

32

25/10



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**DETECTOR DE AZUFRE EN PETROLEO  
CRUDO POR FLUORESCENCIA DE R-X**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A

**JOSE FUENTES NAVA**



**MEXICO, D. F.**

**1994**

**TESIS CON  
FALLA DE COPIEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Prof. Juan Lartigue Gordillo.  
**Vocal:** Prof. Guillermina Burillo Amezcua.  
**Secretario:** Prof. Humberto Arriola Santamaría.  
**1er Suplente:** Prof. Luis Cabrera Mosqueda.  
**2do Suplente:** Prof. Martín Jesús Soberón Mobarak.

La presente investigación se desarrolló en el  
Laboratorio de Química Nuclear  
Edificio D, Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México.

**Asesor del Tema:**

M. en C. Humberto Arriola Santamaría

**Sustentante:**

José Fuentes Nava

## INDICE

1. INTRODUCCION Y JUSTIFICACION.	1
2. LA ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X.	3
2.1 Introducción.	3
2.2 El análisis por emisión de rayos x.	3
Análisis cualitativo.	4
Análisis cuantitativo.	4
2.3 Tipos de espectrómetros de rayos x.	5
Espectrómetros monocanal.	5
Espectrómetros multicanal.	5
2.4 Aplicación de la técnica de la espectroscopía de rayos x.	6
2.5 La interacción de los rayos x con la materia.	6
La dispersión.	7
El efecto fotoeléctrico.	8
2.6 El coeficiente de atenuación másico.	10
2.7 La intensidad fluorescente primaria.	11
Efectos de la absorción primaria y secundaria.	13
2.8 Principio de los filtros balanceados.	13
2.9 Procesamiento de los datos experimentales.	15
Bases estadísticas.	15
Suavizado de las curvas.	16
Método de sustracción del fondo.	16
3. ESPECTROMETROS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.	18
3.1 Selección de las fuentes de excitación.	18
Excitación con tubos de rayos x.	19
Excitación con radioisótopos.	20
Actividad de la fuente.	21
3.2 Determinación de la geometría del portamuestra.	23
Tipos de geometrías.	23
Diseño del portamuestra.	25
3.3 Espectrómetros de rayos x.	28
Detector de centelleo de NaI(Tl).	28
Detector proporcional de gas.	30

Tipos de preamplificadores.	33
Tipos de amplificadores.	34
El selector de altura de pulso.	35
El escalador.	36
El espectrómetro de dispersión de energía de rayos x.	36
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.</b>	<b>38</b>
4.1 Calibración del equipo	38
Determinación del voltaje óptimo de operación para el detector de NaI.	38
Elaboración de la recta de calibración.	39
4.2 Preparación de los filtros balanceados.	39
4.3 Preparación de la muestra.	41
Muestras sólidas de silicio-azufre en polvo	41
Muestras líquidas de petróleo.	41
4.4 Determinación del espesor óptimo de operación.	41
4.5 Determinación del porcentaje de error.	42
4.6 Estimación de la radiación incidente en el detector.	42
<b>5. ANALISIS DE RESULTADOS.</b>	<b>45</b>
Parte 1 : Resultados experimentales del espectrómetro con detector de NaI con ventana de berilio y contador Eberline.	45
Parte 2 : Resultados experimentales del espectrómetro con detector de NaI con ventana de berilio y contador Ortec de módulos..	58
Parte 3 : Resultados experimentales del espectrómetro con detector proporcional de gas y contador Ortec de módulos.	62
<b>6. ESTUDIO ECONOMICO.</b>	<b>74</b>
<b>7. CONCLUSIONES.</b>	<b>76</b>
<b>8. APENDICE.</b>	<b>78</b>
8.1 Especificaciones del detector empleado.	78
8.2 Características del equipo electrónico.	78
8.3 Características de la fuente de excitación.	78
8.4 Diagrama del arreglo final del equipo utilizado.	79
<b>9. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>80</b>

## 1. INTRODUCCION Y JUSTIFICACION.

El petróleo se compone principalmente de carbono e hidrógeno, y en los diferentes tipos, su contenido varía en un rango más o menos estrecho, siendo para el carbono de 83.5% a 87.0% y para el hidrógeno de 11.5% a 14.0%. Además, todos los petróleos contienen otros elementos en diversas formas, tales como nitrógeno de 0.001% a 0.3%, oxígeno de 0.1% a 1.0% que en algunos petróleos resinosos puede ser mayor, azufre desde menos de 0.1% hasta más de 8.0% en petróleos muy pesados, y otros elementos, principalmente metales como vanadio, níquel, hierro, magnesio, cromo, titanio, cobalto, potasio, calcio, sodio y otros, en concentraciones menores de 1.0%.

Los compuestos de azufre que contiene el petróleo crudo son diversos, tales como sulfuro de hidrógeno disuelto, mercaptanos (tioles), sulfuros (tioéteres), polisulfuros, sulfuros cíclicos, derivados del tiofeno, además de que se puede encontrar azufre disuelto o en estado coloidal.

Los problemas que presenta el petróleo que contiene azufre son: corrosividad, olor y baja explosividad de la gasolina.

La corrosividad para productos terminales tiene poca importancia ya que la mayoría de estos productos se usan a bajas temperaturas a las cuales sólo compuestos como el sulfuro de hidrógeno, el azufre libre y algunos de los sulfuros, disulfuros y tal vez los mercaptanos de bajo punto de ebullición son corrosivos hacia los metales comerciales. Estos materiales de bajo punto de ebullición se acumulan en la gasolina por destilación, y en productos de alto punto de ebullición. La corrosión por compuestos de azufre puede eliminarse por tratamiento con álcalis o por endulzamiento.

El olor en compuestos de bajo punto de ebullición o gaseosos es más desagradable, como el  $H_2S$ , el bióxido de azufre en gases de chimeneas, los mercaptanos con más de seis carbonos, los sulfuros con más de ocho carbonos, y entre los disulfuros sólo el metildisulfuro.

El azufre elemental, el sulfuro de hidrógeno y los mercaptanos que provocan la corrosión especialmente en los metales no ferrosos, son sustancias muy agresivas que se deben eliminar totalmente en los procesos de depuración y se debe controlar su existencia en los productos comerciales.

El contenido de azufre en el petróleo tiene gran importancia, ya que los productos de combustión son un peligro notable para el equilibrio ambiental, ya que aún en pequeñas concentraciones provoca daños graves en la vida animal y vegetal.

En el aspecto económico y técnico, los ácidos sulfurosos y sulfúrico provenientes de la combustión del azufre de los combustibles, revisten singular importancia, especialmente los óxidos de azufre contenidos en los gases de combustión que por contener agua procedente de la combustión del hidrógeno y poder alcanzar el punto de rocío aún en los sitios de combustión o en los ductos metálicos de los gases, se convierten en los correspondientes ácidos que atacan y destruyen a los mismos.

La susceptibilidad o respuesta de la gasolina hacia el tetraetilo de plomo se perjudica grandemente por pequeñas cantidades de azufre presentes en ésta.

El objetivo de la presente investigación es desarrollar un espectrómetro que permita medir la concentración de azufre en petróleo crudo de forma rápida y sencilla, ya sea analizando una corriente continua acoplado mediante una tubería auxiliar ("by-pass") o como equipo de laboratorio, para lo que se seleccionarán los aparatos adecuados para montar un equipo de fluorescencia de rayos x.

Estos equipos existen comercialmente, pero son sumamente costosos, aunque abarcan un rango más amplio de elementos.

El sistema que se pretende montar estaría limitado para analizar el contenido de azufre en petróleo crudo, y se tendrían que elaborar los pares de filtros balanceados correspondientes para cada elemento extra que se deseara analizar.

Sacrificando algo de resolución con respecto a los detectores de Si-Li, pero compensando esta desventaja por medio de filtros balanceados, se puede utilizar un detector proporcional (especialmente a las bajas energías del azufre), más barato y compacto que los anteriores ya que se pretende obtener un equipo a bajo costo y portátil, y se busca que pueda ser operado por personal debidamente capacitado, pero sin conocimientos especializados en fluorescencia de rayos x o en análisis químicos.

Este sistema se podría aplicar en procesos de control, tomando muestras directamente de las corrientes, o conectado de forma que se pueda monitorear en todo momento la concentración de cierto elemento tanto en la materia prima como en productos finales, ya sea para control de calidad, como para proteger los equipos.

También se puede aplicar al análisis de materiales diversos, en labores de exploración, para evaluar la factibilidad de explotación en diversas aplicaciones de minería, metalurgia, etcétera, ya que mediante las modificaciones necesarias, este método se puede aplicar también tanto a sólidos, como a gases.

## 2. LA ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X.

### 2.1 Introducción

La espectroscopia de rayos x se remonta hasta alrededor de 1910, cuando Barkla obtuvo la primera evidencia positiva de la existencia de espectros de emisión característicos de rayos x. Moseley estableció la relación entre la frecuencia y el número atómico tres años después, con lo cual puso las bases de la técnica para la identificación de elementos por análisis de emisión de rayos x.

A pesar de que el potencial de la nueva técnica fue rápidamente apreciado, las dificultades en el uso práctico del equipo disponible en la época limitaron su aplicación. El uso de electrones como fuente de excitación representó una dificultad mayor, ya que además de requerir de alto vacío y una muestra conductora, la mayoría de la energía del electrón se transforma en calor, con lo que se volatiliza y sobrecalienta la muestra.

A mediados de los años 20, varios investigadores señalaron que el uso de una fuente de rayos x podría evitar los problemas encontrados en las fuentes de electrones. Desafortunadamente la baja eficiencia en la excitación de fotones, y la instrumentación de la época, más bien primitiva, hizo impráctico este acercamiento al análisis de fluorescencia de rayos x. No obstante, este fue el camino que se emplearía en la instrumentación comercial que se desarrolló a principio de los 50.

El uso de espectrómetros de rayos x se difundió ampliamente a finales de la década de los 50 y principios de los 60. Hasta finales de los 60, casi todos los espectrómetros eran de los llamados espectrómetros de dispersión de longitud de onda, en los que las longitudes de onda eran separadas por difracción de Bragg a partir de un cristal.

Más recientemente se desarrollaron los espectrómetros de dispersión de energía, en los que un detector de silicio compensado con litio, o uno de germanio, se usa para asignar una distribución a las amplitudes de pulso de voltaje proporcional a la distribución de la energía de los fotones. De este modo la separación electrónica de la distribución de la altura del pulso da un espectro de la energía de los fotones.

### 2.2 El análisis por emisión de rayos x.

En cualquier análisis por emisión de rayos x podemos distinguir cuatro etapas bien definidas:

1. El bombardeo con fotones, electrones o protones, de alta energía, para provocar la excitación de la radiación característica de la muestra;
2. La selección por medio de un espectrómetro de una línea de emisión característica del elemento de interés;

3. La detección e integración de los fotones característicos, para dar una medida de la intensidad de la línea de emisión característica;
4. La conversión de la intensidad de la línea característica a una concentración elemental, por medio de un procedimiento de calibración adecuado.

#### **Análisis cualitativo.**

Todos los elementos presentan una o más series de líneas de emisión características, y el número de líneas mensurable depende de la resolución del espectrómetro, es decir, de su rango y su capacidad de separación. La mayoría de los espectrómetros comerciales operan en un rango de 3 a 60 keV, por lo tanto son capaces de detectar la mayoría de las líneas de las series K y L, y unas pocas líneas de las series M de los elementos de número atómico más alto.

Aunque el número de líneas por elemento varía de dos a tres en los de número atómico bajo, y de 20 a 30 en los de número atómico alto, son suficientes normalmente una o dos líneas para la identificación positiva de un elemento en términos cualitativos.

Existe una relación simple entre la longitud de onda  $\lambda$  y la energía de un fotón de rayos x:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

en la que  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-27}$  erg·s) y  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \cdot 10^{10}$  cm/s). Utilizando  $\lambda$  en angstroms ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$  cm), se obtiene la energía  $E$  en kilo electrón voltios (keV).

Normalmente se utilizan tablas que relacionan tanto la longitud de onda como la energía, con el número atómico para identificar los elementos a través de su espectro de emisión.

La mayoría de los espectrómetros pierden sensibilidad a altas longitudes de onda, es decir, a bajas energías, y su capacidad para detectar elementos de bajo número atómico decae abruptamente alrededor del número atómico 12. Combinado con la baja penetración de los rayos x de altas longitudes de onda, se vuelve impráctico el método de emisión de rayos x para elementos por debajo del número atómico 9.

#### **Análisis cuantitativo.**

Para el análisis cuantitativo de un elemento dado es suficiente medir una línea de emisión seleccionada, y relacionar su intensidad con la concentración. Esta relación es lineal solo en un rango limitado de concentraciones y en la mayoría de los casos la intensidad de la línea de emisión depende no sólo de la concentración del elemento excitado, sino también de la influencia de otros elementos

enmascarando la muestra. Estos efectos se llaman de matriz y se pueden tanto predecir como corregir por medio de una calibración y cálculos cuidadosos.

Dado que la penetración de líneas características de rayos x es pequeña, del orden de 1 a 1000 $\mu\text{m}$ , es importante que la muestra sea homogénea. Esto requiere de una preparación de la muestra que puede ser desde mínima hasta complicada.

Se pueden obtener resultados precisos cuando la fuente, el espectrómetro, y el equipo de conteo son estables y libres de error sistemático. Los espectrómetros modernos tienen una precisión potencial de 0.1% y se pueden obtener precisiones analíticas aproximadas a este valor cuando se emplea la metodología correcta.

### **2.3 Tipos de espectrómetros de rayos x.**

Todos los espectrómetros comprenden una fuente de excitación, un medio para separar y aislar las líneas características, y un dispositivo para medir la intensidad de las líneas. Los sistemas más complejos pueden incluir un computador o un procesador para manipular la información y calcular la composición elemental.

Existen muchos tipos de espectrómetros que se pueden agrupar en varias categorías.

#### **Espectrómetros monocanal.**

Los instrumentos monocanal son espectrómetros diseñados para medir un solo elemento a la vez, o muchos secuencialmente. Son la mayoría de los espectrómetros de barrido de dispersión de onda de cristal plano, que durante un tiempo fueron los más comúnmente empleados, aunque cada vez es menor su uso. Tienen la ventaja de gran flexibilidad y se dispone de una diversidad de cristales elegibles para ofrecer una buena dispersión sobre un amplio rango de longitudes de onda. Están provistos de un tubo de rayos x de alto poder como fuente, el cual ofrece un rango amplio de excitación de hasta 100kV.

Se pueden construir instrumentos monocanal baratos usando un detector proporcional con los filtros convenientes, y un radioisótopo como fuente de rayos  $\gamma$  o rayos x. Estos aparatos son muy útiles para medir un solo elemento.

#### **Espectrómetros multicanal.**

Con el espectrómetro de rayos x multicanal se pueden medir varios elementos a la vez. Puede consistir de una serie de 7 a 30 espectrómetros de dispersión de onda monocanal, agrupados en un semicírculo alrededor de la muestra. Los cristales empleados son frecuentemente curvados a radio constante y en espiral logarítmica para dar el óptimo de resolución e intensidad de línea. Dicho espectrómetro es muy rápido, pero a la vez es bastante caro e inflexible.

Todos los espectrómetros de dispersión de energía son por definición multicanal pero mantienen más flexibilidad que los sistemas de dispersión de longitud de onda de canales fijos. Los espectrómetros de dispersión de energía siempre miden el espectro completo y así las porciones requeridas pueden ser seleccionadas del espectro obtenido.

Los sistemas de dispersión de energía combinan las ventajas de los sistemas monocanal y los multicanal, ya que son rápidos pero a la vez muy flexibles. De cualquier modo están limitados en la velocidad de conteo, y muchos sistemas comerciales emplean un tubo de rayos x de baja potencia para limitar el flujo de radiación proveniente de la muestra. Otros sistemas más complejos emplean emisores secundarios y/o filtros, lo que limita el número de elementos excitados haciendo el proceso de excitación más específico.

#### **2.4 Aplicación de la técnica de la espectroscopía de rayos x.**

Actualmente se utilizan muchos espectrómetros de rayos x para análisis cualitativos y cuantitativos de rutina.

La sensibilidad de los espectrómetros permite detectar desde el rango de partes por millón de la mayoría de los elementos. El método es aplicable desde bajas hasta altas concentraciones. Se pueden alcanzar precisiones de unos pocos décimos por ciento con tiempos de análisis de minutos con espectrómetros de barrido y aún menores con instrumentos multicanal.

La técnica de espectroscopía de rayos x esencialmente es no destructiva, y se pueden obtener señales mensurables con tan solo 1 mg de muestra. Los tamaños óptimos van de 0.1 a 5 gramos de material sólido, y la técnica es aplicable a sólidos, líquidos y gases. Se dispone de un amplio rango de estándares de calibración, que combinados con algoritmos que relacionan la intensidad de emisión de rayos x con la concentración elemental, permiten el uso del método de rayos x en una gran variedad de disciplinas analíticas.

Los rayos x por sí mismos constituyen un peligro para la salud, y aunque ocurrieron un número significativo de accidentes en los primeros años con los primeros espectrómetros, si éstos son empleados correctamente, la radiación puede ser menos peligrosa para la salud, que el promedio de los receptores de televisión a colores. De cualquier modo el equipo debe ser usado con las precauciones debidas.

#### **2.5 La interacción de los rayos x con la materia.**

La interacción de la radiación electromagnética con la materia es un proceso complejo. Si un haz de rayos x interactúa con una sustancia, la intensidad del haz es atenuada. Al examinar detenidamente este proceso de atenuación, encontramos que pueden ocurrir varios tipos distintos de interacción, lo que provoca la disminución en la intensidad del haz de rayos x. La magnitud de estas interacciones es

influenciada fuertemente por la energía del haz incidente, su grado de monocromatización, el número atómico promedio y la estructura cristalina de la sustancia dispersante.

No hay una regla que describa adecuadamente estas interacciones, si se permite que estas variables tomen su rango total de valores típicos.

Los rayos x útiles interactúan casi exclusivamente con los electrones en la materia, por lo que se considerará dicha interacción como la de un fotón de rayos x con un electrón libre, que proviene de átomos multielectrónicos, los que a su vez, provienen de sólidos multiatómicos.

Predominan dos procesos básicos de interacción, la dispersión de rayos x y el efecto fotoeléctrico.

### La dispersión.

#### *Interacción de fotones de rayos x con un electrón libre.*

Los electrones son los responsables de la dispersión de los rayos x por la materia. Todos los eventos de dispersión que involucran rayos x y materia se pueden comparar por conveniencia con la intensidad dispersada por un electrón individual ( $I_e$ ).

Se distinguen dos tipos de dispersión, cuando el fotón dispersado tiene la misma energía o longitud de onda que el fotón incidente, se le llama coherente, y cuando dicha energía o longitud de onda ha sido modificada, se le llama incoherente o dispersión Compton.

#### *Interacción de fotones de rayos x con átomos.*

La porción de dispersión coherente por un átomo se encuentra al sumar la amplitud de dispersión coherente de cada uno de los electrones en el átomo. Si  $f_c$  es la amplitud de la dispersión coherente de un electrón enlazado en unidades de electrones ( $e_u$ ), entonces por definición:

$$f_c = \frac{\text{amplitud de la dispersión coherente por un electrón atómico}}{\text{amplitud dispersada por un electrón libre clásico}}$$

#### *Dispersión incoherente por átomos.*

Para la radiación dispersada incoherentemente no hay interferencia entre ondas dispersadas, y la intensidad total dispersada por los electrones de la nube electrónica rodeando el núcleo está dada por la suma de las intensidades dispersadas por los electrones individuales.

$$I_{inc} = \sum_{n=1}^Z [1 - (f_e)^2] I_e = [Z - \sum_{n=1}^Z (f_e)^2] I_e = i_{inc} I_e$$

Donde  $Z$  es el número atómico;  $i_{inc}$  es la intensidad dispersada incoherentemente

### *Dispersión por agregados atómicos.*

Cuando la dispersión ocurre desde un sólido o un líquido consistente de una agregación de átomos, se pueden notar otros efectos de dispersión. Hasta para un sólido no cristalino hay máximos pronunciados en la intensidad coherentemente dispersada, debido a interferencias constructivas entre ondas dispersadas coherentemente, efecto conocido como difracción. Este efecto es más pronunciado en sustancias cristalinas en las cuales casi toda la dispersión coherente se reúne en picos agudos. La absorción de la radiación incidente y dispersada debe ser considerada en muestras de espesor finito. El efecto de difracción de rayos x se usa en el espectrómetro de dispersión de longitud de onda como base para la separación espectral.

### **El efecto fotoeléctrico.**

Cuando un fotón golpea un electrón unido al átomo y su energía es mayor que la energía de unión del electrón en su capa, entonces es posible para el electrón absorber la energía total del fotón (fig. 1a). El fotón desaparece en este proceso y su energía se transfiere al electrón que es expulsado de su capa .

El electrón expulsado se llama fotoelectrón, y la interacción, efecto fotoeléctrico (fig. 1b). El fotoelectrón se emite con una energía  $E - \phi$ , donde E es la energía original del fotón y en este caso  $\phi_K$  es la energía de unión del electrón en la capa K. El hueco dejado en la capa K representa una situación inestable.

Por lo tanto un electrón de una capa con una energía de unión menor, como la L, será transferido a la capa K para llenar el hueco. La diferencia en las energías de unión entre las dos capas,  $\phi_L - \phi_K$  será cedida en la forma de un fotón de rayos x característico (fig. 1c).

La emisión de electrones Auger procedentes de capas exteriores es un proceso que compite para consumir la diferencia en las energías de unión. En este caso no se emite un rayo x característico (fig. 1d).

Para elementos de bajo número atómico, es más probable la emisión de electrones Auger, y para elementos de número atómico alto, es más probable la emisión de rayos x característicos. Mientras que la mayoría de la dispersión proviene de los electrones exteriores débilmente unidos, las mayores pérdidas de energía ocurren debido a la absorción fotoeléctrica de los electrones fuertemente unidos de las capas interiores.

Un efecto inmediato de la absorción fotoeléctrica será una alta dispersión para muestras de bajo número atómico promedio teniendo en consecuencia un alto fondo, debido a que la proporción de electrones débilmente unidos a los fuertemente unidos es relativamente grande. Desde el punto de vista de la absorción total, la mayor pérdida por absorción ocurrirá donde la energía del fotón de rayos x inicial es apenas mayor que la energía de unión de un electrón en un nivel dado de un átomo.

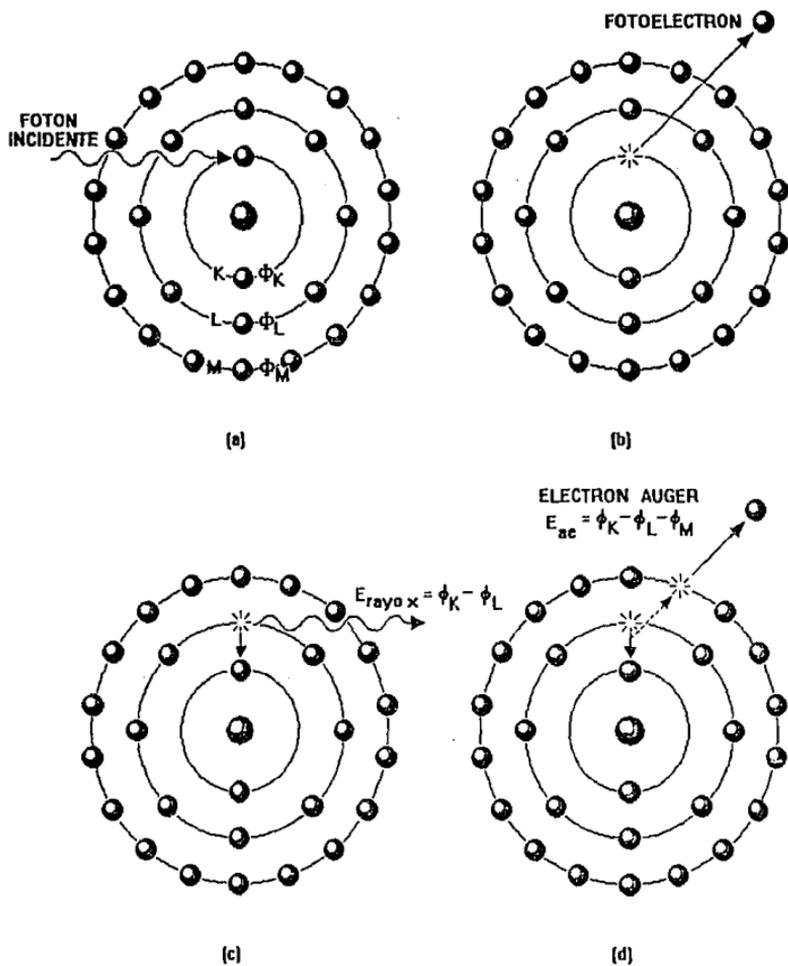


Figura 1. El efecto fotoeléctrico.

## 2.6 El coeficiente de atenuación másico.

Cuando un haz de rayos x pasa a través de un material, algunos fotones sufrirán interacciones con los átomos que componen el material. Las interacciones que tienen lugar son el efecto fotoeléctrico, la dispersión coherente, la incoherente y la difracción, que es un caso especial de dispersión coherente. La fracción de fotones que pasan a través del material sin interactuar se describe como el coeficiente de atenuación másico  $\mu$ .

Si el haz de rayos x con intensidad de  $I_0(E)$  fotones por segundo incide perpendicularmente a la superficie de una placa diferencial de material, la energía de cada fotón incidente es  $E$ . El número de fotones por segundo que interactúa con los átomos en la placa es  $-dI(E)$ . En consecuencia el número de fotones transmitidos a través de la placa sin interactuar con el material es  $I_0(E) + dI(E)$ , donde  $dI(E)$  será un número negativo. Esto es, la cantidad transmitida es menor que la cantidad incidente.

El número de fotones por segundo que interactúa en la placa se espera que sea proporcional tanto a la cantidad de fotones incidentes  $I_0(E)$  como a la masa por unidad de área de la placa que está dada por  $\rho dx$ .

$$-dI(E) = \mu(E)I_0(E)\rho dx$$

donde la constante de proporcionalidad  $\mu(E)$  se llama coeficiente de atenuación másico. Este es característico del material de la placa y la energía de los fotones de rayos x. Las unidades de  $\mu(E)$  son  $[\text{cm}^2/\text{g}]$  mientras que la densidad  $\rho$  está expresada en  $[\text{g}/\text{cm}^3]$  y el espesor  $x$  está expresado en  $[\text{cm}]$ .

Para una pieza de material de espesor finito  $x$ , la integración de la ecuación anterior muestra que la intensidad transmitida de fotones que no han sufrido interacción en el material está dada por:

$$I(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)\rho x}$$

Esta es la ley de Beer-Lambert. El coeficiente de atenuación  $\mu(E)$  toma en cuenta las diversas interacciones que pueden ocurrir en la muestra. Así  $\mu(E)$  está compuesta de tres componentes principales:

$$\mu(E) = \tau(E) + \Sigma_{\text{coh}}(E) + \Sigma_{\text{inc}}(E)$$

en la que  $\tau(E)$  es el coeficiente fotoeléctrico de absorción másico, que define el efecto fotoeléctrico. El proceso de dispersión coherente está definido por el coeficiente de dispersión másico coherente total  $\Sigma_{\text{coh}}(E)$  y el coeficiente de dispersión másico incoherente total es  $\Sigma_{\text{inc}}(E)$ . Tanto  $\Sigma_{\text{coh}}(E)$  como  $\Sigma_{\text{inc}}(E)$  incluyen todos los ángulos posibles de dispersión. Ya que el coeficiente fotoeléctrico de absorción másico incluye la posibilidad de ionización en todas las capas del átomo, éste puede ser separado en la suma de las posibilidades de ionizar cada capa, en otras palabras,

$$\tau = \tau_K + (\tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}}) + (\tau_{M_I} + \tau_{M_{II}} + \tau_{M_{III}} + \tau_{M_{IV}} + \tau_{M_V}) + \dots$$

donde cada término expresa el coeficiente fotoeléctrico de absorción másico para una subcapa particular en el 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.

De este modo hay discontinuidades abruptas en  $\tau$  como una función de la energía (fig.2), cuando la energía del fotón se hace menor que la energía de unión  $\phi$  de una capa particular. Se puede observar un solo borde K de absorción correspondiente al nivel de energía K, tres bordes L y cinco bordes M poco espaciados correspondientes a los múltiples niveles L y M.

Cuando se fabrica un material de una mezcla homogénea de elementos puros, el coeficiente de atenuación másico se puede calcular por:

$$\mu = \sum_j W_j \mu_j$$

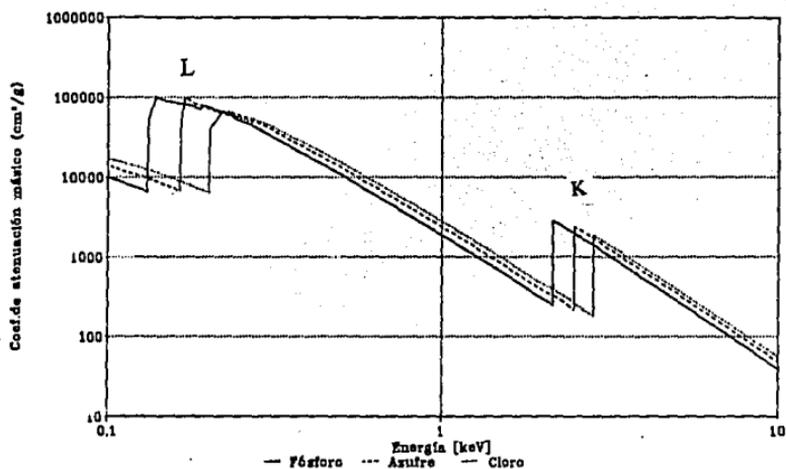
donde  $\mu_j$  es el coeficiente de atenuación másico de un elemento j presente en el material con una fracción en peso  $W_j$ .

## 2.7 La intensidad fluorescente primaria.

En espectrometría de rayos x, la intensidad fluorescente primaria es la intensidad de los rayos x característicos que fluorescen provenientes de la muestra, y que proporciona la señal analítica para el análisis cualitativo y cuantitativo. Se generan rayos x característicos como resultado de una interacción fotoeléctrica. Por otro lado, la dispersión coherente y la incoherente del espectro de excitación generalmente proporcionan contribuciones de fondo que tienden a interferir con el análisis de los rayos x característicos.

La intensidad fluorescente  $I_f(E_i)$  es proporcional a la fracción en peso del elemento i en la muestra, al coeficiente fotoeléctrico de absorción másico para el elemento i, al rendimiento de fluorescencia para el elemento i, y a la eficiencia en la detección para la línea de energía fluorescente. Dado que el coeficiente fotoeléctrico de absorción másico es más grande justo sobre el borde de absorción, las energías de excitación más eficientes están justo sobre el borde de absorción de energía para el elemento i.

En segundo término, la intensidad fluorescente se modifica por efectos de absorción primaria y secundaria en la muestra. Esta es una fuente mayor de los llamados efectos de matriz. La absorción primaria reduce la efectividad de los rayos x provenientes de la fuente de excitación. La absorción secundaria reduce la intensidad de los rayos x característicos deseados conforme abandonan la muestra.



Bordes de absorción para Fósforo, Azufre y Cloro.  
(Escala logaritmica)

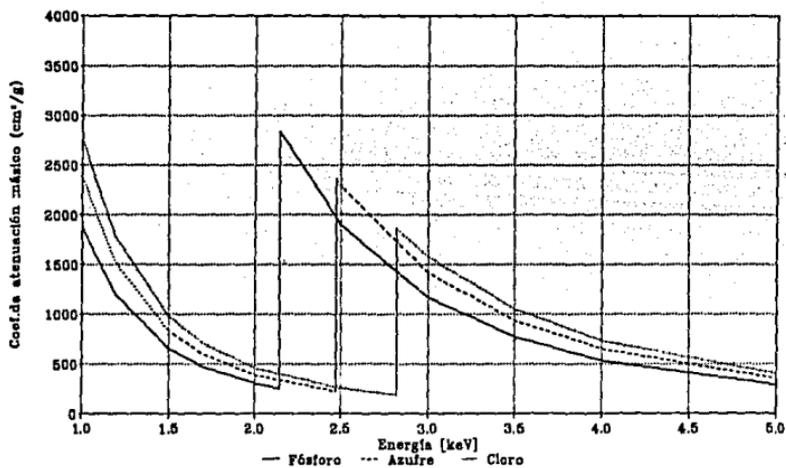


Figura 2. Bordes de absorción para fósforo, azufre y cloro.

De este modo, la intensidad medida del elemento  $i$  no solo es función de la concentración del elemento  $i$ , sino también es función de la concentración de todos los otros elementos en la muestra como resultado de la absorción primaria y secundaria.

Los rayos  $x$  dispersados también sufren efectos de absorción primaria y secundaria similares a los rayos  $x$  fluorescentes.

A altas energías para muestras de bajo número atómico promedio, los coeficientes de dispersión másica  $\Sigma$  contribuyen en una mayor proporción de  $\mu$ . Ya que las interacciones de dispersión no necesariamente previenen al fotón de hacer fluorescer al elemento  $i$ , se puede decir que el valor adecuado para  $\mu$  cae en algún lugar entre  $\tau$  y  $\tau + \Sigma_{\text{coh}} + \Sigma_{\text{inc}}$ . También se puede suponer que  $\tau$  es una mejor aproximación que  $\tau + \Sigma_{\text{coh}} + \Sigma_{\text{inc}}$ .

### **Efectos de la absorción primaria y secundaria.**

En la práctica no solo la radiación secundaria característica es preferentemente absorbida por ciertos elementos en la matriz, sino también el espectro de la radiación primaria, lo que da lugar a grandes complicaciones en análisis cuantitativo.

La absorción de radiación característica secundaria es relativamente fácil de predecir, y no muy difícil de corregir.

La absorción primaria, que implica la absorción de la banda del espectro primario existente es un efecto más sutil para predecir, y puede ser mucho más difícil para corregir.

El efecto de absorción secundaria se debe a la interacción de los fotones de rayos  $x$  característicos excitados dentro de la muestra y todos los tipos de átomos que forman la muestra.

En muchos casos el efecto de la absorción primaria es reducir la variación en la absorción total de la muestra en un rango típico de matrices.

## **2.8 Principio de los filtros balanceados.**

En los espectrómetros de fluorescencia portátiles frecuentemente se utilizan filtros balanceados junto con un contador proporcional o un detector de centelleo con el fin de conseguir la discriminación de energía.

Para llevar a cabo la discriminación de energía por este método se elaboran dos filtros de elementos adyacentes al elemento de interés en la tabla periódica tales que sus bordes de absorción  $K$  cubran el intervalo de energía que será analizado.

Por ejemplo, si se deseara contar los rayos  $x$   $K\alpha$  del zinc de 8.6 keV, se seleccionarían el níquel y el cobre como los dos filtros. El espesor de los dos filtros se ajusta para que las transmisiones sean prácticamente iguales, para energías por debajo del borde  $K$  de absorción de  $Ni$ , y por arriba del borde de absorción  $K$  del cobre (fig.2bis).

El borde de absorción K del níquel es de 8.331 keV y el borde de absorción K del cobre es de 8.980 keV.

La muestra normalmente se excita con un radioisótopo. Por ejemplo, las líneas K de la plata provenientes de una fuente de  $^{104}\text{Cd}$  se pueden usar para excitar las líneas  $K\alpha$  de zinc en una muestra de mineral.

Primero se cuenta la radiación de la muestra por un tiempo con el filtro de cobre enfrente del detector. Entonces se remueve el filtro y la radiación se cuenta de nuevo por el mismo tiempo con el filtro de níquel enfrente del detector. La diferencia entre estas dos cuentas es el resultado de la diferencia en transmisión entre los dos filtros, la cual se representa en la figura por el área sombreada.

De este modo la diferencia entre las dos cuentas representa la intensidad de la línea  $K\alpha$  del zinc, excluyendo todas las otras energías.

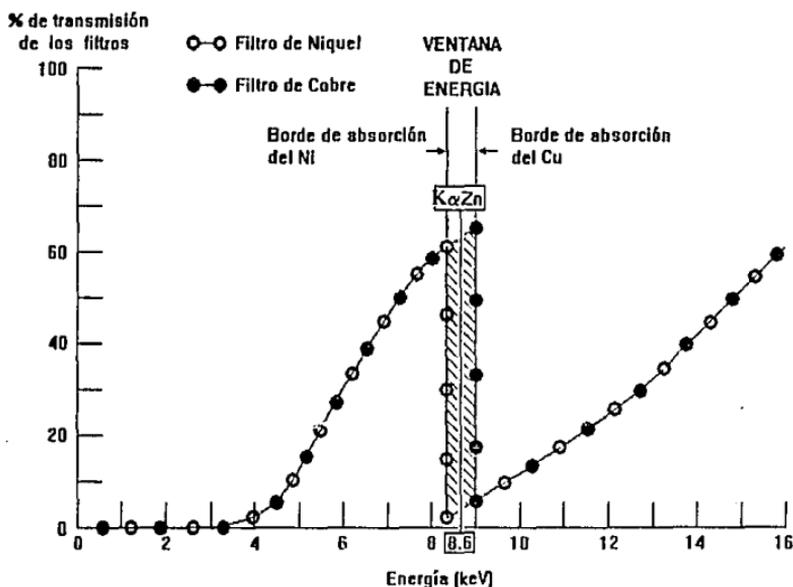


Figura 2bis. El principio de los filtros balanceados.

No siempre es fácil conseguir un balanceo preciso de los filtros, pero con algo de paciencia y dedicación se pueden lograr buenos resultados.

## 2.9 Procesamiento de los datos experimentales.

### Bases estadísticas.

*La función de densidad de probabilidad de Poisson.*

La distribución en el tiempo de los fotones de rayos x incidentes en el detector en un espectrómetro de fluorescencia de rayos x se describe por la distribución estadística de Poisson, considerando que la vida media de la fuente de excitación de radioisótopos es larga comparada al período de acumulación de datos, o que la salida del tubo de rayos x es realmente constante.

Esto significa que tanto la corriente como el voltaje del tubo de rayos x debe ser constante y la llegada de fotones al detector es aleatoria en el tiempo.

Más específicamente, la probabilidad de observar n fotones llegando al detector en el intervalo arbitrario de tiempo t es:

$$P_n(t) = \frac{(\rho t)^n}{n!} e^{-\rho t}$$

donde la constante  $\rho$  es la velocidad media de llegada (fotones/seg.).

La función de Poisson está definida sólo para valores enteros positivos de n, mientras que la función gaussiana es continua.

*La función de distribución normal.*

Si se graficaran los resultados de una gran cantidad de mediciones reproducibles, generalmente éstos formarían una distribución suave de valores. Los valores cercanos a la media aritmética se repetirían en mayor cantidad que aquellos cercanos a las colas de la curva.

El conteo de la emisión de rayos x provenientes de una muestra en un espectrómetro de rayos x muestra que se aproxima mucho a la función de distribución normal o gaussiana si el número de cuentas N es grande. La función de distribución normal está definida como:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma (2\pi)^{1/2}} e^{-(1/2)[(x-\mu)/\sigma]^2}$$

Rutherford y Geiger hacia 1910 demostraron que las medidas de cuentas radiactivas para valores grandes estaban distribuidas normalmente y tenían una media N y una desviación estándar  $\sigma = \sqrt{N}$

Como se ha mostrado que ésto es válido para el conteo de rayos x se puede considerar el error estándar de conteo  $sc = \sqrt{N}$  y el valor de confianza obtenido es para  $N \pm \sigma = 68\%$ , para  $N \pm 2\sigma = 95\%$  y para  $N \pm 3\sigma = 99\%$

### Suavizado de las curvas.

El suavizado proporciona una pequeña mejora en la precisión estadística que se puede obtener con la integración apropiada. Antes de llevar a cabo el análisis cuantitativo no se recomienda suavizar los espectros para reducir las fluctuaciones estadísticas.

Ofrece beneficios para el análisis cualitativo, particularmente para identificar picos poco aparentes cerca del límite inferior de detección.

El método de suavizado más sencillo utiliza un uniformizado de la altura de canales adyacentes. El valor suavizado de las cuentas en el canal  $x$  es  $y'$  y se obtiene a partir de los canales adyacentes de la siguiente forma:

$$y'(x) = \frac{1}{2n + 1} \sum_{i=-n}^{+n} y(x+i)$$

El suavizado se realiza sobre los  $2n + 1$  canales adyacentes

### Método de sustracción del fondo.

Al tomar lecturas con el espectrómetro de rayos x se obtienen cuentas provenientes tanto del fondo como del pico. Cuando no se tienen varios picos superpuestos y existen regiones de fondo bien definidas a ambos lados del centro del pico, se puede hacer una interpolación lineal del fondo.

Se selecciona una cantidad de canales  $n_P$  localizados simétricamente alrededor del centro del pico los que constituirán la ventana para la integración del pico. Dos regiones de fondo conteniendo cada una de ellas  $n_B/2$  canales se fijan a cada lado del centro del pico. El fondo incluido en los canales  $n_P$  del pico se estima a partir de:

$$B = \frac{n_P}{n_B} (B_U + B_L)$$

donde  $B_U$  y  $B_L$  son las cuentas en los canales  $n_B/2$  por encima y por debajo del centro del pico. El número total de cuentas correspondientes al pico es:

$$P = N_t - B = N_t \frac{n_P}{n_B} (B_U - B_L)$$

donde  $N_t$  es el número total de cuentas en los canales  $n_P$ . El error estadístico esperado es :

$$\sigma_B = \frac{n_P}{n_B} (B_U + B_L)^{1/2}$$

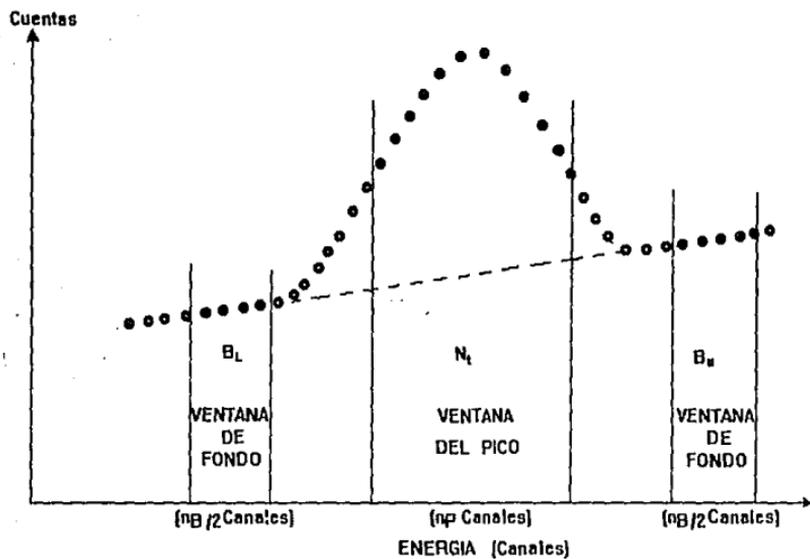


Figura 3. Representación gráfica del Método de Sustracción del Fondo

### 3. ESPECTROMETROS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

Un espectrómetro de rayos x de fluorescencia consiste de tres partes principales: La fuente de excitación, el aparato de presentación de la muestra, y el espectrómetro de rayos x.

La función de la fuente de excitación es excitar los rayos x característicos en la muestra por el proceso de fluorescencia de rayos x.

El aparato de presentación sostiene la muestra en una posición definida durante el análisis y posibilita su presentación y retiro de la posición de excitación.

El espectrómetro de rayos x es responsable de separar y contar los rayos x de diferentes longitudes de onda o energías emitidas por la muestra.

Con el espectrómetro de dispersión de longitud de onda donde se requiere una fuente de alta intensidad, normalmente un tubo de rayos x de alta potencia excita directamente la muestra. Se usan tanto las líneas características como el continuo bremsstrahlung del tubo de rayos x.

Este mismo método se usa comúnmente con el espectrómetro de dispersión de energía, con la diferencia de que el tubo de rayos x es operado con mucho menos potencia. Frecuentemente con espectrómetros de dispersión de energía se usan diversas técnicas de excitación cuasi monocromáticas basadas en tubos de rayos x. Estas incluyen el método de fluorescencia secundaria y la técnica del filtro monocromador regenerativo.

#### 3.1 Selección de las fuentes de excitación.

Casi cualquier fotón de alta energía actuará como fuente para la producción de rayos x característicos con tal que sea suficientemente energético para expulsar al electrón del nivel atómico apropiado del elemento a ser excitado.

La mínima energía requerida es un poco mayor que la energía de enlace  $\phi$  del electrón en la capa apropiada. Normalmente la energía de unión de las capas y subcapas se denotan con subíndices como  $\phi_K$ ,  $\phi_L$ ,  $\phi_{L(III)}$ , etc.

La energía de enlace se identifica como la energía del borde de absorción  $E_{abs}$  ya que este corresponde a la energía a la cual el coeficiente de absorción másica para el elemento cambia abruptamente. También se hace referencia a éste como el potencial crítico de excitación dado que  $\phi$  en kiloelectronvoltios (keV) corresponde al voltaje mínimo en kilovoltios (kV) en el tubo de rayos x requerido para excitar los rayos x característicos.

Dado que los espectrómetros de rayos x generalmente cubren el rango de 0.3 a 18 Å ó 0.7 a 40 keV. se requieren energías de excitación desde 1 keV a más allá de los 50 keV. Los principales requisitos de una fuente de excitación son que ésta sea estable, eficiente, y suficientemente energética

para excitar los elementos de interés. Para ser eficiente, ésta debe producir una alta tasa de conteo para cada línea analizada y también proporcionar una relación alta de señal a fondo.

La mayoría de los espectrómetros de fluorescencia de dispersión de longitud de onda utilizan un tubo de rayos x sellado energizado por un generador de alto voltaje de 3 a 4 kw como fuente de excitación.

Por otro lado, con los espectrómetros de longitud de onda ha sido posible usar diversos métodos de excitación como resultado de la mayor eficiencia de detección. Para aplicaciones específicas que requieren un rango de desempeño más bien angosto es conveniente usar radioisótopos que emitan rayos x o rayos  $\gamma$ .

### Excitación con tubos de rayos x.

Probablemente la fuente de excitación más usada es la radiación obtenida directamente a partir del ánodo en un tubo de rayos x. Los electrones emitidos por un cátodo calentado son acelerados a través de un potencial V y enfocados para golpear el ánodo. Cada electrón, cuando alcanza el ánodo, ha adquirido una energía cinética:

$$E = V$$

La energía E se expresa en electron-volts (eV), o kiloelectrón-volts (keV). Si el voltaje de cátodo a ánodo es 50 kV, el electrón incide en el ánodo con una energía cinética de 50 keV. La mayoría de la energía transferida al electrón acelerado se disipa como calor en el ánodo, y solo una pequeña fracción de la energía se transforma en emisión de rayos x. Se producen dos importantes tipos de rayos x, bremsstrahlung y rayos x característicos.

Si la energía que incide en el electrón es mayor que la energía de enlace  $\phi$  de una capa atómica particular para el material del ánodo, entonces se produce la ionización de dicha capa y se emiten rayos x característicos por el átomo. Por ejemplo, si el voltaje de un tubo de rayos x (en kV) con ánodo de molibdeno es mayor que el potencial de ionización  $\phi_K$  (en keV) para la capa K del molibdeno, se generarán rayos x de las series K del molibdeno.

La intensidad, en cuentas por segundo, de las líneas características es proporcional a la corriente a través del tubo de rayos x, pero es una función no lineal del sobrevoltaje  $V - \phi$

El continuo bremsstrahlung se produce por el frenado de los electrones incidentes en el ánodo. La energía de estos fotones puede variar desde cero hasta la energía máxima de los electrones incidentes. Este continuo se conoce como bremsstrahlung, un término de origen alemán que puede traducirse más o menos como radiación de frenado.

Únicamente aquellos fotones con energías ligeramente mayores que la energía del borde de absorción son eficientes para excitar las líneas analizadas en la muestra. Consecuentemente, donde un amplio rango de elementos han de ser analizados simultáneamente, el espectro de excitación ha de

contener un amplio rango de energías, por lo que el continuo bremsstrahlung es útil para este propósito. A la inversa, las líneas características provenientes del ánodo pueden proveer excitación eficiente para elementos con bordes de absorción a energías ligeramente menores. Las líneas características del ánodo frecuentemente se usan para aumentar la sensibilidad para elementos específicos analizados. Esta técnica es llevada al extremo en los métodos de excitación monocromáticos donde se elimina el continuo bremsstrahlung y se usan las líneas características para excitar trazas de elementos.

En cualquier caso, en la selección del ánodo se debe asegurar que las líneas coherente e incoherentemente dispersadas provenientes del tubo de rayos x no interfieran con las líneas características de la muestra que serán analizadas.

Por otro lado, las líneas características del ánodo deben ser seleccionadas para aumentar la sensibilidad para elementos de longitudes de onda ligeramente mayores. Esta técnica puede aplicarse tanto para elementos de número atómico alto, como para elementos de número atómico bajo.

Los sistemas de dispersión de longitud de onda generalmente requieren de tubos de rayos x de alta potencia (1000 a 4000 Watts). Estos tubos están diseñados para trabajar sobre un rango de voltajes y corrientes, con la limitación que la energía total en el tubo no debe de exceder el valor especificado por el fabricante.

Mientras que los sistemas de dispersión de longitud de onda tienden a estar limitados por la disipación de energía del tubo, los sistemas de dispersión de energía que emplean excitación de banda ancha están limitados en la tasa de conteo. Con una potencia de tubo menor de 15 Watts es fácil generar una intensidad de rayos x más allá del límite de la tasa alta de conteo en el espectrómetro de energía.

En consecuencia no debe preocupar la disipación de energía de tubo de rayos x cuando se usa excitación directa por el tubo de rayos x. El material del ánodo y el voltaje normalmente son seleccionados para proporcionar excitación óptima del elemento de interés, mientras que el control de la corriente del tubo es considerado como un ajuste secundario para obtener una tasa tan alta de conteo como la pueda dar el espectrómetro de energía.

### **Excitación con radioisótopos.**

Aunque los tubos de rayos x proporcionan una fuente muy versátil de excitación, junto con sus suministros de energía son voluminosos y consumen una gran cantidad de energía. Por otro lado, las fuentes de radioisótopos son extremadamente compactas y no requieren energía eléctrica. Por lo anterior hay una gran cantidad de aplicaciones donde los radioisótopos son las fuentes de excitación preferidas.

Más obvia es la preferencia en los analizadores de fluorescencia portátiles donde las limitaciones de peso y energía son rigurosos. Muchas aplicaciones de procesos de control rutinarios son problemas

analíticos simples que no requieren un instrumento sofisticado. En tales casos la pequeñez y la mayor seguridad de la fuente de radioisótopo son las características atractivas.

Las condiciones que frecuentemente llevan a la selección de excitación por radioisótopos son las siguientes:

- Es muy importante que el tamaño del equipo, el peso, y el consumo de energía se minimicen .
- Que el problema analítico sea simple y abarque un limitado rango de elementos.
- No es necesario llegar al límite de sensibilidad o detección.
- La alta eficiencia de detección de un contador proporcional, un detector de NaI(Tl) o un detector de Si(Li) se puede utilizar sin la alta resolución de un espectrómetro de dispersión de longitud de onda.
- Son importantes la simplicidad, la robustez, la seguridad y la estabilidad a largo plazo.

Dado que los radioisótopos proporcionan menor intensidad de salida y menor flexibilidad en la selección del espectro de excitación, los tubos de rayos x aún son la fuente preferida para los problemas analíticos más complejos y demandantes.

La excitación por radiación proveniente de un radioisótopo se produce cuando un isótopo nuclear inestable decae a un isótopo diferente. Este segundo isótopo, o núcleo hijo, puede también ser inestable y decaer a otro isótopo. El esquema de decaimiento radiactivo puede involucrar sólo una relación padre-hijo o puede abarcar una larga cadena de decaimientos sucesivos.

Los radioisótopos comúnmente usados en espectrometría por fluorescencia de rayos x emiten fotones en forma de rayos  $\gamma$  y provenientes del núcleo, o rayos x característicos provenientes de las capas atómicas. Las fuentes que emiten partículas cargadas son muy poco empleadas. La mayoría de las fuentes de emisión de rayos x o rayos  $\gamma$  son monocromáticas o casi monocromáticas, las cuales emiten fotones teniendo sólo una o unas pocas energías discretas.

Las fuentes de rayos x de banda ancha han sido construidas usando emisores  $\beta^-$  y un absorbedor adecuado de bajo número atómico. Los electrones (partículas  $\beta^-$ ) emitidos por el radioisótopo se desaceleran en el absorbedor para producir bremsstrahlung. La máxima energía del continuo de rayos x así producido corresponde a la máxima energía de rayos  $\beta$  permitido por el decaimiento radiactivo.

Los radioisótopos pueden ser un peligro para la salud si son usados o manipulados en forma inadecuada, por lo que cualquiera que use o planeé usar radioisótopos debe recibir entrenamiento apropiado en el uso de fuentes radiactivas.

### Actividad de la fuente.

La intensidad de una fuente se mide en términos de su actividad en curies (1 curie  $\equiv$  1 Ci  $\equiv$   $3.7 \cdot 10^{10}$  transformaciones por segundo). Una transformación se refiere al decaimiento de un solo núcleo radiactivo en su núcleo hijo.

Mientras que las fuentes radiactivas son normalmente descritas por su actividad por manufactura, permisos, y propósitos de reglamentos, esta descripción de la intensidad de la fuente no es útil para el espectroscopista de rayos x.

En el diseño de un espectrómetro de fluorescencia excitado por radioisótopos para una aplicación específica, la intensidad de interés es la densidad en el flujo de fotones por centímetro cuadrado por segundo en la superficie de la muestra, por cada fotón emitido por la fuente.

Para calcular la densidad de flujo a partir de la actividad uno debe conocer los detalles del esquema del decaimiento, la geometría de la fuente y el sistema colimador, las características de auto absorción de la fuente, y la filtración proporcionada entre la fuente y la muestra, incluyendo el contenedor de la fuente. Para fuentes que tengan un esquema de decaimiento complicado y emitan varias energías de fotones, este cálculo puede ser laborioso.

Para las aplicaciones más comunes las actividades de las fuentes se encuentran en el intervalo de los 0.5 a 100 mCi.

Dado que cada transformación reduce el número de núcleos radiactivos padres, y la probabilidad de que suceda una transformación por unidad de tiempo es proporcional al número de núcleos que quedan en la fuente, la actividad de la fuente disminuye con el tiempo.

Para un decaimiento simple que involucre la transformación de un núcleo padre en un núcleo hijo estable, la disminución en la actividad con el tiempo está dada por la relación:

$$A_2 = A_1 \exp \left( \frac{-(t_2 - t_1) \ln 2}{T_{1/2}} \right) \quad \text{ec. (A)}$$

La actividad medida al tiempo  $t_1$  es  $A_1$ , y  $A_2$  es la actividad observada al tiempo posterior  $t_2$ . La vida media  $T_{1/2}$  es característica del núcleo radiactivo padre y define el tiempo requerido para que la actividad disminuya a la mitad de su valor.

Cuando:

$$t_2 - t_1 = T_{1/2} \quad \text{entonces:} \quad A_2 = \frac{1}{2} A_1$$

Ya que la ley de decaimiento es exponencial, el tiempo que toma para decaer a la mitad de la actividad medida es siempre  $T_{1/2}$ , sin importar cuando haya sido medida la actividad.

La intensidad de la línea analizada en un espectrómetro de fluorescencia excitado por radioisótopos es proporcional a la actividad que alcanzan las líneas de excitación.

Si el espectrómetro es operado en un periodo de tiempo significativo con respecto al tiempo de vida media de la fuente, las curvas de calibración contra velocidad de conteo deben ser corregidas por la

disminución en la actividad de la fuente. Si la vida media es conocida, la ecuación anterior puede ser aplicada para la corrección.

Algunas fuentes radiactivas involucran una serie de decaimientos donde cada núcleo hijo es también inestable. Esto da lugar a decaimientos adicionales, terminando finalmente en un núcleo estable.

Ya que cada transformación tiene su propia vida media, la ecuación que describe la actividad como una función del tiempo es mucho más complicada. Afortunadamente en la mayoría de los casos de interés predomina la vida media más larga y se puede usar la ecuación (A).

Las vidas medias más largas son preferibles desde el punto de vista del reemplazo cuando su actividad haya decaído por debajo del nivel inferior utilizable, y de corrección de intensidades para el decaimiento de la actividad de la fuente.

A pesar de que los radioisótopos tienen una intensidad de excitación que disminuye con el tiempo, ofrecen mejor estabilidad a largo plazo que los tubos de rayos x ya que su decaimiento en actividad es predecible.

### **3.2 Determinación de la geometría del portamuestra.**

#### **Tipos de geometrías.**

Se pueden usar una gran variedad de geometrías en espectrómetros de fluorescencia excitados por radioisótopos. La fuente anular (fig.4a) es ideal para detectores con área pequeña como el detector de Si(Li). Una gran cantidad de fuentes individuales se pueden poner en un anillo alrededor de la ventana del detector para formar una fuente compuesta de muy alta actividad.

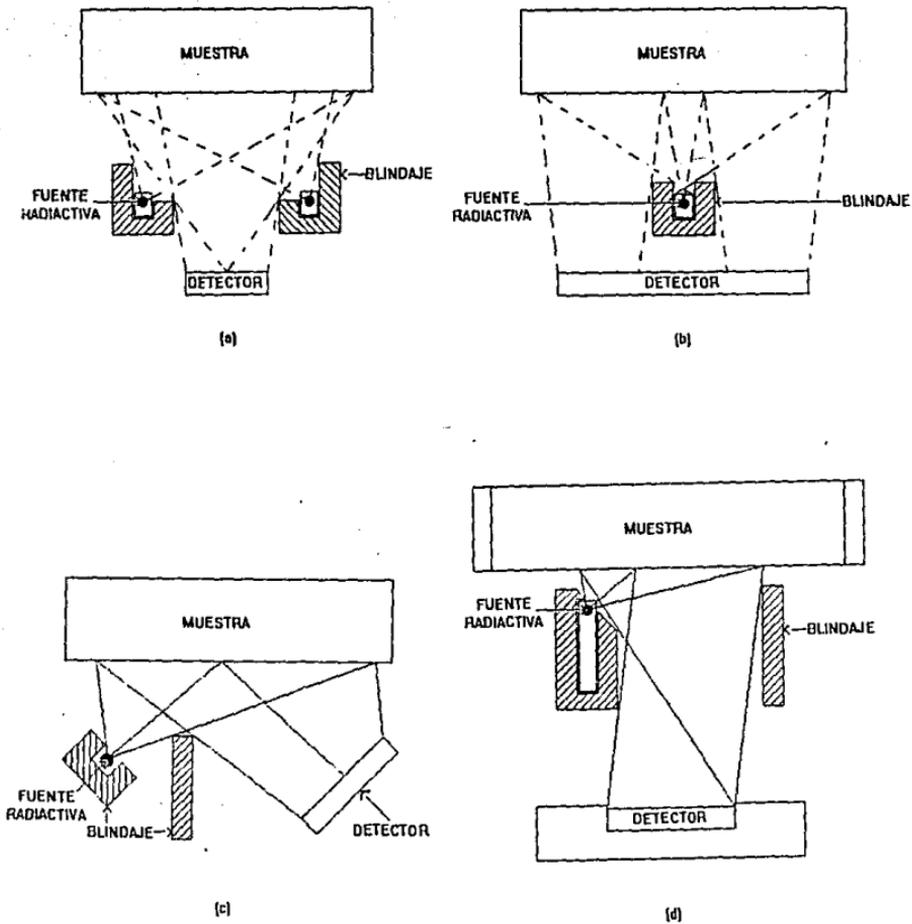
La fuente central (fig.4b) es eficiente para detectores de área grande como el de NaI(Tl), donde no se requiere actividad extremadamente alta. Se puede notar que la fuente y su blindaje sombrean el área central del detector, disminuyendo ligeramente su eficiencia de detección.

La geometría de fuente lateral (fig.4c) es efectiva para detectores de área media a grande, cuando el área de la fuente es comparable al área del detector.

Para prevenir que el detector "vea" directamente a la fuente debe agregarse blindaje; éste se acompaña con un blindaje graduado. Los materiales que tienen un alto coeficiente de absorción másica como plomo o tantalio se usan para atenuar la producción de la fuente con un espesor mínimo.

Para eliminar los rayos x característicos generados por el blindaje, éste se rodea con una delgada capa de material de bajo número atómico. Frecuentemente se emplea una tercera capa de material a su vez de menor número atómico para eliminar las líneas características del segundo material, (por ejemplo: Pb,Cu,Fe,Al). Por supuesto que la cámara completa conteniendo la fuente, el detector y la muestra debe también estar blindada para reducir la exposición al personal que la opera a menos de 0.25 mR/h.

En los tres casos, se abarca un amplio rango de ángulos de incidencia y salida. Esto debe tomarse en cuenta cuando se apliquen fórmulas teóricas para la intensidad fluorescente y dispersada.



Geometría utilizada

Figura 4. Diferentes tipos de geometrías.

Como la intensidad de la excitación no es uniforme a través de la superficie de la muestra, es importante asegurar la homogeneidad de la muestra. La sensibilidad de la intensidad fluorescente hacia la posición de la muestra es una función de la geometría y diseño de la fuente, y de la composición de la muestra. Por tanto, este debe ser determinado experimentalmente para la aplicación deseada.

Frecuentemente la disponibilidad de energías discretas de fotones provenientes de radioisótopos se pueden usar para excitar selectivamente elementos particulares en la muestra. En algunos casos, el radioisótopo se puede escoger para tener una línea de energía por debajo del borde de absorción de un elemento en mayor concentración que interfiere, pero sobre el borde de absorción del elemento traza que va a ser cuantificado.

En otras situaciones, la excitación de un elemento más pesado puede ser realizada con respecto a un elemento más ligero escogiendo un radioisótopo con una energía justo sobre el borde de absorción del elemento más pesado. Una selección de energías de excitación más flexible se puede obtener usando radioisótopos con mucho mayor actividad para excitar a un fluoroscador secundario el cual, a su vez excita la muestra. Esta técnica es similar al método de fluorescencia secundaria para tubos de rayos x.

### **Diseño del portamuestra.**

Para excitar la muestra con el radioisótopo con que se cuenta se ha seleccionado una geometría de fuente lateral, que puede fácilmente convertirse en anular, dependiendo de la disponibilidad de las fuentes.

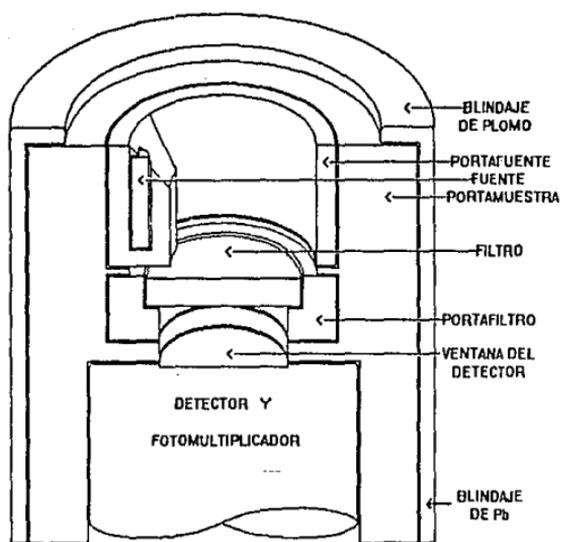
La fuente utilizada, es puntual, está soportada lateralmente y queda blindada sobre el interior de un anillo que es del mismo tamaño que la fuente anular, de modo que puede reemplazarse fácilmente sin necesidad de modificar el aparato de presentación de la muestra.

El portamuestra para el detector de Na(I) con ventana de berilio, consiste de un cilindro de aluminio rebajado en su interior por torneado en diferentes diámetros como (fig.5a).

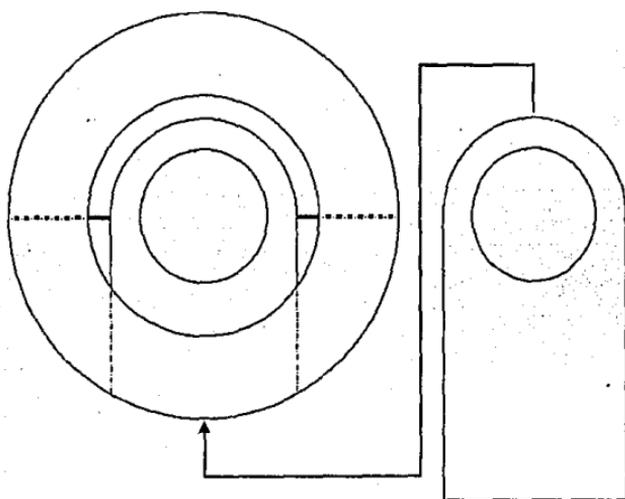
El detector se introduce por la parte inferior, a media altura justo por encima de la ventana del detector tiene una ranura para la entrada y salida del portafiltras, e inmediatamente arriba por el interior tiene un borde sobre el que descansa la fuente anular, o el anillo con la fuente puntual. La pared lateral exterior y parte del borde superior cuenta con blindaje hecho con una placa de plomo moldeada.

La lengüeta portafiltras también es de aluminio (fig.5b), y está diseñada de tal forma que se puede introducir lateralmente en el cuerpo del aparato de portamuestra, sin necesidad de alterar el resto de las condiciones experimentales, es decir, sin mover el detector, la fuente o la muestra, para hacer el cambio de filtro.

El portamuestra que se utiliza para el detector proporcional de gas es prácticamente idéntico al anterior, y no se puede utilizar debido a la forma del detector de gas, que es un cilindro con ventana lateral (fig.5c).

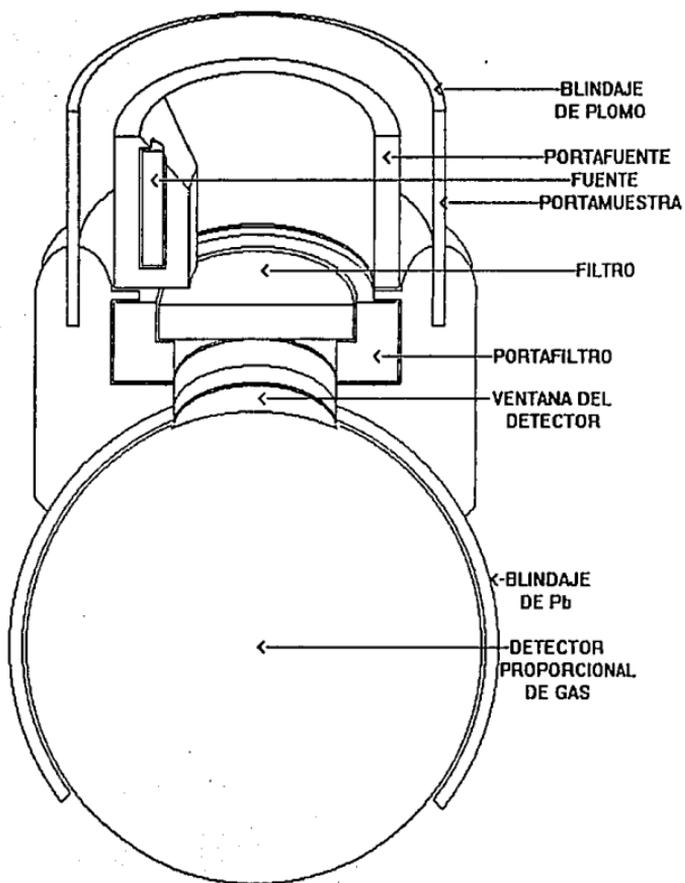


(a)



(b)

Figura 5. Arreglos de Portamuestras-Detectores.



(c)

Figura 5. Arreglos de Portamuestras-Detectores.

La base del portamuestra y el canal por el que entra y sale el portafiltro se elaboró con plastilina epóxica en vez de aluminio, y el cuerpo del dispositivo está hecho de plomo que a la vez sirve de blindaje. Las dimensiones interiores y la geometría son prácticamente las mismas y se utiliza la misma lengüeta portafilros.

### 3.3 Espectrómetros de rayos x.

#### Detector de centelleo de NaI(Tl).

Un cristal de yoduro de sodio con una baja concentración de talio se acopla ópticamente a un tubo fotomultiplicador.

El cristal tiene 2.54 cm. de diámetro por 1mm. de espesor. La ventana de berilio de 0.127 mm. de espesor es opaca a la luz y transparente a los rayos x. Bajo el berilio hay una hoja de aluminio de 1  $\mu\text{m}$ . de espesor que sirve como reflector de luz.

Cuando un fotón de rayos x de energía E penetra el cristal, este interactúa por efecto fotoeléctrico para depositar su energía en forma de ionización. Como resultado de la ionización se producen estados excitados en el cristal, conforme estos estados decaen, se emite un centelleo o "flash" de luz. La intensidad del centelleo es proporcional a la energía del rayo x, y decae exponencialmente con una constante de tiempo de 250ns.

Conforme la luz incide en el fotocátodo del fotomultiplicador, ésta provoca la emisión de fotoelectrones. El número de electrones emitidos es proporcional a la intensidad de la luz.

Como se muestra en la figura 6, una serie de dínodos se acomoda entre el fotocátodo y el ánodo del tubo, con cada dínodo a un voltaje mayor sucesivamente. Cada electrón emitido por el fotocátodo es atraído al primer dínodo y expulsa varios electrones. Estos electrones secundarios son atraídos al segundo dínodo donde el proceso de multiplicación es repetido.

La corriente final que alcanza el ánodo es por lo tanto una réplica del pulso de corriente que abandona el fotocátodo, pero es amplificada por un factor muy grande, entre  $10^5$  y  $10^8$ , por lo tanto la carga total en el pulso del ánodo es proporcional a la energía de los rayos x.

El preamplificador integra esta carga para producir un pulso cuya amplitud es proporcional a la energía del rayo x original.

El detector de NaI(Tl) tiene una resolución pobre debido a las ineficiencias en los varios procesos que convierten la energía de rayos x a una señal eléctrica.

La resolución del ancho total  $\Gamma$  a la mitad de la energía máxima está dada por:

$$\Gamma = k (E)^{-1/2} \rightarrow \{ \% \}$$

y se expresa como porcentaje.

Esta resolución se mide al acumular un pico en el espectro de energía y midiendo el ancho total del pico a la mitad de su máxima intensidad. Para un ensamble de conteo muy bueno,  $k$  puede ser tan baja como 2.46 en unidades de  $(keV)^{1/2}$ .

Son comunes resoluciones peores, particularmente si el contador ha "envejecido", ha sido dañado por una rápida transición de temperatura (deben evitarse cambios de temperatura mayores de  $10^{\circ}C/h$ ), o ha sido expuesto directamente al haz de un tubo de rayos x.

Debido a su pobre resolución, es muy difícil fijar el nivel inferior del discriminador de altura de pulso para aceptar todos los pulsos producidos por un rayo x  $K\alpha$  de Mn de 5.9 keV, y rechazar todos los pulsos de ruido de corriente opaca producidos por el fotocátodo.

Cuando se trabaja con energías por debajo de 10 keV es muy importante que la ganancia del espectrómetro completo no cambie, ya que una disminución de la ganancia podría alterar el nivel inferior del discriminador y reducir la fracción de pulsos de rayos x contados.

La ganancia del fotomultiplicador se determina por el voltaje aplicado al tubo.

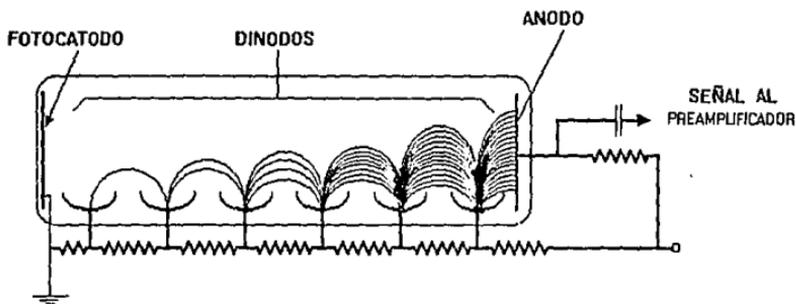


Figura 6. El Principio del Tubo Fotomultiplicador.

En la figura 7 se ilustra la eficiencia de detección para el detector de NaI(Tl). A bajas energías se absorben los rayos x en la ventana de entrada, y la eficiencia es baja. A energías muy altas el cristal se vuelve transparente a los rayos x y disminuye la eficiencia de detección. Este detector es útil para energías por encima de 3 keV.

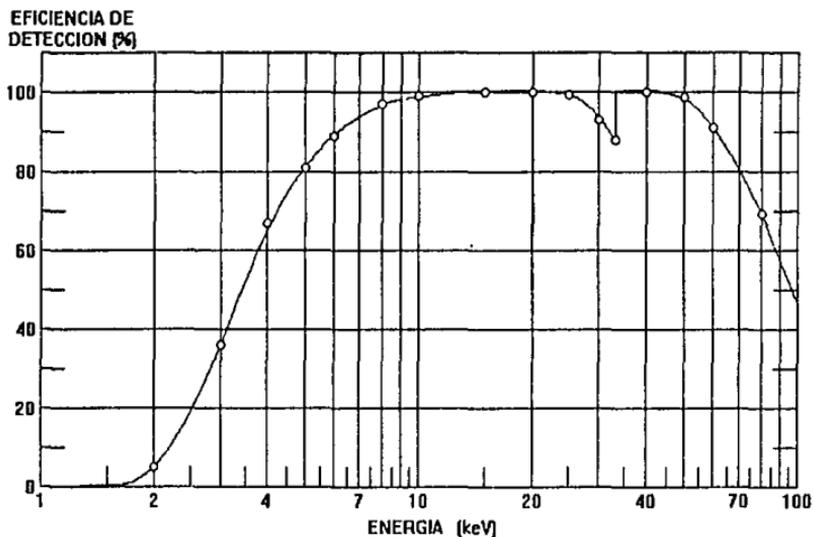


Figura 7. Eficiencia del detector de NaI.

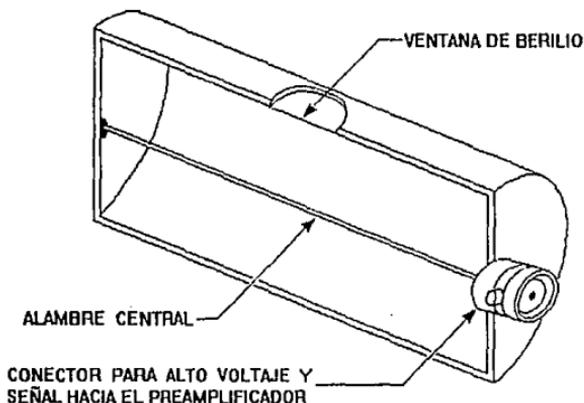
#### Detector proporcional de gas.

Este detector consiste en un cilindro metálico operado a potencial aterrizado con un delgado alambre central. El alambre central está aislado del cilindro y se opera a alto voltaje positivo (1000 a 3000 voltios). Se llena con gas de temperatura y presión controladas, se usa un flujo constante de gas para contadores proporcionales de flujo y presión constante en detectores sellados, con ventana de entrada muy delgada para espectroscopia de rayos x (fig.8).

Un rayo de energía  $E$  penetra al detector a través de la ventana de entrada e interactúa con el gas interior por efecto fotoeléctrico para producir una nube de ionización. El número promedio  $n$  de iones producidos está dado por:

$$n = E/\epsilon$$

donde  $\epsilon$  es la energía promedio requerida para producir un ión. Los valores para  $\epsilon$  varían de 20 a 28 eV, dependiendo del gas usado. Para la mezcla típica de 90% de Argón y 10% de metano,  $\epsilon \approx 27$  eV.



**Figura 8. Corte longitudinal del Detector Proporcional de Gas**

En la figura 9 podemos ver que el número de pares ión-electrón depende del voltaje aplicado. Hasta el voltaje  $V_i$ , el campo de fuerza es demasiado débil para coleccionar los pares ión-electrón antes de que se recombinen. Sobre  $V_i$  está la región de cámara de ionización, donde el voltaje aplicado provoca que los electrones se dirijan al cable central y los iones a la pared del cilindro de modo que el número de pares ión-electrón es independiente del voltaje del detector. Entre los voltajes  $V_p$  y  $V_{1p}$  está la región

proporcional, donde el voltaje aplicado es suficientemente grande para acelerar a los electrones en dirección del alambre central de modo que choquen con otros átomos y produzcan ionización adicional.

De este modo se amplifica la señal, y su amplitud es proporcional a la energía de los fotones de rayos x incidentes, y es en este rango donde se opera el contador proporcional. Por encima de  $V_{1p}$  esta proporcionalidad estricta se pierde, primero en la región proporcional limitada donde los rayos x de diferentes energías aún producen pulsos de diferente altura, y en la región Geiger todos los rayos x producen el mismo tamaño de pulso. Por encima de la región Geiger ocurre una descarga continua dañándose el detector.

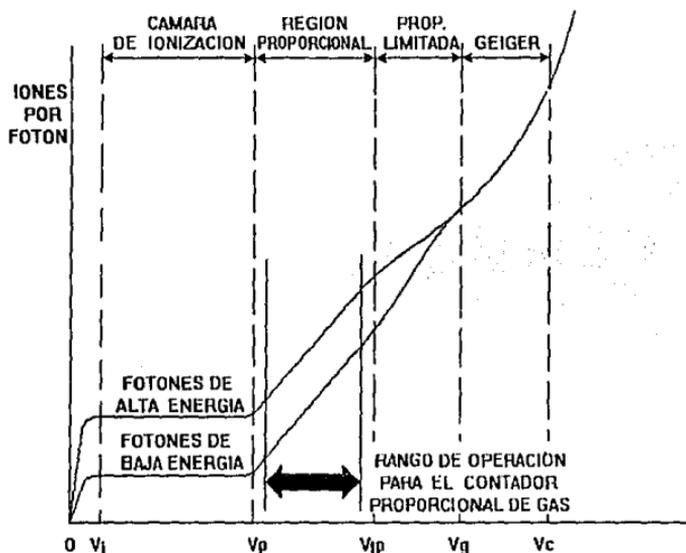


Figura 9. Comportamiento del Detector Proporcional de Gas.

Se debe escoger el voltaje de operación para conseguir la resolución óptima de energía. La figura 10 muestra la eficiencia de detección como función de la energía para un detector proporcional de gas.

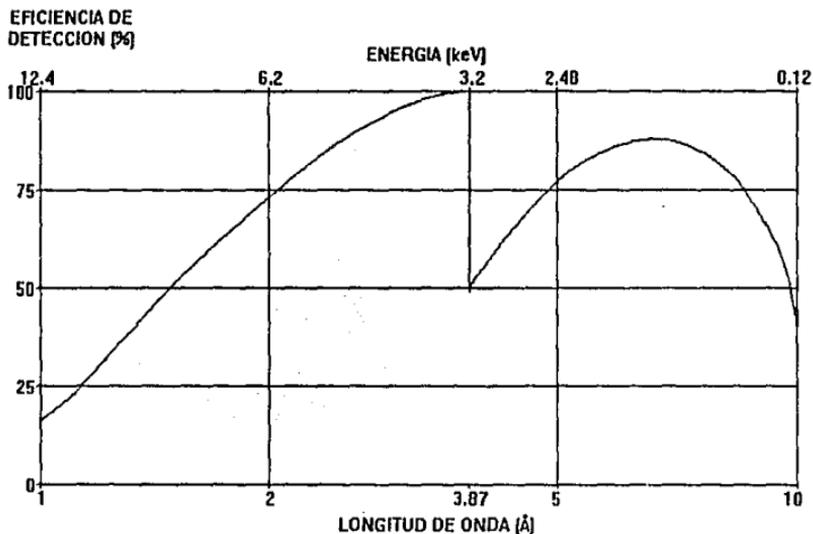


Figura 10. Eficiencia del Detector Proporcional de Gas.

#### Tipos de preamplificadores.

Existen dos clases principales de preamplificadores utilizados con detectores de centelleo y con contadores proporcionales: los sensibles a la carga, y los sensibles al voltaje. En ambos, el alto voltaje se introduce a través de una red de filtros para quitar el ruido de la fuente de poder y cualquier interferencia recogida en el cable entre el preamplificador y la fuente de alto voltaje.

El preamplificador sensible al voltaje consiste de un amplificador con una ganancia  $A = 1$ . Tiene una impedancia muy alta de entrada, y una baja impedancia de salida adecuada para conectar el cable coaxial al amplificador.

El pulso de carga producido por el detector se colecta en la combinación en paralelo de la capacitancia del detector  $C_D$  y la capacitancia asociada con la entrada del amplificador y la interconexión entre el detector y el amplificador  $C_S$ , para producir un pulso de voltaje de tamaño:

$$V_1 = \frac{Q}{C_D + C_S}$$

donde Q es la carga en el pulso.

El tamaño del pulso de salida es inversamente proporcional a la suma de las capacitancias, por lo que cualquier movimiento que sufra el cable que interconecta el amplificador y el pre-amplificador provocará variación en  $C_S$  lo que se manifestará en un cambio en el tamaño del pulso. Si la suma de las capacitancias es grande, se tendrá una señal de salida pequeña.

El preamplificador sensible a la energía se usa para eliminar la sensibilidad a los cambios de la capacidad de  $C_S$ , y conseguir pulsos de salida de mayor tamaño. Emplea un amplificador con una ganancia grande, mayor de  $10^4$ . Debido a esta ganancia grande casi todo el pulso de carga del detector se recoge en un capacitor de respaldo. La impedancia de salida es muy baja y adecuada para conectar el cable coaxial al amplificador, y produce una salida de polaridad positiva, mientras que el preamplificador sensible al voltaje produce un pulso negativo.

#### **Tipos de amplificadores.**

El amplificador sirve para variar la amplitud de la señal de salida del preamplificador. Si se le incluyen filtros de formación de señal, se consigue cambiar la duración del pulso resultante de cada fotón de rayos x detectado, de modo que se pueden tolerar altas tasas de conteo, y optimizar la resolución de la altura de pulso.

Existen dos tipos de amplificadores: El amplificador de línea de retardo y el amplificador semigaussiano.

En el amplificador de línea de retardo, el pulso se limita en duración o es recortado retardando la señal del preamplificador en un intervalo de tiempo  $t_d$  y ésta señal se sustrae a la señal original.

Dado que la señal del preamplificador decae exponencialmente hacia la altura de pulso cero, es necesario atenuar la señal retardada para prevenir una componente negativa en la señal recortada. De este modo el potenciómetro de ajuste de componente negativa se usa para formar el pulso para un regreso exacto a la línea base en el frente del pulso recortado.

El recorte de la línea de retardo, es efectivo suprimiendo ruido de baja frecuencia proveniente del amplificador. Para minimizar la contribución de ruido de alta frecuencia del preamplificador, se añade un integrador RC.

En el amplificador semigaussiano se usa un diferenciador CR a la entrada para rechazar el ruido de baja frecuencia. Para los pulsos del amplificador con tiempo de subida despreciable resulta un pulso que decae exponencialmente con una constante de tiempo de decaimiento exponencial. Una resistencia

variable proporciona la eliminación de la señal negativa de pulso por debajo de la línea base que de otro modo resultaría del decaimiento exponencial finito del pulso del preamplificador.

Este ajuste se consigue con el control llamado "*pole-zero cancelation adjustment*", el cual es muy importante para el desempeño a tasas altas de conteo. Como con el amplificador de retardo de línea, el ruido de alta frecuencia se suprime con un filtro de integración, con el cual se consigue un pulso con tiempo de subida lento.

El amplificador semigaussiano es el mejor cuando se necesita una relación óptima de señal a ruido. Cuando el tamaño mínimo del pulso es más importante que el ruido mínimo, el amplificador con línea de retardo resulta ventajoso, por lo que se utiliza con espectrómetros de dispersión de longitud de onda donde se puede controlar la relación de señal a ruido en una gran extensión por las ganancias internas proporcionadas por el detector de centelleo y el contador proporcional.

### **El selector de altura de pulso.**

La función del selector de altura de pulso es la de rechazar los pulsos que no tengan una amplitud mínima o máxima predeterminada.

Cuando el selector de altura de pulso se opera en modo de discriminador integral, el umbral se fija en una cierta amplitud de pulso en voltios. Todos los pulsos provenientes del amplificador que no excedan este nivel no producen pulso de salida.

Para los pulsos del amplificador que excedan este nivel se genera un pulso lógico de salida que tiene una amplitud típica de salida de 5 voltios y la duración de la amplitud del pulso por encima del nivel del discriminador. El pulso de salida usualmente se regenera a una amplitud estándar de  $5\mu\text{s}$  por un circuito adicional antes de llegar a la salida del selector de altura de pulso.

De este modo el selector de altura de pulso puede utilizarse para suprimir el conteo de pulsos de menor tamaño en favor de algunos pulsos de mayor tamaño. De hecho el uso más común es para evitar el conteo de fluctuaciones de poca amplitud causadas por ruido del preamplificador.

Aumentando poco a poco el umbral y graficando el número de cuentas contra éste, obtenemos el espectro integral. A partir de este espectro se puede calcular la derivada matemática de la curva y multiplicándola por menos uno se obtiene el espectro en modo diferencial.

El uso más común del modo de discriminador integral es contar todos los pulsos por arriba del nivel del ruido del amplificador cuando se busca una longitud de onda. El nivel adecuado del discriminador es ligeramente mayor del punto donde aumenta abruptamente el número de cuentas por el ruido del preamplificador.

En el modo de operación de ventana, a veces llamado modo diferencial, ya que se analiza un espectro de altura de pulso con una ventana muy angosta alcanzando una buena aproximación a la derivada matemática del espectro integral, se añade un segundo nivel discriminador al normalmente

usado en el modo integral. En este modo el selector de altura de pulso produce un pulso lógico únicamente si el pulso del amplificador excede el nivel inferior y no excede el nivel superior.

El modo de ventana se usa para obtener espectros y también para medir las cuentas de un pico eliminando todo el resto del espectro. Este método se usa para obtener precisión estadística óptima cuando se mide la intensidad de un solo elemento.

Cuando la relación señal a ruido es baja en el espectro de altura de pulso, y es importante minimizar el error estadístico por la contribución del fondo, la ventana debería centrarse en el pico y tener un ancho igual a 1.17 veces el ancho total del pico a la mitad de su altura sobre el fondo. Estos parámetros proporcionan la mejor precisión estadística. De cualquier modo lo más común es usar una ventana que abarque el pico completo y frecuentemente algo del fondo adyacente. Esto reduce la sensibilidad a cambio de ganancia y sacrifica precisión estadística solo cuando la relación señal a ruido es baja en el espectro de altura de pulso.

### **El escalador.**

Hay dos métodos disponibles para registrar la tasa de conteo a la salida del selector de altura de pulso, una análoga y otra digital. La medición análoga es proporcionada por el medidor de tasa de conteo. Este dispositivo convierte la tasa promedio de conteo en un voltaje que maneja un medidor en el panel frontal o la entrada del eje y de un graficador. El medidor se calibra para indicar el promedio de tasa de conteo.

Una medición digital se hace con la combinación del control de tiempo y el escalador. Un escalador es un dispositivo electrónico que cuenta los pulsos por medio de un registro digital. Los contenidos del registro se borran a cero antes de cada intervalo de conteo. La duración del intervalo de conteo es manejada por el control de tiempo. Cuando el tiempo alcanza el límite predeterminado, detiene al escalador y el contenido del registro del escalador es mostrado en una pantalla digital.

En algunos casos, una interfase a una computadora digital proporciona mayor flexibilidad en el control de obtención de datos, lectura y análisis de datos.

El medidor de tasa de conteo es útil cuando ha de revisarse una sección del espectro para análisis cualitativos.

### **El espectrómetro de dispersión de energía de rayos x.**

El análisis del espectro de rayos x de la muestra se lleva a cabo por el detector de Si(Li) y su electrónica asociada. Este espectrómetro funciona en una forma similar al sistema con contador proporcional, excepto con mucho mejor resolución de energía. De hecho, en sistemas simples, donde no se requiere buena resolución de energía, a veces se puede usar un contador proporcional en vez del detector de Si(Li).

El detector de Si(Li) sirve como una versión en estado sólido de la cámara de ionización de gas, la cual es el modo operacional del contador proporcional de gas cuando la ganancia del gas es unitaria. Cuando un fotón de rayos x es detenido en el detector se genera una nube de ionización en la forma de pares electrón-hueco.

El número de pares electrón-hueco creados, en otras palabras, la carga eléctrica total liberada, es proporcional a la energía del fotón detectado. Esta carga es desplazada del detector por el alto voltaje aplicado a través de él. El preamplificador es responsable de coleccionar la carga en un capacitor para producir un pulso de salida cuya amplitud de voltaje es proporcional a la energía del fotón de rayos x.

Para disminuir el ruido electrónico asociado a la señal durante este proceso, el detector de Si(Li) unido al FET (Field Effect Transistor) del preamplificador y a elementos de retroalimentación, se monta en un crióstato al vacío aislado de la luz, y operado a temperatura de nitrógeno líquido (77°K).

El rayo x penetra el crióstato a través de una ventana de berilio delgado para llegar al detector de Si(Li). La ventana de berilio es típicamente de 7.6 a 13  $\mu\text{m}$  de espesor.

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 Calibración del equipo.

Cada detector y cada escalador opera de manera ligeramente distinta de otros, ya que a pesar de ser idénticos en su fabricación, poseen características diferentes en su sensibilidad, resolución, tiempo de respuesta, y las medidas realizadas con dos o más equipos presentarán diferencias entre ellas, aún cuando se conserve el resto de las condiciones sin variación.

Debido a lo anterior es necesario calibrar los equipos que se vayan a utilizar, para poder obtener resultados adecuados a partir de la información experimental.

#### **Determinación del voltaje óptimo de operación para el detector de NaI.**

Para llevar a cabo la calibración del equipo lo primero que se hace es determinar el voltaje óptimo de operación del detector con lo que se conocerá en que valor de voltaje se obtiene la mejor relación de señal a fondo, es decir, cuentas reales contra ruido electrónico del equipo.

Se coloca la fuente de radiación frente al detector, que debe encontrarse debidamente blindado para evitar interferencia de la radiación ambiental natural. Con la ventana apagada y un nivel del umbral del discriminador adecuado, se registra el número de cuentas que llegan al detector durante un tiempo determinado, en este caso de un minuto, y se varía el nivel del voltaje aumentándolo en un valor fijo predeterminado, de manera constante, de modo que para cada valor de voltaje corresponda un número de cuentas.

Posteriormente se retira la fuente del detector, manteniendo el resto de las condiciones sin variar, y se registra nuevamente el número de cuentas, esta vez disminuyendo el voltaje, de modo que para cada voltaje tenemos un número de cuentas con y otro sin fuente.

Se elabora una gráfica de voltaje contra  $(c-f)^2/f$  donde  $c$  es el número de cuentas registradas con fuente, y  $f$  es el número de cuentas registradas sin fuente, es decir, el fondo, y se obtiene un valor máximo, que corresponde al voltaje óptimo de operación.

Ejemplo: Posición del nivel inferior (UMBRAL) = 3.00; VENTANA = apagada

Posición del control del nivel de voltaje	Número de cuentas con fuente [c]	sin fuente (fondo) [f]	$(c-f)^2/f$
[C.N.V]			
1.20	14	16	2.500E-1
1.25	27	19	3.368E+0
2.45	1201489	1082	1.332E+9
2.50	1228400	1215	1.239E+9

*Nota 1: Cabe aclarar que el control del nivel de voltaje está numerado del número uno al diez, y que tiene una equivalencia proporcional en alto voltaje, pero por comodidad al hablar de voltaje se hará referencia al número que muestra dicho control, y no a voltios verdaderos.*

#### **Elaboración de la recta de calibración.**

Una vez que se conoce el voltaje óptimo de operación, que no necesariamente es el más apropiado para trabajar, éste se ajusta experimentalmente seleccionando un valor más adecuado, ya que tal vez a éste voltaje (el óptimo), el tamaño del pico sea muy pequeño o muy grande para las necesidades específicas.

Se fija en éste último valor el voltaje, y se procede de manera similar que cuando se determina el voltaje óptimo de operación, pero esta vez se varía el nivel del umbral de la ventana, para obtener el espectro de varios radioisótopos.

En este caso se fija la ventana en un valor determinado para que sea estrecha, y se registra el número de cuentas que detecta el escalador durante el tiempo determinado, en este caso de un minuto, y se va variando el nivel de la ventana aumentándolo en un valor fijado, de manera constante, de modo que para cada intervalo de energía hay un número de cuentas correspondiente.

De este modo se obtiene el espectro de varios radioisótopos con energías de emisión características. Se hace una gráfica de energía contra el nivel de la ventana, y por regresión lineal se obtiene la ecuación que correlaciona la energía contra el nivel para el escalador que estamos utilizando.

En caso de contar con una fuente desconocida se obtienen los picos correspondientes a las energías características, y con esta gráfica o con la ecuación se transforma el valor obtenido con el nivel del escalador a energía en keV, y se determina de que elemento se trata buscando en tablas de energía. De manera inversa se sabe en que valor del nivel del escalador se espera encontrar el pico de energía correspondiente a un elemento conocido.

*Nota 2: De manera análoga al control de voltaje, el control del nivel del umbral de la ventana está numerado del número uno al diez, y tiene una equivalencia proporcional a energía en keV, por cuestiones prácticas se hará referencia al número que muestra dicho control, y no a keV, ya que su equivalencia cambia al variar las condiciones experimentales.*

#### **4.2 Preparación de los filtros balanceados.**

Para preparar los filtros se determina primero la concentración superficial del elemento que actuará como absorbedor para las radiaciones de las longitudes de onda adecuadas. De manera tentativa para comenzar a experimentar, se calcula una concentración superficial para absorber la mitad de las radiaciones que incidan en el filtro, según las ecuaciones y los cálculos siguientes:

$$\text{Dado que: } I = I_0 \exp[-(\mu/\rho)\rho x] ;$$

se establece una absorción del 50% de la intensidad de la radiación incidente para los filtros quedando:

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-(\mu/\rho)\rho x] = 0.5$$

y de la ecuación anterior se calcula la densidad superficial para cada filtro en g/cm<sup>2</sup>:

$$\rho x = \frac{\ln 0.5}{-\mu/\rho}$$

a partir de las tablas de coeficientes de atenuación másica, por interpolación obtenemos los valores de  $\mu/\rho$  para los dos pares de filtros:

Para valores entre 2.14 (borde de absorción del fósforo) y 2.47 (borde de absorción del azufre)  $\mu P/\mu S = 0.829$

para fósforo  $\mu/\rho = 1.90E+3 \text{ cm}^2/\text{g}$  ;  $\rho x = 3.64E-4 \text{ g}/\text{cm}^2$

para azufre  $\mu/\rho = 2.29E+3 \text{ cm}^2/\text{g}$  ;  $\rho x = 3.02E-4 \text{ g}/\text{cm}^2$

Para valores entre 2.14 y 2.81 (bordes de absorción del fósforo y del cloro)  $\mu P/\mu Cl = 0.729$

para fósforo  $\mu/\rho = 1.17E+3 \text{ cm}^2/\text{g}$  ;  $\rho x = 5.92E-4 \text{ g}/\text{cm}^2$

para cloro  $\mu/\rho = 1.58E+3 \text{ cm}^2/\text{g}$  ;  $\rho x = 4.38E-4 \text{ g}/\text{cm}^2$

Los filtros se preparan mezclando la cantidad determinada previamente de los elementos seleccionados que actuarán como absorbedores, en una base epóxica, que actuará como soporte, compuesta de elementos de bajo número atómico, de modo que los rayos x que genere por fluorescencia no lleguen al detector y no interfieran con los picos de energía del elemento de interés.

Después de agregar el catalizador a la base epóxica en estado líquido, se mezcla el elemento que actuará como absorbedor, finamente pulverizado en un mortero, con la intención de lograr la mejor mezcla. Antes de que se endurezca se coloca en un molde de bronce-acrílico, embarrado con grasa para vacío para evitar que se adhiera. Ya una vez endurecido se remueve del molde y se recorta al tamaño del portafiltro.

### **4.3 Preparación de la muestra**

#### **Muestras sólidas de silicio-azufre en polvo.**

Estas muestras se hicieron con la intención de tener muestras con una concentración muy alta de azufre, a comparación de las que se encuentran en los diferentes petróleos, ésto con el objeto de estudiar si se observaba el efecto de la concentración en el número de cuentas. Las muestras son de azufre al 100%, 75%, 50%, 25% y 0%, lo que se consigue diluyéndolo en una matriz de bajo peso molecular consistente de  $\text{SiO}_2$ .

El azufre se muele muy finamente en un mortero, y se mezcla perfectamente con el silicio, entonces se coloca en el recipiente de paredes de tubo de PVC con fondo de película de mylar. Todas las mezclas se preparan del mismo modo, y con el mismo peso total, de 40 gramos, para tener todas las condiciones igual, excepto la concentración.

#### **Muestras líquidas de petróleo.**

Las muestras líquidas no necesitan de preparación especial, ya que no presentan el problema del tamaño de grano, ni grado de compactación. Al igual que las muestras sólidas, se colocan en los contenedores de PVC con fondo de mylar.

Para obtener la recta de calibración de número de cuentas contra concentración, se hacen diluciones de una muestra de petróleo con una concentración de azufre bien conocida (determinada por absorción atómica), con xileno puro, con lo que se obtienen concentraciones de 3.68% (de la muestra original), 2.76%, 1.84% y 0.92% para la más diluida.

### **4.4 Determinación del espesor óptimo de operación.**

Una vez que se ha localizado el pico del azufre sobre la escala del voltaje se procede a determinar cual será el espesor óptimo para trabajar.

Se toman lecturas del número de cuentas para diferentes volúmenes con incrementos de 10 ml, desde cero hasta 250 ml. El espesor está dado por la altura del líquido desde su superficie hasta el fondo (despreciando el espesor de la película de mylar), y es independiente del tamaño del recipiente, pero por cuestión de manejo del líquido, es más fácil fijar un incremento en volumen, y conociendo la superficie del recipiente calcular la altura correspondiente, que en este caso, 10 ml. de líquido corresponden a 2.6 mm de altura en el recipiente.

En un principio se espera que al aumentar el espesor de la muestra aumente el número de cuentas ya que existirá una mayor cantidad de materia para que interactúen los rayos x, por lo que se tendrá un comportamiento más o menos lineal para espesores pequeños. Sin embargo este incremento se verá disminuido al acercarse al límite de penetración de los rayos x en el seno del líquido, y al ser mayor el

efecto de absorción, la pendiente de la curva disminuirá, y presentará un máximo en el número de cuentas para cierto volumen, a partir del cual tendrá un comportamiento asintótico ya que no aumentará el número de cuentas al aumentar el volumen.

Al comenzar el comportamiento asintótico no tiene caso aumentar el espesor, ya que el número de cuentas no aumenta, pero si manejamos un ligero exceso (en el espesor), no tendremos problemas por errores en la medición del espesor, ya que a pesar de tener variaciones, mientras trabajemos en la zona asintótica, el espesor no alterará el número de cuentas.

#### 4.5 Determinación del porcentaje de error

Para determinar el porcentaje posible de error se realiza una gran cantidad de lecturas (300) cada una de un minuto, de una muestra de azufre de concentración conocida, en las condiciones que se han determinado como las óptimas para trabajar.

Para representar la distribución de frecuencias se divide el intervalo de datos en subintervalos del mismo ancho. El número de subintervalos empleados depende del número de observaciones, y la dispersión de los datos. Para este caso se utiliza un número aproximadamente igual a la raíz del número de observaciones.

De las lecturas así tomadas se obtiene  $n$ ,  $\sum x$ ,  $\bar{x}$ ,  $\sum(x - \bar{x})^2$ , y con estos datos se elabora la curva gaussiana a partir de la ecuación

$$y(x) = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} e^{-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}}$$

igualando el área bajo la curva (véase gráfica 36), se puede ver la relación entre el histograma de distribución de frecuencia y la distribución normal.

#### 4.6 Estimación de la radiación incidente en el detector.

Para calcular la radiación proveniente de la fuente de excitación incidente en la muestra y la fluorescente de la muestra hacia el detector se toman en cuenta múltiples factores, se hacen algunas suposiciones en cuanto a ángulos de incidencia, distancias de la fuente de excitación a la muestra y de la muestra a la ventana del detector, y pasando por alto algunas otras circunstancias se puede llegar a una ecuación simplificada como la siguiente:

$$I_i(E_i) = \frac{\eta(E_i)}{4\pi \sin \psi_1} \int_{E_0=\phi_K}^{E_{\max}} Q_{if}(E_0) \cdot \left( \frac{1 - \exp\{-\rho T[\mu(E_0) \csc \psi_1 + \mu(E_i) \csc \psi_2]\}}{\mu(E_0) \csc \psi_1 + \mu(E_i) \csc \psi_2} \right) * I_0(E_0) dE_0$$

Donde:

- $E_0$  Energía de la radiación primaria proveniente de la fuente de excitación  
 $E_i$  Energía de la radiación fluorescente medida para el iésimo elemento  
 $I_0(E_0) dE_0$  Número de fotones de rayos x por segundo por estereoradián emitidos por la fuente de excitación en el intervalo de energía de  $E_0$  a  $E_0 + dE_0$   
 $\mu(E_0)$  Coeficiente de atenuación másico total de la muestra para la energía  $E_0$   
 $\mu(E_i)$  Coeficiente de atenuación másico total de la muestra para la energía fluorescente  $E_i$   
 $\psi_1$  Angulo de incidencia en que los fotones llegan a la muestra  
 $\psi_2$  Angulo en que los fotones salen de la muestra  
 $\phi_K$  Energía de unión de los electrones de la capa K  
 $E_{\max}$  Energía máxima en el espectro de excitación  
 $T$  Espesor total de la muestra  
 $\eta(E_i)$  Eficiencia del detector para percibir un foton de energía  $E_i$   
 $Q_{if}(E_0)$  Contiene todos los parámetros fundamentales asociados con la fluorescencia de rayos x característicos del elemento i de la muestra.

Como es evidente, hacer dicho cálculo resulta bastante complicado a partir de la ecuación, por lo que por fines prácticos se prefirió hacer una estimación, ya que lo que se busca es tener una idea de la magnitud del número posible de pulsos obtenidos a la salida del detector.

La fuente de  $^{241}\text{Am}$  de 45mCi según especificaciones del catálogo del fabricante emite  $1.8 \cdot 10^7$  fotones por segundo por estereoradián. Suponiendo que hay una distancia media de la fuente al centro de la muestra  $r_1$  de 2 cm, y que la superficie excitada de la muestra es de 7 cm<sup>2</sup>, entonces la radiación incidente  $R_1$  sobre esta sera aproximadamente  $3.15 \cdot 10^7$  fotones/segundo.

$$R_1 = (\text{fotones/superficie del estereoradián}) * \text{superficie de la muestra}$$

La concentración de azufre en la muestra es variable dependiendo del tipo de petróleo analizado, y se considerará una media de 1.5%, por lo que suponiendo que en una muestra de 100% de azufre

todos los fotones provocan fluorescencia, entonces proporcionalmente tendremos una radiación  $R_2$  de alrededor de  $4.72 \cdot 10^5$  fotones/segundo proveniente átomos de azufre.

$$R_2 = (R_1/\text{azufre puro}) \cdot \text{concentración de azufre en la muestra}$$

Suponiendo que la  $R_2$  de toda la superficie de la muestra se concentra como fuente puntual y de ahí emite fotones de fluorescencia en forma homogénea a su alrededor, entonces para un radio  $r_2$  igual a 6.7 cm. (distancia de la "muestra puntual" al centro del detector), tendremos dicha  $R_2$  repartida en una superficie de 564 cm<sup>2</sup>. Considerando que la ventana del detector tiene una superficie de 4.9 cm<sup>2</sup>, entonces la radiación  $R_3$  que pasa a través de la ventana es de 4000 fotones/segundo.

$$R_3 = (R_2/\text{superficie de una esfera de radio } r_2) \cdot \text{superficie de la ventana del detector}$$

Ya que entre la muestra y el detector se han colocado los filtros, entonces la radiación  $R_3$  que llega al detector resulta atenuada por el efecto de absorción de los filtros. Estos se han preparado para absorber el 50 % de la  $R_3$  de lo que resulta una  $R_4$  de 2000 fotones/segundo

$$R_4 = R_3 \cdot (1 - \% \text{ de absorción de los filtros})$$

La eficiencia del detector proporcional para la energía de las líneas K del azufre (se cuentan simultáneamente  $K\alpha$  y  $K\beta$  ya que sus energías son muy cercanas, además de que la cantidad de fotones  $K\alpha$  es mucho mayor que  $K\beta$ ) es de alrededor del 80%, por lo que el número de pulsos a la salida del detector teóricamente será de alrededor de 1600/segundo.

$$\text{Número de pulsos} = R_4 \cdot \eta \text{ del detector}$$

## 5. ANALISIS DE RESULTADOS.

### Parte I

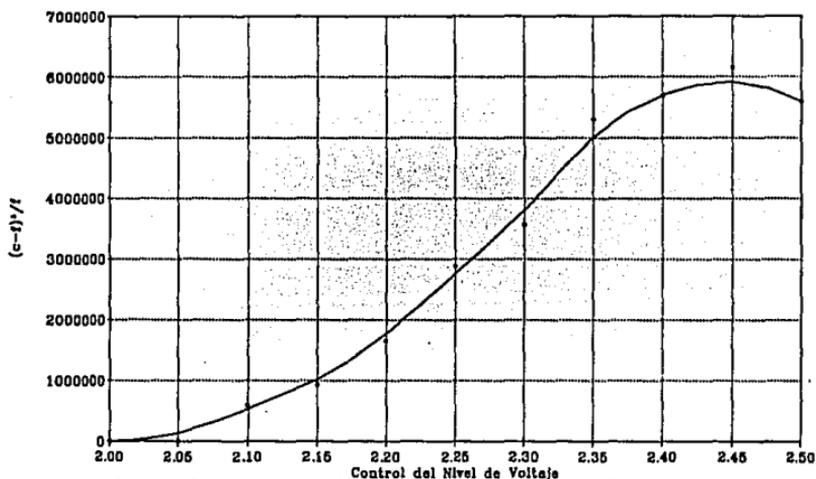
#### Resultados experimentales del espectrómetro con detector de NaI con ventana de berilio y contador Eberline.

##### Determinación del voltaje óptimo de operación:

Para determinar el voltaje óptimo de operación para el detector de NaI con ventana de berilio, se fija un nivel inferior del umbral de 0.30 (véase nota 2 pag.40) sin ventana, y se coloca la fuente de  $^{137}\text{Cs}$  frente al detector.

Se toman las lecturas del número de cuentas [c] durante un minuto, y se va variando el control de nivel de voltaje (C.N.V.) con incrementos de 0.05 desde 1.20 (véase nota 1 pag.40) que es donde empieza a detectar cuentas, hasta 3.00 (que es un voltaje alto y por consiguiente producirá mucho fondo).

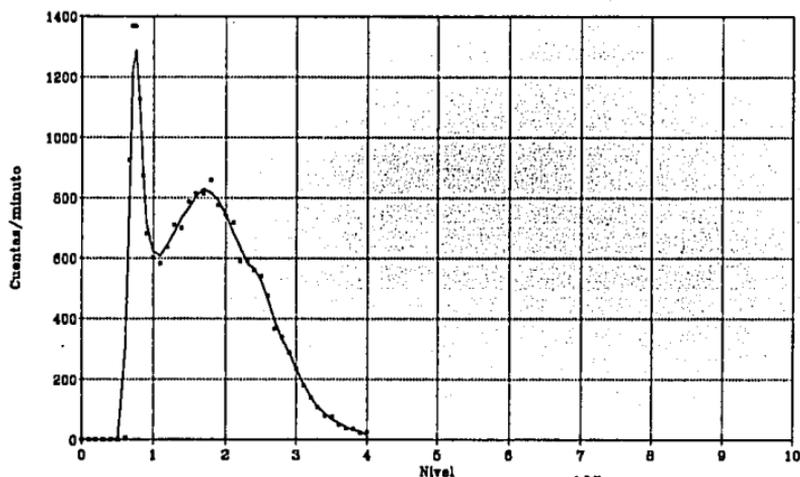
Se repite la operación, esta vez sin fuente, para conocer las cuentas correspondientes al fondo [f]. Se grafica  $(c-f)/f$  contra C.N.V., y en el punto donde cambia de signo la pendiente de la curva, es decir, el máximo, encontramos el voltaje óptimo, en este caso obtenemos un valor de 2.45 (gráfica 1).



Gráfica 1. Determinación del voltaje óptimo para el detector de NaI.

Sin embargo encontramos que al obtener el espectro de la fuente de  $^{137}\text{Cs}$  en este voltaje, el pico que resulta es muy estrecho, y con un número de cuentas muy bajo, por lo que comprobamos que el voltaje óptimo no precisamente es el más adecuado.

Además el espectro se encuentra dentro de la región en que se presenta un pico de ruido electrónico característico del equipo (gráfica.2).



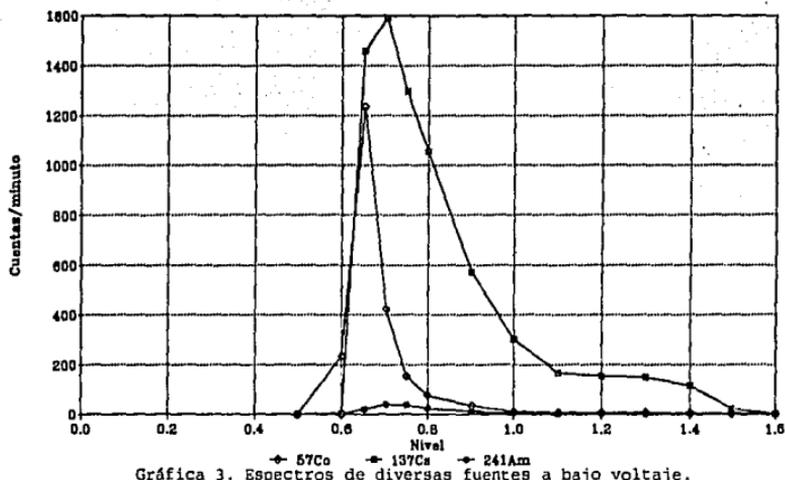
Gráfica 2. Espectro de la fuente de  $^{137}\text{Cs}$ .

Podemos observar el efecto en el tamaño y forma de los espectros al variar el voltaje. Al disminuirlo, el espectro se recorre hacia la izquierda, confundándose con el pico del ruido electrónico (gráfica 3).

Al aumentar el voltaje, el espectro se recorre sobre la escala de energía, hacia la derecha se define mejor, y aunque permanece el pico de ruido electrónico, éste se encuentra ahora más alejado de los picos de las fuentes.

También aumenta el fondo, pero aún así ofrece mejor información que a voltajes menores.

A 3.50 de C.N.V. el ruido no es mucho, pero aumenta considerablemente al aumentar el voltaje a 4.00.



### Calibración.

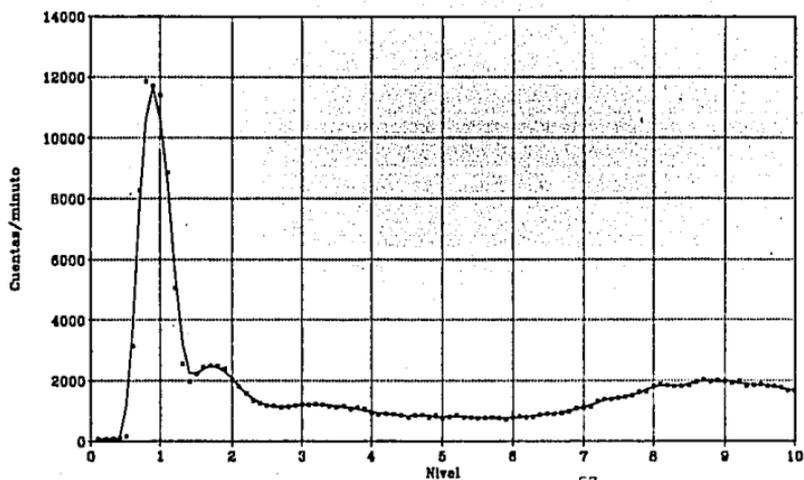
Para llevar a cabo la calibración se obtienen los espectros de varias fuentes radiactivas con energías conocidas, y en estas gráficas se localiza el centro de los picos. Se grafica la energía de los picos en keV contra el nivel correspondiente, para obtener la calibración del equipo para las mismas condiciones (gráficas 4,5,6).

De los espectros anteriores se obtienen los siguientes datos:

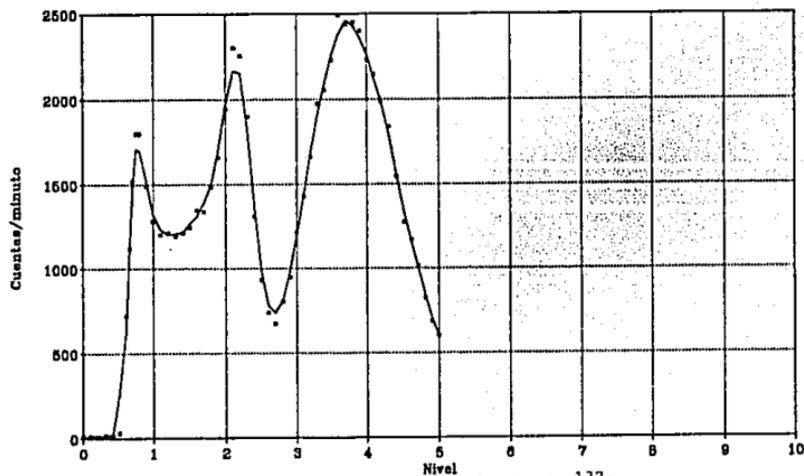
Fuente	Energía	Nivel del Umbral
$^{57}\text{Co}$	14.4 keV ( $\gamma$ )	1.70
$^{137}\text{Cs}$	32.2 keV ( $K\alpha_1$ del Ba)	3.75
$^{241}\text{Am}$	59.6 keV ( $\gamma$ )	6.90

con los que se determina la ecuación de la recta de calibración (gráfica.7):

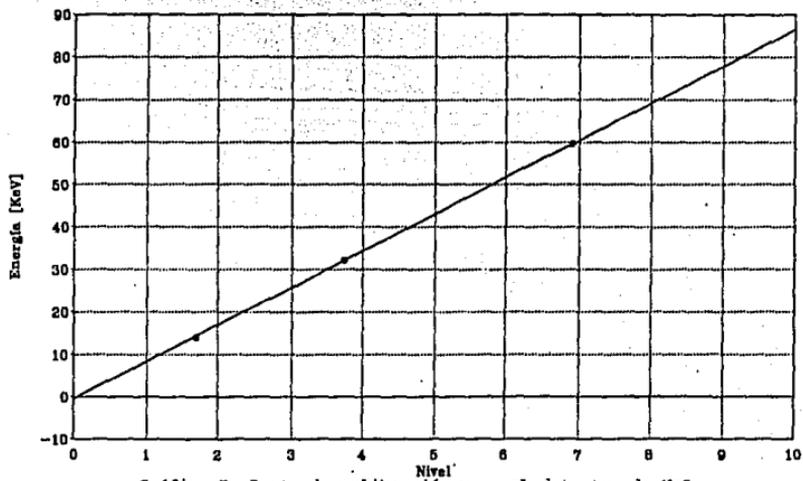
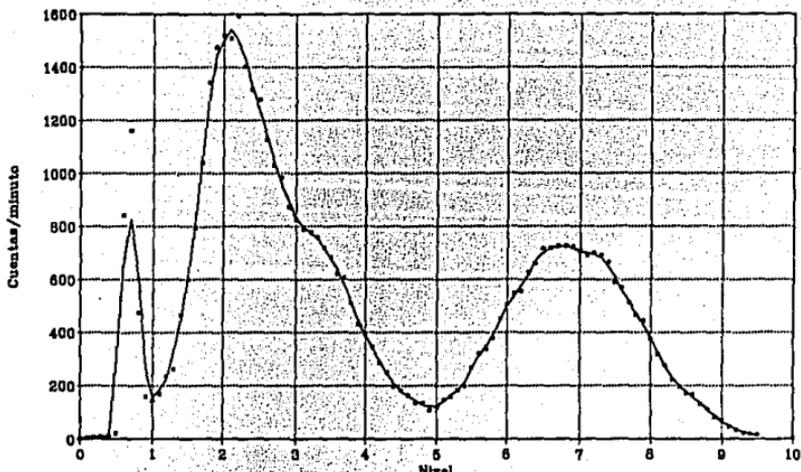
$$E = -0.385448 + 8.69282 * \text{Nivel}; \quad r = 0.99999$$



Gráfica 4. Espectro de la fuente de  $^{57}\text{Co}$ .



Gráfica 5. Espectro de la fuente de  $^{137}\text{Cs}$ .

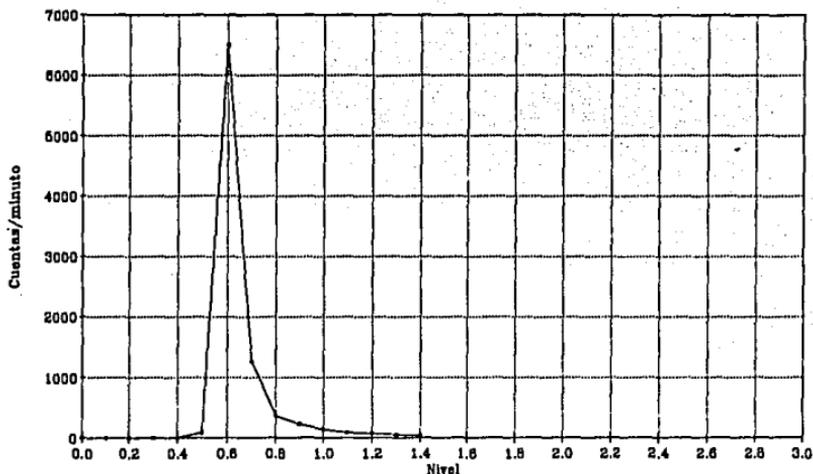


Debido a que al calcular por regresión la posición del pico de azufre éste se encuentra en el mismo lugar que el pico de ruido electrónico, se intenta recorrerlo modificando el voltaje.

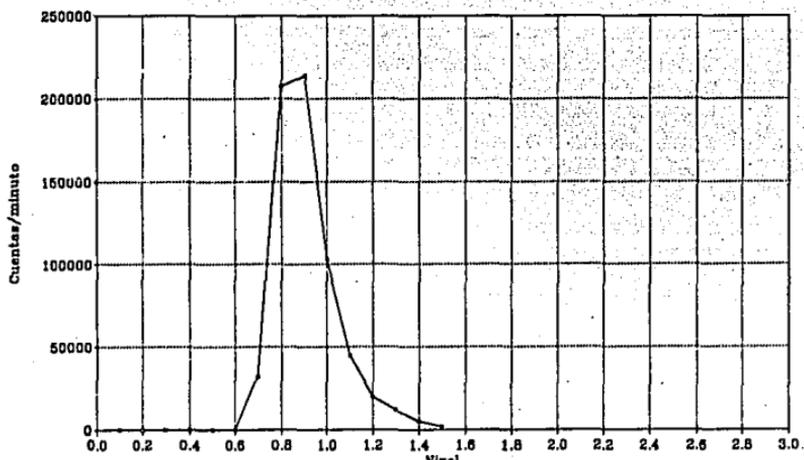
Se mide este pico a diferentes voltajes y se puede apreciar que se incrementa considerablemente al aumentar el voltaje (a 4.00 es alrededor de 40 veces mayor que a 3.00), con lo que se enmascaran aún más los picos de bajas energías (gráficas 8,9).

Para eliminarlo de otro modo se coloca blindaje en la parte inferior del detector, y se aterriza el tubo exterior del detector al mini-scaler por medio de un cable. Con ésto se consigue reducir considerablemente el tamaño del pico de ruido.

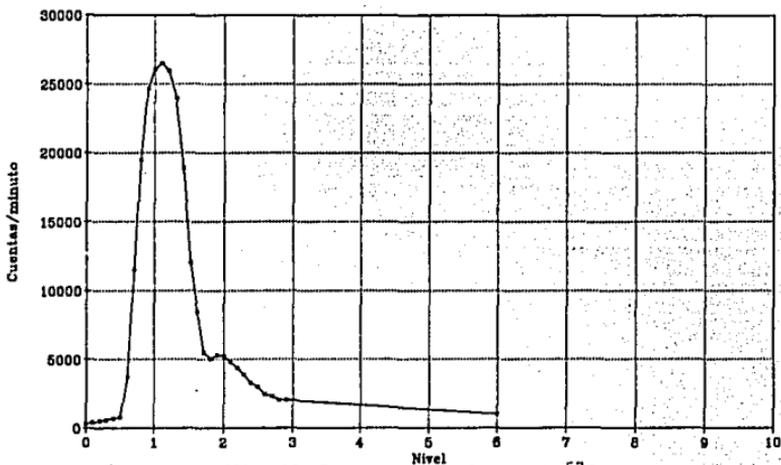
Al hacer esta modificación es necesario volver a calibrar el sistema, por lo que se obtienen nuevamente los picos de las mismas fuentes, varias veces para mayor exactitud, los cuales aparecen ligeramente recorridos sobre la escala del umbral respecto a los anteriores (gráficas 10,11,12).



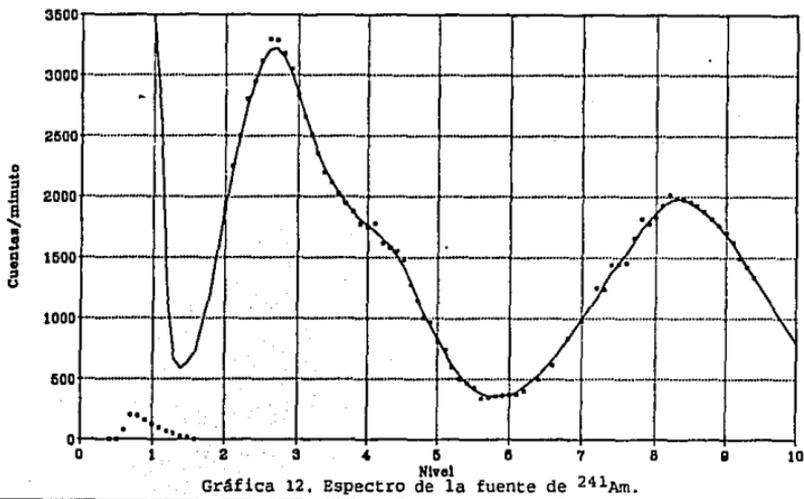
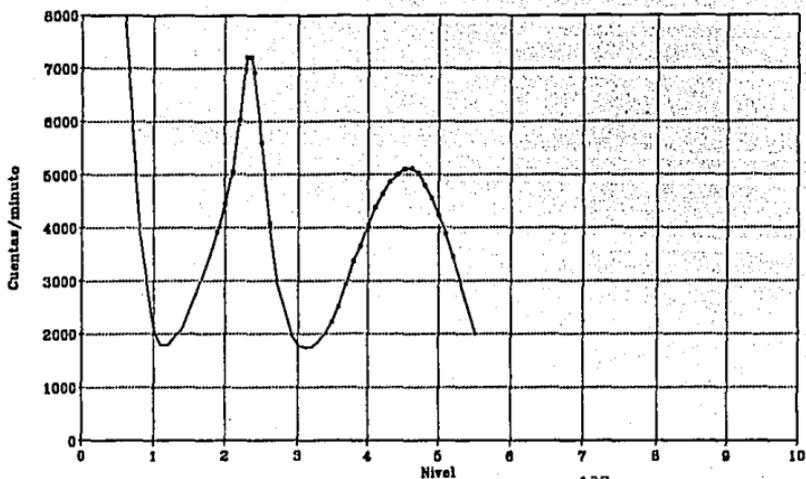
Gráfica 8. Pico de ruido electrónico del Miniscaler a 3.5 voltios.



Gráfica 9. Pico de ruido electrónico del Miniscaler a 4.0 voltios.



Gráfica 10. Espectro de la fuente de  $^{57}\text{Co}$ .



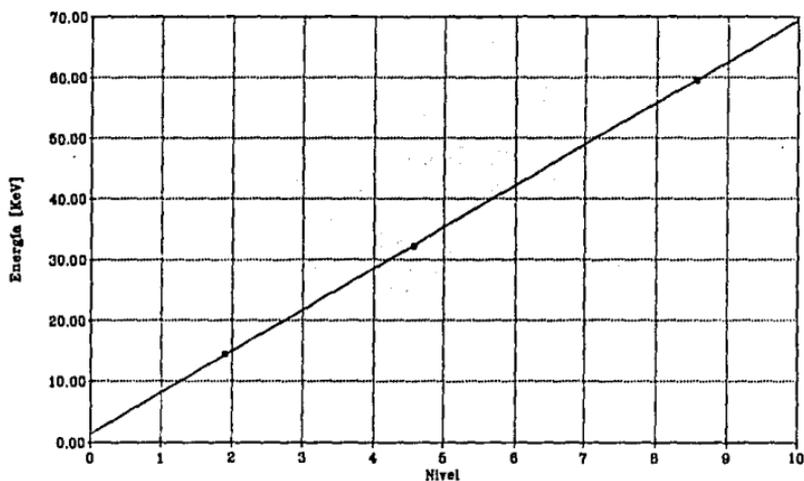
Graficando la energía de los picos anteriores contra el nivel obtenemos la nueva calibración.

Fuente	Energía	Nivel del Umbral
$^{57}\text{Co}$	14.4 keV ( $\gamma$ )	1.90
$^{137}\text{Cs}$	32.2 keV ( $K\alpha_1$ del Ba)	4.55
$^{241}\text{Am}$	59.6 keV ( $\gamma$ )	8.55

con los que se determina la ecuación de la recta de calibración (gráfica.13):

$$E = 1.39375 + 6.801249 * \text{Nivel}; \quad r = 0.99998$$

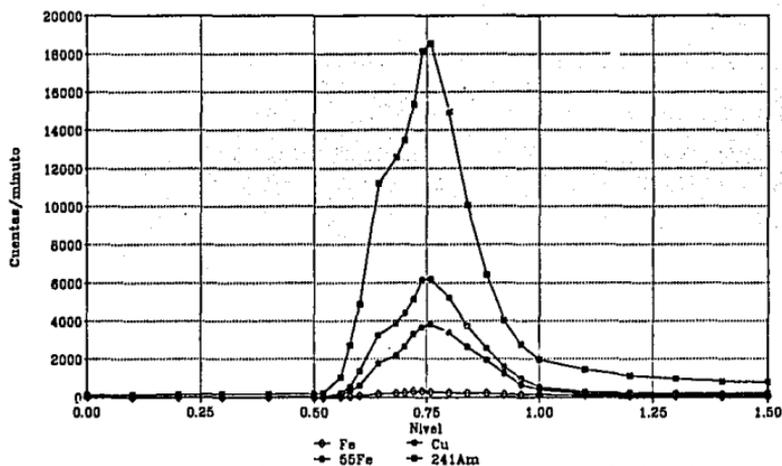
Una vez hecha la calibración se determina la zona en la que se espera encontrar el pico correspondiente al azufre.



Posteriormente se procede a colocar la fuente de excitación de americio, montada en el anillo, con la geometría del arreglo definitivo, y se comprueba que el blindaje de ésta sea adecuado de modo que para el detector la fuente quede totalmente escondida.

A pesar de que en la zona de interés el detector no registra cuentas, se presenta un pico de ruido electrónico de fondo, que se mantiene sin cambio al colocar una fuente de  $^{55}\text{Fe}$  (por su energía en esta zona debería de aparecer el pico del  $^{55}\text{Fe}$ ), pero aumenta de tamaño con la presencia de la fuente de americio, aunque exactamente en el mismo lugar.

Lo mismo sucede cuando se excita con la fuente de americio una placa de cobre, y una de hierro (gráfica 14).



Gráfica 14. Efecto de diferentes fuentes y elementos sobre el pico electrónico.

Como la zona de interés no muestra problemas de cuentas de fondo, se calculan los valores correspondientes en el umbral a las energías de los bordes de absorción de los filtros de fósforo y azufre.

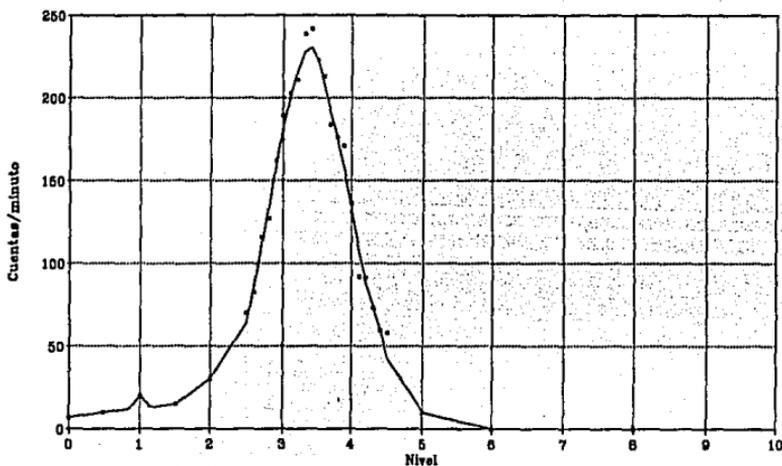
Se procede a balancearlos dentro de la ventana fijada con el mini-scaler que los incluya a ambos, pero el número de cuentas es tan bajo, que se decide reemplazar el filtro de azufre por el de cloro, con la intención de hacer la ventana más ancha y tener mayor número de cuentas. Se calcula su borde de absorción y se establece la nueva ventana.

Para balancear los filtros se coloca la muestra de azufre puro en polvo en el contenedor de PVC-Mylar, sobre el arreglo del detector con el portamuestra, en la geometría definitiva, se fija un nivel inferior  $T_h = 0.1$ , y una ventana  $W = 0.3$ , con el C.N.V. = 3.50 antes establecido.

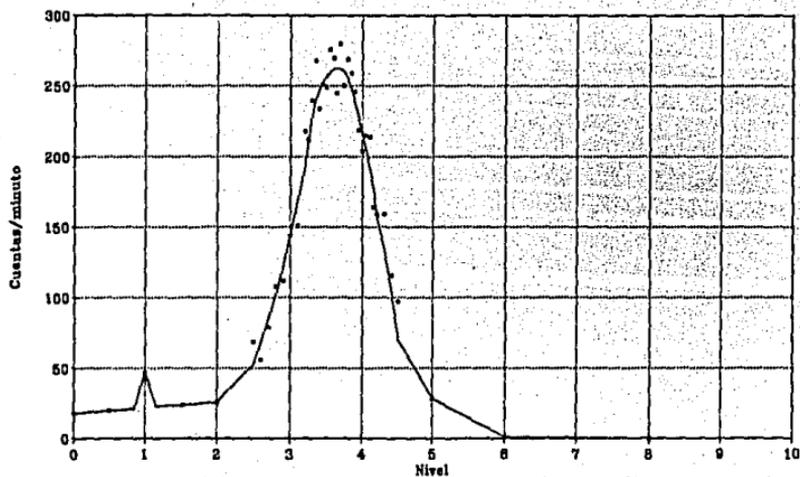
Al tomar las lecturas de 1 minuto se obtiene un número muy bajo de cuentas, por lo que se aumenta el tiempo a cinco minutos. Se encuentra que el número de cuentas con ambos filtros es muy parecido desde el principio, pero al tratar de balancearlos colocando laminillas de aluminio sobre el que daba mayor cantidad de cuentas, para hacerlas disminuir, no hay efecto significativo sobre el número total de cuentas.

Para afinar la calibración se calcula la posición de los picos de algunos elementos con energías características menores, para tener información en la zona más cercana al elemento de interés. Se obtienen los espectros por fluorescencia de plata, estaño e indio, pero los picos del fierro y el cobre, los que tienen energías aún más parecidas a las del azufre, se encuentran dentro de la zona del pico electrónico (gráfica 15,16,17).

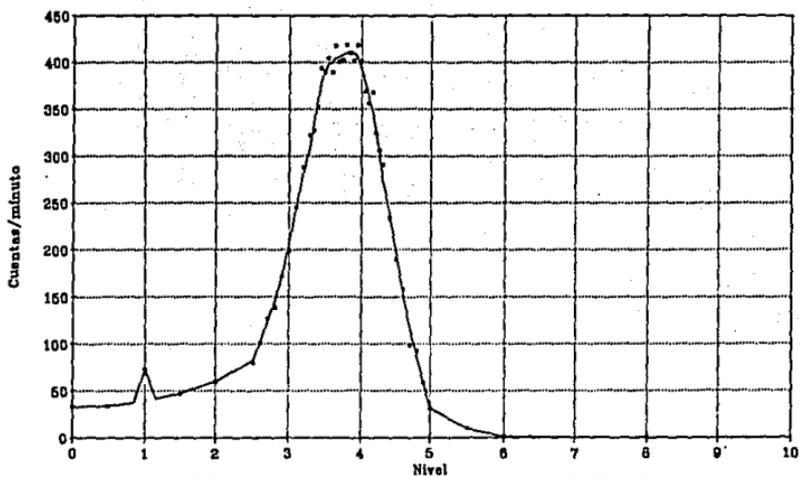
**Nota:** En todos los casos de la parte experimental en que se mencionan espectros obtenidos por fluorescencia la fuente de excitación utilizada es una fuente puntual de  $^{241}\text{Am}$  de 45 mCi contenida en un cilindro de acero inoxidable (Véase apéndice).



Gráfica 15. Espectro por fluorescencia de Plata.



Gráfica 16. Espectro por fluorescencia de Indio.



Gráfica 17. Espectro por fluorescencia de Estaño.

Con los espectros anteriores se obtienen los datos para la siguiente calibración:

Elemento	Energía	Nivel del Umbral
Ag	22.16 keV ( $K\alpha_1$ )	3.35
In	24.20 keV ( $K\alpha_1$ )	3.60
Sn	25.27 keV ( $K\alpha_1$ )	3.75

Dando la ecuación:  $E = -3.9942 + 7.8142 * \text{Nivel}; \quad r = 0.99939$

Con esta calibración se calcularon los bordes de absorción para el fósforo y el cloro sobre la escala del nivel, y se fijaron los extremos de la ventana con estos valores. Se tomaron varias medidas con las muestras de azufre en polvo en concentraciones diferentes pero no se observó ninguna tendencia y no se pudo establecer ninguna correlación con los datos obtenidos.

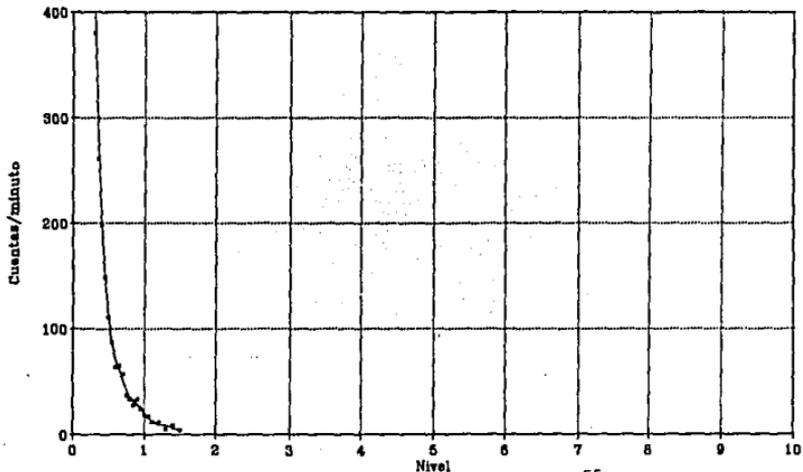
## Parte 2

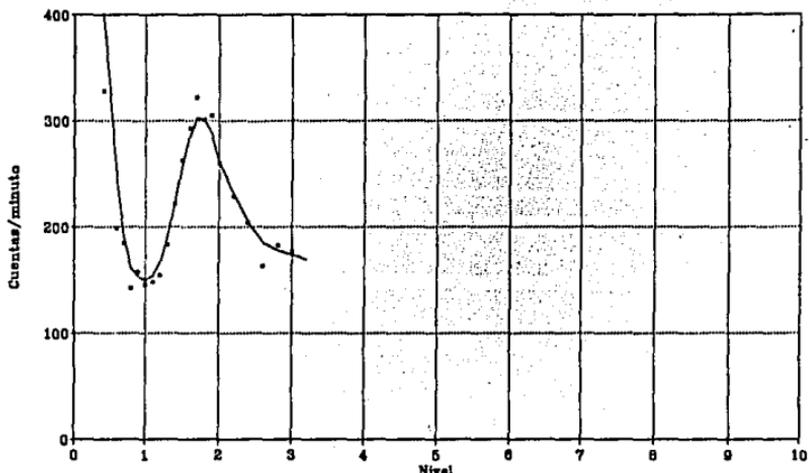
### Resultados experimentales del espectrómetro con detector de NaI con ventana de berilio y contador Ortec de módulos.

#### Calibración.

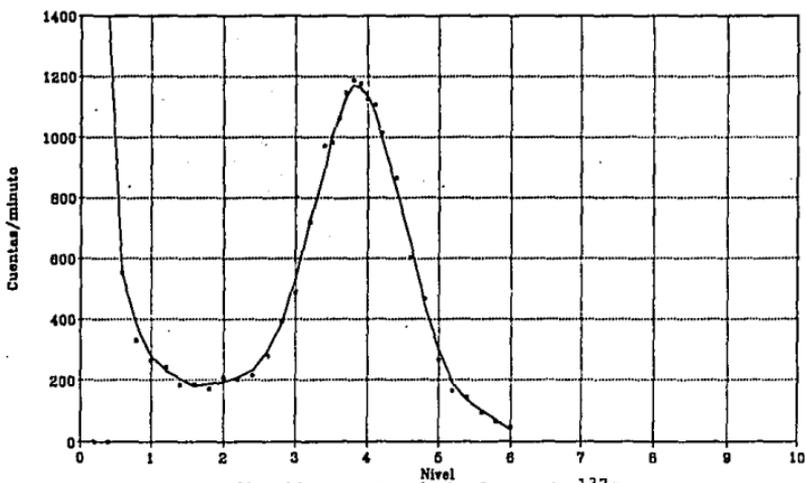
Para calibrar este equipo se obtienen los espectros de las mismas fuentes radiactivas con que se ha trabajado (gráficas 18,19,20,21).

A diferentes voltajes, el pico de ruido al principio de la escala aumenta de tamaño entre los 800 y 1000 voltios, pero de ahí en adelante parece estabilizarse, y lo que aumenta es el fondo (gráfica 22).

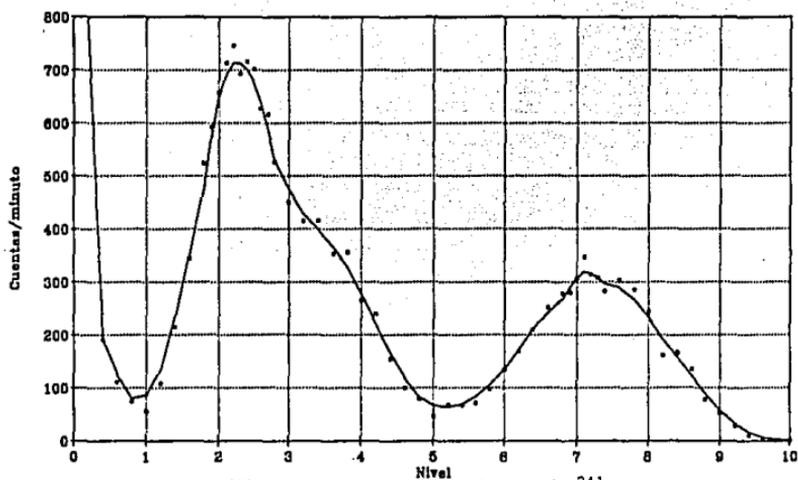




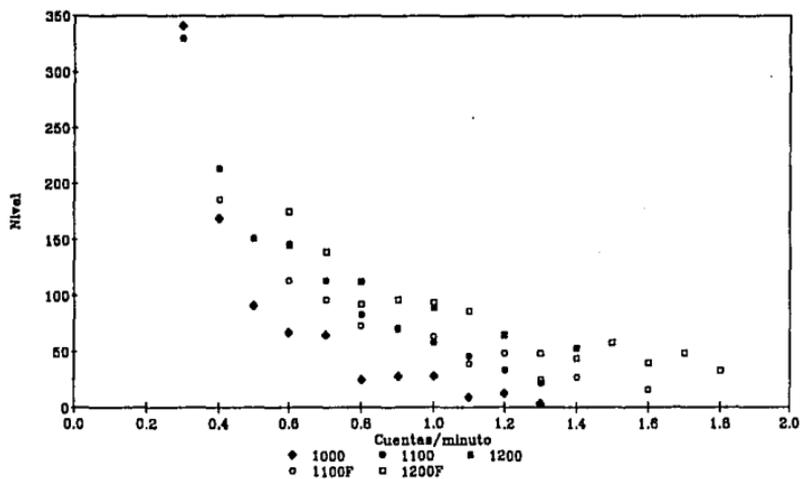
Gráfica 19. Espectro de la fuente de  $^{57}\text{Co}$ .



Gráfica 20. Espectro de la fuente de  $^{137}\text{Cs}$ .



Gráfica 21. Espectro de la fuente de  $^{241}\text{Am}$ .



Gráfica 22. Fondo a diferentes voltajes, con y sin fuente.

Con la fuente de  $^{55}\text{Fe}$  entonces se comprueba que estas energías realmente no son percibidas por el detector, ya que no se nota diferencia en el tamaño y la forma del pico cuando se coloca la fuente frente al detector, y cuando no hay fuente alguna, aún a diferentes voltajes, además de que por debajo de 0.6 el fondo es tan grande que se perdería cualquier información.

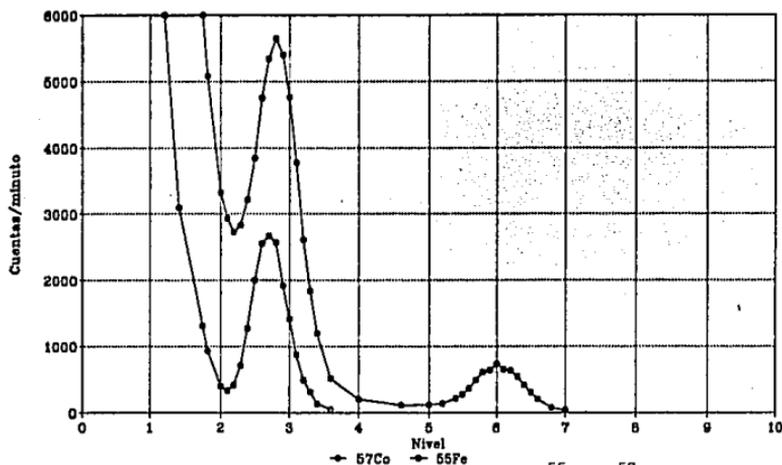
Por lo anterior se concluyó que el pico de azufre no puede ser detectado por el detector de NaI así que se decidió cambiar el detector por uno proporcional de gas.

### Parte 3

## Resultados experimentales del espectrómetro con detector proporcional de gas y contador Ortec de módulos.

### Calibración.

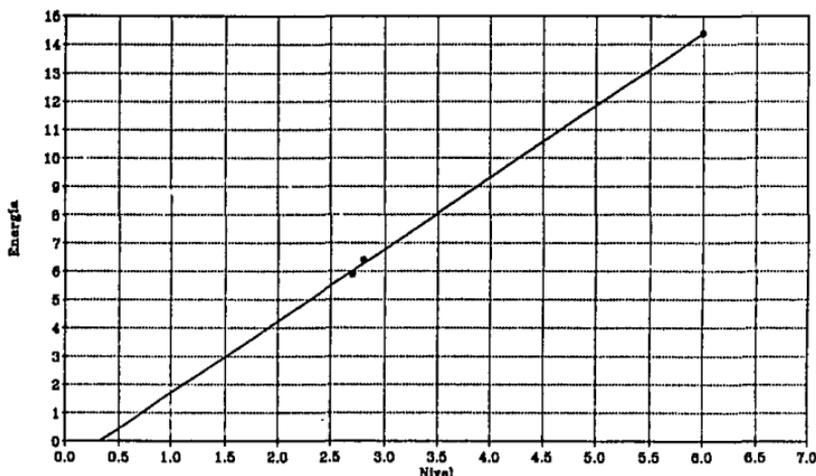
Para llevar a cabo la calibración se seleccionan desde el principio dos fuentes radiactivas con energías bajas, más cercanas a la del azufre,  $^{55}\text{Fe}$  y  $^{57}\text{Co}$  y se obtienen sus espectros. Con una ventana  $W = 0.1$ , y voltaje H.V. = 1600 voltios, el número de cuentas por minuto es muy bajo, por lo que para incrementar su número se aumenta el voltaje hasta el máximo recomendado (1950 voltios), mejorando bastante los resultados (gráfica 23).



Gráfica 23. Espectros de las fuentes de  $^{55}\text{Fe}$  y  $^{57}\text{Co}$ .

Con estos espectros podemos esperar que este detector sea capaz de percibir energías bajas incluyendo a la del azufre.

Sin embargo los picos se encuentran en una zona muy estrecha, y la recta de calibración tiene una pendiente muy grande (gráfica 24).



Gráfica 24. Recta de calibración a partir de  $^{55}\text{Fe}$  y  $^{57}\text{Co}$ .

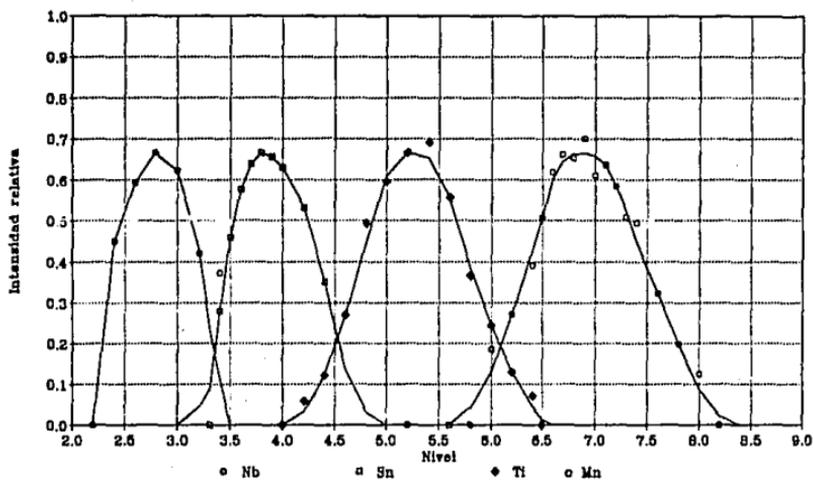
Con ayuda del analizador multicanal se modifican las condiciones del amplificador, para extender los espectros sobre la escala del umbral, y conseguir mayor precisión. Ya con estas condiciones se obtienen por fluorescencia los picos para varios elementos de bajo peso molecular, incluyendo al azufre (gráfica 25,26).

A partir de los espectros antes mencionados se obtienen los siguientes datos para la calibración:

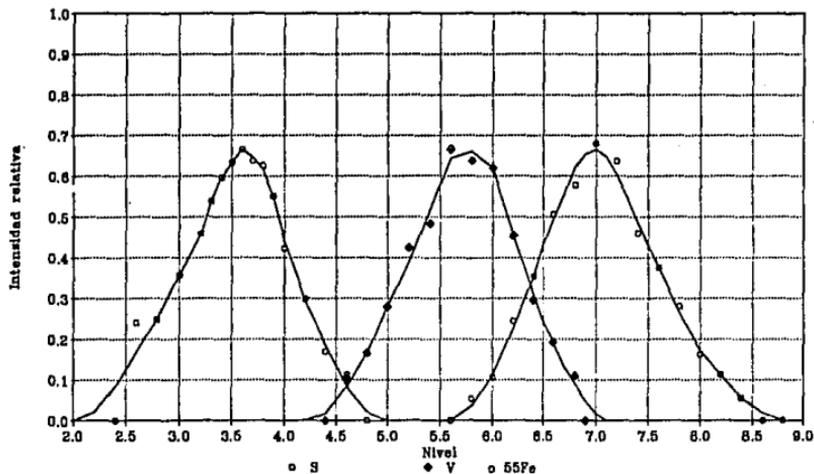
Elemento	Energía	Nivel	Elemento	Energía	Nivel
Nb	2.16 keV ( $K\alpha_1$ )	2.90	V	4.95 keV ( $K\alpha_1$ )	5.75
S	2.30 keV ( $K\alpha_1$ )	3.50	Mn	5.89 keV ( $K\alpha_1$ )	6.90
Sn	3.44 keV ( $K\alpha_1$ )	3.90	$^{55}\text{Fe}$	5.89 keV ( $K\alpha_1$ del Mn)	7.00
Ti	4.51 keV ( $K\alpha_1$ )	5.30			

Dando la ecuación de la recta de calibración (gráfica 27):

$$E = -0.59246 + 0.94431 * \text{Nivel}; \quad r = 0.98863$$



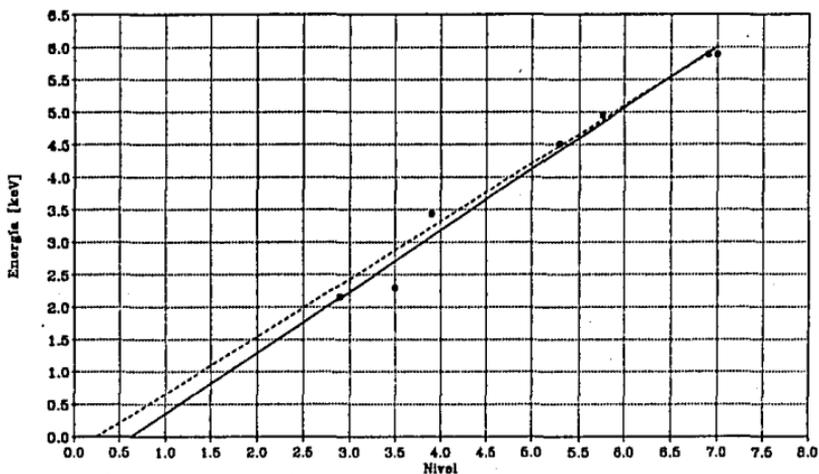
Gráfica 25. Espectros por fluorescencia de Nb, Sn, Ti, Mn.



Gráfica 26. Espectros por fluorescencia de S, V, y fuente de  $^{55}\text{Fe}$ .

Al obtener la recta de calibración con los datos de la gráfica anterior encontramos que todos los picos muestran un comportamiento sumamente lineal, excepto el correspondiente al azufre. El coeficiente de correlación es de 0.98863, pero al eliminar el dato del pico del azufre  $r$  mejora a 0.99563 y la ecuación de la recta de calibración:

$$E = -0.23111 + 0.88902 * \text{Nivel}; \quad r = 0.99563$$



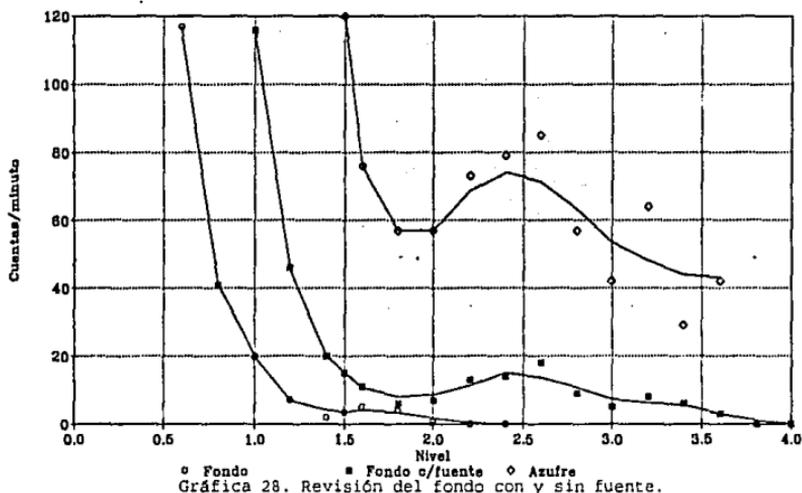
Gráfica 27. Recta de calibración para el detector proporcional.

Se utiliza el analizador multicanal para tener una idea más objetiva de la forma del espectro del azufre, para lo que se obtienen los espectros de algunos elementos y fuentes, y con sus picos se hace una nueva calibración.

Se ubica el pico del azufre, pero al calcular a partir de éste la energía correspondiente por medio de la ecuación, resulta que esta energía corresponde exactamente a la del kriptón, por lo que podemos suponer que la energía del azufre al ser tan baja es absorbida por el gas, produciendo fluorescencia de kriptón dentro del mismo tubo (aunque éste último no ha sido comprobado).

Con ayuda del analizador multicanal se manipula el amplificador para reducir el tamaño del pico del kriptón y tratar de realzar el del azufre, para evitar confundir los picos. Sin embargo al modificar las condiciones del amplificador es necesario calibrar nuevamente el equipo.

Se verifica la cantidad de ruido con y sin fuente, y se comprueba la presencia del pico del azufre (gráfica 28).



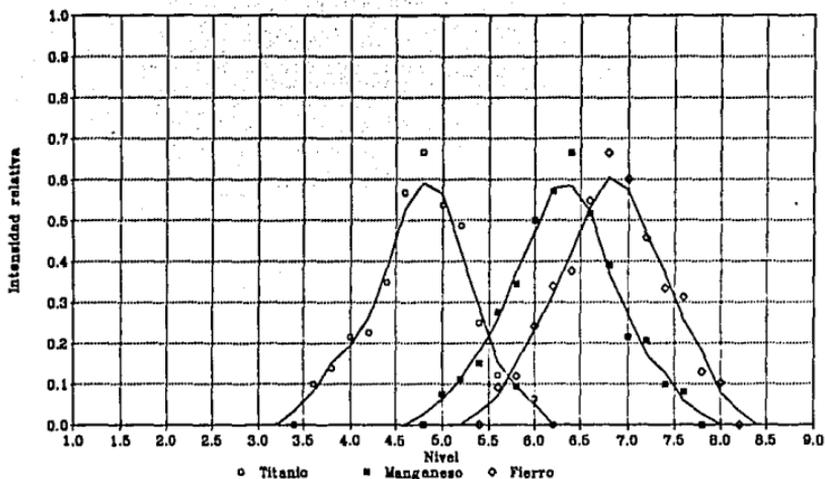
Gráfica 28. Revisión del fondo con y sin fuente.

Para volver a calibrar se obtienen nuevamente algunos picos (gráficas 29,30), tanto por fluorescencia como de fuentes radiactivas.

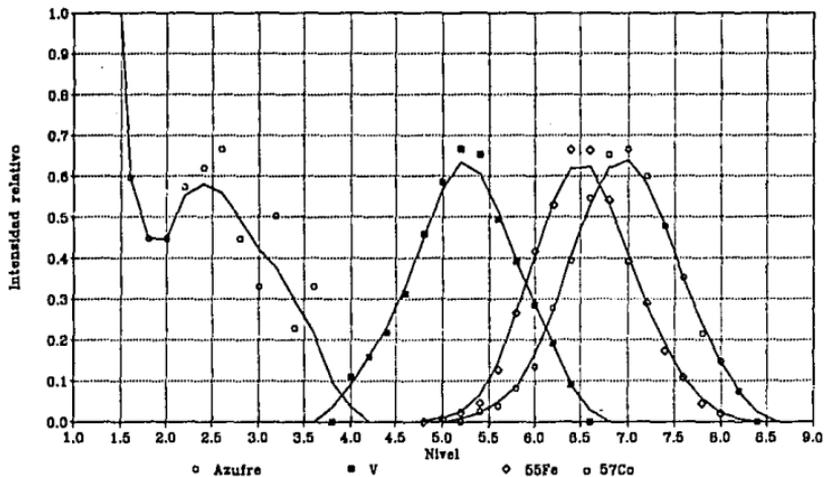
Con los espectros anteriores se obtienen los datos para la siguiente calibración:

Elemento	Energía	Nivel	Elemento	Energía	Nivel
S	2.30 keV ( $K\alpha_1$ )	2.40	$^{55}\text{Fe}$	5.89 keV ( $K\alpha_1$ del Mn)	6.50
Ti	4.51 keV ( $K\alpha_1$ )	4.80	Fe	6.40 keV ( $K\alpha_1$ )	6.80
V	4.95 keV ( $K\alpha_1$ )	5.25	$^{57}\text{Co}$	6.40 keV ( $K\alpha_1$ del Fe)	6.90
Mn	5.89 keV ( $K\alpha_1$ )	6.30			

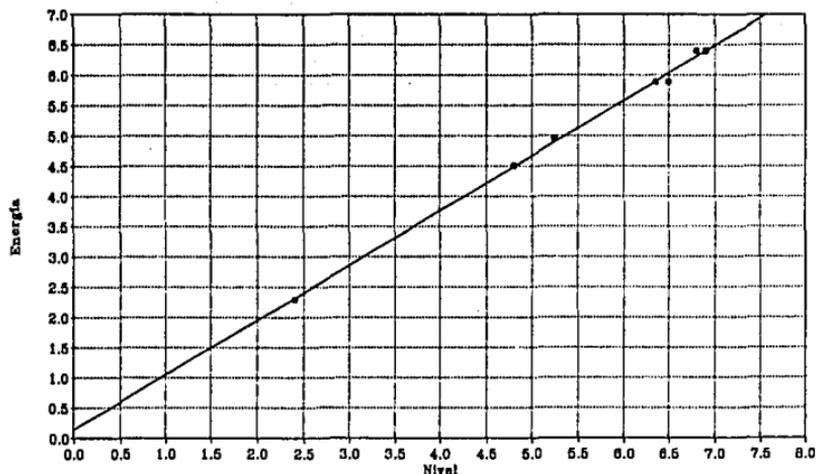
$$E = 0.138705 + 0.90689 * \text{Nivel}; \quad r = 0.99872$$



Gráfica 29. Espectros por fluorescencia de Ti, Mn, Fe



Gráfica 30. Espectros por fluorescencia de S, V, y fuentes de  $^{55}\text{Fe}$   $^{57}\text{Co}$



Gráfica 31. Recta de calibración para el detector proporcional.

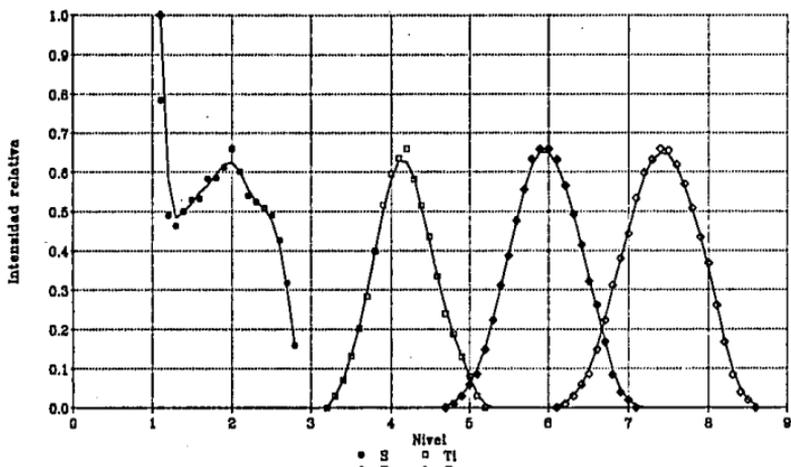
Dado que el número de cuentas del pico del azufre resulta muy bajo, con ayuda del multicanal, se aumenta la ganancia fina del amplificador, con lo que se consigue incrementar su número y mejorar la forma del espectro, pero hay que calibrarlo nuevamente, para lo que se obtienen los siguientes picos por fluorescencia (gráfica 32):

Elemento	Energía	Nivel
Ti	4.51 keV ( $K\alpha_1$ )	4.15
Fe	6.40 keV ( $K\alpha_1$ )	5.95
Cu	8.04 keV ( $K\alpha_1$ )	7.43

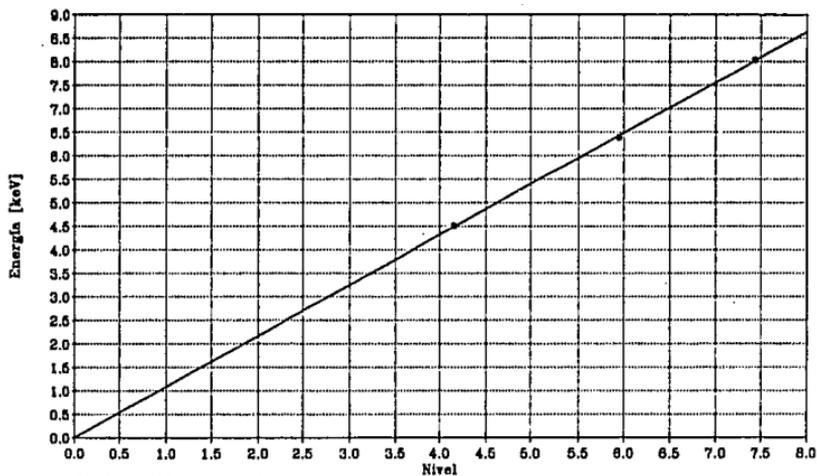
Que nos da la ecuación de la recta de calibración (gráfica.33):

$$E = 0.03340 + 1.07528 * \text{Nivel}; \quad r = 0.9998$$

Con la recta de calibración anterior se calcula la posición del pico del azufre, y se establecen los niveles correspondientes para los bordes de absorción de los filtros:



Gráfica 32. Espectros por fluorescencia de S, Ti, Fe, Cu.



Gráfica 33. Recta final de calibración para el detector proporcional.

Elemento	Energía	Nivel calculado
S	2.30keV ( $K\alpha_1$ )	2.10
Filtro	Bordes de abs.	Nivel calculado
P	2.143keV (K)	1.96
Cl	2.819keV (K)	2.59

Al obtener el espectro de azufre (incluido en la gráfica 32), el pico se encuentra en el nivel 2.0, y utilizando los niveles calculados de las ventanas, el número de cuentas es muy bajo. Centrando el pico se establecen los niveles de la ventana, con un ancho igual al ancho a la mitad de la altura de los picos de los otros elementos con que se hizo la calibración.

En base a lo anterior se fija el nivel de la ventana principal de 1.60 a 2.40, de modo que incluya la mayor parte del pico de azufre sin incluir el ruido electrónico al principio de la escala del nivel.

Para sustraer el fondo, se establece una ventana adicional, de 1.30 a 1.60.

Se toman lecturas durante 4 minutos del número de cuentas para cada muestra utilizando el filtro de fósforo, el de cloro y también sin filtro, en cada ventana.

El proceso anterior se repite para cuatro muestras de petróleo Maya II diluido con xileno para contar con diferentes concentraciones de azufre.

Al realizar las lecturas encontramos que la ventana de 1.30 a 1.60 presenta una tendencia que relaciona el número de cuentas con la concentración, ya que no solo incluye fondo, sino también parte del pico del azufre.

La ventana principal muestra mejor correlación de concentración a número de cuentas que la adicional, en tanto que se aprecia una mejor correlación para las lecturas obtenidas con los filtros, especialmente con el de fósforo, que con las lecturas hechas sin filtro como era de esperar.

Se hace una regresión lineal para el número de cuentas obtenidas con los dos filtros en las dos ventanas a diferentes concentraciones, y se selecciona la combinación de condiciones con las que se obtiene la ecuación que mejor relaciona la concentración con el número de cuentas.

La mejor correlación se logró con el filtro de fósforo en la ventana de 1.30 a 1.60, y con el mismo filtro en la de 1.60 a 2.40, y se obtiene la siguiente ecuación de la forma:

$$C = K + X_1 z_1 + X_2 z_2$$

donde:  $K = 1.9553$

$$X_1 = 1.662 \cdot 10^{-3}$$

$$X_2 = -3.510 \cdot 10^{-3}$$

$z_1$  = número de cuentas obtenidas con el filtro de fósforo en la ventana de 1.60 a 2.40

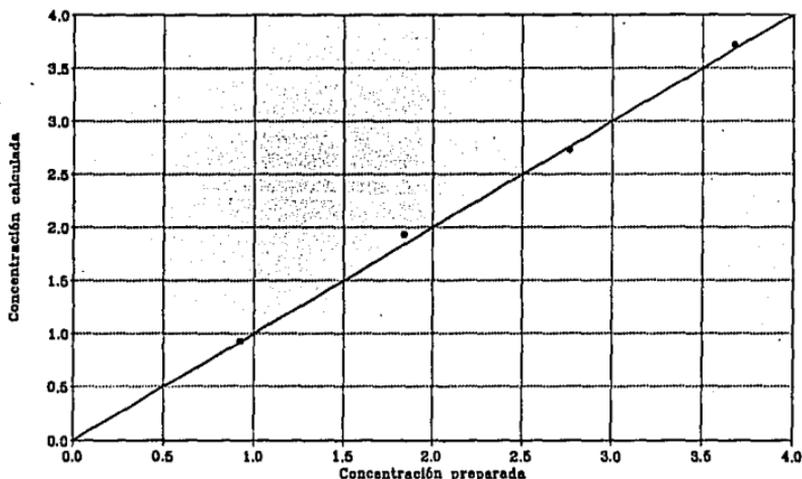
$z_2$  = número de cuentas obtenidas con el filtro de fósforo en la ventana de 1.30 a 1.60

$$r = 0.9986$$

quedando:

$$C = 1.9553 + 0.001662(z_1) - 0.00351(z_2)$$

Para preparar las muestras se utiliza petróleo crudo del tipo Maya II ya que se tiene muy bien determinada su concentración (por absorción atómica), y se diluye en diferentes proporciones con xileno puro. El volumen que se utiliza es de 50 mililitros, equivalente a 13 milímetros de espesor. Las concentraciones que se utilizan, y las que se calculan a partir de la ecuación son las siguientes (gráfica.34):



Gráfica 34. Concentración calculada contra concentración preparada.

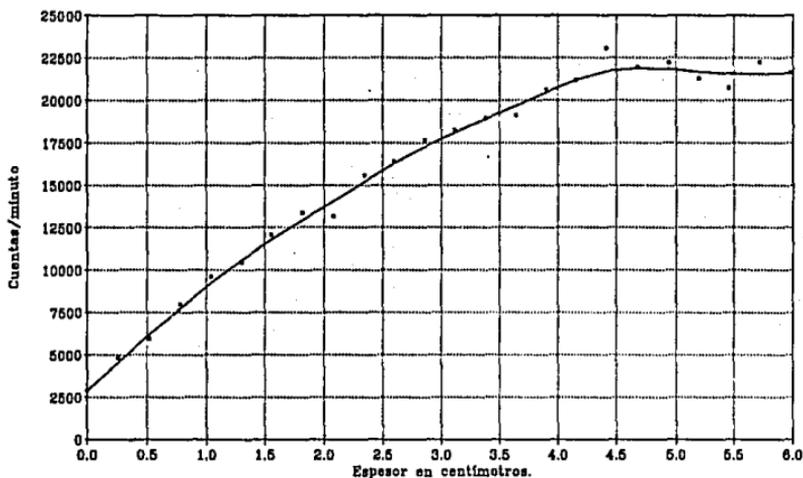
Muestra	concentración preparada	concentración calculada
1	0.92%	0.93%±0.12
2	1.84%	1.93%±0.12
3	2.76%	2.73%±0.12
4	3.68%	3.72%±0.12

#### *Determinación del espesor óptimo.*

Ya que se han establecido las condiciones de operación más adecuadas y se comprueba que se puede calcular la concentración a partir del número de cuentas con buenos resultados se procede a mejorar las mediciones buscando el espesor óptimo de operación.

Para ello se sigue la metodología explicada en la sección 4.4, y se elabora la gráfica correspondiente.

A partir de esta gráfica (35) se puede observar que su comportamiento es más o menos lineal hasta los 1.3 centímetros de espesor (50 ml), después de los cuales disminuye la pendiente, y a partir de los 4.4 cm. (170 ml), la curva se aplatina y no aumenta el número de cuentas al aumentar el espesor.



Gráfica 35. Determinación del espesor óptimo.

Para asegurar que las variaciones en el espesor no afecten al número de cuentas, éste se fija en 6.2 cm. (240 ml.).

Se vuelven a tomar lecturas con la ventana de 1.60 a 2.40 para las cuatro concentraciones, y se encuentra que el número de cuentas permanece prácticamente constante, ya que al parecer el efecto de la concentración resulta anulado por los efectos de absorción de la matriz de petróleo, de modo que no se puede establecer la correlación entre el número de cuentas y la concentración de la muestra.

Debido al problema anterior se decide seguir utilizando el espesor con el que se había venido trabajando, ya que ha dado buenos resultados y es fácil de medir y de manipular.

Al realizar mediciones con un espesor intermedio de 2.6 cm. (100 ml), se encuentra que los datos muestran la tendencia esperada, pero la diferencia en el número de cuentas entre las diferentes concentraciones es menor que las que ya se han obtenido antes.

*Determinación del porcentaje de error.*

De las 300 lecturas de un minuto tomadas en las mismas condiciones que las lecturas para calcular la concentración (como se explicó en el inciso 4.5), se obtuvo la siguiente información:

$$\begin{array}{ll} n = 300 & \Sigma x = 611826 \\ x = 2039.42 & \sigma = 60.0466 \end{array}$$

y con estos datos se elaboró la curva gaussiana a partir de la ecuación de la misma sección:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} e^{-(1/2)[(x-\mu)/\sigma]^2}$$

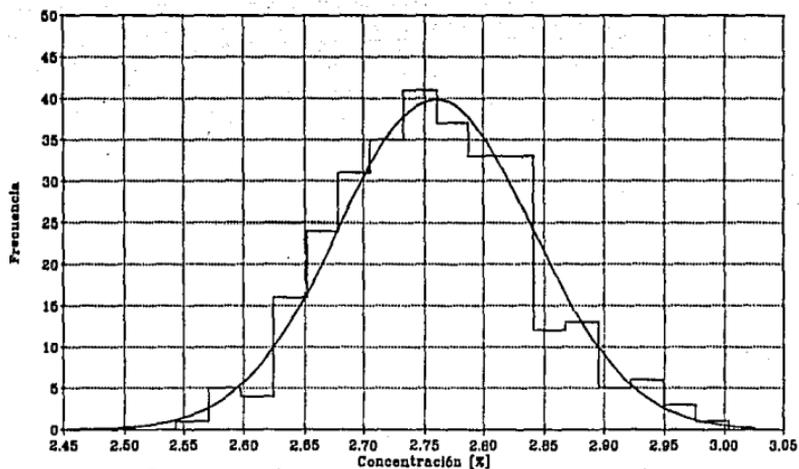
al igualar el área bajo la curva obtenida con la ecuación, se puede ver la relación entre el histograma de distribución de frecuencia y la distribución normal (gráfica 36).

A partir de los resultados anteriores podemos establecer que las mediciones que realicemos tendrán un error de  $\pm 0.12$  en concentración por ciento, con una confiabilidad de 95%

Una vez que se ha establecido la ecuación para calcular la concentración a partir del número de cuentas y determinado el porcentaje de error, se procedió a analizar muestras de petróleo de diferentes características.

Estas muestras se analizaron bajo las mismas condiciones en que se analizaron las diluciones de Maya II:

Muestra	concentración reportada	concentración calculada
Olmeca II	0.86%	0.61%±0.12
Olmeca I	0.92%	1.04%±0.12
Istmo	1.19%	1.68%±0.12
Maya I	3.88%	3.38%±0.12
Residuo atmosférico	3.87%	3.81%±0.12



Gráfica 36. Histograma de distribución de frecuencias.

## 6. ESTUDIO ECONOMICO.

El costo del espectrómetro que cumple con los requisitos para cuantificar de manera satisfactoria la concentración de azufre en petróleo crudo utilizando el detector de gas y el equipo de módulos Ortec, a mediano y largo plazo y dependerá de diversas consideraciones tanto técnicas como fiscales.

El valor del detector proporcional de gas utilizado es de aproximadamente N\$3,500.00 (US\$1,000.00).

La electrónica asociada, es decir el preamplificador, el amplificador, el selector de altura de pulso, el escalador, el control de tiempo, la fuente de alto voltaje, los cables y el gabinete cuestan alrededor de N\$19,000 (US\$5,500.00).

La fuente de <sup>241</sup>Am modelo A.M.C. 25 cuesta alrededor de N\$1,750.00 (US\$500.00), lo que hace un total para el espectrómetro de aproximadamente N\$24,250 (US\$7,000.00).

El tiempo de vida útil del espectrómetro dependerá, como en muchos equipos, del manejo y los cuidados con que se utilice. El tiempo de vida media de la fuente es lo suficientemente largo como para tomarlo en cuenta. El desgaste del equipo electrónico y el detector es mínimo, y mientras se utilicen en las condiciones adecuadas (operandolo a voltaje adecuado, a los niveles de temperatura y humedad recomendados, etc.), estarán menos expuestos a un deterioro drástico.

Suponiendo un tiempo de vida útil del equipo de cinco años, sin tomar en cuenta los gastos de operación y mantenimiento, ni depreciación o como gasto para deducción de impuestos se podría estimar un costo diario de alrededor de N\$13.30 (US\$3.85), suponiendo que este costo representa el 40% del costo real del equipo considerando depreciación, pago de nómina, gastos de mantenimiento y otros factores, el costo se eleva hasta alrededor de N\$33.20 (US\$9.60), por lo que una empresa que requiera de análisis químicos rutinarios, podría considerar la adquisición de un equipo en vez de realizar el gasto de dichos análisis, con el consiguiente ahorro de tiempo, manipulación de las muestras, y de la disponibilidad casi inmediata de los resultados.

Los laboratorios comerciales que se dedican a realizar este tipo de análisis cobran por determinación de azufre en petróleo, presente como sulfitos entre N\$50 y N\$55 (US\$14.50 y US\$15.95), y como sulfuros entre N\$80 y N\$90 (US\$23.20 y US\$26.00), según la Norma Oficial Mexicana correspondiente.

Si se tratara de un equipo destinado a prestar servicio a terceros, suponiendo determinaciones de cualquier elemento, considerando el mismo tiempo de vida, el costo sería de N\$13.30 (US\$3.85) {equipo de reposición} + N\$51.70 (US\$15.00) {salario de un técnico medio} + N\$4.65 (US\$1.35) {gastos fijos, variables, mantenimiento y otros} dando un total de N\$69.70 (US\$20.20)/ número de análisis realizados cada día, por lo que el precio de un análisis estaría sujeto a la demanda del servicio, y también a la complejidad y a la naturaleza de la muestra.

En cuanto a la recuperación como inversión, la Ley del Impuesto sobre la Renta basándose en diferentes criterios establece un porcentaje máximo autorizado de deducción al monto original de la inversión, por lo que tomando en cuenta el tipo de equipo, hasta cierto punto se le puede considerar dentro de más de una categoría, por lo que restaría determinar cual resulta la mas conveniente:

Artículo 44, sección VII, apartado a: *Deducción del 25%: Tratándose de equipo de cómputo electrónico.*

Artículo 44, sección X, apartado b: *Deducción del 50%: Para equipo destinado a prevenir y controlar la contaminación ambiental, en cumplimiento con las disposiciones legales respectivas.*

En la misma ley existe un apartado que estipula el caso de que el equipo se utilizara permanentemente en el territorio nacional y fuera de las áreas metropolitanas y de influencia del Distrito Federal, Guadalajara y Monterrey, por lo que se podría recurrir al artículo 51 "Opción para deducción inmediata de inversiones de bienes nuevos de activo fijo". mediante el cual los contribuyentes podrán optar por efectuar la deducción inmediata en lugar de las previstas en los artículos 41 y 47 de la Ley., deduciendo en el ejercicio en que se efectúe la inversión de los mismos, en el que se inicie su utilización o en el ejercicio siguiente, la cantidad que resulte de aplicar, al monto original de la inversión, únicamente los porcentos que establece éste artículo.

Artículo 51, sección I, apartado g: *Deducción del 91% tratándose de equipo destinado a prevenir y controlar la contaminación ambiental, ...equipo destinado directamente al desarrollo de tecnología en el país.*

Artículo 51, sección I, apartado i: *Deducción del 89% tratandose de equipo de computo electrónico consistente de una máquina o grupo de máquinas...*

De cualquier modo resulta evidente que resulta mas económico y práctico disponer en todo momento del equipo y tener los resultados en pocos minutos, si de ello depende el control de calidad, o la seguridad de los equipos que puedan dañarse por la presencia del azufre.

## 7. CONCLUSIONES

Aunque desde un principio se tenía conocimiento de las dificultades que planteaba el montar un equipo como el que se deseaba, con un detector de pobre resolución en la zona de operación para un elemento de baja energía, y un escalador que se sabe que presenta un pico de ruido electrónico al principio del nivel del discriminador, se hizo lo posible por apegarse al objetivo original.

A partir del análisis de los resultados experimentalmente obtenidos se pudieron corroborar algunas suposiciones, y se buscó establecer las mejores condiciones de operación para cada espectrómetro en su oportunidad.

La combinación del detector de NaI y el contador mini-scaler, a pesar de ser la más cómoda, y la que se apegaba más al objetivo inicial de la presente investigación, un equipo sencillo de operar, portátil, menos delicado que otros y de bajo costo, resultó no ser viable, ya que exactamente en la zona donde se esperaba encontrar el pico del azufre, aparecía un pico de ruido electrónico que además aparece en todos los otros equipos Eberline semejantes.

Este pico enmascaraba cualquier información, ya que únicamente aumentaba su tamaño, a pesar de ser excitado con fluorescencia proveniente de diferentes elementos de bajas energías características, por lo que aunque tal vez se pudiera establecer una correlación entre el tamaño del pico y la concentración de una muestra, no se podría discriminar entre las cuentas provenientes de diferentes elementos en un rango de energías bajas.

Se realizaron varias mediciones con las muestras de azufre en polvo en diferentes concentraciones, y se obtuvo un número muy bajo en la diferencia de cuentas con los filtros de azufre y de fósforo, por lo que se decidió reemplazar al primero por un filtro de cloro, con lo que se obtuvo una diferencia en cuentas mayor que con el otro par de filtros, pero los resultados no mostraban ninguna tendencia que llevara a establecer alguna correlación adecuada.

Dado lo poco reproducibles y confiables resultados de las pruebas con diferentes concentraciones, y que el pico de ruido electrónico se encuentra en el mismo lugar donde se localizaría el pico del azufre se decidió sustituir el equipo Eberline "mini-scaler" con un equipo Ortec, de mejor calidad.

La resolución del sistema originalmente planteado resulta bastante deficiente para elementos de peso atómico por debajo del zinc (8.63 keV.), pero al parecer ofrece buenos resultados a partir de elementos con energías comparables a la de la plata (22.16 keV)

Para corregir este problema se reemplazó el miniscaler con un equipo más fino, pero también más caro y complicado. Al trabajar con este equipo, se eliminó el problema de ruido electrónico, y se comprobó que en realidad el detector de NaI con ventana de berilio no es capaz de detectar energías tan bajas como las que se pretenden trabajar.

Se eliminó la suposición que la calidad del escalador fuera la única responsable, con lo que se demostró que el detector que se ha utilizado tampoco cumple con las características necesarias para operar adecuadamente en las condiciones que se requirieren.

Se encontró que el detector de NaI con ventana de berilio no era capaz de percibir la fuente de  $^{55}\text{Fe}$  (5.89 keV), pero sí la fuente de  $^{57}\text{Co}$  (6.40 keV), por lo que energías tan bajas como la del azufre no serían percibidas. Entonces fué reemplazado por un detector proporcional de gas que aunque tiene menor eficiencia que el de NaI tiene mejor resolución a menores energías.

El equipo Ortec y el detector proporcional de gas, resultó ser el arreglo que cumplía con la calidad suficiente para evitar problemas de ruido electrónico y de fondo, y la capacidad de detectar las bajas energías del azufre, a pesar del problema de la fluorescencia interna del gas del detector, el cual pudo ser disminuído significativamente.

Como se ha mostrado, es posible determinar la concentración de azufre en muestras de petróleo crudo con el sistema antes descrito con muy buena correlación, y con una medida de dispersión bastante aceptable ( $\pm 0.12\%$ ).

Dado que el azufre es el elemento contaminante en mayor concentración pero uno de los de menor peso molecular (lo que se traduce en menor energía), que esperamos encontrar en el petróleo crudo, podemos suponer que casi cualquier otro elemento de mayor peso molecular resultará significativamente más fácil de cuantificar, ya que al ser de mayor energía se encontrará en una zona en que el detector será mucho más eficiente, ya que como se puede ver en las gráficas 29 y 30 obtenemos picos mejor definidos y con un número mucho mayor de cuentas.

El defecto que presentó el arreglo final del equipo fue la variación en el número de cuentas debido a ligeras modificaciones en la presentación de la muestra, que a pesar que se trató de alterarlas lo menos posible, siempre estuvieron sujetas a los errores experimentales.

De cualquier modo, los resultados obtenidos no están del todo alejados de la realidad, por lo que podemos suponer que realizando una calibración adecuada con muestras bien estandarizadas en el mismo sitio de trabajo antes de analizar las muestras problema, y optimizando la geometría, y la forma de presentación de la muestra para evitar esas pequeñas variaciones que se traducen en mayores variaciones en el número de cuentas, se podría disminuir este problema considerablemente.

Finalmente, es importante subrayar que la muestra no necesita de tratamiento previo, lo que simplifica la rutina de análisis. Aunque las muestras de petróleo resultan muy baratas y pueden ser desechadas después de su análisis (aunque algunos estándares de calibración pueden resultar costosos), dado que es un procedimiento no destructivo, se pueden revisar nuevamente cuantas veces sea necesario, y cambiando los filtros se pueden detectar distintos elementos casi al mismo tiempo, por lo que este tipo de instrumento analítico tiene muchas posibilidades de aplicación en distintos campos tanto de la ciencia como de la industria, siempre tomando las medidas de seguridad necesarias para evitar posibles accidentes.

## 8. APENDICE.

### 8.1 Especificaciones del detector empleado.

El detector proporcional de gas que se utilizó tiene las siguientes especificaciones:

Gas	: Kr
Ventana	: Be de 0.005 pulg de espesor, de 22.5 mg/cm <sup>2</sup>
Rango de operación	: De 1650 a 1950 voltios
Voltaje recomendado	: 1750 voltios
Ancho del pico	especificado : 9.5 % experimental : 18.8 % (ancho del pico a media altura en canales/ canal central del pico)
Diámetro	: 4.4 cm.

### 8.2 Características del equipo electrónico.

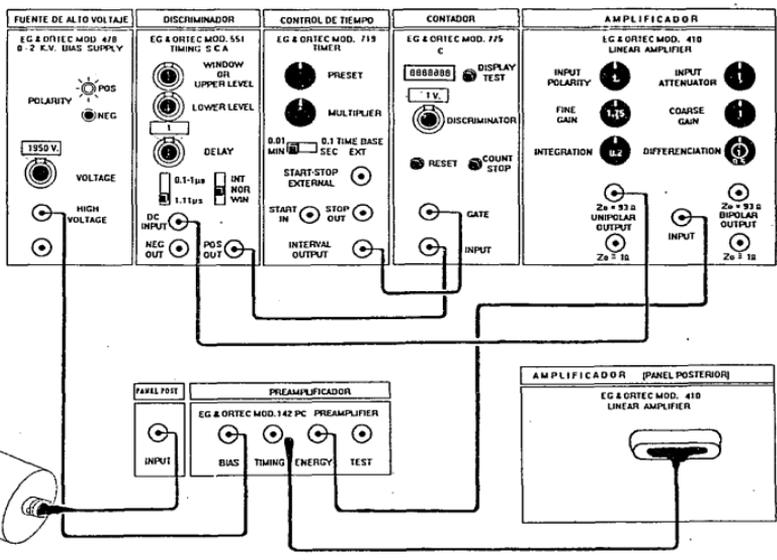
Módulo: Fuente de alto voltaje	:EG & ORTEC 0-2K.V. Bias Supply	Mod. 478
Discriminador de energía	:EG & ORTEC Timing S C A	Mod. 551
Control de tiempo	:EG & ORTEC Timer	Mod. 719
Contador	:EG & ORTEC Counter	Mod. 775
Amplificador	:EG & ORTEC Linear Amplifier	Mod. 410
Preamplificador	:EG & ORTEC Preamplifier	Mod. 142PC

### 8.3 Características de la fuente de excitación.

Tipo de fuente	:Puntual
Modelo	:A.M.C 25
Isótopo	: <sup>241</sup> Am
Energía	:59.6 keV (correspondiente a la K $\alpha$ del bario)
Actividad	:45 mCi
Emisión	: $1.8 \cdot 10^7$ Fotones por segundo por estereoradián

La fuente está contenida en una cápsula cilíndrica de acero inoxidable de 4mm de diámetro y 15mm de largo.

ESTA YESIS NO DEBE SAIR DE LA BIBLIOTECA



8.4 Diagrama del arreglo final del equipo utilizado.

## 9. BIBLIOGRAFIA

### Artículos:

SMITH K. G., HOWARTH W. J.

"Radioisotope X-Ray Analysis in Exploration for and Treatment of Tin Ores  
Asian Mining 81 Conference, Singapore Nov. 81.

### Libros:

JENKINS Ron, GOULD Robert W, GEDKE Dale.

"Quantitative X-Ray Spectrometry".

Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 1981

ROBINSON J.W.

"Handbook of Spectroscopy". Volume I.

Ed. CRC Press Inc. New York, 1974

HINES William W, MONTGOMERY Douglas C.

"Probabilidad y Estadística para Ingeniería y Administración".

Ed. C.E.C.S.A. México D.F., 1987

ERIJ V.N. et Al.

"Química y Tecnología del Petróleo y del Gas".

Ed. Mir. Moscú, 1988

### Tesis:

ADRIANO Ceballos Hugo Alberto. "Diseño de un Sistema de Rayos x de Fluorescencia con Detector de Centelleo". Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, 1989.

MONROY Guzmán Fabiola. "Determinación de Elementos Contaminantes de Petróleo por Fluorescencia de Rayos X". Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 1991.

### Otras publicaciones:

Compendio DOFISCAL de la LEY DEL IMPUESTO SOBRE LA RENTA 1994.  
México 1994.