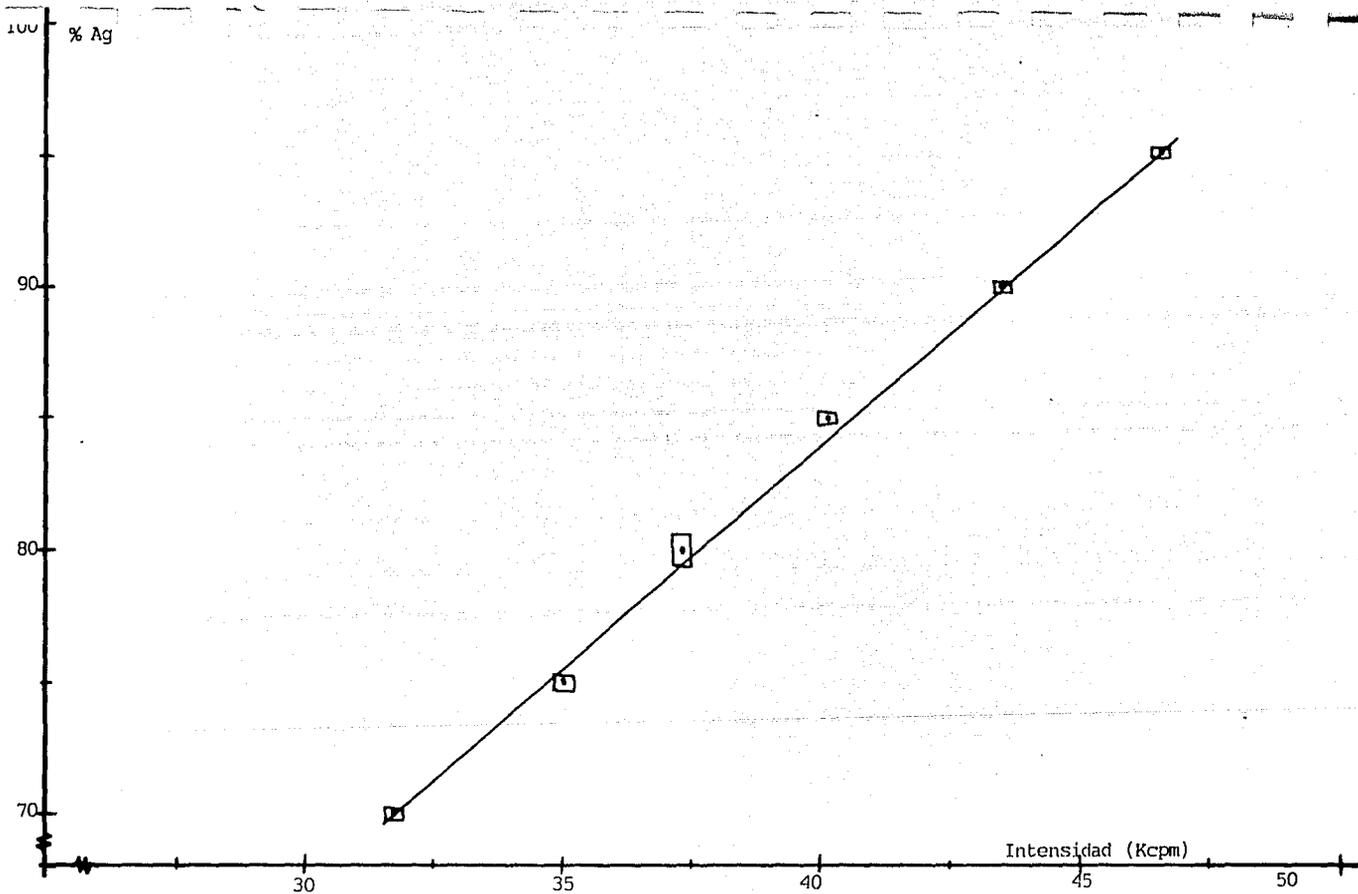


FIGURA III. 5 CONCENTRACION DE PLATA DE LA MUESTRA (% Ag) EN FUNCION DE LA INTENSIDAD (Kcpm).

lar (de diámetro 3 cm y espesor de 3 mm), dos mecheros Bunsen, un agitador, y un tripie. El plomo y el elemento de interés colocados en el molde se fundían a dos fuegos utilizando los mecheros Bunsen, uno en la parte superior y el otro en la parte inferior del tripie, se agitaba constantemente la muestra para obtener una aleación homogénea.

Se hicieron 10 muestras:

4 aleaciones de Plomo-Indio (Pb-In),
6 aleaciones de Plomo-Cadmio (Pb-Cd).

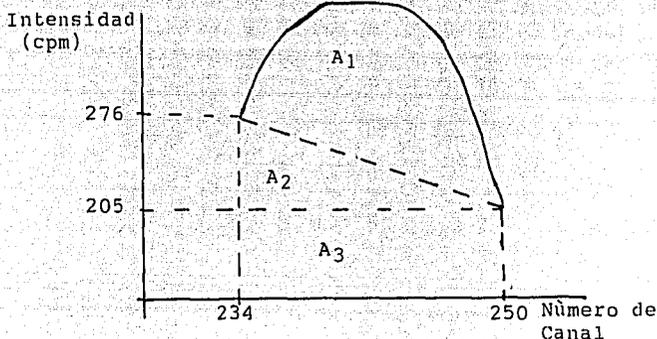
En cada serie las muestras tienen diferente concentración. Ahora bien, utilizando estas muestras se obtuvo la intensidad de los rayos X de fluorescencia en cuentas por minuto (cpm), restandole el fondo a cada intensidad. Los resultados obtenidos para las muestras Plomo-Indio (Pb-In) se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV

Concentración de la muestra		Número de los canales extremos	Intensidad (cpm)	Integral (área bajo la curva)	Intensidad efectiva I_{ef} (cpm)
%Pb	%In				
92	8	234	276	7,339	3,491
		250	205		
96	4	234	273	4,854	1,646
		250	778		
99	1	248	248	4,065	593
		186	186		
99.5	0.5	234	280	3,563	45
		250	192		

Para demostrar el procedimiento utilizado en obtener la intensidad efectiva I_{ef} (área total menos el fondo), se da el siguiente ejemplo:

Para la concentración 8% de In:



donde el área total bajo la curva esta denotada por:

$$A_T = A_1 + A_2 + A_3$$

y el fondo por las áreas A_2 y A_3 .

El cálculo del fondo se obtiene de la manera siguiente:

$$A_2 = \frac{(276 - 205)(250 - 234)}{2} = 568$$

$$A_3 = (250 - 234)(205) = 3,280$$

Por lo tanto, el fondo es:

$$A_2 + A_3 = 3,848$$

Si el área total (integral) $A_T = 7,339$ entonces la intensidad efectiva I_{ef} es:

$$I_{ef} = A_T - (A_2 + A_3)$$

Es decir,

$$I_{ef} = 7,339 - 3,848$$

Por lo tanto,

$$I_{ef} = 3,491 \text{ cpm}$$

Este mismo procedimiento se utilizó para las aleaciones restan-

tes. Ahora bien, la Figura III. 6 relaciona la intensidad efectiva en función de la concentración de Indio (I_{ef} vs % In) determinada por la relación lineal (mínimos cuadrados):

$$I_{ef}(\text{cpm})=438.2(\%In)-35.0$$

Su coeficiente de correlación lineal es:

$$r=0.996$$

Una vez obtenida esta curva y su relación lineal, podemos determinar el contenido de Indio en cualquier muestra.

Los resultados obtenidos con las aleaciones de Plomo-Cadmio (Pb-Cd) se muestran en la Tabla V.

TABLA V

Concentración de la muestra		Intensidad Efectiva
%Pb	%Cd	I_{ef} (cpm)
85	15	1,692
90	10	1,682
92	8	1,150
94	6	857
96	4	238
98	2	162

Estos resultados están representados por la Figura III.7 (I_{ef} vs %Cd).

Su regresión lineal está dada por:

$$I_{ef}(\text{cpm})=134.5(\% \text{ Cd})-45.4$$

Con coeficiente de correlación lineal:

$$r=0.927$$

Una vez obtenida esta curva y su relación lineal, podemos determinar el contenido de cadmio en cualquier muestra.

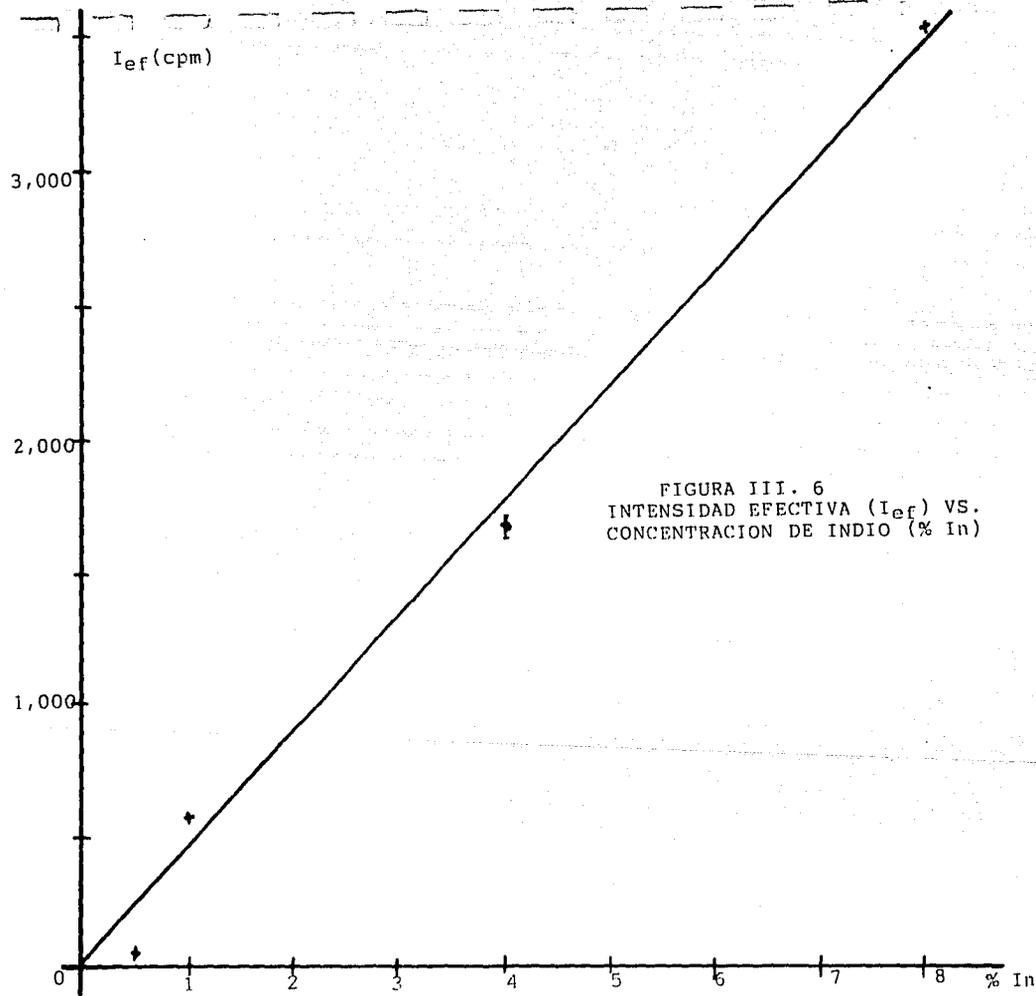


FIGURA III. 6
INTENSIDAD EFECTIVA (I_{ef}) VS.
CONCENTRACION DE INDIO (% In)

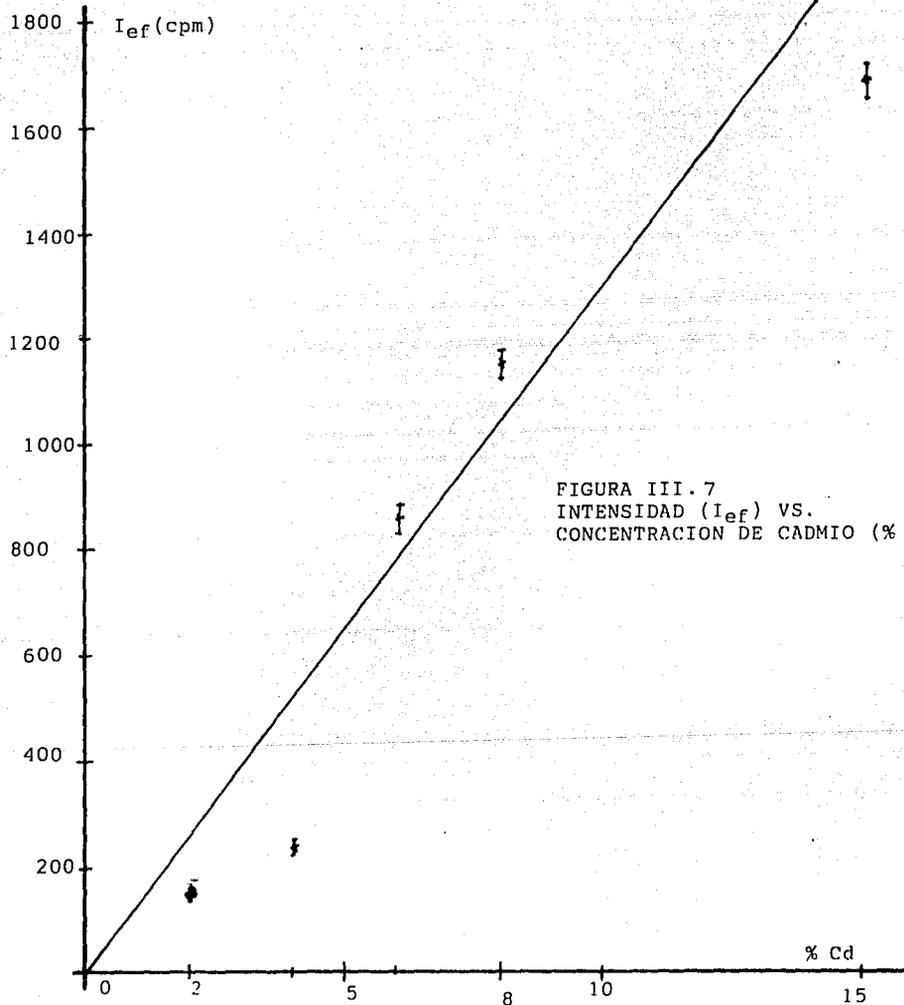


FIGURA III. 7
INTENSIDAD (I_{ef}) VS.
CONCENTRACION DE CADMIO (% Cd)

III.3 Sistema con Detector de Centelleo de 3.8 cm x 0.1 cm y Equipo Integrado (Mini Scaler, modelo MS-2, Eberline)

La plata emite rayos X (K) de fluorescencia de las siguientes energías:

Ag K	E(Kev)	Intensidad Relativa (%)
$K_{\alpha 1}$	22.159	100
$K_{\alpha 2}$	21.938	50
$K_{\beta 1}$	24.938	15-30
$K_{\beta 2}$	25.452	1-10

Por consiguiente, para aislar los rayos X de fluorescencia $K_{\alpha 1}$, los filtros adecuados son los de rutenio (Ru) y rhodio (Rh), y para aislar los rayos X de fluorescencia $K_{\beta 1}$ y $K_{\beta 2}$ los filtros adecuados son los de paladio (Pd) y plata (Ag). En la Figura III.8, se muestran los filtros indicando sus bordes de absorción K y los rayos X de fluorescencia $K_{\alpha S}$ y $K_{\beta S}$ de la plata.

Ahora bien, el tecnecio (Tc) no se encuentra en la naturaleza, ya que es un producto derivado de la fisión del uranio. Y el filtro de rutenio es muy difícil de conseguir.

El montaje experimental fué el siguiente: Detector-Filtro-Muestra-Fuente, el cual se muestra en la Figura III.9. El arreglo geométrico de este sistema es el mismo que el sistema con detector de Germanio hiperpuro.

La fuente que se empleó fué la misma que se utilizó en el sistema con Germanio hiperpuro, una fuente puntual de Am-241 con energías de emisión gamma de 59.57 Kev. Se utilizaron las mismas muestras estandar de plata más cobre, con altas concentraciones de plata (70% a 95%).

Los pares de filtros utilizados fueron: molibdeno y rhodio, paladio y plata; tal que se pudieran comparar los resultados usando las $K_{\alpha S}$ y las $K_{\beta S}$ de la plata.

a. Nivel de Umbral del Discriminador.

Para contar los pulsos adecuadamente es necesario convertir los pulsos analógicos a pulsos digitales. El discriminador es el aparato más sencillo para este tipo de conversión y consiste en un circuito que produce una salida digital solo si la amplitud del pulso analógico de entrada está contenido en la ventana elegida y excede un nivel de umbral de discriminación.

Si la amplitud del pulso de entrada es menor que el umbral, no habrá pulso de salida (H. Arreola S. et al, 1983); este umbral es el que controla el nivel de la ventana.

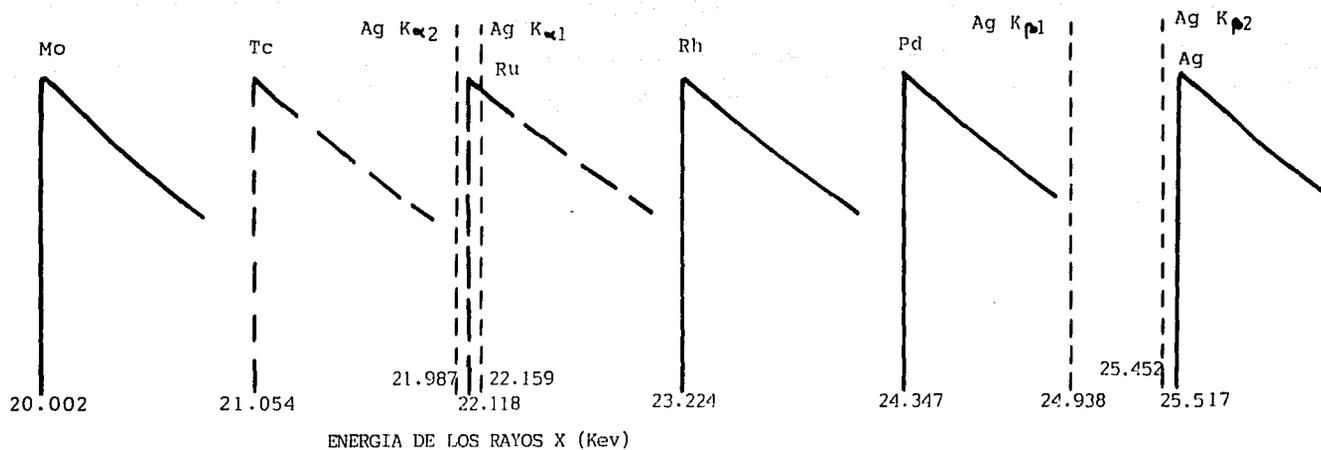


FIGURA III.8 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LOS FILTROS EMPLEADOS EN EL ANALISIS DE LA PLATA, INDICANDO SUS BORDES DE ABSORCION K, Y LOS RAYOS X DE FLUORESCENCIA K α 'S DE LA PLATA.

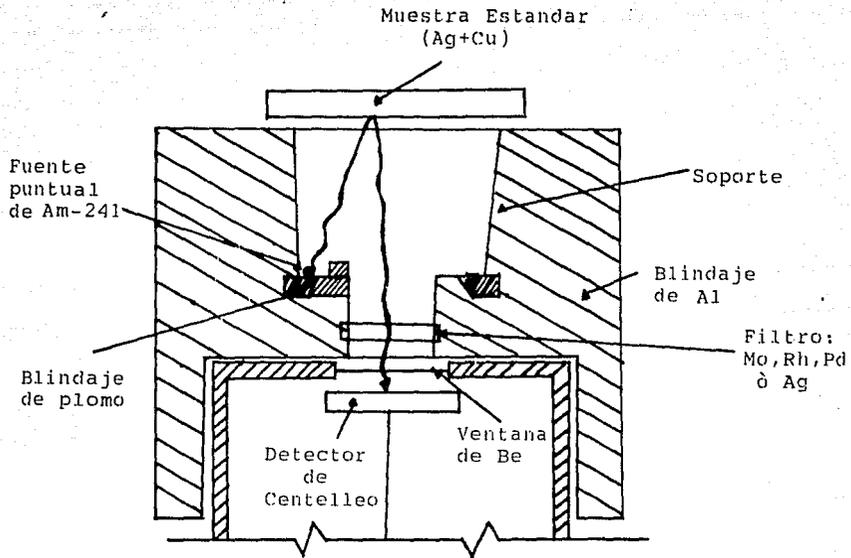


FIGURA III.9 Representación Esquemática del Arreglo Geométrico: Detector-Filtro-Muestra Estándar-Fuente.

Primero se determinò el voltaje òptimo de operaciòn del detector utilizando el arreglo experimental antes mencionado, la muestra estandar con 95% de plata, y el discriminador con un nivel de umbral de 0.5 V, y sin ventana.

El procedimiento consistiò en lo siguiente: se tomaròn lecturas de número de cuentas, señal (S), en cuentas por minuto - (cpm) contra alto voltaje (HV) en volts, aumentando el alto voltaje de 0 V a 1,100 V. A continuaciòn se retirò la fuente de Am-241, y se tomaròn lecturas de número de cuentas, fondo (f), contra alto voltaje, disminuyendo el alto voltaje hasta 0 V. Con estos resultados se graficò $(S-f)^2/f$ vs HV, obteniéndose una curva con un máximo, este máximo corresponde al alto voltaje òptimo de operaciòn, es decir, la relaciòn señal a ruido òptima. El voltaje determinado fué de 900 V.

Ahora bien, para obtener los niveles adecuados de umbral del discriminador para cada uno de los filtros, se obtuvo un promedio de la intensidad en cuentas por minuto (cpm) de diez mediciones realizadas, variando el nivel de umbral de 1.5 V a 6.0 V, con un ancho de ventana de 0.25 V, procurando con esto que todos los pulsos de interés entren en la ventana.

Se utilizò la muestra estandar con 95% de plata, para tener alta intensidad de plata y poca interferencia de cobre, y para procurar con esto que la radiaciòn K_{α} y K_{β} de la plata caigan en los picos del espectro de la muestra estandar. El pico en los espectros de la muestra empleando los filtros de molibdeno y de rhodio respectivamente, corresponderàn a la radiaciòn K_{α} de la plata. Y el pico en los espectros de la muestra empleando los filtros de paladio y plata respectivamente, corresponderàn a la radiaciòn K_{β} de la plata.

Los resultados obtenidos se listan en la Tabla VI.

Con estos resultados, se graficò la intensidad (cpm) en funciòn del nivel de umbral (V), Figura III.10. Dentro de la ventana que representan los dos filtros existe la posibilidad de que caigan otras K_{α} y K_{β} de otros elementos, sin embargo, en nuestro caso son metales enriquecidos.

El nivel adecuado de umbral de discriminaciòn, corresponde en estas curvas al nivel de umbral para el cual la intensidad es máxima. Los niveles adecuados de umbral se muestran en la Tabla VII.

TABLA VI

Nivel de Umbral (V)	Intensidad (cpm) Filtros:				Diferencia de Intensidades (cpm)	
	Mo	Rh	Pd	Ag	Mo-Rh	Pd-Ag
1.50	2,337	1,663	529	698	674	169
1.75	1,571	855	157	203	716	46
2.00	2,040	1,148	128	151	892	23
2.25	3,004	1,655	208	272	1,349	64
2.50	4,909	3,031	469	566	1,878	97
2.75	8,286	5,515	1,082	1,146	2,771	64
3.00	13,690	9,709	2,095	2,130	3,981	35
3.25	18,509	15,488	3,312	3,371	3,021	59
3.50	27,428	21,828	4,979	5,773	5,600	794
3.75	32,856	26,751	6,187	7,459	6,105	1,272
4.00	36,489	29,136	6,427	8,675	7,353	2,248
4.12	38,000	29,806	7,131	8,750	8,194	1,619
4.25	37,335	28,930	6,909	9,175	8,405	2,266
4.50	34,759	26,437	6,292	8,738	8,322	2,446
4.75	31,081	22,858	5,511	8,278	8,223	2,767
5.00	26,586	19,802	4,700	7,159	6,784	2,459
5.25	22,450	16,441	3,899	5,679	6,009	1,780
5.50	18,269	13,318	3,268	4,873	4,951	1,605
5.75	14,738	10,754	2,508	4,124	3,984	1,616
6.00	11,726	8,070	2,005	2,869	3,656	864

37 000

INTENSIDAD (cpm)

FIGURA III.10

INTENSIDAD (cpm)

Vs. NIVEL DE UMBRAL DE DISCRIMINACION (V)

30 000

Ancho de ventana (0.25 V)

20 000

10 000

2 000

1.5

2.0

2.5

3.0

3.5

4.0

4.5

5.0

5.5

6.0

Nivel de Umbral (V)

Mo

Rh

Ag

Pd

53

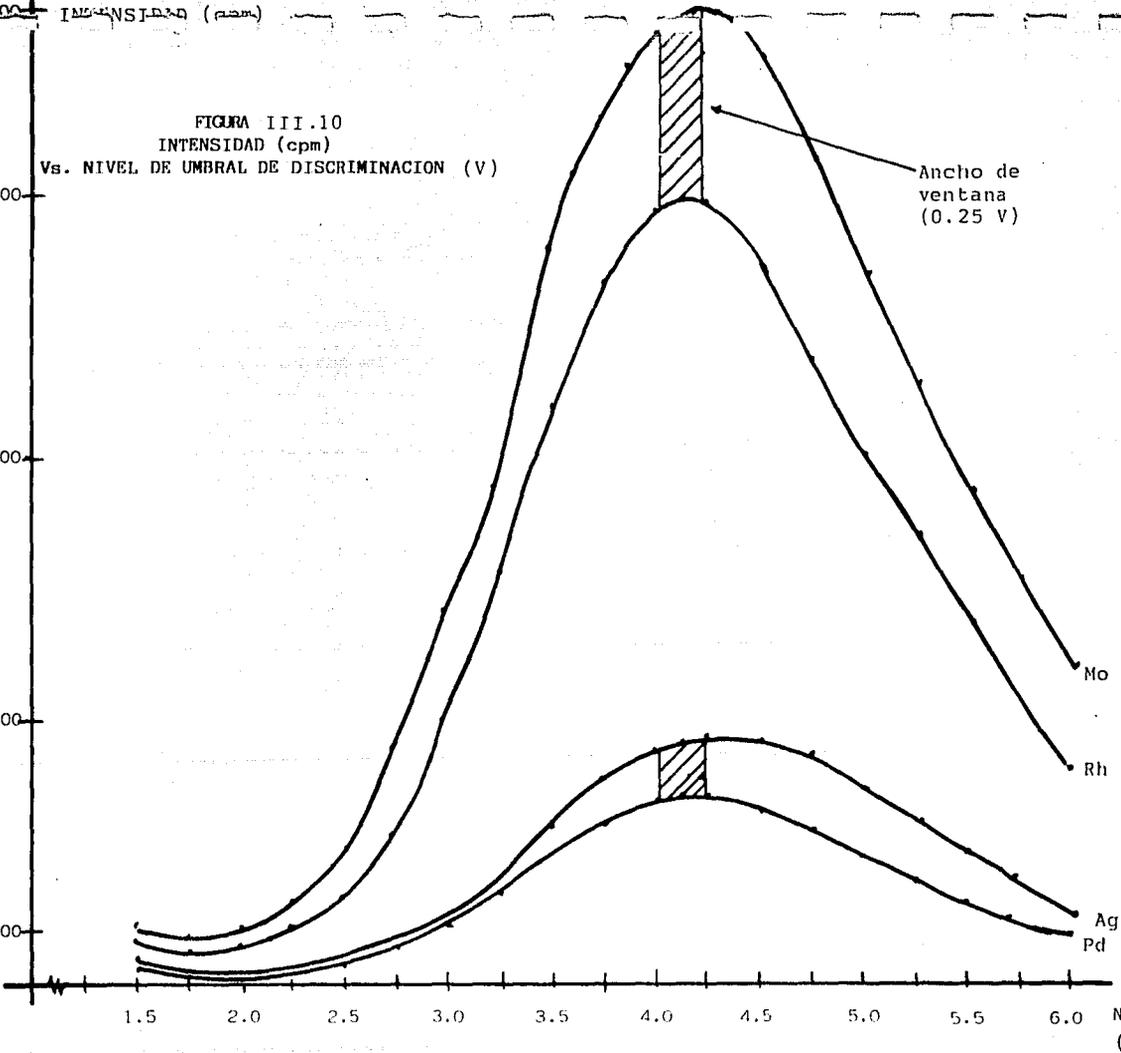


TABLA VII

Filtro	Borde de Absorción K (Kev)	Nivel Adecuado de Umbral (V)
Molibdeno (Mo)	20.002	4.20
Rhodio (Rh)	23.224	4.10
Paladio (Pd)	24.347	4.12
Plata (Ag)	25.517	4.25

Ahora bien, la diferencia en intensidad para cada par de filtros adyacentes, es resultado de la diferencia en transmisión entre los dos filtros, es decir, la intensidad en el intervalo de energía de interés. Los resultados de estas diferencias en intensidad para cada par de filtros en función del nivel de umbral se muestran en la Figura III.11.

b. Curva de Discriminación de la Energía con Filtros Balanceados.

Una vez obtenidos los niveles adecuados de umbral, se procedió a obtener las curvas de discriminación de la energía con filtros balanceados. Para esto se utilizaron las mismas muestras estandar de plata más cobre.

El procedimiento experimental consistió en lo siguiente: Una vez que se han calculado los espesores másicos de cada par de filtros (Apéndice), se coloca la muestra de interés equivalente para esos filtros con 0% de concentración del elemento y se toman las lecturas de la intensidad (cpm) con esos filtros, y a continuación se reduce la lectura del filtro de mayor número de cuentas con laminillas delgadas de aluminio y polietileno hasta que los dos filtros de cada par, tengan el mismo número de cuentas, garantizando con esto que se tiene 0% de concentración del elemento de interés, a esto es a lo que se llama balanceo de los filtros.

Ahora bien, para obtener las curvas de discriminación de la energía se siguió el procedimiento descrito por Jenkins Ron (Quantitative X Ray Spectrometry, 1981) para filtros balanceados, en este caso para Mo y Rh que son los filtros adecuados para la selección de la K_{α} de Ag, y los filtros de Pd y Ag para la selección de la K_{β} .

Primero se obtuvo un promedio de la intensidad en cuentas por minuto (cpm) en diez mediciones para cada filtro y para cada valor de la concentración de plata en la muestra estandar.

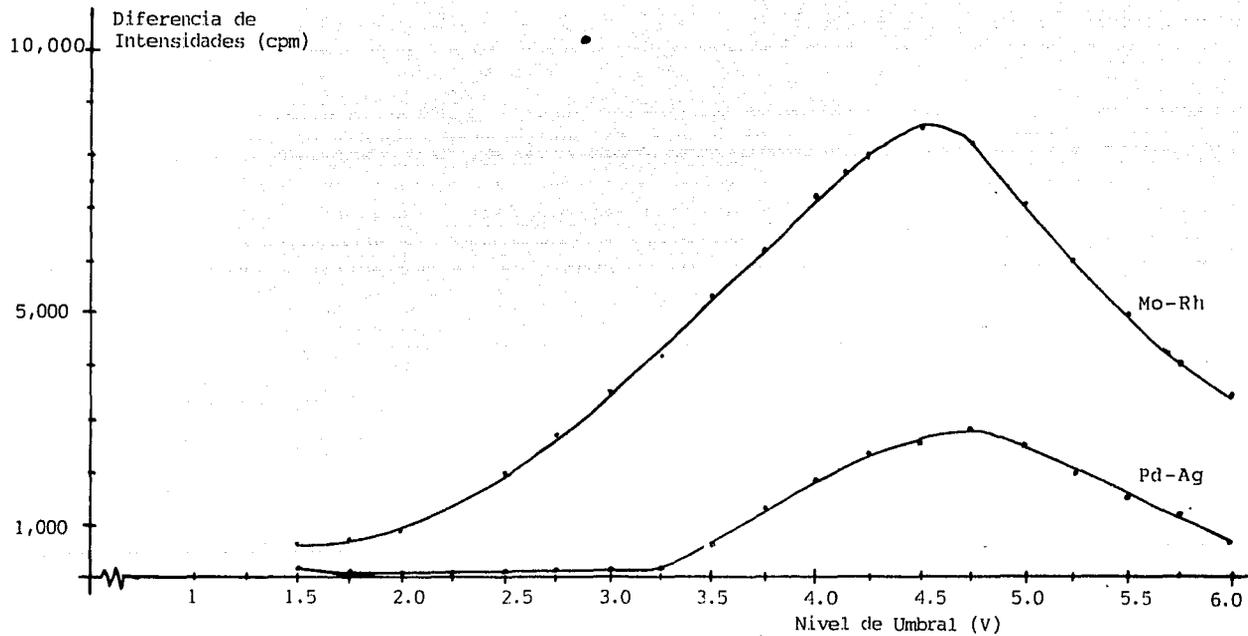


FIGURA III.11 DIFERENCIA DE INTENSIDADES PARA CADA PAR DE FILTROS EN FUNCION DEL NIVEL DE UMBRAL.

Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla VIII.

TABLA VIII

Concentración de Plata (%Ag)	Mo	Intensidad (cpm)		
		Filtros:		
		Rh	Pd	Ag
70	107,569	82,400	19,307	25,454
75	115,600	89,600	21,072	27,454
80	123,650	96,282	22,665	29,529
85	131,048	102,251	24,490	31,698
90	140,200	110,218	26,365	33,918
95	148,277	117,200	28,579	36,454

Utilizando estos resultados se graficò la concentración de plata de la muestra (%Ag) en función de la intensidad en kilocuentas por minuto (Kcpm), para los filtros de rhodio y molibdeno (Figura III.12), y para los filtros de paladio y plata (Figura III.13).

Consecuentemente la diferencia en intensidad para cada par de filtros adyacentes, es resultado de la diferencia en transmisión entre los dos filtros, es decir, la intensidad en el intervalo de energía de interés. Los resultados de estas diferencias en intensidad se muestran en la Tabla IX.

TABLA IX

Concentración de Plata (%Ag)	Diferencia en Intensidad (cpm)	
	Par de Filtros:	
	Mo-Rh	Ag-Pd
70	25,269	6,152
75	26,000	6,552
80	27,368	6,864
85	28,797	7,208
90	29,982	7,553
95	31,007	7,880

Ahora bien, tomando estos resultados obtenemos la curva de discriminación de la energía para cada par de filtros, graficando la concentración de plata (%Ag) en función de la diferencia en intensidad (Kcpm). La gráfica correspondiente para los filtros de Molibdeno-Rhodio (Mo-Rh) esta representada en la Figura III.14, y para los filtros de Paladio-Plata (Pd-Ag) en la Figura III.15. Estas curvas estan ajustadas por el método de mínimos cuadrados.

FIGURA III.12

CONCENTRACION DE PLATA DE LA MUESTRA (% Ag) Vs. INTENSIDAD (Kcpm)
 FILTROS: RODIO (Rh) y MOLIBDENO (Mo)

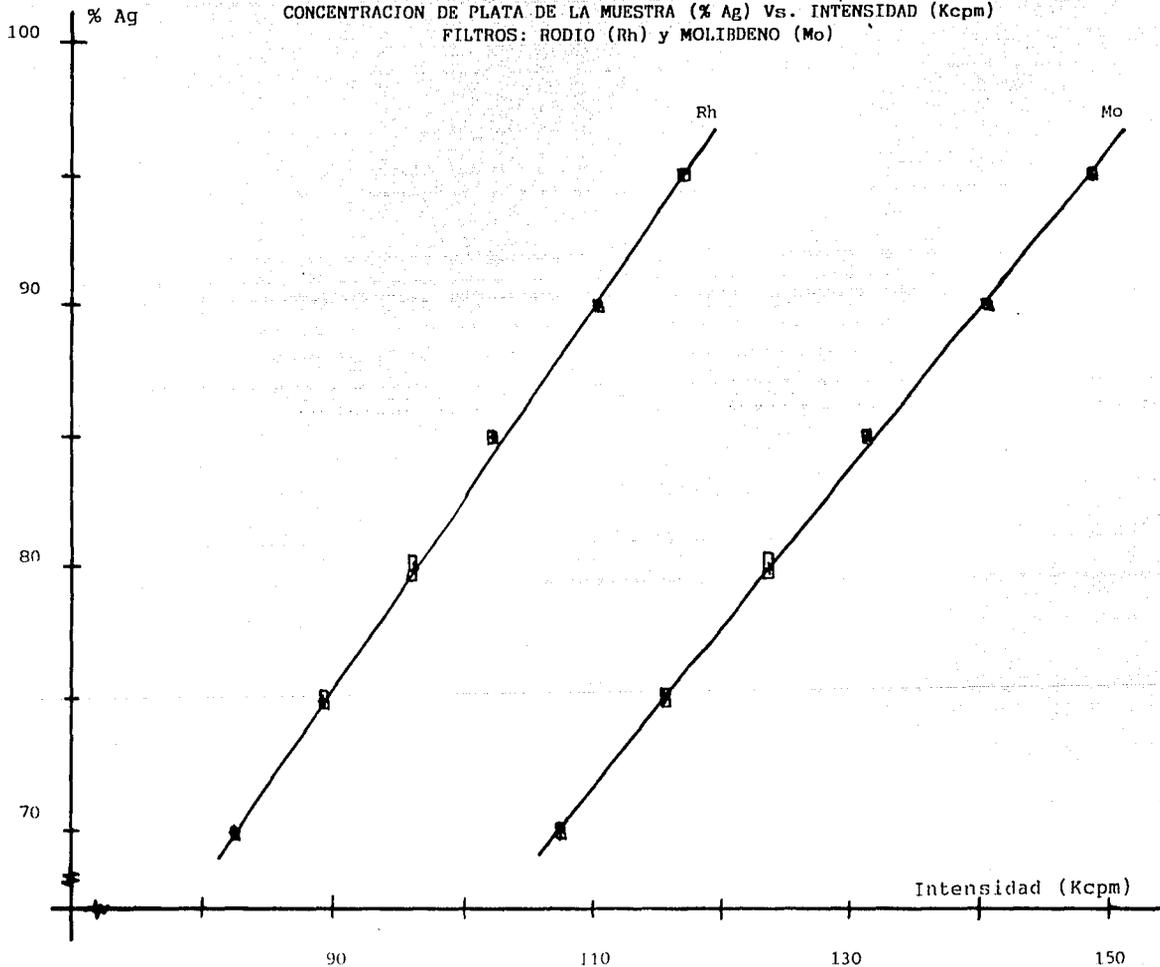


FIGURA III. 13
CONCENTRACION DE PLATA DE LA MUESTRA (% Ag) Vs. INTENSIDAD (Kcpm)
FILTROS: PALADIO (Pd) Y PLATA (Ag)

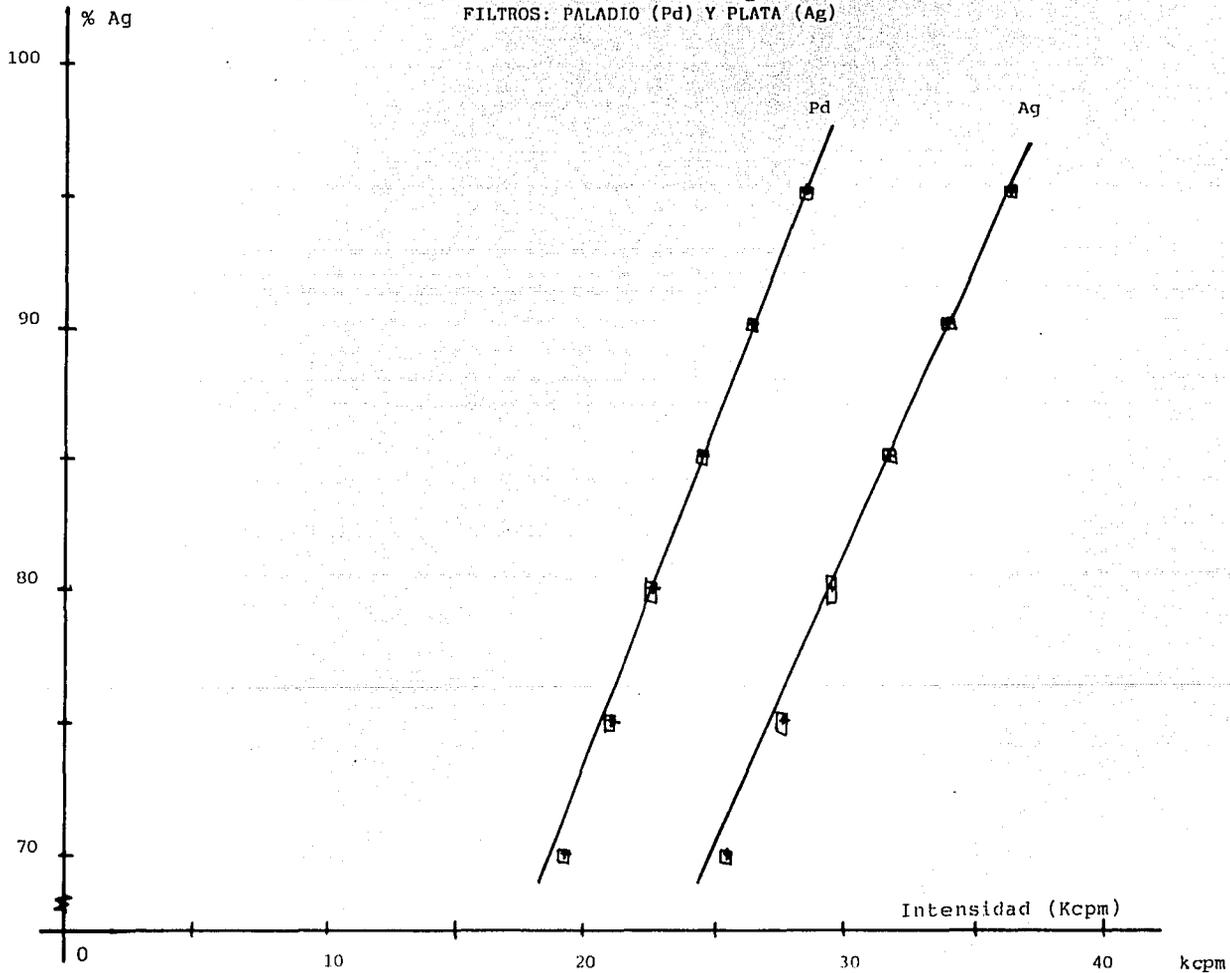


FIGURA III.14
CONCENTRACION DE PLATA (% Ag) Vs. DIFERENCIA EN INTENSIDAD (Kcpm)
FILTROS: MOLIBDENO-RHODIO (Mo-Rh)

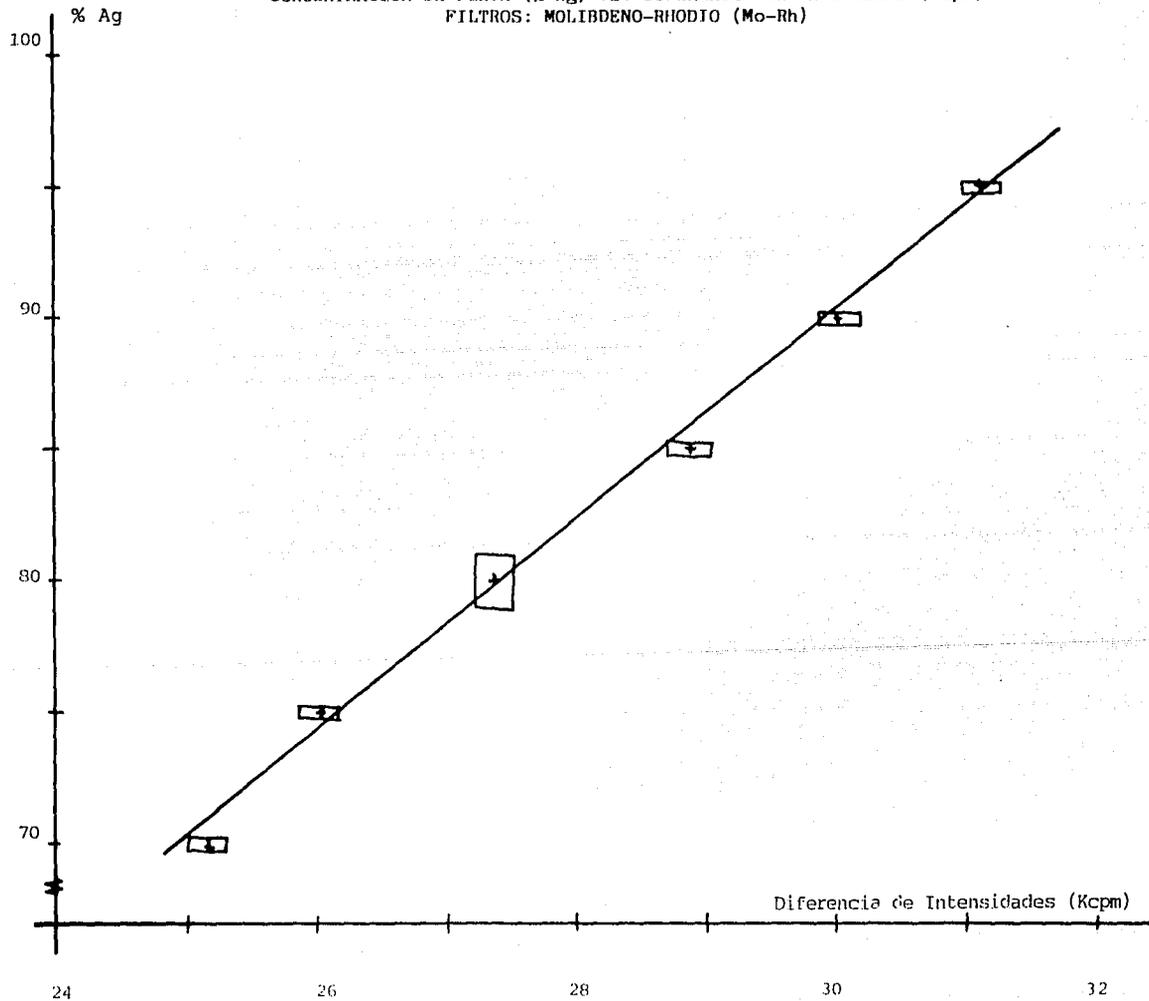
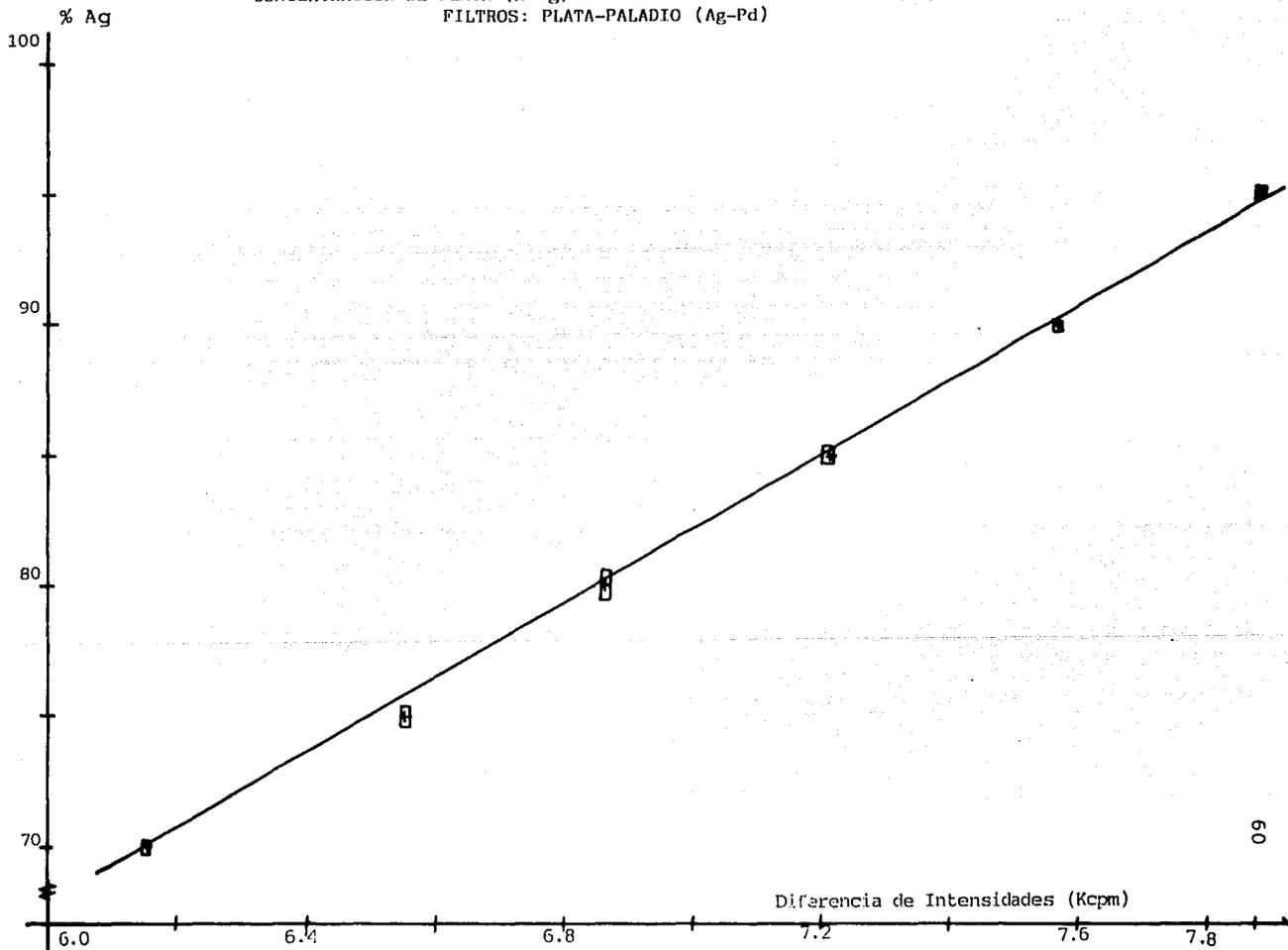


FIGURA III. 15

CONCENTRACION DE PLATA (% Ag) Vs. DIFERENCIA EN INTENSIDAD (Kcpm)
FILTROS: PLATA-PALADIO (Ag-Pd)



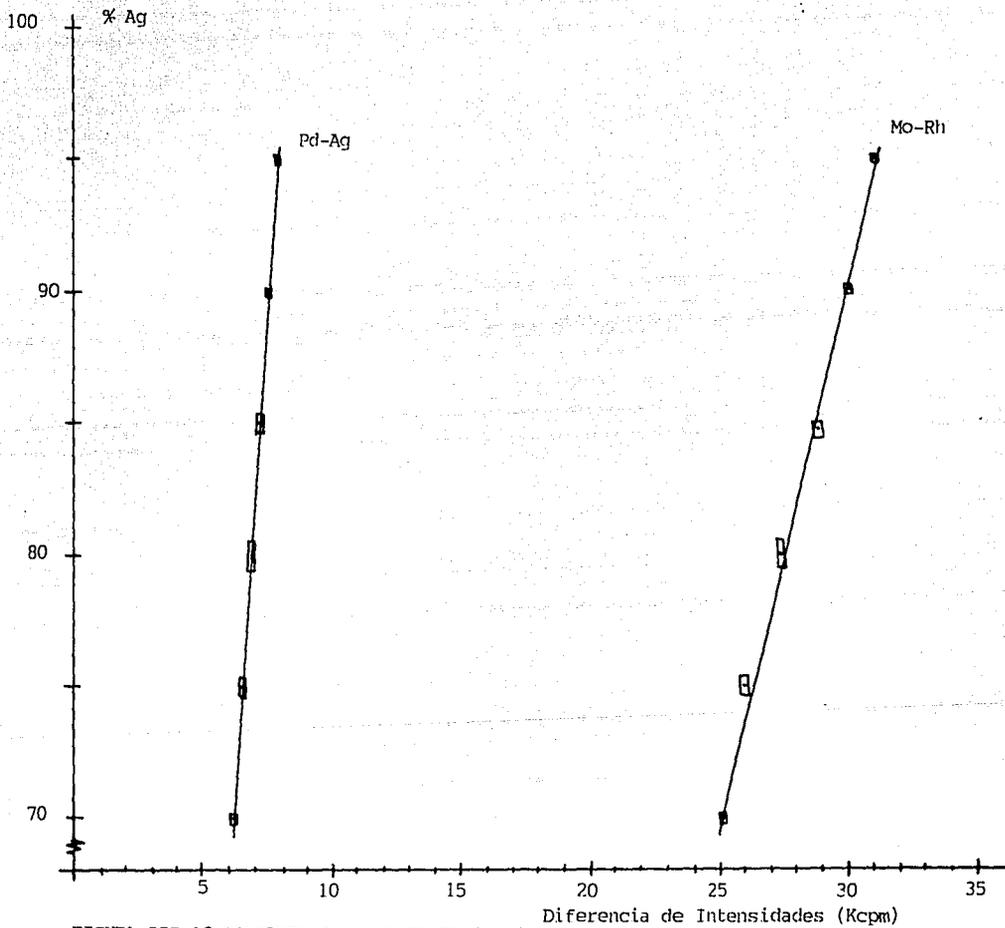


FIGURA III.16 CONCENTRACION DE PLATA (%Ag) VS. DIFERENCIA DE INTENSIDADES (Kcpm)

Una vez obtenidas estas curvas podemos determinar el contenido de plata en muestras con alta concentración de plata (70% a 100%). Como se nota de las Figuras III.14 y III.15 no se debe extrapolar a concentraciones menores a 70% ya que para esto es necesario hacer otras curvas de calibración debido a efectos de matriz e ineficiencias de los filtros a diferentes energías.

Ahora bien, se muestra en la Figura III.16 las dos curvas anteriores pero graficadas con escalas tales que es posible comparar visualmente su comportamiento relativo. En esta figura se observa que las pendientes de dichas curvas (0.004 %Ag/cpm y 0.015 %Ag/cpm respectivamente) indican que la resolución es mayor en la primera.

Al utilizar Mo y Rh como filtros para aislar los rayos X de fluorescencia K_{α} de la plata se obtiene una resolución aproximadamente cuatro veces mayor que cuando se utiliza el sistema con los filtros Pd y Ag para aislar los rayos X de fluorescencia K_{β} .

Por consiguiente, comparando estas curvas, con la curva obtenida con el sistema de detector de Germanio hiperpuro (Figura III.5), podemos concluir que la resolución del sistema diseñado usando los filtros Mo y Rh es comparable con la resolución del sistema con detector de Germanio hiperpuro, por lo tanto, el sistema diseñado en esta tesis con los filtros Mo-Rh, podría ser confiablemente usado en sustitución de un sistema con detector de Germanio hiperpuro.

CONCLUSIONES.

Es bien sabido que el costo de un sistema completo de rayos X de fluorescencia usando un detector semiconductor, más un multicanal, más la electrónica asociada es bastante alto, alrededor de \$30,000 dólares, por lo que muchas instituciones no podrían usar este sistema debido a que no cuentan con los medios para su adquisición. Sin embargo, el costo de un sistema de detección basado en un detector de centelleo y un contador integral es de aproximadamente de \$4,000 dólares.

Por otro lado, la gran ventaja del detector semiconductor estriba en su alta resolución que es capaz de discriminar entre las líneas K_{α} y K_{β} de un mismo elemento, esto implica necesariamente el uso de multicanales de alta resolución lo que al final constituye un sistema completo de alta resolución. Aunque la resolución de un detector de centelleo de 0.1 cm de espesor es baja, hemos demostrado en este trabajo que es posible obtener un cociente señal/fondo continuo elevado de este detector usando filtros balanceados en las energías adyacentes a las líneas de interés.

Intrínsecamente el detector de centelleo no puede discriminar entre líneas K_{α} y K_{β} de algunos elementos, con el empleo de filtros balanceados lo estamos transformando a un sistema de mayor resolución. Una ventaja secundaria es el hecho que el detector de centelleo tiene una mayor eficiencia que el detector semiconductor, por lo que se requiere fuentes menos intensas y tiempos de conteo menores. Otra ventaja la representa el hecho de que este sistema se puede usar de forma portátil a lugares de difícil acceso.

Las ventajas del "Sistema de Rayos X de Fluorescencia con Detector de Centelleo" descrito en este trabajo son:

- La utilización de un equipo sencillo, de bajo costo y de fácil manejo.
- El empleo de una fuente de excitación (Am-241) de intensidad relativamente baja (60 mCi), por lo que no existe ningún riesgo de radiación al operario.
- El empleo de filtros balanceados provee discriminación de la energía en forma "no dispersiva".
- Además de las ventajas ya conocidas del análisis por fluorescencia de rayos X: es no destructivo.
- Los requerimientos para la preparación de la muestra son frecuentemente mínimos, y el sistema puede acomodar muestras de una variedad de tamaños, cortes y formas.

Las aplicaciones de esta técnica analítica son múltiples y aumentan en su diversidad, por ejemplo, medición y monitoreo

de contaminantes en nuestro medio ambiente, análisis para ayudar el diagnóstico de enfermedades, análisis en la medicina forense, análisis de materiales para control de calidad en la industria, mediciones del espesor de recubrimientos en materiales, mediciones en la investigación científica, estudio de piezas arqueológicas, detección de falsificaciones en el arte, - análisis de minerales, y muchas otras aplicaciones importantes en la industria y en la ciencia.

APENDICE

CALCULO Y LISTADO DE FILTROS BALANCEADOS:

Para mostrar el procedimiento utilizado en el cálculo de filtros balanceados, supongamos que se desea aislar los rayos-X de fluorescencia del zinc ($K\alpha_1=8.638$ Kev y $K\alpha_2=8.615$ Kev), se utiliza un par de absorbedores o filtros de cobre (Cu) y níquel (Ni) cada uno con un espesor tal que los productos:

$$\mu_{Cu} \cdot (S \cdot m) , \text{ y}$$

$$\mu_{Ni} \cdot (S \cdot m) ,$$

tengan el mismo valor excepto para energías comprendidas entre 8.331 Kev y 8.980 Kev, determinadas por los bordes de absorción del níquel y cobre respectivamente. Donde S es la densidad en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3), m es el espesor en centímetros (cm), y μ_{Cu} , y μ_{Ni} son los coeficientes de atenuación másica del cobre y del níquel respectivamente en centímetros cuadrados por gramo (cm^2/g).

Partiendo de lo anterior, sean:

$$I_{Cu} = I_0 \cdot \exp[-\mu_{Cu} \cdot (S \cdot m)_{Cu}] , \text{ y}$$

$$I_{Ni} = I_0 \cdot \exp[-\mu_{Ni} \cdot (S \cdot m)_{Ni}] ,$$

donde I_0 es la intensidad inicial.

Si los filtros están balanceados, es decir,

$$I_{Cu} = I_{Ni}$$

entonces,

$$\mu_{Ni} \cdot (S \cdot m)_{Ni} = \mu_{Cu} \cdot (S \cdot m)_{Cu}$$

$$(\mu_{Ni}/\mu_{Cu}) (S \cdot m)_{Ni} = (S \cdot m)_{Cu} .$$

Ahora bien, tomando valores obtenidos en espectroscopia atómica (Handbook of Spectroscopy, 1974), de los coeficientes de atenuación másica en función de la energía de excitación (E_0), obtenemos la razón del coeficiente de atenuación másica del níquel con respecto a la del cobre (μ_{Ni}/μ_{Cu}) en función de la energía de excitación (E_0):

E_0 (Kev)	(μ_{Ni}/μ_{Cu})
9	0.949
10	0.951
12	0.949
15	0.947
17	0.945
20	0.947
25	0.945
30	0.944
35	0.945
40	0.945

Entonces, el promedio de (μ_{Ni}/μ_{Cu}) estará dado por:

$$\overline{(\mu_{Ni}/\mu_{Cu})} = 0.948$$

por lo tanto, la densidad superficial del cobre $(S \cdot m)_{Cu}$ es proporcional a la densidad superficial del níquel $(S \cdot m)_{Ni}$ por un factor de 0.948, es decir,

$$(S \cdot m)_{Cu} = 0.948(S \cdot m)_{Ni}$$

La Figura 1, muestra el coeficiente de absorción másica del cobre y del níquel en función de la energía de la radiación incidente.

Utilizando el procedimiento anterior, se obtuvo el listado de filtros balanceados para rayos-X de fluorescencia de todos los elementos a partir del número atómico $Z=15$ (H.A. Adriano, et. al., 1986) que se muestra en la Tabla A, indicando el cálculo obtenido de las densidades superficiales de los filtros adyacentes, el elemento de interés y las líneas en ventana.

Figura 1. Coeficientes de absorción másica del cobre y del níquel en función de la energía de la radiación incidente.

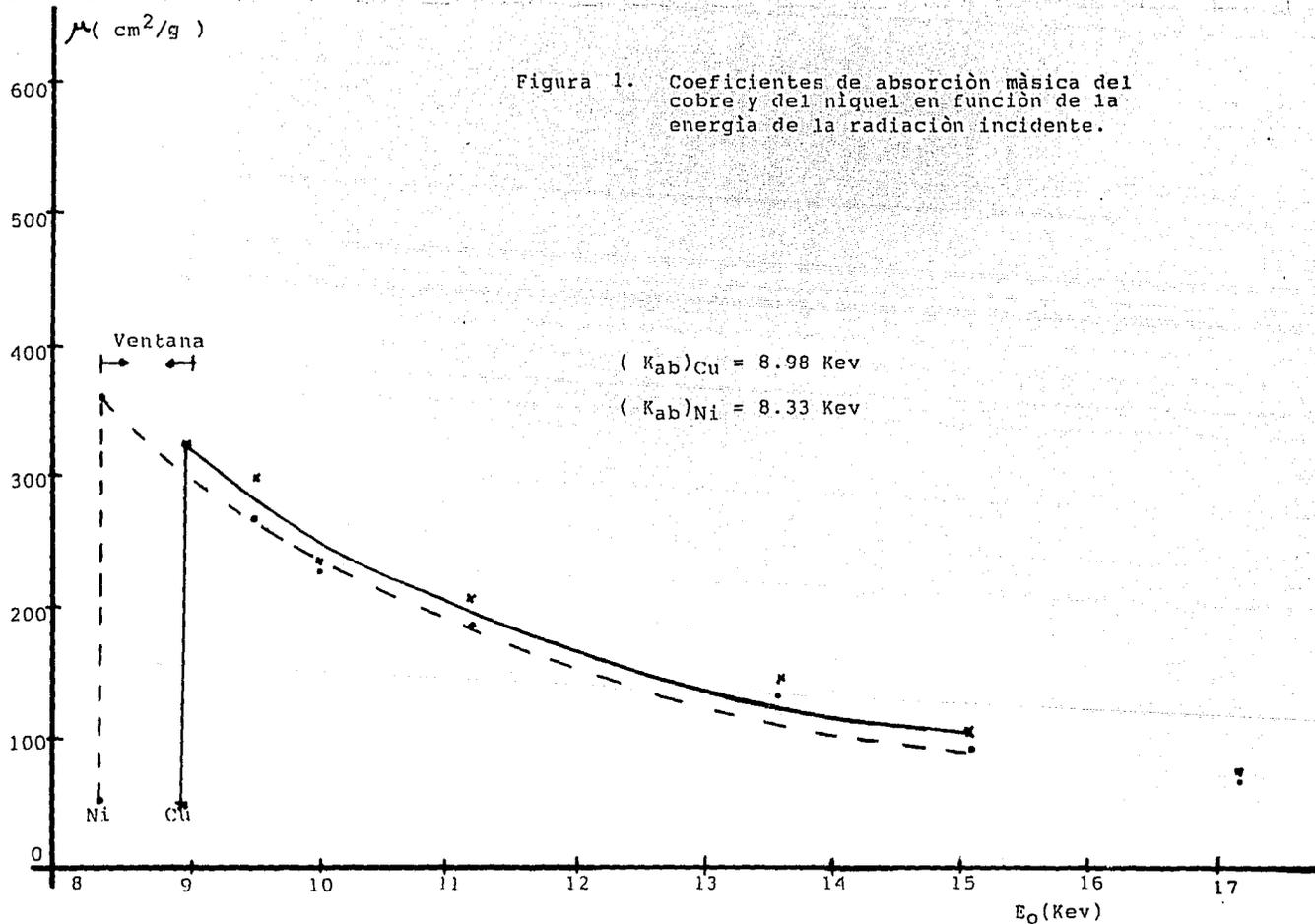


TABLA A

FILTROS BALANCEADOS

Z	Elemento de Interés	Filtros y bordes de absorción		Lineas en Ventana							Balanco de los Filtros
		F1=Kabs (Kev)	F2=Kabs (Kev)	Kb2	Kb1	Ka1	Ka2	Lg1	Lb1	La1	(Sm)=($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
15	P	Si = 1.838	P = 2.142		P	P	P		Sr-Y-Zr	Y-Zr	0.86 Sm(Si) = Sm(P)
16	S	P = 2.142	S = 2.470		S	S	S	Zr	Nb-Mo	Nb-Mo-Tc	0.82 Sm(P) = Sm(S)
17	Cl	S = 2.470	Cl = 2.819		Cl	Cl	Cl	Mo-Tc	Tc-Ru	Ru-Rh	0.89 Sm(S) = Sm(Cl)
18	Ar	Cl = 2.819	Ar = 3.203		Ar	Ar	Ar	Ru-Rh	Rh-Pd-Ag	Pd-Ag-Cd	0.89 Sm(Cl) = Sm(Ar)
19	K	Ar = 3.203	K = 3.607		K	K	K	Pd-Ag	Cd-In	In-Sn-Sb	0.82 Sm(Ar) = Sm(K)
20	Ca	K = 3.607	Ca = 4.038		Ca	Ca	Ca	Cd-In	Sn-Sb-Te	Te-I	0.85 Sm(K) = Sm(Ca)
21	Sc	Ca = 4.038	Sc = 4.496		Sc	Sc	Sc	Sn-Sb	I-Xe	Xe-Cs-Ba	0.94 Sm(Ca) = Sm(Sc)
22	Ti	Sc = 4.496	Ti = 4.964		Ti	Ti	Ti-V	Te-I	Cs-Ba	La-Ce	0.91 Sm(Sc) = Sm(Ti)
23	V	Sc = 4.496	Ti = 4.964		Ti	Ti	Ti-V	Te-I	Cs-Ba	La-Ce	0.90 Sm(Sc) = Sm(Ti)
24	Cr	Ti = 4.964	V = 5.463		V	Cr	Cr	Xe-Cs	La-Ce	Pr-Nd-Pm	0.91 Sm(Ti) = Sm(V)
25	Mn	V = 5.463	Cr = 5.988		Cr	Mn	Mn	Ba-La	Pr-Nd-Pm	Sm-Eu	0.86 Sm(V) = Sm(Cr)
26	Fe	Cr = 5.988	Mn = 6.537		Mn	Fe	Fe	Ce-Pr	Sm-Eu	Gd-Tb-Dy	0.92 Sm(Cr) = Sm(Fe)
27	Co	Mn = 6.537	Fe = 7.111		Fe	Co	Co	Nd-Pm	Gd-Tb	Ho-Er	0.88 Sm(Mn) = Sm(Fe)
28	Ni	Fe = 7.111	Co = 7.709		Co	Ni	Ni	Sm-Eu	Dy-Ho	Tm-Yb-Lu	0.90 Sm(Fe) = Sm(Co)
29	Cu	Co = 7.709	Ni = 8.331	Ni	Ni	Cu	Cu	Gd-Tb	Er-Tm	Hf-Ta	0.90 Sm(Co) = Sm(Ni)
30	Zn	Ni = 8.331	Cu = 8.980	Cu	Cu	Zn	Zn	Dy-Ho	Yb-Lu	W-Re-Os	0.95 Sm(Ni) = Sm(Cu)

F I L T R O S B A L A N C E A D O S

7	Elemento de Interes	Lineas en Ventana									Balanceo de los Filtros (Sm)=[log/cm ²]
		F1=Kabs (Kev)	F2=Kabs (Kev)	Kb2	Kb1	Ka1	Ka2	Lg1	Lb1	Lal	
31	Ga	Cu = 8.980	Zn = 9.660	Zn	Zn	Ga	Ga	Er-Ta	Hf-Ta	Ir-Pt	0.90 Sm(Cu) = Sm(Zn)
32	Ge	Zn = 9.660	Ga = 10.368	Ga	Ga	Ge	Ge	Yb-Lu	K-Re-Os	Au-Hg-Tl	0.96 Sm(Zn) = Sm(Ga)
33	As	Ga = 10.368	Ge = 11.103	Ge	Ge	As	As	Hf-Ta	Ir-Pt	Pb-Bi	0.95 Sm(Ga) = Sm(Ge)
34	Se	Ge = 11.103	As = 11.863	As	As	Se	Se	W-Re	Au-Hg	Po-At-Rn	0.90 Sm(Ge) = Sm(As)
35	Br	As = 11.863	Se = 12.652	Se	As	Br-Kr	Br	Os-Ir	Tl-Pb	Fr-Ra-Ac	0.94 Sm(As) = Sm(Se)
36	Kr	As = 11.863	Se = 12.652	Se	As	Kr-Br	Kr	Os-Ir	Tl-Pb	Fr-Ra-Ac	0.94 Sm(As) = Sm(Se)
37	Rb	Se = 12.652	Br = 13.475	Br	Br	Rb	Rb	Pt-Au	Bi-Po	Th-Pa	0.92 Sm(Se) = Sm(Br)
38	Sr	Br = 13.475	Kr = 14.323	Kr	Kr	Sr	Sr	Hg-Tl	At-Rn	U-Np-pu	0.95 Sm(Br) = Sm(Kr)
39	Y	Kr = 14.323	Rb = 15.201	Rb	Rb	Y	Y	Pb	Fr	Aa-Ca	0.93 Sm(Kr) = Sm(Rb)
40	Zr	Rb = 15.201	Sr = 16.106	Sr	Sr	Zr	Zr	Bi-Po	Ra-Ac	Bi-Cf	0.93 Sm(Rb) = Sm(Sr)
41	Nb	Sr = 16.106	Y = 17.037	Y	Y	Nb	Nb	At-Rn	Th-Pa		0.92 Sm(Sr) = Sm(Y)
42	Mo	Y = 17.037	Zr = 17.998	Zr	Zr	Mo	Mo	Fr-Ra	U-Np		0.95 Sm(Y) = Sm(Zr)
43	Tc	Zr = 17.998	Nb = 18.987	Nb	Nb	Tc	Tc	Ac-Th	Pu-Am		0.93 Sm(Zr) = Sm(Nb)
44	Ru	Nb = 18.987	Mo = 20.002	Mo	Mo	Ru	Ru	Pa	Ca-Bk		0.94 Sm(Nb) = Sm(Mo)
45	Rh	Mo = 20.002	Tc = 21.054	Tc	Tc	Rh-Pd	Rh	U-Np	Cf		0.94 Sm(Mo) = Sm(Tc)
46	Pd	Tc = 21.054	Ru = 22.118	Ru	Ru	Pd	Ag	Pu-Aa			0.94 Sm(Tc) = Sm(Ru)

ESTA TESIS HA DEBE
 SAIR DE LA BIBLIOTECA

F I L T R O S B A L A N C E A D O S

Z	Elemento de Interes	Lineas en Ventana									Balanceo de los Filtros (Sm)=(mg/cm ²)
		F1=Kabs (Kev)	F2=Kabs (Kev)	Kb2	Kb1	Ka1	Ka2	Lg1	Lb1	Lai	
47	Ag	Ru = 22.118	Rh = 23.224	Rh	Rh	Ag-Cd	Cd	Cn			0.95 Sm(Ru) = Sm(Rh)
48	Cd	Ru = 22.118	Rh = 23.224	Rh	Rh	Cd-Ag	Cd	Cn			0.95 Sm(Ru) = Sm(Rh)
49	In	Rh = 23.224	Pd = 24.347	Rh	Pd	In	In	Bk-Cf			0.96 Sm(Rh) = Sm(Pd)
50	Sn	Pd = 24.347	Ag = 25.517	Ag	Ag	Sn	Sn				0.94 Sm(Pd) = Sm(Ag)
51	Sb	Ag = 25.517	Cd = 26.712	Cd	Cd	Sb	Sb				0.96 Sm(Ag) = Sm(Cd)
52	Te	Cd = 26.712	In = 27.928	In	In	Te	Te				0.92 Sm(Ag) = Sm(In)
53	I	In = 27.928	Sn = 29.190	Sn	Sn	I	I				0.99 Sm(In) = Sm(Sn)
54	Xe	Sn = 29.190	Sb = 30.486	Sb	Sb	Xe	Xe				0.93 Sm(Sn) = Sm(Sb)
55	Cs	Sb = 30.486	Te = 31.809	Te	Te	Cs	Cs				0.97 Sm(Sb) = Sm(Te)
56	Ba	Te = 31.809	I = 33.164	I	I	Ba	Ba-La				0.94 Sm(Te) = Sm(I)
57	La	I = 33.164	Xe = 34.579	Xe	Xe	La	Ce				0.98 Sm(I) = Sm(Xe)
58	Ce	Xe = 34.579	Cs = 35.959	Cs	Cs	Ce	Pr				0.93 Sm(Xe) = Sm(Cs)
59	Pr	Cs = 35.959	Ba = 37.410	Ba	Ba	Pr-Nd	Nd				0.97 Sm(Cs) = Sm(Ba)
60	Nd	Cs = 35.959	Ba = 37.410	Ba	Ba	Nd-Pr	Nd				0.97 Sm(Cs) = Sm(Ba)
61	Pm	Ba = 37.410	La = 38.931	La	La	Pm	Pm				0.95 Sm(Ba) = Sm(La)
62	Sm	La = 38.931	Ce = 40.449	Ce	Ce	Sm	Sm				0.94 Sm(La) = Sm(Ce)

FILTROS BALANCEADOS

Z	Elemento de Interes	Lineas en Ventana								Balanceo de los Filtros (S _m)=[μg/cm ²]	
		F1=Kabs (Kev)	F2=Kabs (Kev)	Yb2	Kb1	Ka1	Ka2	Lg1	Lb1		La1
63	Eu	Ce = 40.449	Pr = 41.998	Pr	Pr	Eu	Eu				0.94 S _m (Ce) = S _m (Pr)
64	Gd	Pr = 41.998	Nd = 43.571	Nd	Nd	Gd	Gd				0.97 S _m (Pr) = S _m (Nd)
65	Tb	Nd = 43.571	Pm = 45.207	Pm	Pm	Tb	Tb-Dy				0.95 S _m (Nd) = S _m (Pm)
66	Dy	Pm = 45.207	Sm = 46.046	Sm	Sm	Dy	Ho				0.96 S _m (Pm) = S _m (Sm)
67	Ho	Sm = 46.046	Eu = 48.515	Eu	Eu	Ho	Er				0.95 S _m (Sm) = S _m (Eu)
68	Er	Eu = 48.515	Gd = 50.229	Gd	Gd	Er	Tm				0.98 S _m (Eu) = S _m (Gd)
69	Tm	Gd = 50.229	Tb = 51.998	Tb	Tb	Tm	Yb				0.95 S _m (Gd) = S _m (Tb)
70	Yb	Tb = 51.998	Dy = 53.789	Dy	Dy	Yb	Lu				0.97 S _m (Tb) = S _m (Dy)
71	Lu	Dy = 53.789	Ho = 55.615	Ho	Ho	Lu	Hf				0.96 S _m (Dy) = S _m (Ho)
72	Hf	Ho = 55.615	Er = 57.483	Er	Er	Hf	Ta				0.96 S _m (Ho) = S _m (Er)
73	Ta	Er = 57.483	Tm = 59.335	Tm	Tm	Ta	W				0.96 S _m (Er) = S _m (Tm)
74	W	Er = 57.483	Tm = 59.335	Tm	Tm	Ta	W				0.96 S _m (Er) = S _m (Tm)
75	Re	Tm = 59.335	Yb = 61.303	Yb	Lu	Re	Re				0.97 S _m (Tm) = S _m (Yb)
76	Os	Yb = 61.303	Lu = 63.304	Lu	Hf	Os	Os-Ir				0.96 S _m (Yb) = S _m (Lu)
77	Ir	Lu = 63.304	Hf = 65.313	Hf	Ta	Ir	Pt				0.98 S _m (Lu) = S _m (Hf)
78	Pt	Hf = 65.313	Ta = 67.400	Ta	W	Pt	Au				0.98 S _m (Hf) = S _m (Ta)

F F I L T R O S B A L A N C E A D O S

Z	Elemento de Interes	Lineas en Ventana									Balanceo de los Filtros (Sm)=[μg/cm ²]	
		F1=Kabs (Kev)	F2=Kabs (Kev)	Kb2	Kb1	Ka1	Ka2	Lg1	Lb1	La1		
79	Au	Ta = 67.400	W = 69.508	W	Re	Au	Hg					0.96 Sm(Ta) = Sm(W)
80	Hg	W = 69.508	Re = 7.662	Re	Os	Hg	Tl					0.95 Sm(W) = Sm(Re)
81	Tl	Re = 7.662	Os = 73.860	Os	Ir	Tl	Pb					0.97 Sm(Re) = Sm(Os)
82	Pb	Os = 73.860	Ir = 76.097	Ir	Pt	Pb	Bi					0.96 Sm(Os) = Sm(Ir)
83	Bi	Ir = 76.097	Pt = 78.379	Pt	Au	Bi	Po					0.99 Sm(Ir) = Sm(Pt)
84	Po	Pt = 78.379	Au = 80.713	Au	Hg	Po	At					0.96 Sm(Pt) = Sm(Au)
85	At	Au = 80.713	Hg = 83.106	Hg	Tl	At	Rn					0.97 Sm(Au) = Sm(Hg)
86	Rn	Hg = 83.106	Tl = 85.517	Tl	Pb	Rn	Fr-Ra					0.97 Sm(Hg) = Sm(Tl)
87	Fr	Tl = 85.517	Pb = 88.001	Pb	Bi	Fr	Ac					0.99 Sm(Tl) = Sm(Pb)
88	Ra	Pb = 88.001	Bi = 90.520	Bi	Po	Ra	Th					0.94 Sm(Pb) = Sm(Bi)
89	Ac	Bi = 90.520	Po = 93.112	Po	At	Ac	Pa					0.96 Sm(Bi) = Sm(Po)
90	Th	Po = 93.112	At = 95.740	At	Rn	Th	U					0.96 Sm(Po) = Sm(At)
91	Pa	At = 95.740	Rn = 98.418	Rn	Fr	Pa	Np					1.01 Sm(At) = Sm(Rn)
92	U	Rn = 98.418	Fr = 101.147	Fr	Ra	U-Np	Pu					0.97 Sm(Rn) = Sm(Fr)
93	Np	Rn = 98.418	Fr = 101.147	Fr	Ra	Np-U	Pu					0.97 Sm(Rn) = Sm(Fr)
94	Pu	Fr = 101.147	Ra = 103.927	Ra	Ac	Pu	Ac					0.97 Sm(Fr) = Sm(Ra)

F I L T R O S B A L A N C E A D O S

Z	Elemento de Interes	Lineas en Ventana									Balanceo de los Filtrros (Sm)=(mg/cm ²)
		F1=Kabs (Kev)	F2=Kabs (Kev)	Kb2	Kb1	Ka1	Ka2	Lg1	Lb1	La1	
95	Am	Ra = 103.927	Ac = 106.759	Ac	Th	Am	Cm				0.96 Sm(Ra) = Sm(Ac)
96	Cn	Ac = 106.759	Th = 109.630	Th	Pa	Cn	Bk-Cf				1.01 Sm(Ac) = Sm(Th)
97	Bk	Th = 109.630	Pa = 112.581	Pa	U	Bk	Cf				0.92 Sm(Th) = Sm(Pa)
98	Cf	Pa = 112.581	U = 115.591	U	Np	Cf	Fm				1.03 Sm(Pa) = Sm(U)

BIBLIOGRAFIA

H. Arriola S. , J.M. Bravo.
"Curso de Instrumentación Nuclear".
UNAM , Facultad de Química .
División de Estudios de Posgrado .
Departamento de Ciencias Nucleares, México, D.F. , 1983.

H. Arriola S. , H.A. Adriano C. , F. Ramirez.
"Filtros Balanceados para Rayos-X"
XXI Congreso Mexicano de Química
Pura y Aplicada. Oaxaca, Oax. 1986.

Arthur Beiser.
"Conceptos de Física Moderna"
Mc. Graw-Hill, México, 1977.

Enrico Fermi.
"Nuclear Physics"
The university of Chicago Press, 1967.

Handbook of Spectroscopy
Volumen I, J.W. Robinson,
CRC Press, Inc. , 1974.

Jenkins Ron.
"Quantitative X-Ray Spectrometry"
Marcel Dekker, Inc., 1981.

Glenn F. Knoll.
"Radiation Detection and Measurement"
John Wiley and Sons, 1979.

Manual Ortec, 1985.
"Detector Ortec de "Ge-Hiperpuro"
GLP. 16195/10 .

Willian J. Price.
"Nuclear Radiation Detection"
Mc. Graw-Hill Book Company, 1964.

Eisberg R., Resnick R.
"Física Cuántica"
Ed. Limusa, México, 1979.

V. Valkovic.
"Trace Element Analysis"
Halsted Press, Division John Wiley
and Sons Inc., New York, 1975.

Vlado Valkovic.
"Detection of Characteristic X-Ray:
Methods and Applications".
Advisory Group on Applied Nuclear
Physics. San Jose, Costa Rica, 1977.

Wehr M.R. and Richards J.A.
"Physics of the Atom"
Addison Wesley, 1977

Woldseth Roff.
"All you ever wanted to know about X-Ray
Energy Spectrometry"
Kevex Corporation. Burlingame, California, 1973.