

52
Z E J



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**METODO DE ANALISIS ELEMENTAL EN
PLANTAS BASADO EN LA TECNICA**

PIXE

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



**FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

RICARDO VIVERO TARIN



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE

Jefe de la División de Estudios Profesionales
Facultad de Ciencias
Presente

Los abajo firmantes, comunicamos a Usted, que habiendo revisado el trabajo de Tesis que realiz(ó)ron EL pasante(s) RICARDO VIVERO TARIN

con número de cuenta 8752621-3 con el Título: _____

"METODO DE ANALISIS ELEMENTAL EN PLANTAS BASADO EN LA TECNICA PIXE"

Otorgamos nuestro Voto Aprobatorio y consideramos que a la brevedad deberá presentar su Examen Profesional para obtener el título de FISICO

GRADO	NOMBRE(S)	APELLIDOS COMPLETOS	FIRMA
	DR. JUAN ANDRES ASPIAZU FABIAN		<i>Juan A. Aspiazu F.</i>
Director de Tesis	DR. JAVIER MIRANDA MARTIN DEL CAMPO		<i>Javier Miranda</i>
	DR. JORGE RICKARDS CAMPBELL		<i>Jorge Rickards</i>
	DRA. ALICIA OLIVER GUTIERREZ		<i>Alicia Oliver</i>
Suplente	DR. ANGEL DACAL ALONSO		<i>Angel Dacal</i>
Suplente			

A MIS PADRES

A

CHRISTINA

Deseo expresar mi agradecimiento :

Al Dr. Juan Andrés Aspiazu Fabian por la paciencia y comprensión al dirigir esta tesis.

A los operadores y técnicos del Acelerador Tandem del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) sin los cuáles no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Al Físico Rafael Policroniades y colegas por permitirnos usar el dispositivo para irradiar al aire, así como por sus valiosos comentarios.

A todo el personal del Departamento del Acelerador del ININ quienes de una u otra forma colaboraron para la realización de este trabajo.

A la Dra. Melania Jiménez Reyes por sus invaluable consejos para fabricar los blancos y al Departamento de Química Nuclear del ININ por su apoyo.

Al Dr. Javier Miranda Martín del Campo, Dr. Jorge Rickards Campbell, Dra. Alicia Oliver Gutiérrez y Dr. Angel Dacal Alonso sinodales de la tesis.

Al ININ por permitir el uso de sus instalaciones y por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo.

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO 1 .- FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA TECNICA PIXE.

- 1.1 Método de identificación de elementos: espectro característico. 4
- 1.2 Método para el cálculo de concentraciones elementales (PIXCO). 9
 - 1.2.1 Conformación de un espectro de rayos - X. . . 13
 - 1.2.2 Determinación de la concentración de un elemento. 14
 - 1.2.3 Eficiencia de Detección. 17

CAPITULO 2.- METODO EXPERIMENTAL.

- 2.1 Selección de muestras. 22
- 2.2 Fabricación de blancos 23
- 2.3 Determinación de las condiciones experimentales usando "PIXCO". 24
- 2.4 Dispositivo Experimental 25
 - 2.4.1 Acelerador. 27
 - 2.4.2 Dispositivo " haz al aire ". 29
 - 2.4.3 Sistema de detección de rayos X y procesamiento de señales. 31
 - 2.4.4 Almacenamiento, análisis e interpretación de datos. 32

CAPITULO 3 .- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

- 3.1 Tablas de resultados de concentraciones. 34
- 3.2 Valoración del método de fabricación de blancos. . . 40
- 3.3 Reproducibilidad de concentraciones conocidas. . . 42
- 3.4 Conclusiones. 44

- BIBLIOGRAFIA 46

INTRODUCCION

INTRODUCCION

En general en todos los sistemas biológicos, las moléculas son de mayor importancia que los átomos. Sin embargo el conocimiento preciso de los elementos presentes así como de sus concentraciones es fundamental, debido a que este conocimiento puede llevar o dar indicios de los elementos esenciales en los procesos metabólicos, o asociar con efectos patológicos el aumento o disminución de algunos o algunos elementos, entre otras cosas [1,2].

La fluorescencia atómica inducida con partícula cargada o PIXE [3,4] (Proton Induced X-Ray Emission), en particular dentro de las aplicaciones biológicas, se ha empleado relativamente poco en análisis elementales de plantas a pesar de ofrecer una cualidad importante, como es la de poder determinar de una manera simultánea un gran número de elementos, con número atómico Z entre $13 \leq Z \leq 92$.

En la literatura encontramos a Szymczyk et al. [5] realizando un estudio de plantas, frutas, legumbres y verduras como posibles monitores de contaminación ambiental, así como también un análisis sobre la composición y modificación de minerales en plantas al ser invadidas por un hongo [6]; así como un análisis de los elementos traza contenidos en un extracto de Ginseng [7] y la determinación de la composición elemental de 30 medicinas chinas tradicionales [8], entre algunos otros [9,10,11,12].

En este trabajo se propone el desarrollo de un método de análisis cuantitativo de blanco grueso basado en la técnica PIXE con haz "al aire", de plantas mexicanas a las que se les atribuyen propiedades tanto medicinales como nutricionales [13].

PIXE permite efectuar un análisis multielemental al ser capaz de detectar elementos desde el aluminio hasta elementos pesados, con una alta precisión y reproducibilidad confiable, debido particularmente a la alta producción de rayos X para energías de protón entre 2 y 4 Mev (sensibilidad). Otra ventaja es que en general, el proceso de preparación de muestras es relativamente sencillo.

Adicionalmente, para los elementos con número atómico Z entre $19 \leq Z \leq 30$, tenemos que la técnica ofrece su máximo de eficiencia y es en este intervalo donde se encuentran algunos elementos esenciales para los procesos biológicos en seres vivos [2].

El presente trabajo se divide en tres capítulos. En el primero de ellos se introducen las bases teóricas que permiten el desarrollo de métodos de análisis cualitativos y cuantitativos con base en la técnica PIXE, así como las ecuaciones utilizadas por el programa PIXCO que nos permiten realizar los cálculos de la eficiencia y las concentraciones respectivas.

En el segundo capítulo se encuentra el procedimiento de selección de plantas, la fabricación de blancos, la determinación de las condiciones óptimas de experimentación y se describen los equipos experimentales utilizados.

Finalmente en el tercer capítulo se encuentran los resultados de los análisis cuantitativos de las plantas irradiadas, la valoración del método de preparación de muestras, la reproducibilidad del mismo y las conclusiones finales.

CAPITULO 1

CAPITULO 1 .- FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA TECNICA PIXE.

En este capítulo se presentan las bases teóricas que permiten el desarrollo de métodos de análisis cualitativos y cuantitativos con base en la técnica PIXE.

1.1 Método de identificación de elementos: espectro característico.

La técnica PIXE se basa en el proceso de ionización del átomo, después de la interacción entre un ion energético con los electrones de los niveles K y L principalmente, del átomo en cuestión. Las "vacantes" creadas mediante este proceso son cubiertas rápidamente (~10⁻¹⁶s) por electrones más externos, produciéndose finalmente emisiones de rayos X (radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda en el intervalo de 10⁻¹¹ a 10⁻⁸ m.) siendo éste un mecanismo de desexcitación atómica, quien compite con el de emisión de electrones o efecto Auger.

La energía de los rayos X producidos dependerá de la diferencia en la energía de enlace de los niveles entre los que se dió la transición, esto es :

$$E_x = E_i - E_f$$

donde E_x es la energía del fotón, E_i es la energía del nivel ionizado y E_f es la energía del nivel del cual proviene el electrón que llena la "vacante" (Fig. 1).

Como las transiciones electrónicas en un átomo están gobernadas por consideraciones cuánticas (reglas de selección), las permitidas quedan condicionadas de manera simple por :

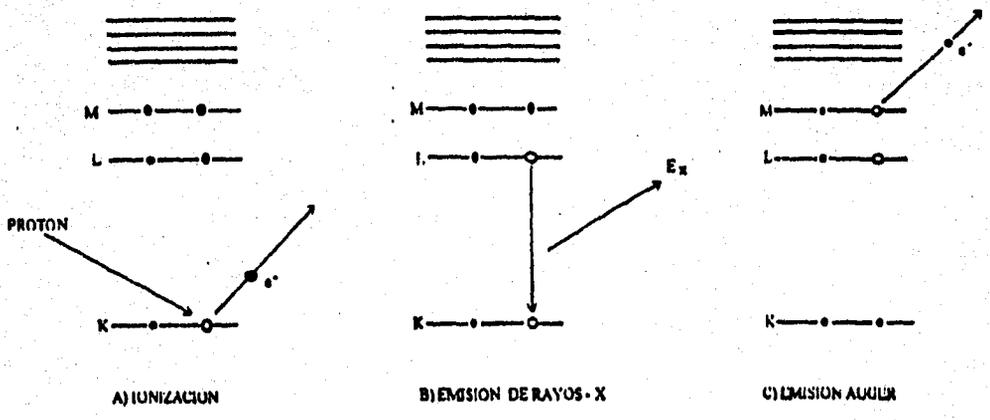


Fig.1 Principio de emisión de rayos-X y emisión Auger.

$$\Delta n \neq 0 ; \Delta l = \pm 1 ; \Delta j = 0, \pm 1$$

donde n es el número cuántico principal, l es el número cuántico orbital o secundario y j es el momento angular intrínseco.

Las transiciones que terminan en el primer nivel (K) se designan según sea su intensidad K_{α}, K_{β} , etc.. De la misma forma para las que terminan en el segundo nivel (L) se denotan como líneas L_{α}, L_{β} , etc., de acuerdo a sus intensidades (ver Fig.2).

Así, de manera aproximada la relación relativa entre las intensidades es :

$K_{\alpha 1}$:	100 %	$L_{\alpha 1}$:	100 %
$K_{\alpha 2}$:	60 %	$L_{\beta 1}$:	80 %
$K_{\beta 1}$:	21 %	$L_{\beta 2}$:	19 %
$K_{\beta 2}$:	11 %	$L_{\gamma 1}$:	16 %
$K_{\beta 3}$:	5 %	$L_{\alpha 2}$:	11 %
		$L_{\beta 3}$:	11 %
		$L_{\beta 4}$:	9 %
		L_{γ} :	6 %
		$L_{\gamma 2}$:	3 %
		$L_{\gamma 3}$:	2 %

Debido a que cada transición electrónica tiene una probabilidad de ocurrencia bien definida, y como a cada rayo-X resultante le corresponde una energía característica, entonces a la ionización de un nivel dado le corresponde un conjunto de energías e intensidades de Rayos-X característicos (espectro de emisión), como se puede ver en la figura 3.

Mediante el espectro característico es posible entonces, establecer la presencia de cualquier átomo en una muestra que sea sometida a una irradiación con iones energéticos, como por ejemplo protones de algunos MeV de energía.

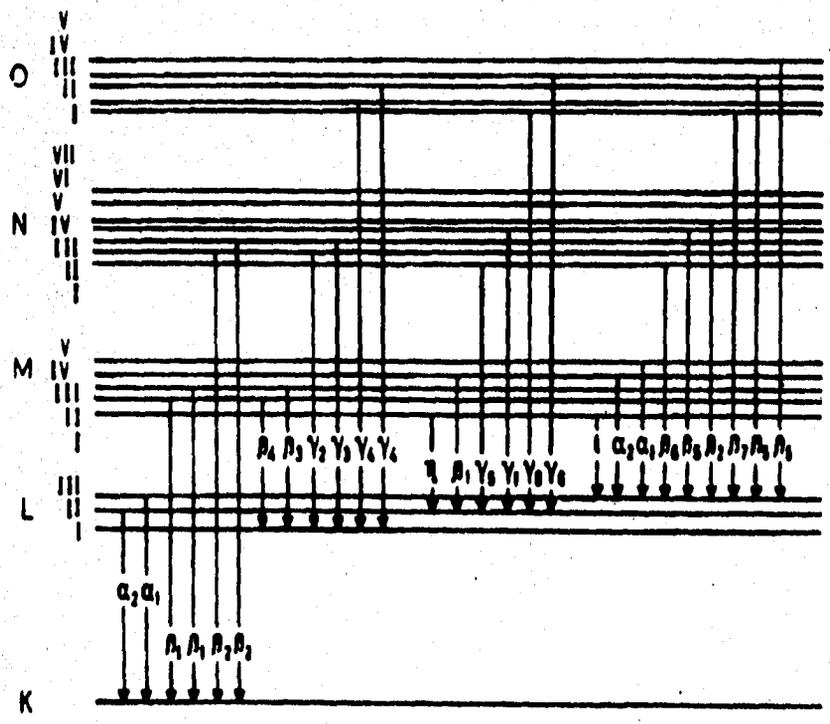


Fig.2 Nomenclatura de las transiciones de los rayos-X en los niveles K y L usando la notación de Siegbahn.

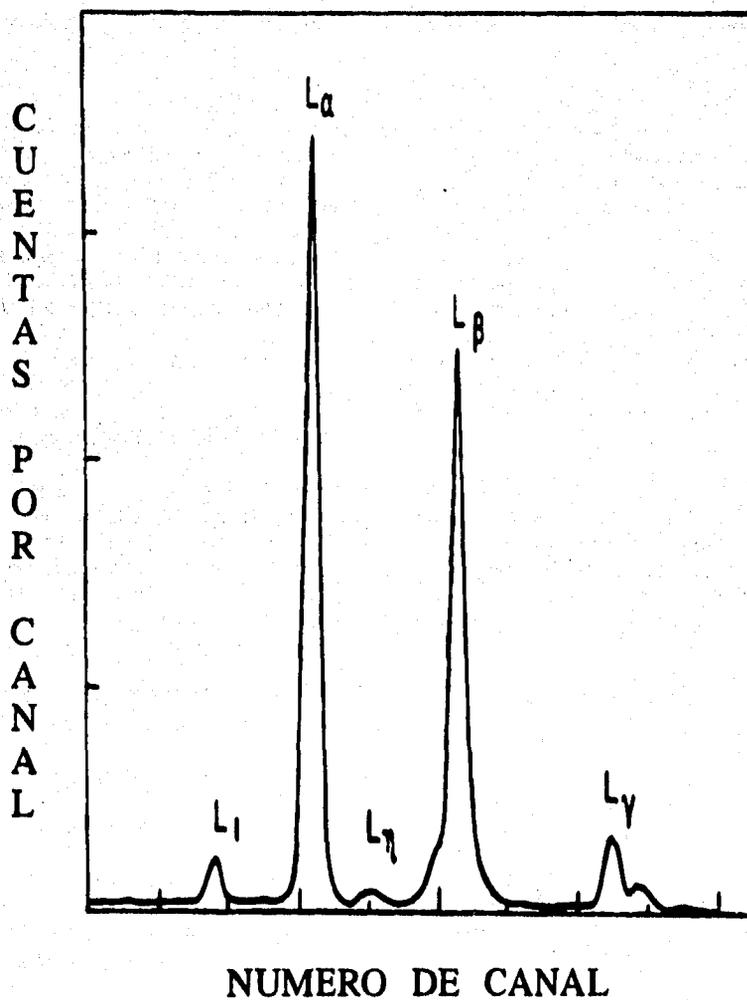


Fig.3 Espectro típico de emisión de rayos-X del nivel L correspondiente al plomo (Pb).

1.2 Método para el cálculo de concentraciones elementales (PIXCO).

Mediante el análisis elemental con PIXE es posible cuantificar esto es, relacionar la cantidad de rayos X observados (área bajo los picos en un espectro de emisión) con los átomos que producen los espectros que se analizan. Para esto es preciso conocer una gran cantidad de parámetros que intervienen en relación con la interacción entre el haz de protones y los electrones de los átomos en el blanco. Por esto el uso de programas de cómputo para el análisis mediante la técnica PIXE es indispensable.

En este trabajo se utilizó el programa PIXCO [14], tanto para determinar las condiciones más adecuadas para efectuar el experimento, así como para el cálculo de eficiencia y con ello las concentraciones elementales.

Para relacionar el área de un pico de un espectro de rayos - X con la concentración se deben tener en cuenta esencialmente los siguientes aspectos: pérdida de energía de los proyectiles en el blanco, la absorción que sufren los rayos X tanto en el blanco como en los absorbedores que hay en la trayectoria que siguen hacia el detector y la capacidad del sistema de detección de registrar los rayos X (eficiencia).

Las hipótesis en las que se basa el método de cálculo que utiliza el programa "PIXCO" son :

- 1) El blanco es homogéneo y su superficie es plana.
- 2) El estado de carga del proyectil es constante.
- 3) No se consideran efectos de "Channeling".
- 4) El "straggling" y la producción secundaria de rayos X es despreciable.

El primer punto nos permite considerar que en cualquier zona el blanco tiene el mismo número de átomos por centímetro cuadrado y que la trayectoria que siguen los rayos-X producidos en el blanco está bien definida. La segunda suposición se relaciona con la pérdida de energía del proyectil (haz de protones) la cual se puede aproximar gracias a tal hipótesis con el método propuesto por Ziegler [15].

El tercer punto implica que no hay regiones en el blanco en donde el proyectil pueda viajar sin interactuar (tunelamiento), esto es no hay direcciones preferenciales. En el último punto tomamos el haz de protones como si fuera uniforme y finalmente la producción de rayos X se considera despreciable.

El programa "PIXCO" usa para el cálculo de la fracción de masa de un determinado elemento la siguiente fórmula que se deduce en [14] bajo las hipótesis mencionadas anteriormente :

$$C = \frac{(A_T)(P.A.)}{Qf(\alpha, \theta)N_0} \left\{ \sum_{j=1}^T \mu^{-1}(j) M_n(j) T(j) e(j) \right\}^{-1} \quad (1)$$

En donde :

- A_T : Area total de los picos seleccionados para el elemento considerado.
- P.A. : Peso Atómico.
- Q : Carga integrada sobre el blanco.
- α : Angulo entre la dirección del haz y la superficie del blanco.
- θ : Angulo de detección.
- $f(\alpha, \theta) = (\sin(\theta) \cos(\alpha) / \sin(\alpha)) - \cos(\theta)$ $\alpha < \theta$
- N_0 : Número de Avogadro
- $\mu(j)$: Coeficiente másico total del blanco para la emisión "j". Los coeficientes másicos, los calcula el programa "PIXCO" basándose en las ecuaciones paramétricas de Dewey [16].
- T(j) : Transmisión en los absorbedores para la emisión "j".

- e(j) : Eficiencia de detección para la emisión "j".
 Para su cálculo se desarrollo un método basado en el modelo que propone Pajek [17], el cual posteriormente se discutirá en la sección 1.2.3.

El factor $M_n(j)$ de la sumatoria de la ecuación 1 queda expresado por:

$$M_n(j) = \sum_{k=1}^n \sigma_k(j) \left\{ \exp\left[-\frac{\mu(j) \rho x_{k-1}}{F(\alpha, \theta)}\right] - \exp\left[-\frac{\mu(j) \rho x_k}{F(\alpha, \theta)}\right] \right\} \quad (2)$$

en donde :

- $\sigma_t(j)$: Sección eficaz de producción de rayos X.
 El programa calcula la producción de fluorescencia y la sección eficaz de ionización desarrollada por Brandt y Lapicki [18], pero con la formulación propuesta por Cohen y Harrigan [19] y [20].
- ρ : Densidad del blanco
- x_{k-1} , x_k : Límites izquierdo y derecho del intervalo k respectivamente.

y los productos ρx de la ecuación 2 se pueden expresar como :

$$\rho x_k = \frac{\Delta E}{N_0} \left\{ \left[2 \sum_{l=1}^m \frac{C_l e_{l,1}}{(P.A.)_l} \right]^{-1} + \sum_{l=2}^k \left[\sum_{l=1}^m \frac{C_l e_{l,1}}{(P.A.)_l} \right]^{-1} \right\} \quad (3)$$

donde :

- m : Número total de elementos presentes en el blanco
- $\epsilon_{i,1}$: Sección eficaz de frenado para el elemento "i" en el intervalo "1". Los valores de las secciones eficaces de frenado para protones se calculan usando el método de Andersen y Ziegler [15] y para proyectiles con $Z > 1$ se emplea el método de Northcliffe y Schiling [21].
- C_i : Fracción en masa del elemento i.

1.2.1 Conformación de un espectro de rayos - X.

El espectro de rayos-X característicos en general esta sobrepuesto en la parte de baja energía a un fondo continuo de radiación X (Bremsstrahlung), originado principalmente por el campo eléctrico establecido en el blanco y en la parte de alta energía al fondo de radiación y proveniente de reacciones nucleares.

Adicionalmente pueden observarse picos "suma" ("pileup") esto es, existe la posibilidad de que lleguen simultáneamente al detector dos o más fotones en el tiempo de formación del pulso eléctrico en el cristal del detector y por esta causa se origine en el espectro un pico adicional no característico o pico "suma". En condiciones normales los picos "suma" se pueden minimizar con tiempos de formación de entre 1 y 6 μ s a una razón de conteo de aproximadamente 1500 cuentas por segundo.

También pueden existir traslapes de picos, o sea superposición de energías de emisión características, ya sea del mismo elemento o de elementos diferentes y picos de escape cuyo origen se debe a la presencia de silicio en el cristal del detector, ya que en el proceso de depósito de energía se crean rayos X del silicio existiendo la probabilidad, que es función de la energía, de que escapen y sean observados en el espectro generado.

1.2.2 Determinación de la concentración de un elemento.

Para la determinación de la concentración de un elemento es fundamental medir el área de los picos en un espectro característico y el número de protones que interactúan con el blanco (carga integrada). En general esto último es difícil de lograr, más aun como en nuestro caso en donde la irradiación de los blancos se efectuó con el haz de protones al "aire".

Una alternativa para solucionar la determinación de la carga integrada es la de adicionar al blanco en consideración, cantidades conocidas (impurificación) de un determinado elemento de referencia, denominado elemento patrón. Así mediante la ecuación 4, el programa PIXCO [14] calcula la fracción de masa correspondiente al elemento "E" conociéndose la concentración de un elemento de referencia o patrón.

$$C_E = \frac{A_E \kappa_E}{A_P \kappa_P} C_P \quad (4)$$

En donde:

- C_E : Concentración del elemento "E".
- A_E : Area del pico considerado para el elemento "E".
- A_P : Area del pico considerado para el elemento patrón "P" (Fe).
- κ : Factor independiente de la carga integrada en el blanco, el cual involucra los efectos de matriz, transmisión en absorbedores y eficiencia de detección.
- C_P : Concentración del elemento patrón "P" (Fe).

En la tabla 4 del capítulo 3, se encuentra el estudio del cociente κ_E/κ_{Fe} siendo el Fe el elemento patrón. Las variaciones para dicho cociente cuando se modifica la cantidad de Fe agregado, establecen que a dicho cociente para el caso de las plantas analizadas se le pueda considerar como una constante cuando se añade una cantidad de Fe de hasta 10 veces mayor que la original. Entonces como tal cociente es constante, se tiene que al impurificar no se agrega particularmente masa del elemento "E", esto es $\Delta M_E = 0$ y se puede derivar de la ecuación 4 lo siguiente :

$$C_{Fe} \approx \frac{\Delta M_{Fe}}{M_T \left[\frac{R_A}{R_A} - 1 \right]} \quad (5)$$

En donde :

ΔM_{Fe} : Masa agregada de Fe.

M_T : Masa total de la muestra impurificada con ΔM_{Fe} .

R_A : Razón A_E / A_{Fe} entre las áreas del elemento "E" y el elemento patrón Fe correspondientes al espectro no impurificado.

R'_A : Razón A'_E / A'_{Fe} entre las áreas del elemento "E" y el elemento patrón Fe correspondientes al espectro impurificado.

Las plantas estudiadas en este trabajo se impurificaron de tal manera que $C_{Fe}/(C_{Fe})_0 = 1.1$, por lo cual según los resultados que se tienen en la tabla 4 del capítulo tercero, queda justificado el empleo de la ecuación 5, para calcular el valor de la concentración de Fe. Sin embargo un valor más preciso de tal concentración se logra mediante un proceso de promedio estadístico como se ve en la siguiente ecuación :

$$(C_{Fe})_o = \frac{\sum A_{E_i} C_{Fe}(E_i)}{\sum A_{E_i}} \quad (6)$$

donde :

$C_{Fe}(E_i)$: Valor calculado para $(C_{Fe})_o$ con la ecuación 5 con base en el elemento E_i .

A_{E_i} : Es el área para el elemento E_i (solamente si la resolución y el ajuste en la deconvolución de los picos de un espectro produce valores aceptables).

$$(C_{Fe})_o = \frac{\sum A_{E_i} C_{Fe}(E_i)}{\sum A_{E_i}} \quad (6)$$

donde :

$C_{Fe}(E_i)$: Valor calculado para $(C_{Fe})_o$ con la ecuación 5 con base en el elemento E_i .

A_{E_i} : Es el área para el elemento E_i (solamente si la resolución y el ajuste en la deconvolución de los picos de un espectro produce valores aceptables).

1.2.3 Eficiencia de Detección.

En esta sección se discute lo referente a la probabilidad de registro de la energía de los rayos-X (eficiencia).

En la figura 4 siguiente, se muestra la dependencia de la eficiencia de detección de un detector Si(Li) con respecto a la energía de los rayos-X, observándose la ventaja de contar con un intervalo de máxima eficiencia entre 3 y 20 keV aproximadamente.

A los puntos experimentales de la mencionada figura se les ajusta la función propuesta por Pajek [17]. Dicho modelo es utilizado por el programa PIXCO [14] para el cálculo de la eficiencia según la expresión :

$$e_f = f_c T_D f_{esc} e_c e_{r,r} f_g \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \quad (7)$$

En donde :

- Ω : es el ángulo sólido efectivo del detector.
- f_c : es el factor de corrección por colimación.
- T_D : es la transmisión a través de la ventana de Berilio, la capa de hielo, el contacto de Oro y una capa "muerta" de Silicio.
- f_{esc} : es el factor de corrección por escape de los rayos X de Silicio.
- e_c : es el factor que corrige el efecto de pérdida de fotoelectrones producidos en la zona sensible del detector antes de ser colectados por el campo eléctrico establecido en dicha zona.

$e_{r,1}$: es el factor que toma en cuenta la eficiencia intrínseca del detector y el efecto de borde en el cristal del detector.

f_1 : es el factor de corrección geométrico para el ángulo sólido efectivo Ω , que toma en cuenta la profundidad promedio de deposición de la energía de los rayos-X.

Como se puede ver en la ecuación 7, algunos de los parámetros están relacionados con las características específicas del detector utilizado tales como el espesor del contacto de oro, el espesor de la capa "muerta" de Silicio, el tamaño del cristal y otros tienen que ver con la disposición geométrica, es decir, el ángulo sólido así como también con el perfil del haz.

En cuanto a los parámetros involucrados con el detector se tomaron los propuestos por Pajek [17] para un detector Si(Li) y una vez determinados los factores geométricos con el programa PIXCO [14], se calculó la eficiencia con la ecuación 7. La figura 5 muestra la curva correspondiente. Se corroboró la validez del procedimiento anterior al obtener una reproducibilidad del 15 % para valores certificados en materiales de referencia del Organismo Internacional de Energía Atómica (O.I.E.A referencia A-11).

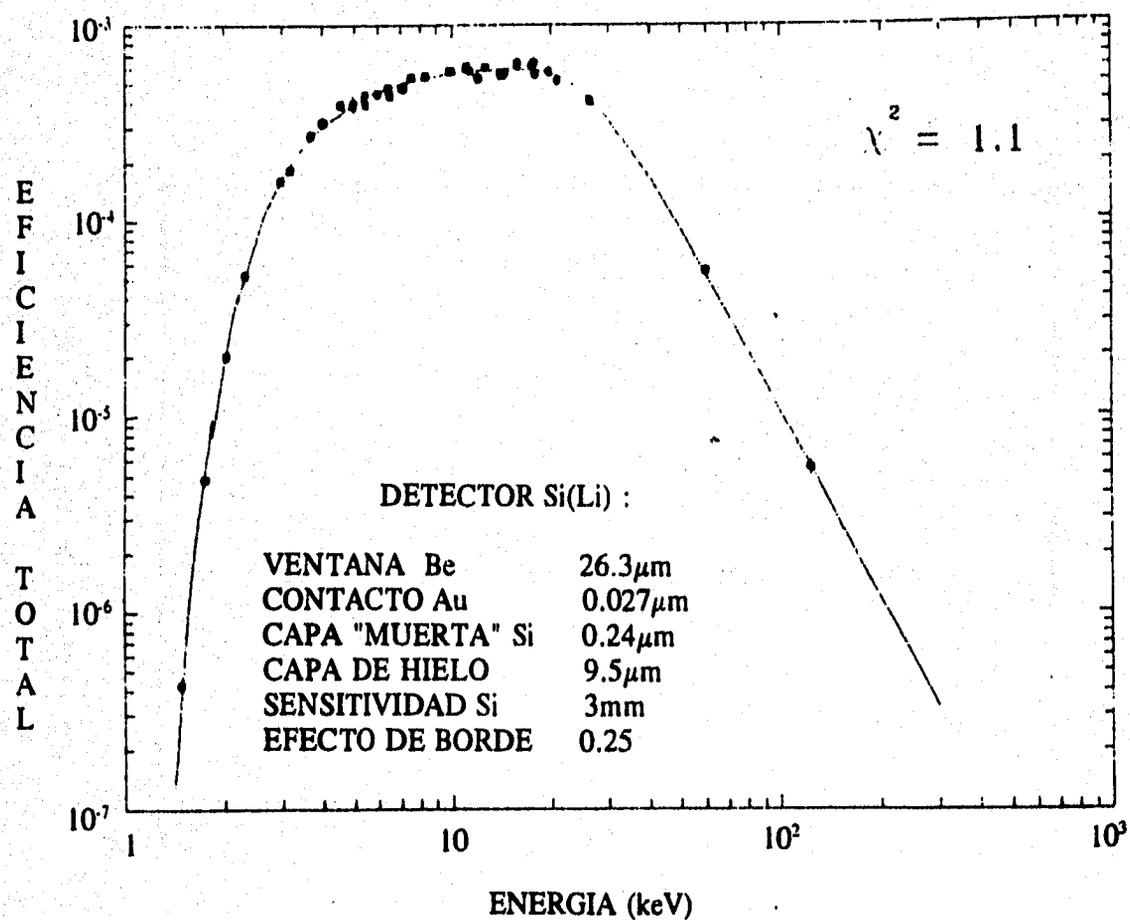


Fig 4. Eficiencia total medida de un detector Si(Li).
 La línea representa la eficiencia ajustada
 usando el modelo de Pajek [31] con los
 parámetros estimados del detector.

EFICIENCIA DE DETECCION

(Calculada con el programa PIXCO)

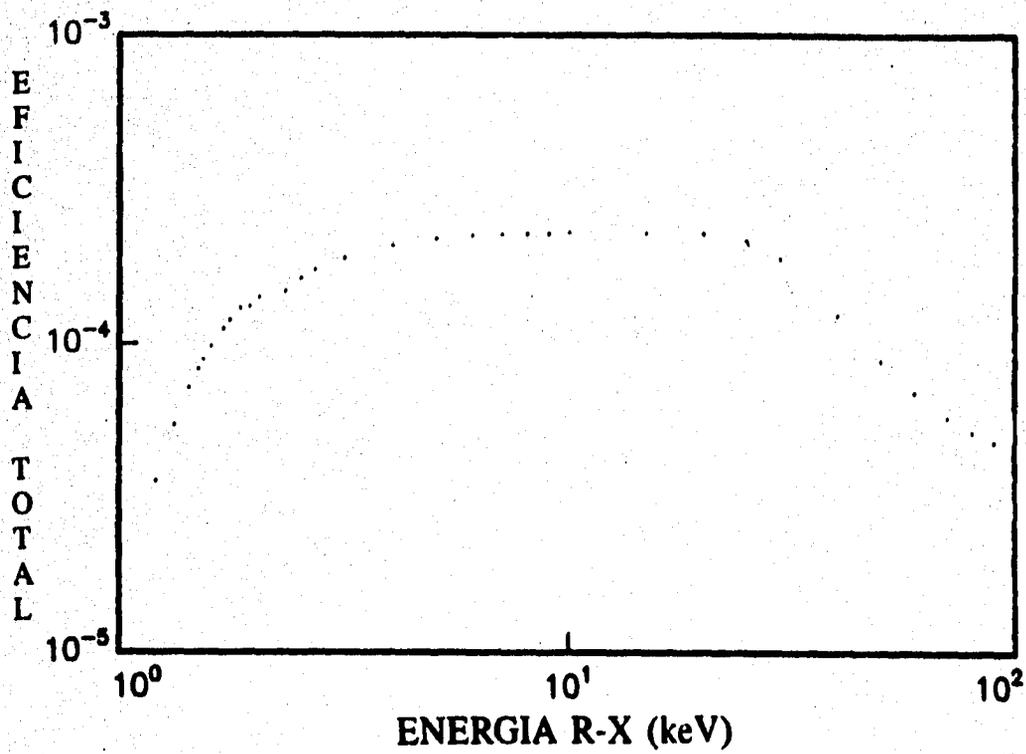


Fig.5 Curva de eficiencia de detección calculada con el programa PIXCO.

CAPITULO 2

CAPITULO 2.- METODO EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo se describe el procedimiento de selección de plantas, la fabricación de blancos y la determinación de las condiciones óptimas de experimentación para el análisis cuantitativo de los elementos presentes en los blancos.

2.1 Selección de muestras.

Un vasto campo de la medicina empírica lo ocupa la herbolaria. Muchas plantas son de uso generalizado en la medicina tradicional del país; otras forman parte de los recursos terapéuticos específicos de una región o incluso de un terapeuta en particular.

Del amplio conjunto de plantas medicinales existente [13], elegimos nueve plantas que fueran representativas. Las muestras consideradas para este trabajo son las siguientes, así como las propiedades que se les atribuyen:

M1-Té limón(Andropogón Citratum)	: Estimulante de la digestión
M2-Hierbabuena(Mentha Sativa)	: Calmante
M3-Muicle(Jacobinia Spicigera)	: Antidisentérico
M4-Damiana(Turnera Diffusa)	: Diurético
M5-Guayaba(Psidium Guajava)	: Antidiarréico
M6-Bugambilia(Bougainvillea Glabra)	: Antitusígeno
M7-Narenjo(Citrus Sinensis)	: Sedante
M8-Sávila(Aloe Vulgaris)	: Cicatrizante
Aguacate(Persea Americana)	: Antimicrobiano, antidiarréico

(Entre paréntesis aparecen los nombres científicos [22]).

2.2 Fabricación de blancos.

Para la fabricación de los blancos se usaron solamente las hojas de las plantas. Estas se lavaron perfectamente con agua corriente y se deshidrataron colocándolas en una estufa a 70 grados Celsius (343 °K) por 24 horas.

Posteriormente se pulverizaron con un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De cada muestra se pesaron 0.5g aproximadamente, los cuales se comprimieron aplicándoles una presión de 2000 N/cm², obteniéndose así pastillas de aproximadamente 14 mm de diámetro por 3mm de grosor.

Como se mencionó en la sección 1.2.2, la dificultad de medir la carga integrada en el blanco al momento de la irradiación, hizo necesario fabricar dos pastillas de la misma muestra, una impurificada y otra sin impurificar.

El elemento patrón en las pastillas impurificadas fue el hierro. Se agregó una cierta cantidad de una solución de FeCl₃ (Merck Tritrisol 9972).

A 0.5g de muestra se adicionaron 50 µL de esa solución y luego 2 mL de agua deionizada. La mezcla se agitó durante 5 minutos para homogenizar la distribución del elemento patrón.

Finalmente se deshidrató la mezcla colocándola en una estufa a 70 grados Celsius (343 °K) durante 24 horas, se pulverizó el residuo y se fabricaron los blancos como se explicó anteriormente.

De igual manera se fabricaron dos pastillas (impurificada y no impurificada) del material de referencia A-11 (leche en polvo) del O.I.E.A., con las cuales posteriormente se verificó la reproducibilidad del método.

2.3 Determinación de las condiciones experimentales usando "PIXCO".

En base a la revisión bibliográfica efectuada se determinó una serie de elementos y concentraciones [23] que se esperaba encontrar en promedio en un blanco de plantas.

Proporcionando el número atómico y la concentración asociada al programa PIXCO [14], se determinaron las condiciones de detección, absorción de rayos X, de energía del haz de iones (protones) y geométricas ideales para el análisis de los blancos por PIXE, siendo éstas :

1.- La energía del haz de protones más adecuada fue de 3.55 Mev, considerando las pérdidas de energía que sufre el haz en su trayectoria hasta ceder totalmente su energía. El haz atraviesa en la parte final del sistema de aceleración, una laminilla de Havar^{*} (Hamilton Watch Co., USA) de 1.5 μm de espesor que separa la región al vacío del medio exterior.

2.- Se consideró necesario fabricar un filtro selectivo para atenuar algunos picos intensos. Se hizo un filtro o absorbedor de plata de 0.2 μm de espesor evaporando ésta sobre un soporte delgado de Mylar ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$) de 3.5 μm de espesor. El espesor de la capa de plata se determinó por el método basado en la pérdida de energía que sufren partículas alfas al atravesar tal absorbedor. Este absorbedor atenua principalmente el pico intenso de Ca (el cuál se encuentra en una concentración aproximada del 1%) y de ésta forma se logra no saturar el sistema de conteo de rayos-X y mejorar las condiciones de obtención de áreas de los picos en el espectro. La selección de la plata (Ag) para la atenuación de los rayos X del calcio (Ca), obedeció a la cercanía en energía entre las líneas de emisión K del calcio (Ca) y el borde de absorción L_{II} de la plata (Ag). Los rayos-X producidos por la plata del absorbedor no modifican sustancialmente a los generados por la presencia de plata en un blanco debido a que la presencia de Calcio en promedio en las muestras de las plantas analizadas es del orden del 1%.

* (Se considero una composición para el Havar de Fe 17.9%, Co 42.5%, Cr 20%, Ni 13%, W 2.8%, y trazas de Mo, Mn, C y Be con una densidad de 8.3 g/cm³)

2.4 Dispositivo Experimental.

En la figura 6 siguiente se presenta el esquema general del sistema de análisis con PIXE al aire, y en las secciones subsecuentes se describe de manera general el funcionamiento de cada uno de los sistemas mencionados.

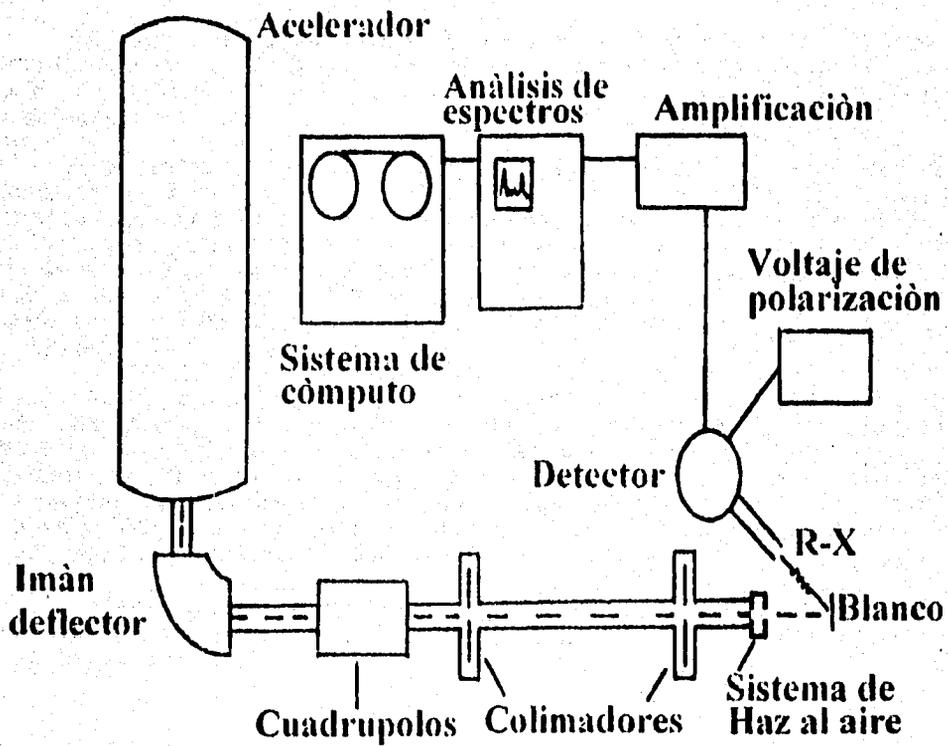


Fig.6 Esquema general del sistema de análisis PIXE al aire.

2.4.1 Acelerador.

La figura 7 representa esquemáticamente el acelerador Tandem Van de Graaff con 6 MV en terminal perteneciente al ININ, utilizado para la producción del haz de protones con el cual se irradiaron las muestras.

Esencialmente la producción de protones con algunos Mev de energía se lleva a cabo en dos etapas. La primera de las cuales implica la producción de hidrógeno metaestable (-1) en una fuente de iones tipo Duoplasmatrón. El hidrógeno es conducido a la parte de baja energía del Tandem siendo acelerado en una primera etapa hacia la parte central del acelerador, donde el hidrógeno pierde toda su carga negativa al interactuar con blancos delgados de C^{12} (stripper).

Esto produce que el campo electrostático acelere en una segunda etapa, a los protones hacia la parte de alta energía del Tandem. Al salir del proceso de aceleración, el haz de protones es conducido a través de un tubo de conducción (línea) por el cual se ha hecho alto vacío (10^{-7} Torr.) a fin de evitar pérdidas en la energía del haz por colisiones, y es enfocado continuamente por cuadrupolos magnéticos para evitar su dispersión.

Finalmente, la selección en energía de los protones la realiza un electroimán (imán de 90°), cuya resolución en energía es del orden del 2 %.

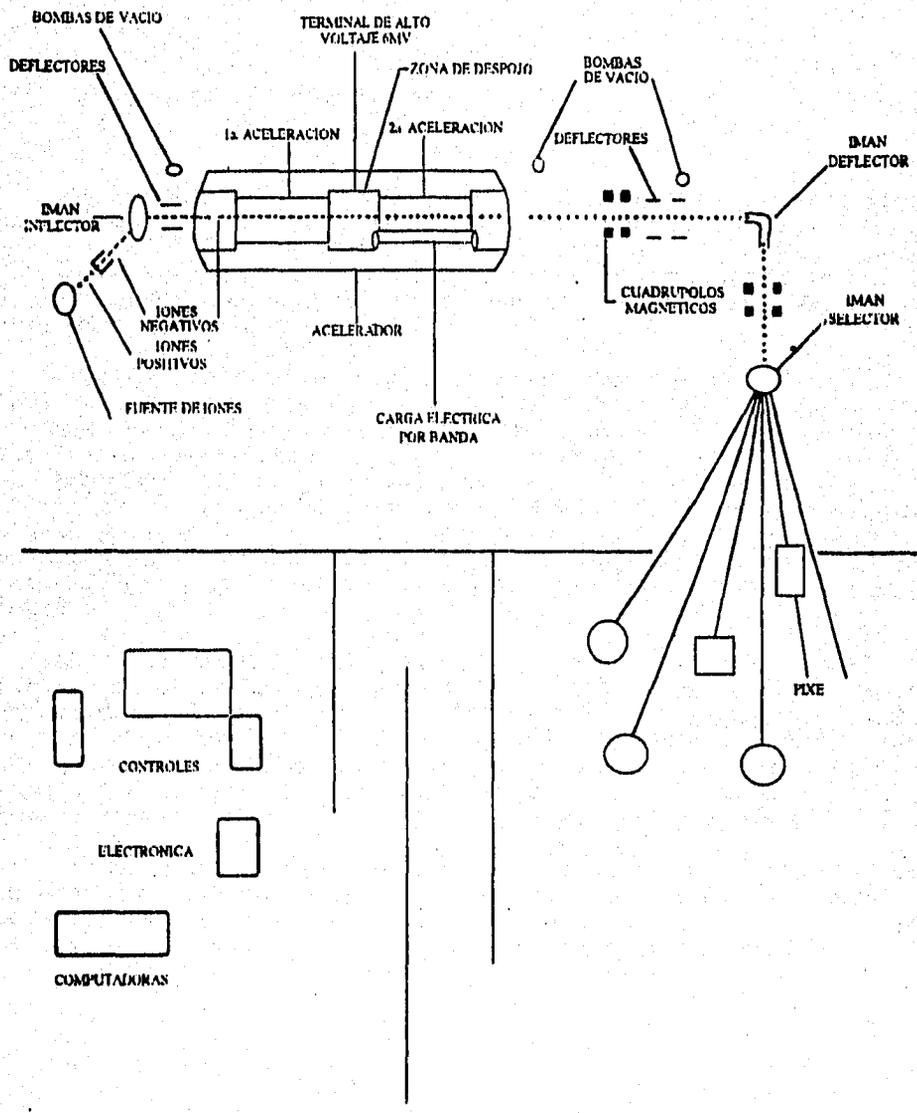


Fig.7 Acelerador Van de Graff Tandem y equipo asociado.

2.4.2 Dispositivo " haz al aire ".

El dispositivo que permite realizar las irradiaciones al aire, consiste básicamente de tres partes como se ve en la figura 8.

La primera es una válvula automática de protección de vacío, la cual protege al acelerador Tandem de una eventual pérdida de vacío que pudiera dañarlo.

Enseguida tenemos un anillo de Teflón que se conecta a la línea al vacío del acelerador en donde hay una rejilla (R), cuyo propósito es colimar el haz de protones y una lámina de Havar (L_H). Esta lámina es muy importante puesto que separa la región al vacío del exterior. Si llega a dañarse entra en función la válvula automática ya mencionada. La lámina debe ser lo suficientemente delgada para que el haz no se detenga, así como resistir esfuerzos mecánicos para soportar las diferencias de presiones y conducir el calor adecuadamente para que el haz que interacciona con ella no la destruya.

La tercera parte del dispositivo es un tubo de plástico de diámetro menor que el anillo de Teflón y que se coloca en la parte central del anillo. En su recorrido el haz es nuevamente colimado por un anillo de carbón (A) y mediante un orificio se inyecta nitrógeno (N_2) de forma continua para crear un flujo constante y desplazar el aire en la región. Esto con la finalidad de evitar la presencia en el espectro de rayos - X de argón presente en el aire.

En la parte final del tubo de plástico se encuentra una ventana cubierta con Mylar para permitir el paso de los rayos - X provenientes del blanco hacia el detector y por otro lado establecer un flujo a alta presión (jet) de nitrógeno que impide la presencia de aire en la región.

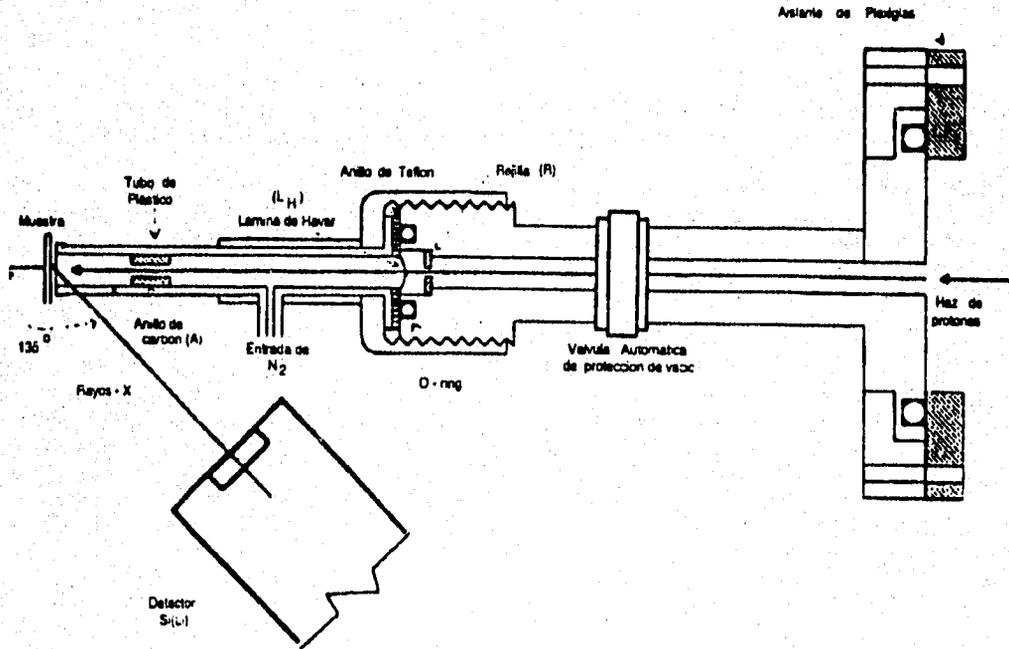


Fig.8 Sistema para haz al aire y detector.

2.4.3 Sistema de detección de rayos X y procesamiento de señales.

Para registrar los rayos X provenientes de las muestras, se usó un detector semiconductor de silicio con "impurezas" de litio.

Este tipo de detectores son capaces de registrar una gran cantidad de rayos X de diversas energías con una resolución muy alta, y de establecer una relación lineal entre la energía depositada por el fotón en el cristal de silicio y una señal electrónica que determina una posición específica en el espectro de rayos-X.

El detector se colocó a 135° con respecto a la dirección del haz de protones, el área del Si(Li) fue de 30mm^2 y una resolución de 223 eV a 5.9 keV situado a una distancia de 8.1cm de los blancos. Los protones se hicieron incidir normalmente al blanco, la razón de conteo de rayos X fue menor a 1200 cuentas por segundo (cps) para un tiempo de formación de pulso de $6\ \mu\text{s}$ y la corriente medida en el blanco fue del orden de decenas de nanoamperes.

Para evitar la detección de rayos X que no provinieran únicamente del blanco irradiado, se blindó el detector con una cubierta de plomo.

La señal producida por el detector que es una señal en forma de corriente es transformada por el preamplificador en un pulso de voltaje.

Estos pulsos son amplificados y convertidos en señales digitales mediante un convertidor analógico-digital (Analogic Digital Converter ADC) es decir, convierte las señales o pulsos de voltaje en información binaria y después son enviados a un analizador multicanal en donde se asignan a cada canal energías específicas. De esta forma se pueden ir acumulando las señales correspondientes a los rayos X producidos y generar un espectro de emisión característico.

El analizador multicanal se calibró con una fuente de ^{241}Am , y de esta manera se asignaron energías específicas a cada canal.

2.4.4 Almacenamiento, análisis e interpretación de datos.

Los datos obtenidos mediante el analizador multicanal, son enviados a una computadora en donde se transforman a un formato tal que se puedan registrar, grabar y analizar posteriormente.

El análisis de espectros consiste en la identificación de elementos en el espectro, por medio de las energías "características" de emisión de rayos-X y la determinación de las áreas correspondientes, esto se realizó utilizando el programa "AXIL".

El cálculo de las concentraciones respectivas, en base a las áreas de los picos de los espectros, bajo las condiciones experimentales específicas se llevó a cabo con el programa PIXCO [14], (ver sección 1.2).

CAPITULO 3

CAPITULO 3 .- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

En este capítulo se presentan los análisis cuantitativos para las muestras de las plantas consideradas en la sección 2.1, la valoración del método de preparación de muestras, la reproducibilidad de concentraciones de muestras conocidas (material de referencia A - 11 del O.I.E.A.) y las conclusiones finales.

3.1 Tablas de resultados de concentraciones.

Uno de los espectros típicos obtenidos que se analizaron se muestra enseguida en la figura 9.

En la tabla I se muestra la variación porcentual que se obtiene, con respecto al cociente k_E/k_{Fe} , si se agrega una cantidad diez o mil veces mayor del elemento considerado como elemento patrón (Fe) en un blanco típico de una planta.

Se puede ver que la variación porcentual no es muy significativa, esto es que la concentración original para el Fe no se ve alterada sustancialmente si se agrega una cantidad de impurificación (de diez o hasta mil veces) siempre y cuando la concentración del elemento que en este caso fue el Fe sea del orden de partes por millón. También se tiene que al agregar la impurificación no se afecta la concentración para los demás elementos.

Debido a esto se puede considerar al cociente k_E/k_{Fe} como una constante y se llega a la ecuación 4 de la sección 1.2.2.

En cuanto a la tabla II se muestran las concentraciones calculadas con la ecuación 4 para las plantas mencionadas. Se observa que hay grandes cantidades de S, Cl, K, lo que concuerda con [1] en donde se menciona que en general en todas las células de organismos vivos esto se presenta y en promedio las concentraciones son del orden de las reportadas en [23] mismas que aparecen en la columna 2 de la tabla I. Comparándose las concentraciones de la tabla I y la muestra M7, dado que ambos conjuntos de valores corresponden a un cítrico, se obtiene que a pesar de no tratarse de la misma muestra ni de la misma técnica las concentraciones para Ca, Mn, Fe, Cu y Pb resultan parecidas, pero para S, K y Zn, las diferencias son considerables además de que en la tabla I no se reporta Sr.

ESPECTRO TIPICO DE AGUACATE

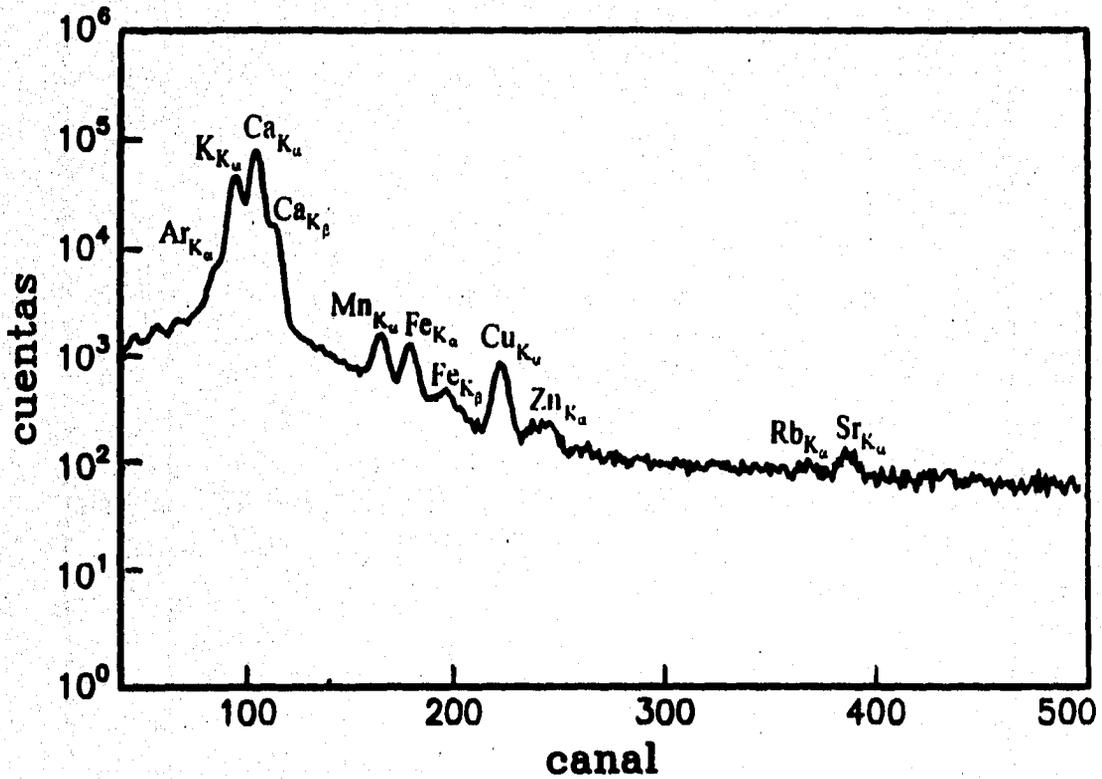


Fig.9 Espectro típico obtenido

TABLA I

VARIACION DE κ_E/κ_F , PARA DISTINTOS VALORES EN LA CONCENTRACION DEL ELEMENTO PATRON Fe, EN UN BLANCO TÍPICO DE PLANTAS.

(C' Concentraciones obtenidas de la referencia[23])

Z	C'	$(\kappa_E/\kappa_F)_0$	Variación % de $(\kappa_E/\kappa_F)_0$ para	
			$C_{Fe}/(C_{Fe})_0=10$	$C_{Fe}/(C_{Fe})_0=1000$
Al	93 ppm	1.17	0.17	13
P	0.13 †	689	0.20	13
S	0.407 †	39.8	0.15	12
Cl	414 ppm	6.80	-20.7	9.4
K	1.82 †	0.887	0.77	68
Ca	3.15 †	78.4	0.50	44
Cr	0.8 ppm	1.87	0.08	7.9
Mn	23 ppm	1.29	0.06	3.6
Co	0.02 ppm	0.897	-0.002	0.12
Cu	16.5 ppm	0.876	0.12	9.6
Zn	29 ppm	0.928	0.07	5.1
As	3.1 ppm	1.46	-0.05	-3.8
Rb	4.84 ppm	3.12	-0.10	-9.4
Cd	0.03 ppm	3.84	0.8	73
Sb	0.04 ppm	596	0.6	58
Ba	21 ppm	45.4	0.2	21
Pb	13.3 ppm	4.90	0.001	-3.2

(La concentración para el Fe fue de 90 ppm)

Matriz propuesta para $Z \leq 12$			
Z	C	$C_{Fe}/(C_{Fe})_0=10$	$C_{Fe}/(C_{Fe})_0=1000$
H	5.827 †	5.186 †	4.84 †
C	41.71 †	41.63 †	34.64 †
O	46.29 †	46.21 †	38.45 †
Na	160 ppm	157 ppm	133 ppm
Mg	0.580 †	0.579 †	0.482 †

TABLA II

ANALISIS ELEMENTAL DE HOJAS DE PLANTAS
(CONCENTRACION EN PPM)

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
S	ND	345	393	464	378	374	646	511
Cl	2031	1295	1296	1425	358	212	ND	1786
K	10040	11190	8133	6174	6272	11950	4280	10010
Ca	3927	4744	19240	10090	8518	4660	20730	19570
Ti	--	--	--	53	--	--	--	--
V	10	--	--	2 *	--	--	--	--
Mn	27	28	25	64	50	23	25	13
Fe	74	234	222	346	150	134	112	13
Cu	53	64	--	--	215	6	33	--
Zn	18	20	10	14	--	19	12	8
Br	--	--	--	61	--	3 *	--	4 *
Rb	37 *	25	--	--	--	86	--	38
Sr	--	46	133	149	100	51	368	97
Pb	--	--	6 *	--	--	--	18 *	--
M(%)	98.3	98.2	97.0	98.1	98.4	98.2	96.7	96.7

M1 : Té limón (Andropogón Citratum)

M5 : Guayabo (Psidium Guayava)

M2 : Hierbabuena (Mentha Sativa)

M6 : Bugambilia (Bouganvillea Glabra)

M3 : Muicle (Jacobinia Spicigera)

M7 : Naranja (Citrus Sinerisis)

M4 : Damiana (Turnera Diffusa)

M8 : Sávila (Aloe Vulgaris)

(Los nombres científicos aparecen entre paréntesis)

M(%) : Suma de las concentraciones porcentuales para los elementos con $Z \leq 12$, calculada por consistencia con el programa PIXCO, suponiendo una estequiometría igual a la de la celulosa ($C_6H_{10}O_5$).

* : Valor obtenido con menos de 150 cuentas en el pico respectivo.

ND : Concentración no determinada (FWHM y χ^2 no aceptable).

También de esta tabla II, se encuentra que al calcular la dispersión en las concentraciones para cada elemento (Z) para S, K y Zn es de un 30 % aproximadamente en tanto que para los demás es mayor del 50 %.

La tabla III contiene los análisis para muestras de un sólo tipo de planta (*Aloe Vulgaris*) provenientes de distintas zonas en dos estados del país. Dado que para cada elemento, excepto el K, la dispersión en los valores es mayor que la precisión según la figura 10, se insinúa entonces, una diferenciación en cuanto al lugar de origen de la planta. En cambio para la concentración del K, podría decirse por las mismas razones que mantiene un valor constante, además de que en promedio su valor dentro de un 10 % se parece al promedio del K de las plantas de la tabla II.

De hecho en [1] se establece que la composición elemental de una planta refleja el medio geoquímico en el que se desarrolla, siendo estas las razones, probablemente, por las cuales se tengan diferencias en las concentraciones de la tabla III.

Algunos de los elementos obtenidos no están asociados con funciones esenciales en las plantas [1], tales como Br, Sr, Rb y Pb. Sin embargo para este último en general es tolerado considerablemente por plantas, y su presencia se asocia con efectos tóxicos [2], relacionándose con encefalopatías crónicas por ingestión excesiva. De entre los que se consideran esenciales para una planta se encuentran el Fe, Cu, Zn, Ca, Cl, K y el V los cuales se obtuvieron en este análisis.

TABLA III

ANALISIS ELEMENTAL DE SAVILA (ALON VULGARIS) MUESTRAS
RECOLECTADAS EN DISTINTOS LUGARES

(CONCENTRACION EN PPM)

	B1	B2	B3	B4	B5	σ %
S	ND	ND	4296	ND	ND	--
Cl	1536	2990	1018	ND	567	69
K	8885	7518	7130	6414	8204	13
Ca	4260	5140	8268	6349	7698	27
Mn	28	5	45	7	109	110
Fe	25	16	20	27	36	31
Ni	--	--	2	--	--	--
Cu	--	5	2	4	3 *	37
Sn	9	18		18	24	32
Br	7	15	--	--	--	--
Rb	9	12	--	--	31	--
Sr	69	164	63	99	19 *	65
Pb	8	3	2 *	12 *	-	74
M(%)	98.5	98.4	98.6	98.7	98.3	

B1 : Puebla

B4 : Pachuca

B2 : Pachuca

B5 : Puebla

B3 : Pachuca

 σ % : Dispersión porcentual de las concentraciones.M(%) : Suma de las concentraciones porcentuales para los elementos con $Z \leq 12$, calculada por consistencia con el programa PIXCO, suponiendo una estequiometría igual a la de la celulosa ($C_6H_{10}O_5$).

* : Valor obtenido con menos de 150 cuentas en el pico respectivo.

ND : Concentración no determinada (FWHM y χ^2 no aceptable).ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

3.2 Valoración del método de fabricación de blancos.

Para determinar la validez del método de preparación de muestras se irradiaron diez blancos de una misma muestra de aguacate y se analizaron los respectivos espectros.

Al obtener las concentraciones de cada blanco, se utilizó la desviación estandard para medir la dispersión. En la figura 10 se muestran los valores de la dispersión en función del número atómico (Z). Podemos ver que aproximadamente, para elementos con $18 \leq Z \leq 27$ la dispersión en las concentraciones es del 15 % como máximo, en el caso de $Z = 16$ vemos que la dispersión es casi del 25 % esto puede ser debido a que el elemento se encuentra en la región de bremsstrahlung y la determinación del área del pico no es muy precisa.

En el caso de $Z = 30$ también se nota una dispersión del orden del 18 % ocasionada probablemente por una razón de conteo pequeña dificultando con esto el cálculo de las concentraciones.

En general podemos establecer que la dispersión en las concentraciones es del orden de un 15 % .

Esto se realizó para una muestra, pero podemos extrapolar y hacer válida esta desviación para las concentraciones de las demás muestras, porque la matriz de celulosa propuesta necesariamente es la adecuada para el análisis de plantas.

DISPERSION EN LA DETERMINACION DE LAS
CONCENTRACIONES ELEMENTALES EN LA
MUESTRA DE AGUACATE.

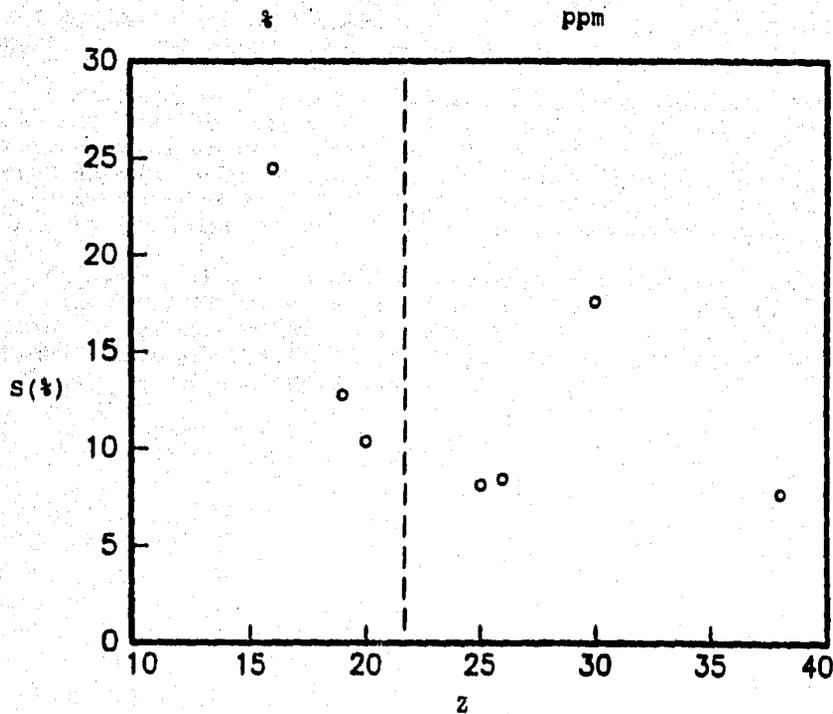


Fig.10 En esta gráfica se muestra la desviación típica 9% porcentual calculada para los elementos determinados en el aguacate (se analizaron 10 blancos de la misma muestra).

3.3 Reproducibilidad de concentraciones conocidas.

Para verificar la reproducibilidad de concentraciones conocidas se analizó un blanco de una muestra certificada por el O.I.E.A. (A-11) y se compararon los resultados obtenidos con los reportados, obteniéndose la tabla 4 siguiente.

Como se puede ver en ésta tabla, las concentraciones obtenidas para el potasio, fierro y zinc caen dentro de intervalos satisfactorios en relación a los datos reportados. En el caso del fierro es de mencionar que en la deconvolución del pico respectivo se presentó una incertidumbre aproximadamente del 6%, esto se debió a que la estadística en el pico correspondiente al fierro fue pobre.

En cuanto al calcio la concentración obtenida cae dentro de un intervalo aceptable, en este caso, el hecho de que el pico del calcio se encuentre en la región de baja energía del espectro (bremsstrahlung), dificultó su deconvolución, reflejándose esto en el cálculo de la concentración .

TABLA 4**CONCENTRACIONES MEDIDAS CON PIXCO COMPARADAS CON LOS VALORES DE LA OIEA PARA VERIFICAR LA REPRODUCIBILIDAD (ACCURACY)****(SE NORMALIZO CONTRA LA CONCENTRACION DEL Fe)**

	Cl (%)	K (%)	Ca (%)	Fe (ppm) ^{***}	Zn (ppm)
PIXCO	0.47 - 0.511	1.14 - 1.22	0.973 - 1.06	2.74 - 5.52	33.1 - 39.4
MATERIAL DE REFERENCIA A-11(OIEA)	0.734-1.082 ^{**}	1.62 - 1.82 [*]	1.21 - 1.37 ^{**}	2.89 - 4.41 [*]	36.6 - 41.2 [*]

*) Grado de confianza del intervalo : satisfactorio

**) Grado de confianza del intervalo : aceptable

***) El error de conteo en el pico de Hierro fue mayor del 6%

3.4 Conclusiones.

La metodología desarrollada permite por la precisión y confiabilidad que la técnica PIXE mostró para el tipo de muestras que fueron analizadas, realizar aplicaciones encaminadas a por ejemplo, estudiar las propiedades curativas o alimenticias atribuidas a las plantas. Los análisis de las tablas II y III contribuyen en términos de concentraciones elementales, a complementar la información existente de las plantas estudiadas.

El método tiene la ventaja de ser independiente de la carga, sin embargo, depende en gran medida de varios aspectos tal como el que la muestra de la planta pueda ser pulverizada de manera homogénea, el de la necesidad de contar con la estimación de algún elemento de la muestra visible por sus rayos-X, una relación entre las concentraciones relativas para $Z \leq 12$ y la posibilidad de comprobar que la razón κ_E/κ_{Fe} sea constante dentro de un determinado rango para cuando menos un elemento.

Sin embargo, creemos que se puede reducir el tiempo de irradiación (el cual fue de 30 a 50 minutos por muestra) y mejorar la precisión en las medidas realizadas. Por ejemplo se encontró que el absorbedor de plata (Ag) no es el más adecuado en cuanto a su grosor, ya que el contenido de calcio (Ca) fue mayor al esperado. Por lo que para análisis posteriores una combinación de absorbedores selectivos de plata (Ag) y platino (Pt), permitirían reducir los picos de Ca y K, con lo cual se podría aumentar la corriente del haz de 3 a 5 veces, sin "pileup" y mejorar la sensibilidad para la mayoría de los elementos. Se pretende también realizar otras pruebas, con buenas perspectivas, para normalizar los espectros usando el pico del argón (Ar), presente en los espectros debido a la ionización del aire. Esta calibración relativa, con ayuda de películas delgadas de estándares, permitiría verificar el procedimiento seguido para la adición de un elemento estándar en este tipo de muestras.

Se planea extender estos análisis a otras plantas, incluyendo vegetales a fin de observar los efectos de contaminantes en el agua de riego y suelo.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA :

- [1].- V.Valkovic, Analysis of Biological Material for Trace Elements using X-Ray Spectroscopy, CRC Press Inc. Florida 1980.
- [2].- V. Valkovic, Trace Element Analysis, Taylor and Francis 1975, Londres.
- [3].- S.A.E. Johansson, J.L Campbell, PIXE: A Nouvel Technique for Elemental Analysis. John Wiley and Sons 1988.
- [4].- Ronald D. Vis, The Proton Microprobe: Applications in the Biomedical Field, CRC Press Inc., Boca Ratón Florida (1985).
- [5].- S. Szymczyk, J. Kajfosz, A.Z. Hryniewicz, J. Curzydło, Nucl. Instr. Meth. 181 (1981) 281.
- [6].- M. Anwar Chaudhri, C.S. Papper, G. Weste. Nucl. Instr. Meth. 181 (1981) 275-278.
- [7].- S. Landsberger, R. Lecomte, P. Paradis, Radiochemical Radioanalytical Letters 50/3 (1981) 167-176.
- [8].- Xiaofeng Zhang, Jianguo Ma, Junfa Qin, Lun Xiao, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 151/2 (1991) 319-325.
- [9].- M. Ishikawa, et.al., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 82/1 (1984) 189-200.
- [10].- J.D. MacArthur, G.R. Palmer, K. Budd, W.E. Hekman, B.E. Nichol and J.R. Casey, Nucl. Instr. Meth. B10/11 (1985) 653.
- [11].- A. Bumbálová, M. Komová, E. Dejmková, Jour. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 166/1 (1992) 55-62.
- [12].- H.Imaseki, M.Ishikawa, K.Kitao, Radiochemical Radioanalytical Letters 55/1 (1982) 49-56.
- [13].- J.L.Díaz, Usos de las Plantas Medicinales de México, Monografías Científicas II. Instituto Mexicano para el Estudio de las Plantas Medicinales A.C. 1976, México.

- [14].- Aspiazu, J., Tesis de Doctorado ULP. Estrasburgo, Francia 1991 Referencia CRN/CPR 91-07/1183.
- [15].- H.H. Andersen, J.F. Ziegler, The Stopping Power and Range of Ions in Matter, vol.3, ed. J.F. Ziegler, Pergamon Press, New York, 1977.
- [16].- R.D. Dawey, R.S. Mapes, T.W. Reynolds, Progress in Nuclear Energy Series IX, Analytical Chemistry, vol. 9. Pergamon Press, New York, 1969.
- [17].- M. Pajek, A.P. Kobzev, R. Sandrik, R.A. Ilkhamov, S.H. Khusmurodov, Nucl. Instr. Meth. B 42 (1989) 346-358.
- [18].- W. Brandt, G. Lapicki, Phys. Rev. A 23/4 (1981).
- [19].- D.D. Cohen, M. Harrigan, Atomic Data and Nucl. Data Tables 33 (1985) 255-343.
- [20].- D.D. Cohen, M. Harrigan, Atomic Data and Nucl. Data Tables 34 (1986) 393- 414.
- [21].- L.C. Northcliffe, R.F. Schilling, Nuclear Data Tables, A7, (1970), 233-463.
- [22].- Maximino Martínez, Catálogo de Nombres Vulgares y Científicos de Plantas Mexicanas, Fondo de Cultura Económica, 1979, México.
- [23].- Plant Nutrition 1982, Proceedings of the 9th. International Plant Nutrition Colloquim, Vol.1, pp. 22, Commonwealth Agricultural Bureaux, Norwick University, England.