



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ANALISIS CUANTITATIVO DE TRAZAS DE ELEMENTOS  
POR LA TECNICA PIXE**

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  
JUAN ANDRES ASPIAZU FABIAN

MEXICO, D. F.

1985



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.

## I N T R O D U C C I O N

La espectroscopía de la fluorescencia de rayos-X o más específicamente, la espectrometría de la energía de Rayos-X como herramienta para el análisis elemental, constituye un ejemplo más de los muchos logros que ha proporcionado en distintos ámbitos el desarrollo de la investigación aplicada. Dichos logros son los que actualmente sustentan a la era de alta tecnología que se vive.

La técnica de la espectrometría de energía de rayos-X (XES), es la base de diversas y numerosas investigaciones enfocadas al beneficio de la humanidad como lo son: la medición y control de contaminantes en nuestro medio ambiente, análisis que ayuden al diagnóstico de enfermedades, análisis de materiales para el control de calidad en la industria, así como también en servicios profesionales, detección de obras artísticas falsificadas, etc. La técnica XES es generalmente aplicable en investigaciones encaminadas a determinar la constitución elemental (espectro-Química) en muestras de interés.

El análisis por medio de XES ofrece ventajas como:

- El análisis elemental es simple, debido a la relativa simplicidad del espectro de rayos-X.
- El análisis de rayos-X en general, no es destructivo
- El material a analizar, puede estar en diversos

- estados, es decir, las muestras pueden ser sólidas, líquidas, de polvo, de suspensión, gaseosas, etc.
- Los requerimientos para la preparación de muestras son frecuentemente mínimos.
- Análisis simultáneo de elementos dentro de un amplio rango.
- Amplio rango dinámico, esto es, la concentración elemental puede variar desde un 100% hasta menos de 1 p.p.m. (partes por millón).

En la aplicación práctica del análisis por XES, pueden emplearse dos modos diferentes para inducir rayos-X característicos, a saber fluorescencia por medio de una fuente primaria de radiación electromagnética (tubos de rayos-X o rayos X y rayos gamma de materiales radiactivos) o por medio de haces de partículas cargadas (electrones, protones, partículas alfa, etc.).

El modo de excitación empleado en esta tesis fue con partícula cargada, específicamente protones; esta posibilidad ofrece considerables ventajas para el caso de elementos con número atómico bajo; la razón para ésto es doble: primero, la sección eficaz de ionización crece rápidamente si "Z" disminuye y segundo, la producción de Bremsstrahlung de protones es relativamente baja, comparada con la correspondiente a electrones. La fuente de protones energéticos que se utilizó, fue el Acelerador Electroestático Van de Graaf tipo Tan-

dem de 12 MeVs del ININ, localizado en Salazar, Edo. de México.

Este tipo de Aceleradores ha demostrado buena capacidad analítica a nivel de trazas (partes por millón), debido a su alta resolución en energía, sin embargo presentan el inconveniente de un efecto secundario, que es el intenso Bremsstrahlung de los electrones energéticos secundarios resultantes - de las colisiones entre las partículas cargadas aceleradas y los átomos de los elementos constituyentes de las muestras - irradiadas. Este efecto se puede minimizar fabricando muestras cada vez más delgadas, a costa de complicar la rutina - de preparación de dichas muestras.

El objetivo de este trabajo es establecer la técnica de espectrometría de la energía de rayos-X inducidos por protones (PIXE) como herramienta analítica en nuestro laboratorio y realizar mediante dicha técnica el cálculo de la abundancia absoluta de algunos metales en el suero sanguíneo humano.

El problema analítico lo plantearemos en términos de - tres parámetros fundamentalmente, los cuales mediante la terminología convencional se pueden formular de la manera siguiente:

- a). ESPECIFICIDAD: Determina la certidumbre con que asociamos la energía "E" depositada por un Rayo-X en - el sistema de detección y el elemento "X", del cual proviene dicho rayo.
- b). SENSITIVIDAD: Es el cambio que experimenta la línea espectral detectada "E", por unidad de cambio en la concentración del elemento "X" correspondiente.

c). LIMITE DE DETECCION. Generalmente entendido como la cantidad más pequeña o la concentración mínima que puede asegurarse con una incertidumbre aceptable.

La definición que acabamos de dar de los tres parámetros fundamentales de la técnica, muestra concretamente las relaciones principales que nos interesa estudiar entre los factores intrínsecos constituyentes de la formulación del sistema y su modo de empleo. En los capítulos se discuten las relaciones entre los factores intrínsecos, la formulación del sistema, el procesamiento de datos, preparación de muestras, tiempo de análisis, modo de excitación y análisis de datos.

# C O N T E N I D O

	PAGINA
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1 EMISION CARACTERISTICA	
1.1 Introducci3n	7
1.2 N3meros Cu3nticos	7
1.3 Niveles de Energ3a de los Atomos	14
1.4 Acoplamiento Russell-Saunders	15
1.5 Reglas de Selecci3n	22
1.6 Acoplamiento Esp3n-3rbita	23
1.7 Acoplamiento j-j	25
1.8 El Efecto Zeeman Normal	26
1.9 El Efecto Zeeman An3malo	28
1.10 Pesos estad3sticos	32
1.11 Excitaci3n At3mica	39
1.12 Excitaci3n con part3culas cargadas	39
CAPITULO 2 INSTRUMENTACION	
2.1 El Detector Si(Li)	45
2.2 El Preamplificador	70
2.3 El Amplificador	73
2.4 Rechazamiento de Apilamientos	78
2.5 El Multicanal	84
2.6 El Acelerador	86
2.7 La C3mara de Bombardeo	89

	PAGINA
CAPITULO 3 METODO DE CALCULO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
3.1 Método de Cálculo de concentraciones	91
3.2 Prueba Estadística de Correlación Lineal	102
3.3 Preparación de Blancos a Partir de Suero Sanguíneo Humano	104
3.4 Adquisición de Datos y Condiciones de Bombardeo	107
3.5 Determinación de Concentraciones de Cobre en Suero Sanguíneo Humano	108
3.6 Prueba Estadística de Igualdad de Distribuciones	113
3.7 Comentarios Importantes	114
 CAPITULO 4 ANALISIS DE RESULTADOS	
4.1 Datos y Pruebas Estadísticas	121
4.2 Conclusiones	132
4.3 Perspectivas	132
 APENDICE A	134
APENDICE B	136
APENDICE C	141
APENDICE D	147
REFERENCIAS	149
AGRADECIMIENTOS	152

# C A P I T U L O I

## EMISION CARACTERISTICA

### 1.1. INTRODUCCION.

El propósito de este capítulo, es el de presentar los conceptos físicos y teóricos más importantes relacionados con la estructura electrónica de los átomos, así como las principales relaciones entre ellos que permitan explicar e interpretar el espectro característico de Rayos-X producido por la fluorescencia atómica. La discusión formal del problema cuántico, queda fuera del alcance de esta tesis.

### 1.2. NUMEROS CUANTICOS

Cuando a los átomos de un determinado elemento se les excita con radiación electromagnética o con partículas cargadas, producen una "luz" característica, la cual si se le hace pasar a través de una rejilla de difracción produce ésta a su vez un patrón de interferencia característico al que comúnmente se le denomina su espectro de emisión. También cuando a un átomo dado localizado dentro de un campo magnético se le somete a un campo electromagnético del orden de megahertz (radiofrecuencia), se observa que el átomo es capaz de "absorber" la radiación para solamente determinados valores de la frecuencia, dichos valores definen lo que se cono-

ce como el espectro de absorción. La necesidad de explicar - el origen y las propiedades, tanto de los espectros de emi- sión, como de los de absorción del átomo, ha contribuído al establecimiento de la estructura hiperfina electrónica del á tomo, la cual como se verá posteriormente explica totalmente dichos espectros.

El planteamiento del problema de la estructura electrón- ica del átomo lo proporciona la ecuación de Shrödinger, - que es la ecuación fundamental de la moderna mecánica ondula toria, la llamada mecánica cuántica.

Schrödinger postuló que para sistemas que no cambian - con el tiempo la siguiente ecuación es válida

$$\frac{1}{2} \nabla^2 \psi + (E - V)\psi = 0$$

cuando el radio de Bohr, la masa del electrón y su carga son las unidades empleadas, en este caso la constante de Planck vale  $2\pi$ . En la ecuación anterior "E" representa la suma de la - energía de movimiento del electrón con su energía potencial "V".  $\psi$  es la llamada "función de onda", la cual en general - es una función compleja que tiene la propiedad de describir el comportamiento ondulatorio del sistema que represente, en este caso el del electrón. Para una partícula dada, experi- mentalmente se comprueba que el producto de  $\psi$  con su comple- jo conjugado  $\psi^*$  proporciona el valor de la probabilidad de - localizar a dicha partícula en la región del espacio para la

cual se evalúa dicha función. La interpretación probabilística para la  $\psi$  permite incorporar el principio de incertidumbre de Heisenberg de la vieja teoría cuántica a la mecánica cuántica de una manera natural.

A la función de onda se le imponen condiciones generales como que sea finita en todo el espacio, univaluada y continua, y junto con las condiciones particulares que requiera el sistema al que se le aplique la ec. de Schrödinger, tienen como consecuencia que las soluciones de la ec. de Schrödinger  $\psi_1, \psi_2, \dots$ , estén asociadas con valores específicos tanto de la energía como del momento angular; a este resultado se le conoce como la cuantización de la energía y del momento angular.

Para el caso del átomo de hidrógeno se puede mostrar que en términos de coordenadas polares la función de onda puede expresarse como

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

donde  $R, \Theta$  y  $\Phi$  son funciones bien conocidas y las coordenadas  $r, \theta$  y  $\phi$  están asociadas con los llamados números cuánticos  $n, l$  y  $m_l$ , respectivamente. (A tales funciones de onda se les llama comúnmente "órbitas"). A  $n$  se le denomina el número cuántico principal y es un número entero positivo que define a la energía total del electrón "E" como  $E = -R/n^2$  donde  $R$  es una constante. A "l" se le conoce como el número cuántico azimutal y toma valores enteros desde "0" hasta

$n - 1$  y define los posibles valores de la magnitud del momento angular orbital según  $P_0 = \sqrt{1(1+1)} \frac{h}{2\pi}$  con  $h$  igual a la constante de Planck. A  $m_l$  se le llama el número cuántico magnético y tiene que ver con la "orientación" de la órbita en el sentido de que especifica las posibles componentes del momento angular orbital a lo largo de la dirección "z", la cual generalmente se escoge como la dirección del campo magnético de referencia. Dichas componentes quedan expresadas por  $P_{\theta z} = m_l \left(\frac{h}{2\pi}\right)$  donde  $m_l$  toma valores enteros desde  $-l$  hasta  $l$ .

Estrictamente hablando, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo está incompleta en el sentido de que no toma en cuenta los efectos relativistas, es decir los efectos derivados de considerar al tiempo como una cuarta dimensión. Dichos efectos son importantes cuando se consideran velocidades cercanas a la velocidad de la luz, lo cual sucede con la velocidad de los electrones en los átomos. Dirac fue el primero en incorporar la teoría de la relatividad a la ecuación de Schrödinger, originando de esta manera la aparición de una nueva cantidad, el llamado "espín" electrónico o momento angular intrínseco del electrón cuyo valor está dado por  $S = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} \frac{h}{2\pi}$  y cuyas componentes a lo largo del campo magnético de referencia están descritas por un cuarto número cuántico "ms", el cual solamente puede tomar los valores de  $+\frac{1}{2}$  o de  $-\frac{1}{2}$ . Históricamente la necesidad de un cuarto número cuántico surgió primeramente de la experimentación más que de la teoría. El experimento que demuestra la

existencia de dicha cantidad de la manera más convincente - fue el desarrollado por Stern & Gerlach.

Una combinación de valores de los cuatro números cuánticos mencionados anteriormente define lo que se acostumbra - llamar "estado electrónico". Para el átomo de hidrógeno es - posible que a dos o más estados electrónicos distintos les - corresponda el mismo valor de la energía, se dice entonces - que dichos estados están degenerados. En casos más complica- dos que el átomo de hidrógeno como el caso de los átomos con dos o más electrones o el caso de los átomos inmersos en un campo magnético, se tiene que las degeneraciones en energía desaparecen.

Desafortunadamente la interacción repulsiva entre los - electrones en un átomo con muchos electrones implica que las funciones de onda, soluciones de la ec. de Schrödinger co- rrespondiente, no se puedan expresar como el producto de fun- ciones de solamente una variable. Lo anterior impide a su - vez, darle una representación exacta en términos de números cuánticos a los estados electrónicos de dichos átomos.

Sin embargo, bajo ciertas aproximaciones como la corres- pondiente a los átomos que se comportan como el hidrógeno - (átomos hidrogenoides)\* o como la llamada aproximación orbi- tal\*\*, se puede finalmente representar los estados electróni- cos por medio de valores de números cuánticos.

---

\* Los átomos hidrogenoides presentan prácticamente el problema de un so- lo electrón.

\*\* La aproximación orbital implica escribir la función de onda del áto- mo como el producto de todos los orbitales o funciones de onda que - individualmente le corresponden a los electrones.

El principio de Pauli da la definición completa de la estructura electrónica de los átomos con muchos electrones. El enunciado más común de dicho principio es que "el conjunto de números cuánticos" que le corresponde a un determinado electrón en un átomo es único, en el sentido de que cualquier otro electrón dentro del mismo átomo le corresponde un conjunto de valores de números cuánticos distinto.

Por otro lado se tiene la propiedad de que cuando en un sistema se intercambian una pareja de partículas idénticas con espín  $\frac{1}{2}$  (como los electrones), esto ocasiona que cambie el signo de la función de onda correspondiente a dicho sistema, a este resultado se le acostumbra llamar "comportamiento antisimétrico". En base a lo anterior se postula entonces que "las funciones de onda deben ser antisimétricas respecto a intercambios entre parejas de electrones".

El principio de Pauli como se mostrará a continuación es consecuencia del postulado anterior. Primeramente representemos un determinado estado electrónico con un símbolo del tipo  $n l^{m_s}$  donde por razones históricas los valores de  $l = 0, 1, 2, 3$  y  $4$  se acostumbran representar con las literales  $s, p, d, f$  y  $g$ , respectivamente.

Así para el átomo de helio en su estado de mínima energía, también llamado estado "base", los valores de los números cuánticos deben ser  $n = 1, l = 0, m_l = 0$  y  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

Según la aproximación orbital la función de onda del átomo de helio estará dada por el producto de los orbitales

considerados o por una combinación lineal de los mismos. Entonces una posibilidad podría ser:

$$\psi_0 = 1 S^{\frac{1}{2}}(1) 1 S^{-\frac{1}{2}}(2)$$

donde 1 y 2 representan a los dos electrones del átomo de helio. Debe notarse que  $\psi_0$  no cumple con ser antisimétrica, ya que un intercambio de electrones produce una función distinta a  $\psi_0$ , particularmente se tiene que

$$1 S^{\frac{1}{2}}(2) 1 S^{-\frac{1}{2}}(1) \neq - 1 S^{\frac{1}{2}}(1) 1 S^{-\frac{1}{2}}(2)$$

Considérese la siguiente combinación lineal

$$\psi_A = 1 S^{\frac{1}{2}}(1) 1 S^{-\frac{1}{2}}(2) - 1 S^{\frac{1}{2}}(2) 1 S^{-\frac{1}{2}}(1)$$

el intercambio de electrones daría  $1 S^{\frac{1}{2}}(2) 1 S^{-\frac{1}{2}}(1) - 1 S^{\frac{1}{2}}(1) 1 S^{-\frac{1}{2}}(2)$ , lo cual es precisamente  $-\psi_A$ , por lo tanto la función de onda  $\psi_A$  es antisimétrica.

El mismo tratamiento se le puede dar a cualquier estado excitado, es decir, a cualquier estado distinto al estado base. Por ejemplo una posibilidad para el estado en que un electrón está en 1s y el otro electrón en 2s es  $\psi_B = 1 S^{\frac{1}{2}}(1) 2 S^{\frac{1}{2}}(2) - 1 S^{\frac{1}{2}}(2) 2 S^{\frac{1}{2}}(1)$ , la cual como puede comprobarse es también antisimétrica. Tanto en el caso de  $\psi_A$  como en el de  $\psi_B$  se satisface el principio de Pauli. Además también es cierto

que siempre que los estados electrónicos difieran en el va-  
lor de por lo menos uno de los números cuánticos, es posible  
 construir una función de onda antisimétrica. En cambio si -  
 los correspondientes números cuánticos fueran iguales, enton  
ces evidentemente la función de onda valdría cero para cual-  
 quier punto del espacio, lo cual no está permitido.

El procedimiento empleado para el átomo de helio puede  
 repetirse de manera análoga para cualquier pareja de electron  
es de cualquier átomo, dando siempre como resultado la mis-  
 ma conclusión: Siempre que sea posible construir una función  
 de onda antisimétrica para el átomo, entonces no existen dos  
 electrones que tengan iguales sus cuatro números cuánticos o,  
 en otras palabras, que el principio de Pauli es válido.

### 1.3. NIVELES DE ENERGÍA DE LOS ATOMOS.

Para los casos de átomos con muchos electrones debe con  
siderarse no solamente las energías y momentos angulares que  
 les corresponden individualmente a los electrones, sino los  
 niveles energéticos y los momentos angulares del átomo con  
siderado como un todo. Por lo tanto, uno de los problemas a  
 resolver es el de determinar el momento angular total, el -  
 cual resulta de sumarle el espín al momento angular orbital.  
 A este problema se le refiere comúnmente como el "acoplamien  
to" de momentos angulares.

#### 1.4. ACOPLAMIENTO RUSSELL & SAUNDERS.

En átomos ligeros las diferencias energéticas entre estados atómicos con configuraciones electrónicas distintas, - aparecen principalmente debido a las diferencias que existen entre las energías electrostáticas correspondientes a dichas configuraciones. Por otro lado, también se tienen efectos - magnéticos debido al momento intrínseco de los electrones y a los campos magnéticos que crean los mismo con su movimiento. A pesar de esta situación el acoplamiento Russell & Saunders considera a los efectos magnéticos como de segunda importancia, y en primera aproximación los ignora.

A continuación se describen los acoplamientos, debiendo satisfacer las siguientes reglas: 1) Los espines individuales de los electrones se combinan de tal manera que la suma total queda definida por un número entero de "medios", es decir:

$$\sum s_i = S \text{ con } s_i = \pm \frac{1}{2} \text{ para toda } i \text{ y } S = n/2$$

con  $n$  entero positivo o cero.

2) Los momentos angulares orbitales individuales de los electrones se combinan de tal manera que la suma total siempre resulta ser un entero positivo o cero, es decir:

$$\sum l_i = L \text{ con } l_i = 0, 1, 2, 3, \dots \text{ para toda } i$$

y

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots$$

valores que se acostumbra referir con las literales S, P, D,

F, ... respectivamente. Debe tenerse siempre presente que la unidad para expresar los valores tanto de S como de L es  $h/2\pi$ .

3) Debido al movimiento de los electrones en sus órbitas, se producen campos magnéticos que permiten que el momento angular orbital total L y el espín total S, interaccionen magnéticamente dando como resultado un momento angular total "J". Puede mostrarse que dicho momento angular total también está cuantizado, ya que solamente puede tomar valores enteros o semienteros. Los posibles valores de J son:

$$J = (L + S) , (L + S - 1), \dots, |L - S|$$

Los niveles de energía del átomo, por razones históricas, se acostumbra representar con un símbolo del tipo  $^{2S+1}L_J$  donde como ya se sabe S, L, y J representan los valores totales del espín, momento angular orbital y momento angular, respectivamente. Nuevamente habrá que tener presente que los valores de L = 0, 1, 2, 3, ... se acostumbra representar con las letras S, P, D, ... respectivamente.

Ejemplos de símbolos que frecuentemente se considerarán son:

$$\begin{array}{ccc}
 {}^1S_0 & {}^2S_{\frac{1}{2}} & \text{y} & {}^3P_2 \\
 S = 0 & S = \frac{1}{2} & & S = 1 \\
 L = 0 & L = 0 & & L = 1
 \end{array}$$

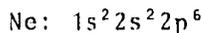
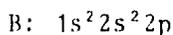
los cuales se leen como singulete "S" nulo, doblete "S" un medio y triplete "P" dos, respectivamente.

Por otro lado, el llamado principio "aufbau" define claramente el concepto de "capa cerrada". Según dicho principio

las estructuras electrónicas de los estados base de los átomos con muchos electrones, se pueden representar con una expresión del tipo:

$$1s^{e^1} 2s^{e^2} 2p^{e^3} 3s^{e^4} 3p^{e^5} 4s^{e^6} 3d^{e^7} 4p^{e^8} 5s^{e^9} 4d^{e^{10}} 5p^{e^{11}} 6s^{e^{12}} 4f^{e^{13}} \dots$$

donde los exponentes "ei" indican el número de electrones - que se encuentran en el nivel correspondiente y por lo tanto, deben ser número enteros positivos o cero. Además el valor - máximo que pueden tener los exponentes de s, p, d, y f son - 2, 6, 10 y 14, respectivamente. De esta manera por ejemplo - las configuraciones electrónicas para el He, Li, B y Ne son:

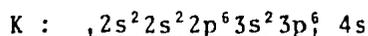
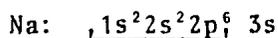
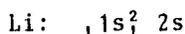


como puede notarse, tanto para el caso del He como para el - del Ne se tiene que los últimos exponentes tienen el valor - máximo permitido, en tales se dice que la estructura electr<sup>ó</sup>nica está "cerrada".

Se puede demostrar que siempre que un átomo tenga una - configuración electrónica cerrada, entonces tanto el espín - total S como el momento angular orbital total L valen cero.

Primeramente el efecto de esta simplificación, es que - los estados base de átomos de estructura cerrada quedan to- dos representados por el símbolo  $^1S_0$ , es decir son dichos es- tados todos singuletes S nulos. Una segunda consecuencia, es que si la estructura atómica no está cerrada para el estado

base, entonces los únicos electrones que determinarán los valores de S y L, son los que quedan "fuera" de la mayor estructura cerrada que define el átomo. Por ejemplo todos los átomos de metales alcalinos se pueden reducir al problema de un solo electrón, como puede comprobarse con las siguientes configuraciones electrónicas.



       : La mayor estructura cerrada

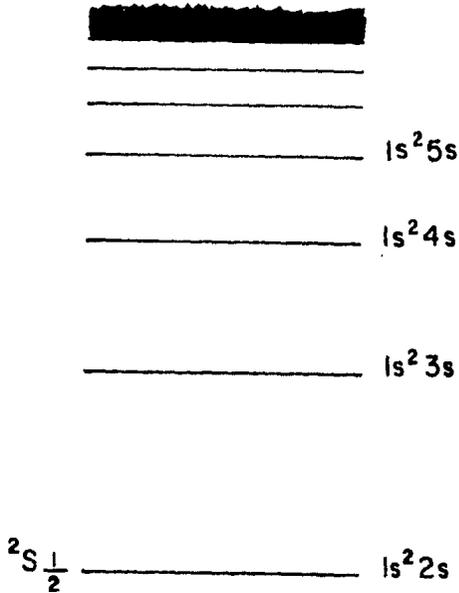
La representación de los niveles de energía del átomo - por símbolos del tipo  $^{2S+1}L_J$ , permite que se puedan agrupar dichos niveles en forma de series.

La configuración electrónica del estado base del átomo de Litio es:  $1s^2 2s$ , por lo tanto según lo dicho anteriormente, el problema se reduce a un solo electrón. Para el estado base se tiene que:

$$L = 0$$

$$S = \frac{1}{2}$$

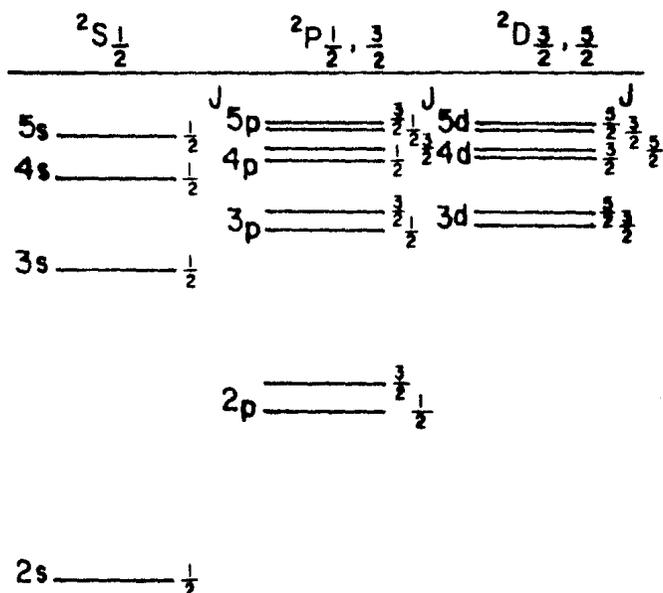
$$J = \frac{1}{2}$$



(1) LA FIGURA MUESTRA LOS NIVELES  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$  DEL ATOMO DE LITIO

por lo que queda representado dicho estado por el símbolo  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$ . Si se consideraran todos los estados excitados de la forma  $1s^2 ms$  con  $m = 3, 4, \dots$  resultaría que el mismo símbolo  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$  representaría a dichos estados. Véase Fig. 1.

Por otro lado los estados excitados del átomo de Litio de la forma  $1s^2 mp$  con  $m = 2, 3, 4, \dots$  les corresponde que  $L = 1$  y  $S = \frac{1}{2}$ , por lo tanto  $J = \frac{1}{2}$  ó  $3/2$ . Entonces se tienen dos posibles niveles  ${}^2P_{\frac{1}{2}}$  ó  ${}^2P_{3/2}$ , los cuales en ausencia de campo magnético, se les considera como niveles degenerados, ya que las diferencias en energía son prácticamente despreciables, en cambio respecto a los niveles  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$  no existe degeneración, es decir que las diferencias en energía entre -



(2) LA FIGURA MUESTRA LOS GRUPOS DE NIVELES S, P Y D DEL ÁTOMO DE LITIO

los estados  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$  y  $({}^2P_{\frac{1}{2}}, {}^2P_{\frac{3}{2}})$  son significativas.

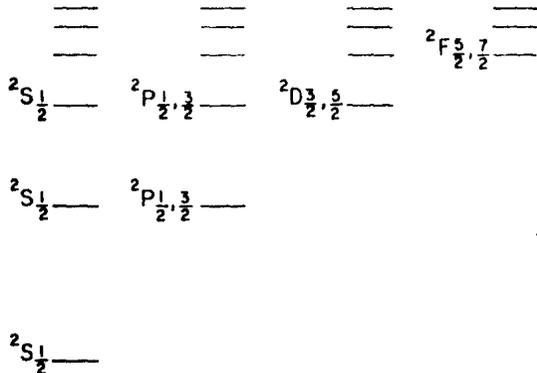
Finalmente para los estados excitados del Litio de la forma  $1s^2md$  con  $m = 3, 4, \dots$  se tiene que  $l = 2$ ,  $S = \frac{1}{2}$  y  $J = 3/2$  o  $5/2$ . Entonces los símbolos correspondientes para dichos estados son:

$${}^2D_{3/2} \text{ y } {}^2D_{5/2}.$$

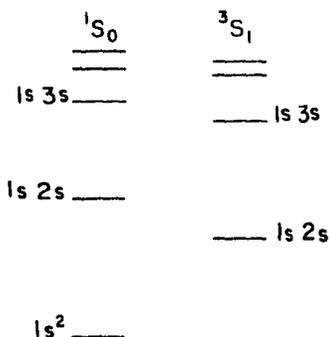
La figura 2 muestra gráficamente los grupos de niveles S, P y D del átomo de Litio.

Las figuras 3, 4, 5 y 6 muestran como ejemplos algunos niveles y acoplamientos para el Hidrógeno y el Helio.

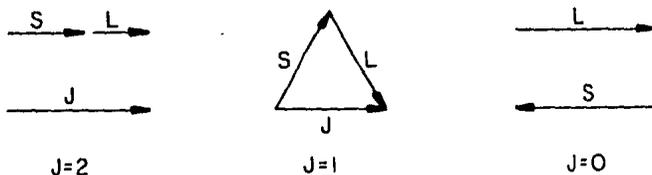
CONTINUO



(3) GRUPOS DE NIVELES PARA EL ATOMO DE HIDROGENO



(4) NIVELES "S" PARA EL HELIO



(5) ACOPLAMIENTO DE L Y S PARA LOS ESTADOS  $3P$  DEL HELIO

### 1.5. REGLAS DE SELECCION.

Es un hecho bien conocido que un átomo que se encuentra en un estado excitado es capaz de radiar la energía de excitación por medio de transiciones electrónicas, regresando de esta manera hasta su estado base. A este proceso se le llama fluorescencia y se lleva a cabo en un tiempo del orden de  $10^{-8}$  seg.

Experimentalmente se observa un número limitado de transiciones de todas las posibles entre los niveles de energía atómicos. Dichas transiciones son gobernadas por las llamadas reglas de selección. A continuación se esboza cómo aparecen dichas reglas, desde el punto de vista teórico.

Si se dispone de una función de onda para un estado electrónico en particular, en principio es posible calcular propiedades observables para dicho estado. Puede demostrarse que la intensidad de una transición entre dos estados electrónicos es proporcional a una integral sobre todo el espacio que involucre a las funciones de onda correspondientes a dichos estados, es decir:

$$\text{Intensidad} \propto \int \psi_I^* \vec{R} \psi_{II} d\tau$$

donde  $\vec{R}$ : es el vector de posición y

$\psi_I, \psi_{II}$ : las funciones de onda de los estados electrónicos considerados.

Se puede demostrar también que la integral anterior es una integral del tipo definida con límites simétricos, así -

pues se tiene que:

$$\int_{-\delta}^{\delta} y \, dx \quad \text{donde } y(-x) = y(x) \quad (\text{función par})$$

$$\quad \quad \quad \text{ó } y(-x) = -y(x) \quad (\text{función impar})$$

El resultado anterior es importante, ya que si para una transición determinada se demuestra que el integrando es una función impar, entonces el valor de la integral sería cero, lo que a su vez implica intensidad nula y por lo tanto, la transición considerada nunca se llevaría a cabo.

Consideraciones sobre la simetría de las funciones de onda dan lugar a las siguientes reglas de selección:

- i) No existen limitaciones para el cambio de valor del número cuántico principal. Así por ejemplo, para el átomo de hidrógeno, las transiciones  $1s - 2p$ ,  $1s - 3p$ ,  $1s - 4p$ , etc., son todas permitidas.
- ii) Para el momento angular orbital la regla es:  $\Delta L = \pm 1$   
Así las transiciones como  $^1S - ^1P$  y  $^2D - ^2P$  son permitidas, pero la transición  $^3D - ^3S$  está prohibida, ya que  $\Delta L = -2$ .
- iii) Para el espín la regla es:  $\Delta S = 0$ .
- iv) Para el momento angular total la regla es:  $\Delta J = 0$  ó  $\pm 1$ .

#### 1.6. ACOPLAMIENTO ESPIN-ORBITA.

En el espectro del hidrógeno y de los metales alcalinos, se puede observar una separación o "desdoblamiento" (splitting)

en los estados  $^2P$ , debido a un efecto magnético llamado acoplamiento espín-órbita. Este efecto se puede explicar pensando que al electrón, debido a su espín, se le puede considerar como un pequeño imán que interacciona con el campo magnético creado por su movimiento alrededor del núcleo.

Para un estado atómico representado con la función de onda  $\psi$ , el splitting entre los niveles de energía, depende aproximadamente del valor de la siguiente integral:

$$\int \psi \frac{Z}{r^3} \psi \, d\tau \quad (\text{sobre todo el espacio})$$

donde  $Z$  es la carga efectiva del núcleo atómico y " $r$ " la distancia entre el electrón y el núcleo. Se puede demostrar que la distancia promedio entre el electrón y el núcleo, burdamente hablando, es inversamente proporcional a la carga efectiva  $Z$ ; entonces la integral anterior es proporcional a  $Z^4$ . Esta gran dependencia de la separación entre los niveles de energía que se da en el acoplamiento espín-órbita con la carga efectiva del núcleo, puede entenderse más fácilmente si se tiene presente que la interacción magnética entre una carga " $e$ " que gira alrededor de una carga " $Z$ " es exactamente equivalente a lo contrario, es decir a que la carga " $Z$ " girase alrededor de la carga " $e$ ".

El acoplamiento espín-órbita permite que el átomo tenga transiciones de estados singuletes a estados tripletes, las cuales en principio están prohibidas por la regla de selec-

ción  $\Delta S = 0$ , sin embargo esta situación se presenta, ya que el acoplamiento espín-órbita altera la multiplicidad de los estados singuletes, dándole características de estados triplete. En este caso en particular  $L$  y  $S$  no son números cuánticos que faciliten la descripción de las transiciones electrónicas.

### 1.7. ACOPLAMIENTO j-j

En el acoplamiento j-j los efectos magnéticos gobiernan las diferencias entre los estados y los efectos electrostáticos juegan un papel de menor importancia, es decir se dan precisamente las condiciones contrarias que en el acoplamiento Russell-Saunders.

Para el acoplamiento j-j, las reglas básicas para determinar el momento angular total son:

- i) El momento angular total de un electrón es la suma de su espín con su momento angular orbital.
- ii) El momento angular total del átomo, es la suma de los momentos angulares totales de todos los electrones del átomo.

Los acoplamientos hasta el momento considerados, están en extremos opuestos, los casos reales son por lo tanto intermedios a dichos extremos.

En general los átomos ligeros se describen mejor con el acoplamiento Russell-Saunders y los muy pesados con el aco-

plamiento  $j-j$ .

A continuación se consideran los efectos que producen campos magnéticos externos al átomo sobre sus niveles de energía y el espectro del mismo.

### 1.8. EL EFECTO ZEEMAN NORMAL.

El efecto Zeeman consiste en el desdoblamiento de los niveles de energía del átomo, cuando a éste se le coloca en medio de un campo magnético externo.

Se tiene que el momento orbital total del átomo está dado por  $P = Lh/2\pi$  o más correctamente:

$P = (L(L + 1))^{1/2} \frac{h}{2\pi}$ . Por otro lado, el momento magnético asociado con  $P$  es:  $\mu = - Pe/2m$ , entonces según la anterior expresión para  $P$ ,  $\mu = - Lhe/4m\pi$  o simplemente  $\mu = - L\beta$  donde  $\beta = he/4m$  es el magnetón de Bohr.

Considérese a un átomo en un estado  $^1P$ . En este caso  $S = 0$  y  $L = 1$ , de esta manera el momento magnético se origina solamente a partir del momento angular orbital. En tales condiciones, el momento angular total realiza un movimiento de precesión alrededor del campo magnético, conocido como la precesión de Larmor.

La energía de interacción  $\Delta E$  entre el momento magnético y el campo magnético está dada por:

$$\Delta E = \mu_B B \text{ donde } \mu_B \text{ es la componente del momento magnético}$$

co en la dirección de "B". Como anteriormente se vió  $\mu = -L\beta$  entonces  $\mu_B = -M_J\beta$  donde  $M_J = 0, \pm 1, \dots, \pm J$ , lo cual implica entonces que  $\Delta E = -M_J\beta B$ .

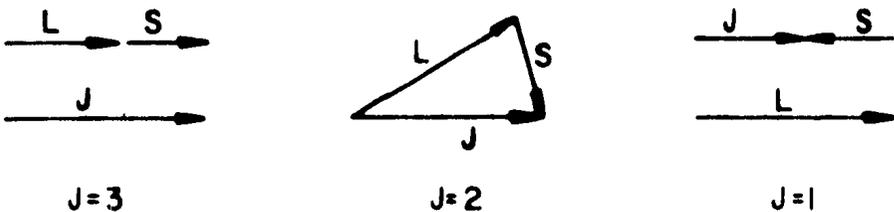
La ecuación anterior pone de manifiesto que el número de posibilidades de cambio en la energía del átomo está determinado por el valor máximo de  $M_J$  y además que la separación entre los niveles de energía es siempre la misma e igual a " $\beta B$ ".

Para el número cuántico  $M_J$  se satisface la siguiente regla de selección:

$$\Delta M_J = 0, \pm 1$$

Según la regla anterior, el efecto de un campo magnético externo al átomo, es el de "desdoblar" en tres componentes cualquier línea espectral correspondiente a la transición entre estados singuletes en ausencia de campo magnético.

Las Figs. 7 y 8 muestran dos ejemplos del efecto Zeeman.



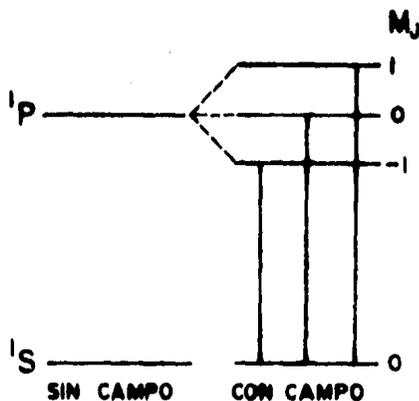
## 1.9. EL EFECTO ZEEMAN ANOMALO.

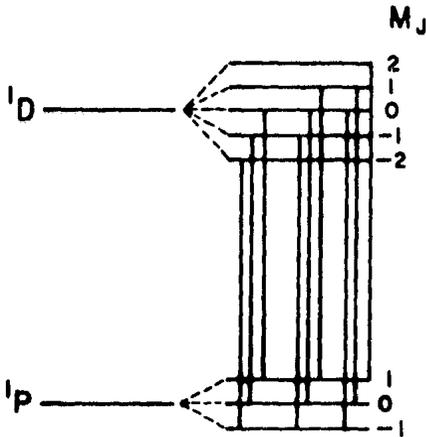
El efecto Zeeman anómalo que en realidad es más común - que el efecto Zeeman normal, ocurre cuando se le aplica un campo magnético externo a un átomo que se encuentre en un estado con espín total distinto de cero, es decir en un estado que no es singulete. Para este caso el momento magnético total está dado por:

$$\mu = - Jg\beta \quad \text{donde } g = \frac{3J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{Landé } g\text{-factor})$$

como  $\Delta E = - \mu_B B$  y  $\mu_B = M_J g\beta$  entonces  $\Delta E = - M_J g \beta B$

Nuevamente se tiene que las posibilidades para  $\Delta E$ , las determina el número  $M_J$ , pero en este caso la separación entre los niveles de energía no es constante, ya que el valor de "g" depende de los valores de S y L simultáneamente.

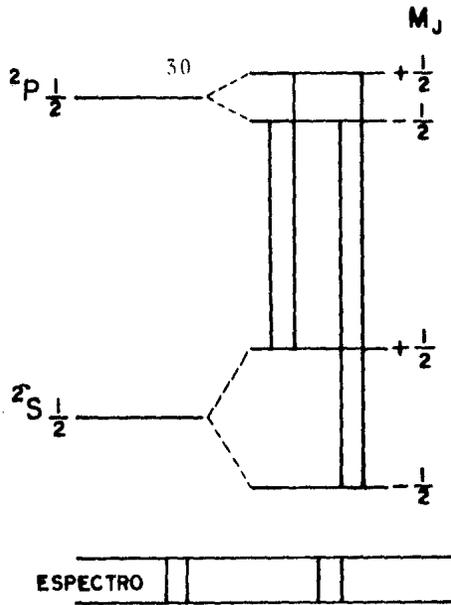




### (8) EFECTO ZEEMAN PARA LA TRANSICION $1D-1P$

En la figura 9 se muestra cómo una línea espectral se desdobra en cuatro líneas espectrales que por parejas están igualmente espaciadas.

Si el campo magnético que se le aplica al átomo es muy intenso entonces el espín y el momento angular orbital se "desacoplan", precesando alrededor del campo de manera independiente, y por lo tanto se les debe considerar separadamente. En tales condiciones se cumple que  $\Delta S = 0$ , lo que significa claramente que no se dan cambios en el espín y por lo tanto, no es posible observar el efecto Zeeman anómalo, sino el normal. A esta transición de efecto Zeeman anómalo al normal, se le conoce como el efecto Paschen-Bach. Véase la Fig. 10.

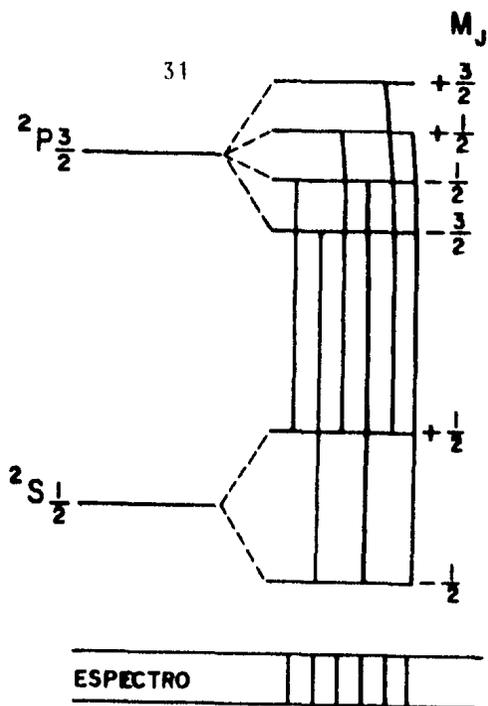


**(9) EFECTO ZEEMAN ANOMALO PARA LA TRANSICION  $2P_{\frac{1}{2}} - 2S_{\frac{1}{2}}$**

Cuando a un átomo se le aplica un campo eléctrico externo, se presenta un efecto similar al efecto Zeeman, en el sentido de que también se desdoblan los niveles de energía y por lo tanto, se multiplican las líneas espectrales. A dicho efecto se le llama efecto Stark.

El campo eléctrico induce una polarización de cargas en el átomo, lo que a su vez produce un momento dipolar  $\mu_z$ , el cual es proporcional a la intensidad del campo eléctrico  $E_z$ , así debe tenerse que  $\mu_z = \alpha E_z$  con  $\alpha$  igual a la constante de polarización (polarizabilidad).

El momento dipolar precesa alrededor del campo eléctrico con componentes cuantizadas cuyos valores están determinados por los valores de  $M_J$ . La energía de interacción entre el campo y el átomo es proporcional al producto del campo y el momento dipolar inducido, entonces dicha energía es proporcional al cuadrado del campo, es decir:



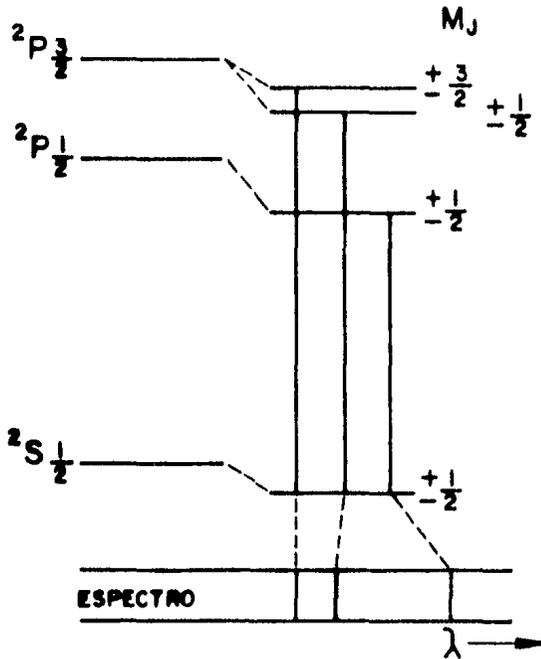
(10) EFECTO ZEEMAN ANOMALO PARA LA TRANSICION  $2P_{\frac{3}{2}} - 2S_{\frac{1}{2}}$

$\Delta E$  proporcional a  $E_z \mu_z$

con  $\mu_z = M_J \alpha E_z$ , entonces

$\Delta E$  proporcional a  $M_J E_z^2$

La expresión anterior indica que los niveles que difieren solamente en el signo de  $M_J$  les corresponde la misma energía. Además otra característica del efecto Stark, es que el desdoblamiento de los niveles de energía no es simétrico respecto al nivel que se desdobla, es decir, el nivel original sin campo eléctrico. Finalmente el efecto Stark es más notable cuando el campo eléctrico se produce a nivel molecular, ya que en ese caso es más intenso que los que comúnmente se pueden producir en el laboratorio. Véase la Fig. 11.

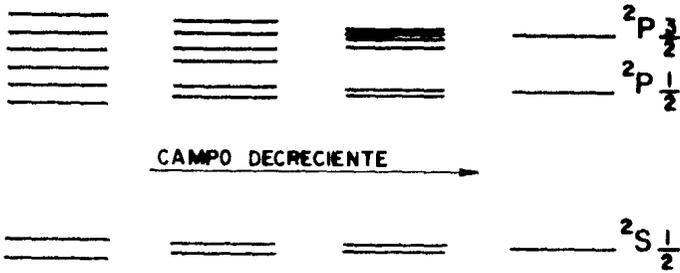


## (II) EFECTO STARK PARA LAS LINEAS D DEL SODIO

### 1. 10. PESOS ESTADISTICOS.

La siguiente figura muestra el efecto que produce la variación de la intensidad del campo magnético sobre el desdoblamiento de los niveles de energía en el caso particular - del átomo de Sodio.

Como puede observarse en la Fig. 12, cuando el campo - magnético es diferente de cero,  ${}^2P_{3/2}$  representa cuatro niveles degenerados, mientras que  ${}^2P_{1/2}$  y  ${}^2S_{1/2}$  representan cada uno dos niveles degenerados. En general se puede demostrar que - sin tomar en cuenta los efectos hiperfinos (que son consecuencias de las propiedades del núcleo atómico), el número - de niveles en que se desdobra el nivel original, es igual - al número de posibles valores de  $M_J$  que es  $2J + 1$ . A dicho -



(12) EFECTO DE LA REDUCCION DEL CAMPO MAGNETICO SOBRE LOS NIVELES  ${}^2P$  Y  ${}^2S$

número se le conoce como el peso estadístico del estado correspondiente.

Lo anterior sugiere que bajo las mismas condiciones a los niveles pertenecientes a una determinada degeneración se les debe considerar a priori igualmente probables.

Experimentalmente se comprueba la validez de la sugerencia anterior, ya que se obtiene que la intensidad de la transición  ${}^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$  resulta ser el doble de la intensidad de la transición  ${}^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$ . En general para dos estados atómicos con valores de  $J$ , igual a  $J_1$  y  $J_2$  respectivamente, las probabilidades de encontrar al átomo en dichos estados se encuentran en una razón de  $(2J_1 + 1) : (2J_2 + 1)$  siempre y cuando las energías correspondientes sean parecidas.

Cuando la estructura de líneas espectrales se observa - bajo una alta resolución, se encuentra que se distinguen más líneas de las que pudiera explicar el efecto Zeeman. A dicha estructura se le llama "hiperfina" y tiene su origen en algunas propiedades del núcleo más que en las propiedades de los electrones. Las dos propiedades nucleares que dan lugar a la estructura hiperfina son: Las diferencias que existen entre las masas isotópicas y el espín nuclear.

Se sabe que para el átomo de hidrógeno las frecuencias de sus líneas espectrales están dadas por:

$$hf = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

donde  $f$  es la frecuencia y  $R$  es una constante igual a  $me^4/8h^2\epsilon_0^2$ , siendo  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío.

Ahora, como en realidad el electrón no gira alrededor - del núcleo, sino alrededor del centro de masa del átomo, entonces la masa electrónica " $m$ " se debe sustituir por la masa reducida del átomo para de esta manera tomar en cuenta este hecho.

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \text{ (masa reducida)}$$

$M$  : masa del núcleo

Por lo tanto, resulta claro que la frecuencia " $f$ " es - función de la masa nuclear, y efectivamente haciendo el experimento se encuentran diferencias entre los espectros del hidrógeno, ( $M = 1$ ), deuterio ( $M = 2$ ) y el tritio ( $M = 3$ ).

Para los átomos más complicados el argumento manejado en el párrafo anterior no puede ser aplicado cuantitativamente,

ya que no existe una expresión analítica que describa la posición de las líneas espectrales con la misma exactitud que se tiene para el caso del átomo de hidrógeno.

Sin embargo, empíricamente en muchos casos de átomos más complicados que el de hidrógeno, ha sido posible representar los niveles de energía mediante una expresión del tipo:

$$T(n) = - \frac{R}{(n - \delta)^2}$$

donde  $\delta$  es llamado el "defecto cuántico" y se manifiesta en el hecho de que átomos como el sodio con un electrón fuera de la estructura cerrada, no experimenta la fuerza total del núcleo, ya que los electrones "interiores" anulan parcialmente la acción del núcleo. Esto significa que la constante  $R$  sigue dependiendo de la masa reducida del átomo y por lo tanto, las posiciones de las líneas espectrales dependen del isótopo de que se trate.

El efecto isotópico en átomos ligeros, lo produce principalmente la movilidad del núcleo y en átomos pesados el factor de mayor peso es el aumento del radio nuclear.

En algunos casos se observa estructura hiperfina, a pesar de que se trate con un solo tipo de isótopo, o también en otros casos cuando están presentes todos los isótopos, se llega a observar que el número de componentes de la estructura hiperfina es mayor que el número de isótopos. En ambas circunstancias la estructura hiperfina está afectada por el

espín nuclear.

El núcleo atómico presenta una estructura de capas parecida a la estructura de capas electrónica, y se tiene que si el número de protones es igual al número de neutrones, entonces el espín nuclear vale cero. Pero si existen diferencias entre dichos números, el espín del núcleo no necesariamente vale cero.

Se puede demostrar que el espín nuclear está dado por  $I \frac{h}{2\pi}$  (o más precisamente por  $(I(I + 1))^{\frac{1}{2}} h/2\pi$ ), donde  $I$  es cero o un número entero positivo y también se puede demostrar que el momento magnético es  $\mu = - g e h I / 4 M \pi$  donde  $g$  es el factor de Landé y  $M$  es la masa nuclear.

El espín nuclear se acopla con el momento angular total electrónico para dar lugar al momento angular total del átomo "F", es decir  $J + I = F$ . También  $F$  resulta estar cuantizado por valores enteros o semienteros de  $h/2\pi$ .

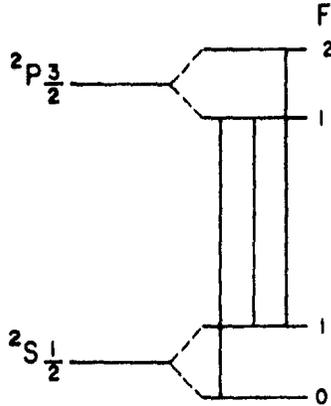
El acoplamiento entre "I" y "J" determina la diferencia en energía entre estados que tengan los mismos valores de  $I$  y  $J$ , pero con diferente valor para "F".

La regla de selección para las transiciones permitidas es en este caso:

$$\Delta F = 0, \pm 1$$

Véase la Fig. 13, el efecto del espín nuclear en la transición  $^2P_{3/2} - ^2S_{1/2}$  del átomo de hidrógeno.

Cuando al átomo se le somete a la acción de un campo magnético, se produce la cuantización espacial del momento -

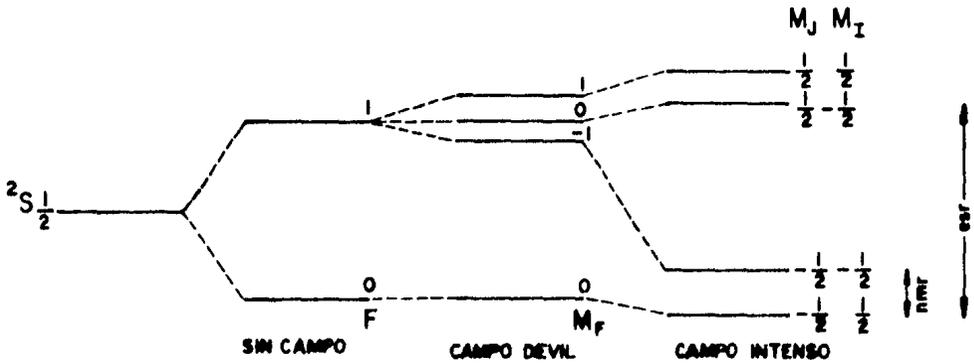


(13) EFECTO DEL ESPIN NUCLEAR EN LA TRANSICION  $2P_{\frac{3}{2}} - 2S_{\frac{1}{2}}$  DEL ATOMO DE HIDROGENO

angular total "F", es decir la dirección de "F" tiene solamente determinadas posibilidades. Las componentes de dichas posibilidades están descritas por un número cuántico " $M_F$ ", el cual puede tomar los valores enteros desde F hasta -F.

El efecto que se produce sobre los niveles de energía, es análogo al efecto Zeeman anómalo, ya que cada estado se desdobla en  $2F + 1$  componentes igualmente espaciadas. En este caso, la regla de selección que vale para " $M_F$ " es  $\Delta M_F = 0, \pm 1$ . Además el espaciamiento entre los niveles es mayor entre menor es el valor de F.

Con la aplicación de un campo magnético intenso se presenta el efecto Paschen-Bach, es decir se desacopla I de J, lográndose una cuantización espacial individual, tanto de I como de J. También se tiene que relativamente hablando la in



(14) EFECTOS TOTALES DEL CAMPO MAGNETICO SOBRE LOS NIVELES DE ENERGIA  $2S_{1/2}$  DEL ATOMO DE HIDROGENO

tensidad del campo magnético requerida para el desacoplamiento entre I y J, es menor que la requerida para el desacoplamiento entre S y L. Véase la Fig. 14.

En general, para el desacoplamiento entre I y J, se tiene que cada nivel de energía se desdobra en  $2I + 1$  componentes, teniéndose además que el espaciamiento entre los niveles debido al espín nuclear, es pequeño comparado con el espaciamiento entre los niveles con valores de " $M_J$ " diferentes.

Hasta aquí la descripción de los fundamentos teóricos que permiten explicar la estructura del espectro de emisión, a continuación se considerarán aspectos generales de la excitación atómica.

### 1.11. EXCITACION ATOMICA

En la aplicación práctica de la espectrometría de rayos X (XES) para el análisis de elementos, son empleados dos modos diferentes de excitar al átomo, uno de ellos es inducir la fluorescencia mediante una fuente primaria de radiación electromagnética, por ejemplo un tubo de rayos-X o los rayos X y rayos gamma producidos por una fuente radiactiva. El segundo modo de lograr la excitación es por medio de un haz de partículas cargadas, por ejemplo electrones, protones, partículas alfa, etc. Se puede demostrar que cada una de las posibilidades mencionadas posee aspectos inherentes que resultan ser ventajosos bajo ciertas condiciones de análisis. La excitación con protones monoenergéticos fue el modo empleado debido a las ventajas que presenta en problemas de interés como el análisis de trazas de metales en muestras de suero humano.

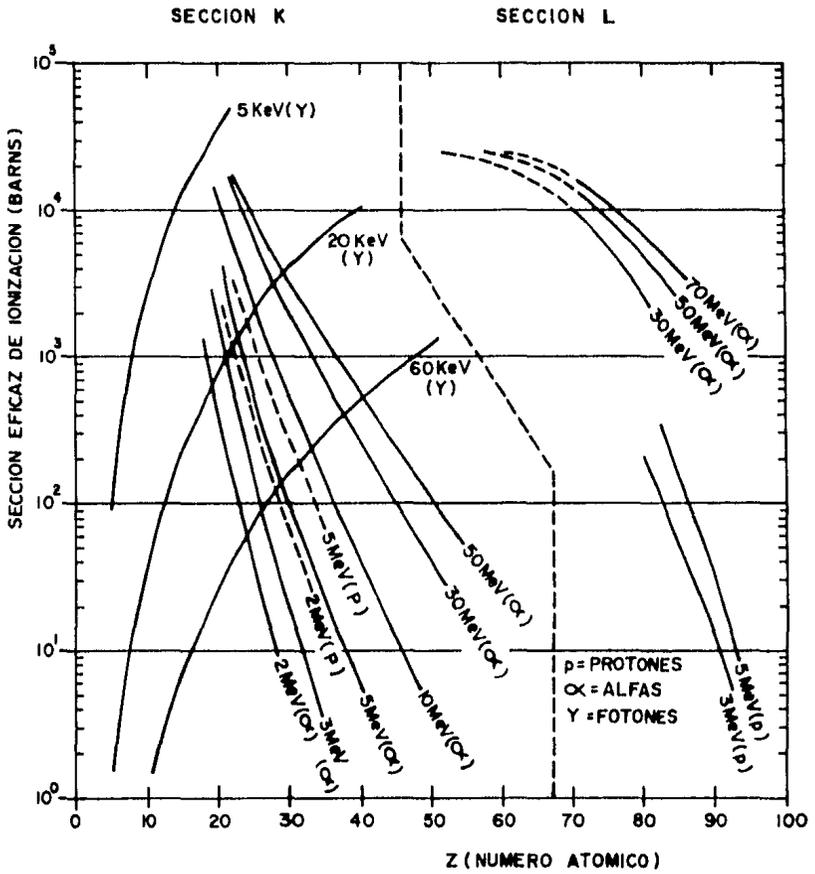
### 1.12. EXCITACION CON PARTICULAS CARGADAS.

Además del efecto fotoeléctrico, pueden ser usadas partículas cargadas a altas velocidades como electrones, protones, partículas alfa y iones pesados, para inducir vacancias de electrones en un átomo y por consecuencia, inducir también los rayos-X asociados.

El presente trabajo está basado en la utilización de un

acelerador Tandem Van de Graaff como fuente de protones de 3 MeV de energía para la producción de rayos-X. Cuando se utiliza un haz de partículas cargadas, la producción de vacancias de electrones en un átomo se realiza por medio de dos procesos diferentes, el primero de ellos es la interacción directa de la partícula cargada incidente con el electrón atómico, la discusión teórica de este modo de ionización es relativamente compleja, el interés en este punto es solamente señalar las propiedades generales y la efectividad de dicho modo.

La Fig. 15 muestra la variación de la sección eficaz de ionización  $\sigma_I$  para la capa k con el número atómico para distintas energías de protones, alfas y gammas. Nótese la tendencia marcada de la sección eficaz a aumentar su valor conforme el número atómico disminuye y la energía ionizante crece. Para efectos de comparación, en la misma figura se tienen también las gráficas de  $\sigma_I$  para gammas de varias energías.  $\sigma_I$  para partículas cargadas es considerablemente mayor que la correspondiente a la excitación fotoeléctrica en el rango de números atómicos bajos. Esta ventaja es reforzada por el hecho de que el fondo continuo (Bremsstrahlung) asociado con partículas cargadas pesadas (protones, alfas y iones pesados) es relativamente bajo. La causa fundamental para la producción de dicho fondo es la aceleración efectiva de la partícula cargada incidente. El Bremsstrahlung es emitido eventualmente en todas las posibles energías, abajo de la energía má-



(15) COMPARACION ENTRE LA EXITACION CON PARTICULA CARGADA Y FOTONES, EN LA PRODUCCION DE RAYOS "X" CARACTERISTICOS .

xima que la partícula incidente puede ceder en la colisión.

La dependencia funcional de la intensidad del Bremsstrahlung con la carga del núcleo "Z" y con la carga "z" y masa "m" de la partícula incidente, viene dada por  $(zZ/m)^2$ . Lo cual explica la obtención de espectros más limpios (bajo fondo) utilizando protones o iones pesados para producir rayos X.

Otro proceso que puede dar origen a vacancias electrónicas cuando se irradia con partículas cargadas, es el efecto fotoeléctrico por el fotón del Bremsstrahlung o por la fluorescencia producida en la muestra. Existen procedimientos para corregir el efecto de aumento que produce la fluorescencia de la muestra en la misma (producción secundaria de Rayos-X)<sup>(26)</sup>, sin embargo para el Bremsstrahlung no los hay. Lo que puede decirse al respecto es que dentro del rango de energía del Bremsstrahlung los picos con probabilidad mayor de ser afectados serían los de menor energía. Así que para un análisis cuantitativo adecuado el bremsstrahlung no debe ser significativo.

La Fig. 16 muestra la relación existente entre la sección eficaz (para el efecto fotoeléctrico), la energía del fotón incidente y el número atómico. Finalmente, la Fig. 2.5 muestra como contribuyen, relativamente hablando, cada uno de los modos de interacción entre el fotón y el electrón atómico cuando cambian los valores de la energía del fotón y el número atómico.

La Fig. c-1 muestra esquemáticamente la mayoría de las transiciones electrónicas que pueden ocurrir con una probabilidad razonable. La notación que se utilizó para las energías de emisión es la convencional. Las líneas gruesas indican las emisiones que se miden más comúnmente en espectroscopía de emisión, aunque no siempre es posible resolverlas totalmente.

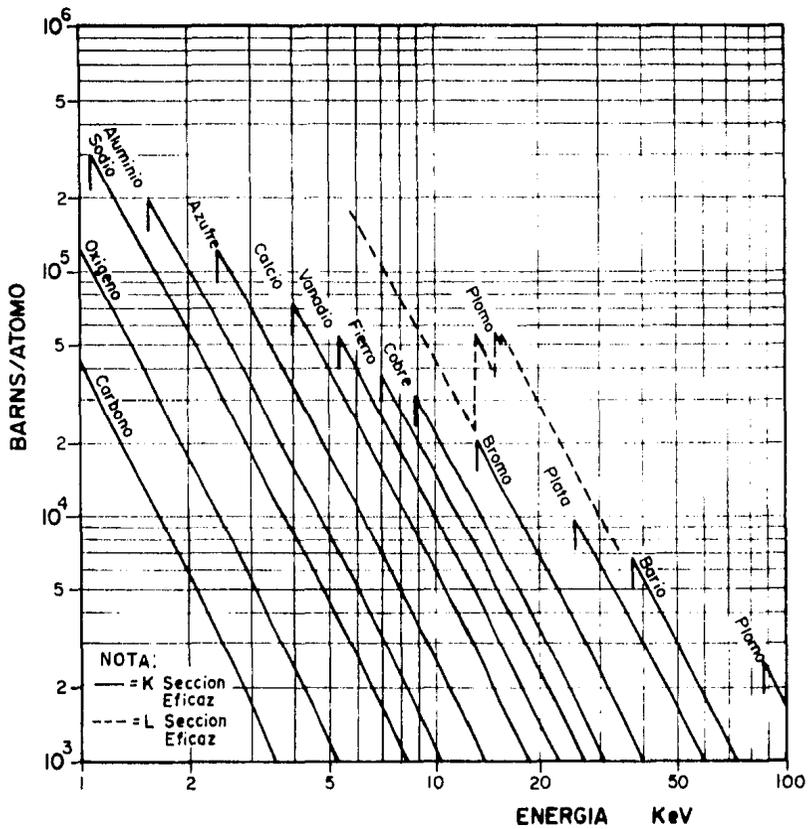
Las transiciones inducidas por la creación de vacancias en las capas más interiores del átomo tienen aspectos importantes, como por ejemplo:

- 1) No dependen del estado químico del átomo, debido a que los electrones que en este caso participan no pertenecen a la banda de valencia. Las transiciones para las capas externas pueden tener un cambio en la energía de emisión relativamente grande, debido a los enlaces químicos, sin embargo dicho cambio no es lo suficientemente grande como para que la resolución de los sistemas de espectrometría de energía de rayos-X lo registre.

- 2) El número de transiciones que efectivamente aparecen en el espectro de emisión es relativamente bajo, lo que permite una interpretación inmediata y un análisis muy simple del mismo.

- 3) Las energías de emisión son relativamente altas, por lo cual su penetración a través de un material tiene una probabilidad alta, es decir casi sin absorción. Esto elimina tener que realizar en general correcciones en los resultados obtenidos.

- 4) La forma del espectro de emisión puede depender ligeramente del modo de excitación.



(16) SECCION EFICAZ FOTOELECTRICA VS. ENRGIA Y NUMERO ATOMICO.

## C A P I T U L O . 2

### INSTRUMENTACION

La discusión detallada que se lleva a cabo en este capítulo, señala los compromisos que se tienen con los principales parámetros que intervienen en todo el proceso electrónico de los pulsos y además permite tener una guía de los valores más adecuados para dichos parámetros para un problema de análisis dado.

La figura 2.1. muestra en forma de diagrama de bloques la relación funcional entre los componentes del sistema XES que se empleó.

A continuación se discutirá separadamente, la función que realiza cada uno de los elementos del sistema mostrados en la figura 2.1.

#### 2.1. EL DETECTOR Si(Li)

##### a) Principios de operación y diseño

La figura 2.2 muestra la descripción esquemática del detector Si(Li). Por definición un material semiconductor tiene una resistividad muy alta, lo que impide una buena conducción de carga a través de dicho material, sin embargo, a un material semiconductor se le puede utilizar como detector de radiación electromagnética debido a que la ionización efectiva que produce dicha radiación en el material lo convierte -

# SISTEMA XES

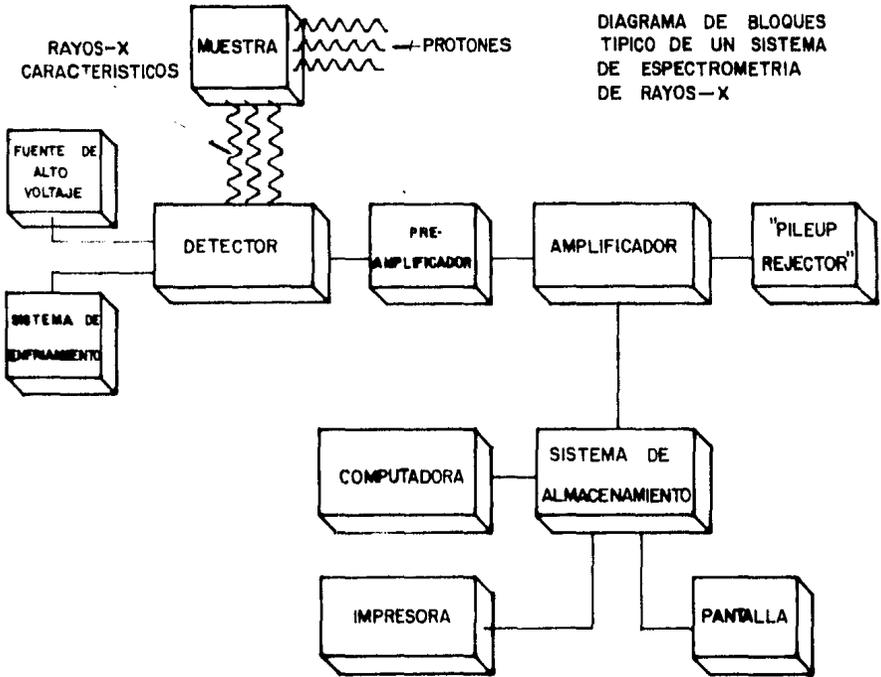
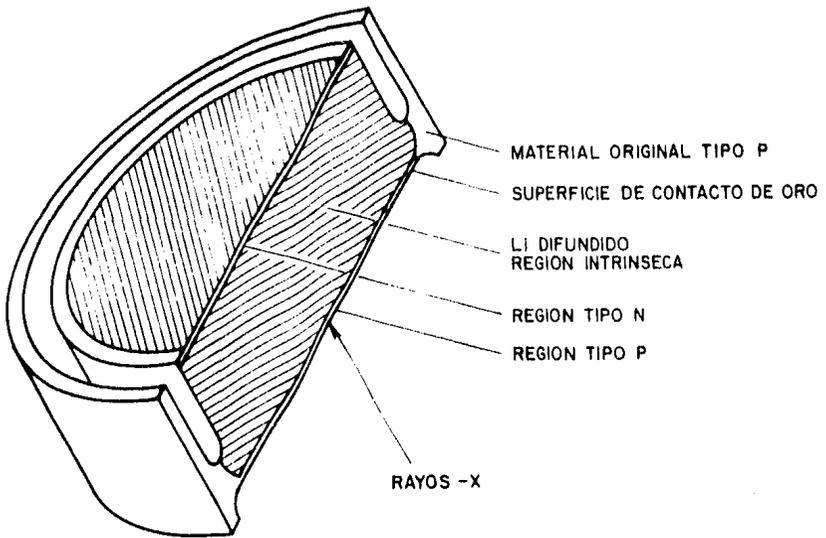


FIG. 2.1



**FIGURA 2.2**

momentáneamente en conductor. Debido a la configuración cristalina de la mayoría de los semiconductores, a la ionización se le describe como la creación de una pareja "hoyo-electrón" en virtud de la transición del electrón a la banda de conducción (o nivel de energía que comparten todos los átomos del cristal); y la subsecuente creación de carga. Por lo tanto, si durante el proceso de detección se le aplicara un potencial eléctrico (BIAS) al cristal se obtendría una pequeña corriente eléctrica, debido al carácter semiconductor del cristal. La radiación ionizante es capaz de crear un número determinado de portadores de carga "libres" que idealmente es proporcional a la energía depositada por la partícula que incide al detector, la cual se dice entonces que ha sido "absorbida" por el material. Los electrones en la banda de conducción son arrastrados por el potencial eléctrico formando así un pulso de carga cuya amplitud es proporcional a la carga producida por la ionización de la partícula absorbida, siendo así posible distinguir grupos de partículas con diferentes energías. La alta precisión estadística implicada en la conversión de energía depositada a carga colectada, permite que los detectores semiconductores posean una alta resolución en energía, es decir los espectros de energía que se obtienen utilizando dichos detectores están mejor definidos que los obtenidos por otro tipo de detectores. Por lo tanto, como la energía " $E_g$ " requerida para la creación de una pareja "hoyo-electrón" (la cual se denomina energía de conducción del cristal) es pequeña, resulta un número

grande de parejas "hoyo-electrón" cuando se deposita una determinada cantidad de energía en el cristal, esto proporciona una mejor definición del pulso de carga generado. Por otro lado la energía de conducción del cristal debe ser lo suficientemente grande como para evitar la creación de parejas "hoyo-electrón" por simple excitación térmica (conductividad intrínseca) del mismo cristal.

Un importante requisito es la pureza del cristal, ya que los átomos de las impurezas al combinarse con los átomos del cristal proporcionan portadores de cargas "libres" aumentando de esta manera la conductividad del cristal, originando ésto una corriente de "fuga" relativamente alta. También las impurezas son capaces de atrapar cargas ocasionando con esto una pérdida en la señal y además generando centros de polarización los cuales producen un efecto de creación de un pulso "doble", lo que necesariamente lleva consigo información errónea o también un empeoramiento de la resolución del detector, ya que como se crea una distribución asimétrica de carga, aparece una "cola" del lado de baja energía en el "pico" correspondiente del espectro de rayos-X. También se requiere que el tiempo de la recolección de carga en el detector sea lo suficientemente corto para evitar el fenómeno de la recombinación de los electrones "libres" producidos por la ionización con los átomos del cristal, y finalmente también se requiere que la propiedad de absorción del cristal sea alta, o sea que la detección sea muy eficiente. Esto úl-

timo se lograría simplemente utilizando una "Z" (número atómico) mayor en el cristal. Sin embargo lo anterior está limitado por el fenómeno de probabilidad de escape y el efecto de capa muerta, los cuales se discutirán posteriormente.

En la práctica solamente dos materiales semiconductores que son el Silicio y el Germanio satisfacen de manera global todos los requerimientos mencionados en el párrafo anterior. Se sabe que cantidades relativamente pequeñas de ciertas impurezas en dichos cristales, aumentan la conductividad al grado de que las propiedades de detección deseadas no se presentan. El silicio de alta pureza, es generalmente de tipo "P" lo que significa que las impurezas que contiene originan un exceso de portadores de carga positiva, lo que denominamos "hoyos" en el cristal. Para compensar los efectos de las impurezas primarias, existen técnicas para difundir Litio en el Silicio hasta lograr que el cristal semiconductor conduzca solamente por excitación térmica, creando así lo que se le llama semiconductor intrínseco Si(Li). Como a temperatura ambiente los portadores de carga generados térmicamente impiden el funcionamiento deseado para el Si(Li), es necesario enfriarlo hasta la temperatura del nitrógeno líquido la que es de alrededor de 77°K. Dicha temperatura permite entonces realizar espectroscopía de alta resolución para energías bajas como las de los rayos-X. Además, el enfriamiento restringe la movilidad del Litio (la cual es considerable a temperatura ambiente) para mantener su función de compensación. Por otro lado, mediante técnicas apropiadas pueden construirse -

detectores que son el resultado de la unión de una zona tipo P con otra de tipo N con exceso de electrones, a través de una zona intermedia que es intrínseca o "zona central compensada". Cuando se les somete a un voltaje inverso, es decir - un voltaje que no propicie una corriente a través del semiconductor se colectan las cargas libres que pudieran existir en la zona central denominada volumen activo del detector, y finalmente se establece un campo eléctrico intenso en dicha zona, lo que le proporciona al detector un alto grado de funcionamiento. A fin de preservar la pureza del detector normalmente se encapsula éste al vacío con una ventana de Berilio muy delgada, para evitar al máximo la absorción en dicha ventana.

#### b) Resolución del detector.

Son varios los procesos de excitación que se presentan en el cristal, que compiten con el proceso de creación de parejas hoyo-electrón por la energía que depositan las partículas incidentes en el detector; por ejemplo parte de la energía depositada se convierte en calor. Dicha competencia, origina que a pesar de que la energía de conducción del Si es de 1.1 ev, la energía promedio  $\epsilon$  para la creación de una pareja hoyo-electrón sea mayor que dicha energía de conducción. Se ha calculado la energía promedio de conducción para el Si de 3.8 a 3.9 ev para una temperatura de 77°K. Para el caso - del Ge se tiene una energía de conducción y promedio de 0.67

ev y 2.98 ev respectivamente, lo que podría sugerir que el Ge tiene una mejor resolución debido a que sus energías son menores, sin embargo existen factores adicionales que hacen que suceda precisamente lo contrario.

La resolución de un "pico" de un espectro dado se acostumbra medir por el ancho del pico expresado en electrón-volts (ev) a la mitad de la altura de su máximo, lo que comúnmente se llama FWIM.

Experimentalmente se encuentra que  $(FWHM^2 - CORF^*)$  / E es una razón constante, donde E es la energía depositada en el detector y a dicha razón multiplicada por  $1/(2.35)^2 \epsilon$  se le denomina factor de Fano (F), donde  $\epsilon$  se expresa en ev/hoyó electrón, de tal manera que  $F = (FWHM^2 - CORF) / 2.35^2 E \epsilon$ . Dicho factor incorpora todas las características inherentes al detector que definen la resolución total del mismo. Para efectos de comparación con otros detectores, se acostumbra especificar el valor del FWHM a una energía de 5.9 kev cuando se procesan 1000 pulsos de carga en el detector en un segundo.

### c) Eficiencia de detección

La eficiencia total del detector es la fracción procesada del número total de partículas que inciden en el mismo. Dicha eficiencia depende del área y grueso de la región activa del detector, así como de la delgada capa inactiva del Si que se forma en las vecindades de la superficie del detector (denominada capa no-activa) y también depende del material de contacto que generalmente es oro. La eficiencia también depende del grosor

\* CORRECCION POR EL FONDO.

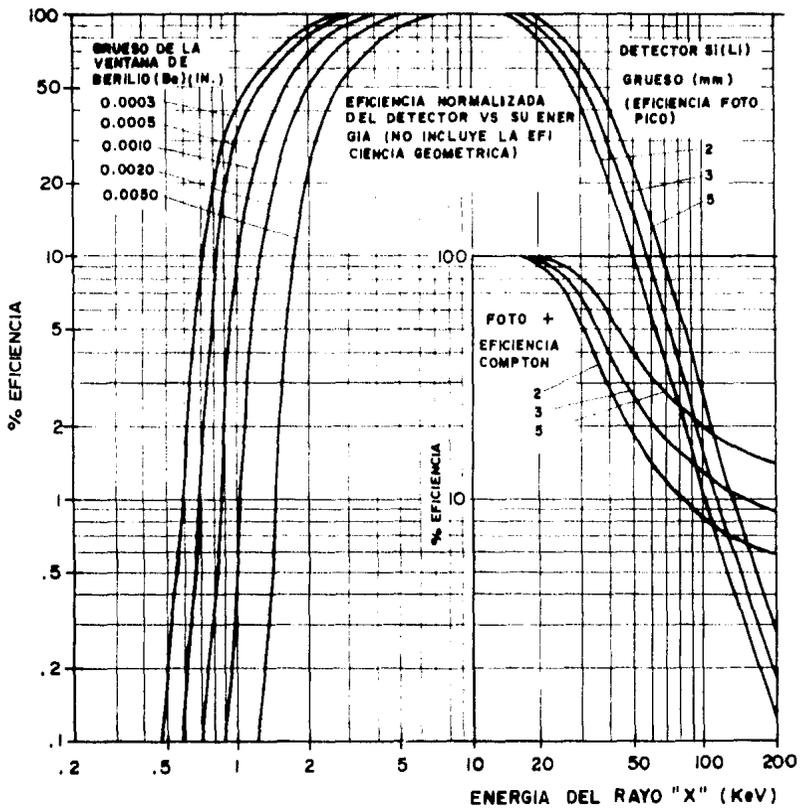
de la ventana de entrada de Berilio. La tabla 2.1 muestra los factores de transmisión del número de rayos-X para gruesos típicos tanto de la capa no-activa como del oro empleado como contacto. Sin tomar en cuenta de momento efectos de tipo geométrico, la fig. 2.3 muestra un comportamiento típico de la eficiencia<sup>(\*)</sup> respecto a la energía de los rayos-X para distintos gruesos de la ventana de Berilio y también para distintos gruesos del detector. (Se supone en este caso que la energía que se deposita en el detector es por efecto fotoeléctrico solamente). Por último en la misma figura, en el recuadro inferior derecho, se muestra también la variación de la eficiencia bajo la suposición de que la energía se deposita totalmente de dos maneras, por efecto fotoeléctrico y por dispersión Compton. Las curvas de la fig. 2.3 deben ser empleadas como una guía, ya que el valor real de la eficiencia siempre tiene que determinarse experimentalmente.

En determinadas condiciones en la parte de baja energía del espectro de rayos-X correspondiente a una radiación monoenergética, aparece una distribución continua con una caída característica llamada perfil Compton, (véase Fig. 2.4)\*. Este efecto, que es fácilmente observable cuando la energía de un fotón incidente es alta y la Z del átomo dispersor es baja (Véase Fig. 2.5), es causado por la dispersión Compton y la fuga del fotón dispersado en el detector. La probabilidad de que la dispersión Compton o inelástica ocurra, se muestra en la fig. 2.5 con líneas interrumpidas. Dicho efecto bajo -

\* La Fig. 2.4 es el espectro de una muestra de  $Z_0$  bajas irradiada con fotones de 60 KeV (Am 241), a un ángulo de dispersión de  $150^\circ$ . La Fig. 2.5 muestra que a 60 KeV para el carbono (Z baja), domina la dispersión inelástica a la elástica, entonces de ahí que el titanio en la muestra produzca un pico más intenso para los inelásticos. La diferencia de 10 KeV aprox. entre los inelásticos y elásticos de la Fig. 2.4 lo explica la Fig. 2.5(a) para un ángulo de dispersión de  $150^\circ$ .

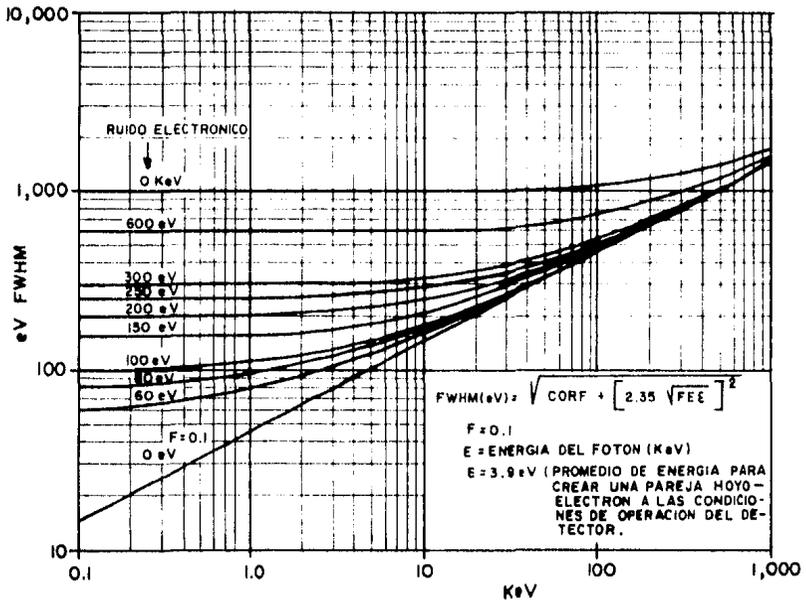
TABLA 2.1 FRACCION TRANSMITIDA DE RAYOS-X A TRAVES DEL Si y Au

ELEMENTO	$E(K_{\alpha}), eV$	FRACCION A TRAVES DE 0.5 $\mu m$ DE Si	FRACCION A TRAVES DE 0.1 $\mu m$ DE Si	FRACCION A TRAVES DE 200 A DE Au
Sodio (Z = 11)	1041	0.82	0.96	0.90
Oxígeno (Z = 8)	523	0.30	0.79	0.82
Carbón (Z = 6)	282	0.008	0.37	0.67



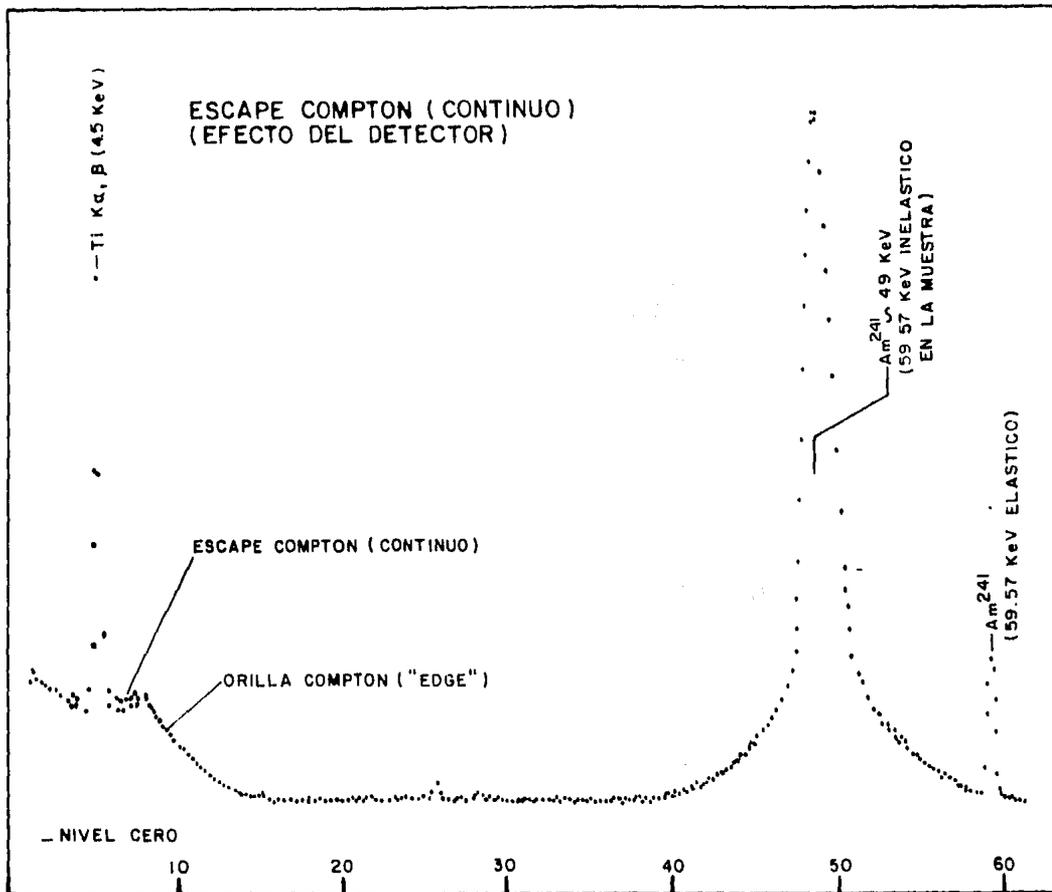
EFICIENCIA DEL DETECTOR DE SILICIO COMO FUNCION DE LA ENERGIA DEL RAYO "X"

FIG. 2.3



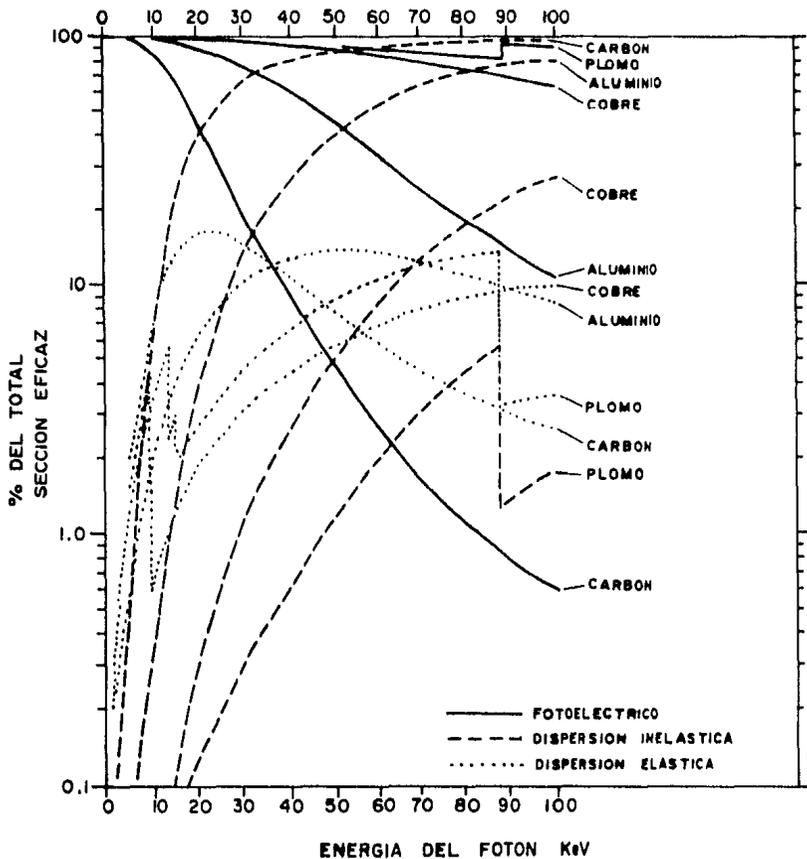
CONTRIBUCION DE LOS EFECTOS INTRINSECOS DEL DETECTOR Y EL RUIDO ELECTRONICO A LA ENERGIA DE RESOLUCION.

FIG. 2.3(a)



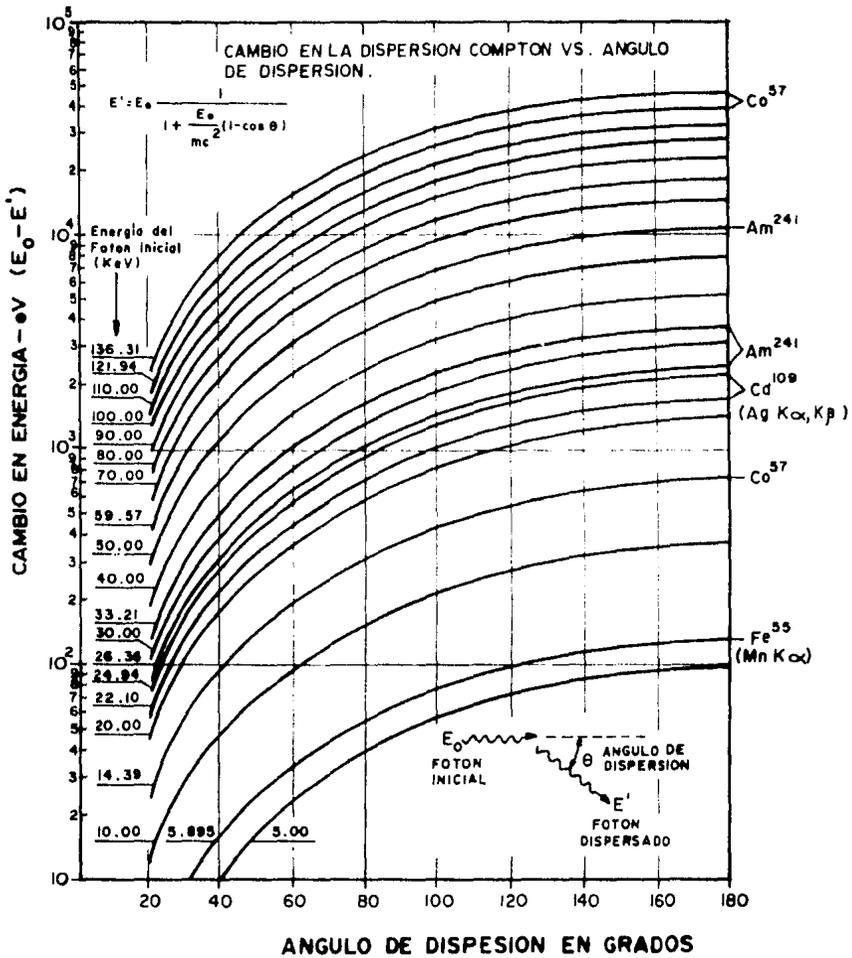
ESCAPE COMPTON DEL DETECTOR 140

FIG. 2.4

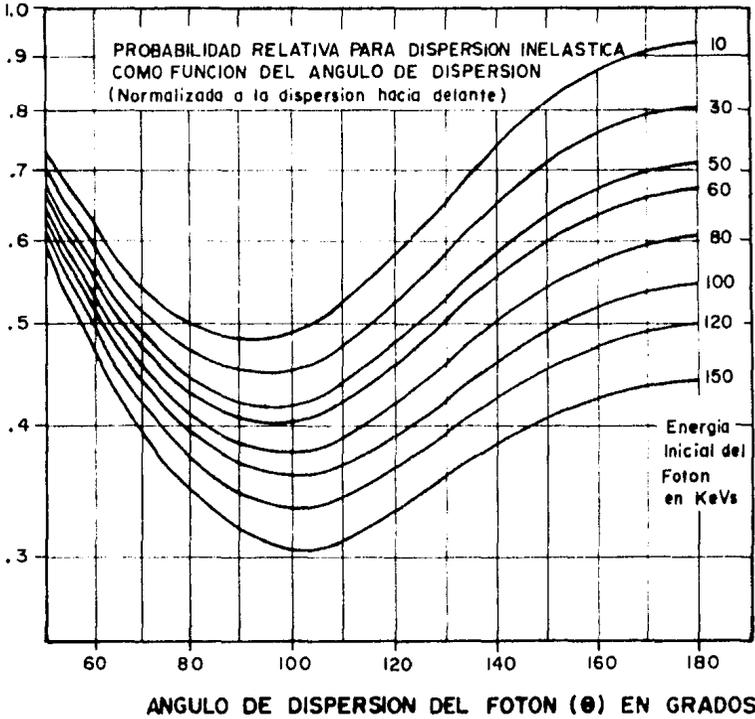


CONTRIBUCIONES RELATIVAS (TOTAL 100%) DE LOS MODOS DE INTERACION DEL FOTON VS SU ENERGIA PARA DIFERENTES NUMEROS ATOMICOS .

FIG. 2.5



DISPERSION INELASTICA, DEPENDENCIA ANGULAR RELATIVA



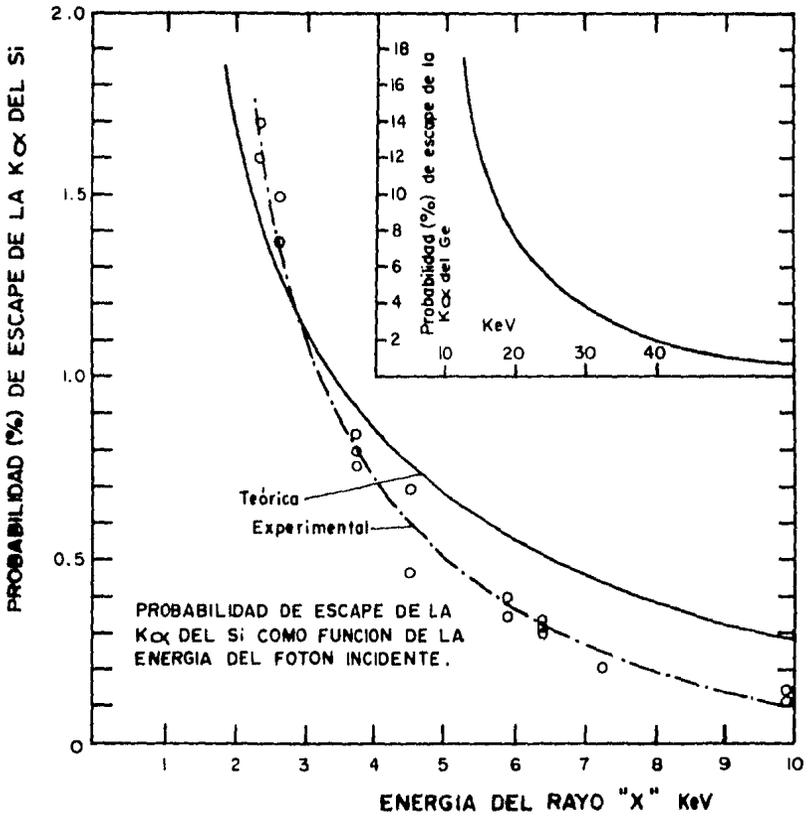
PROBABILIDAD RELATIVA DE LA DISPERSION INELASTICA POR ESTERADIAN VS. EL ANGULO DE DISPERSION Y LA ENERGIA DEL FOTON INICIAL.

FIG. 2.5 (b)

ciertas condiciones del análisis de espectros es necesario - tomársele en cuenta, por ejemplo cuando el tamaño de los picos del espectro sea del orden del perfil Compton. La característica "caída" del "escape Compton", obedece a restricciones para la energía y el momento involucrados en la colisión del fotón incidente con el electrón del átomo dispersor.<sup>(4)</sup>

#### d) El pico de escape

Existe otro efecto de escape que influye en el valor de la eficiencia del detector. Este efecto se presenta cuando - escapan del detector los rayos-X inducidos del Si, perdiéndose así una fracción exacta de energía de la total depositada por la partícula incidente. Esto se refleja en el espectro - de rayos-X mediante la aparición de un "pico de escape" con energía menor que el pico "padre", que es el pico que originalmente le corresponde a la deposición total de la energía del fotón incidente. Ya que la  $K_{\alpha}$  del Si es la emisión que - se produce con mayor probabilidad, entonces el corrimiento - en energía es generalmente de 1.74 Kev, que es la energía de dicha emisión, sin embargo eventualmente aparecerían más picos de escape, los correspondientes a las demás emisiones - del Si. La fig. 2.6 muestra la probabilidad de escape de la  $K_{\alpha}$  del Si como función de la energía depositada en el detector. Como puede observarse de dicha curva se deduce que para las energías que normalmente se manejan, mayores que  $\sim 3$  Kev, los rayos-X del Si siempre serán absorbidos lo que significa finalmente que no habrá pérdidas en la energía inicialmente



PROBABILIDAD PORCENTUAL DE ESCAPE DE LA K $\alpha$  DEL Si VS. LA ENERGIA TOTAL DEPOSITADA (ENERGIA "PADRE")

FIG. 2.6

depositada por concepto de escapes.

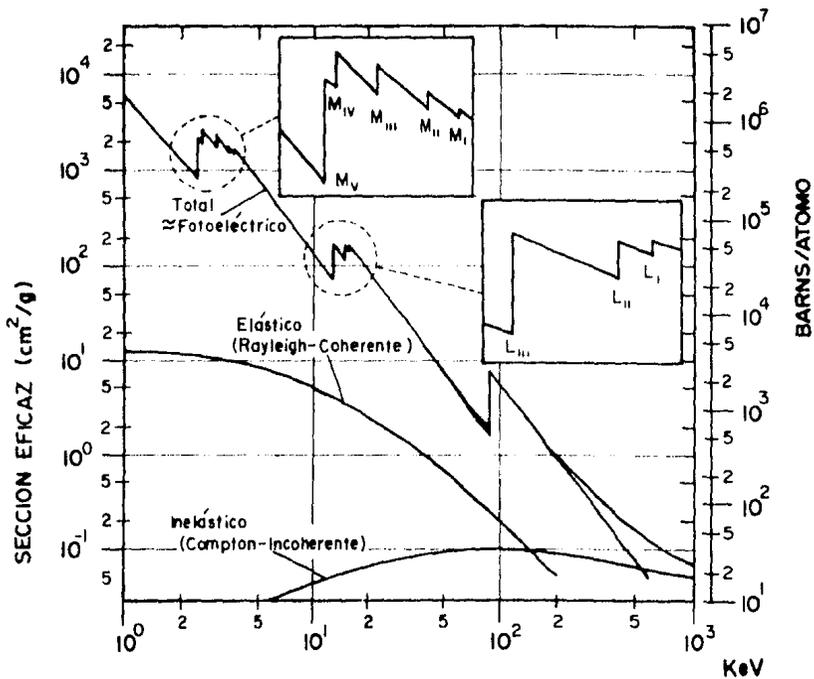
Por otro lado, debe notarse que el hecho de que no aparezcan en el espectro de rayos-X los picos correspondientes al Si, es simplemente porque la energía depositada por los rayos-X del Si es tan solo una fracción pequeña de la energía total depositada en el detector. Ahora, el Si podrá observarse con probabilidad muy baja solamente que un fotón sea absorbido en la capa inactiva, y posteriormente los rayos-X inducidos del Si en dicha capa escapen hacia la zona activa del detector. El hecho de que la probabilidad de escape aumente considerablemente a medida que la energía de los rayos-X disminuye es entendible desde el punto de vista de que los fotones con poca energía la depositan más cerca de la superficie del detector, aumentando la probabilidad para que escapen los rayos-X inducidos en el detector. En general la probabilidad de escape no constituye un problema considerable en lo que se refiere a la pérdida de eficiencia en el pico "padre"; el problema principal con los picos de escape es el posible traslape con los picos que interesa considerar. Comparando las probabilidades de escape correspondientes al Si y al Ge, resulta como puede verse en la fig. 2.6 que la del Ge es la mayor, debido a que la  $K_{\alpha}$  del Ge (9.88 keV) es mucho más energética que la correspondiente del Si (1.74 keV).

También se tiene que la eficiencia de un pico "padre" llega a disminuir hasta en un 25% para un detector Ge(Li) de

5 mm de grueso cuando la energía del fotón incidente es igual o ligeramente menor a la energía de ionización del Ge ( $K_{ab} = 11.104 \text{ kev}$ ). Esta disminución es porque para dicha energía el efecto fotoeléctrico presenta saltos característicos en la sección del Ge. En la figura 2.7 se muestran con círculos -punteados estos saltos para el caso del plomo. Esto constituye una desventaja para los detectores Ge(Li) en una importante región de los rayos-X.

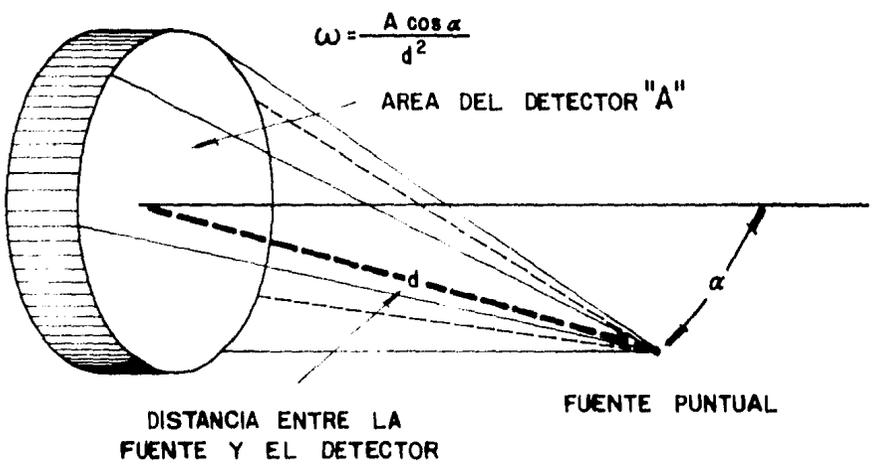
e) Factores geométricos en la eficiencia.

Los factores geométricos que influyen en el valor de la eficiencia del detector, son el área efectiva que el detector presenta a la radiación incidente y la distancia a la que se encuentra el detector de la fuente de radiación. Dichos parámetros determinan el valor del ángulo sólido subtendido por el detector hacia la fuente de radiación. En la fig. 2.8 se ilustra la definición matemática de ángulo sólido, dicha cantidad es adimensional pero se acostumbra expresar en esteradianes. Como el ángulo de detección en todas las posibles direcciones es  $4\pi \text{ str}$ , la eficiencia geométrica porcentual se define por  $(\Omega / 4\pi) \%$ . La fig. 2.9 muestra el comportamiento de dicha eficiencia cuando se varían la distancia al detector y su área. De la misma fig. se deduce que la eficiencia geométrica mejora su valor, cuando el área efectiva de detección aumenta y la distancia de detección disminuye. En la práctica factores como la encapsulación del detector, el tamaño de la fuente de irradiación, la colimación de la radiación, el blindaje del detector, etc., limitan los va



COEFICIENTE DE ABSORCION MASICO DEL PLOMO

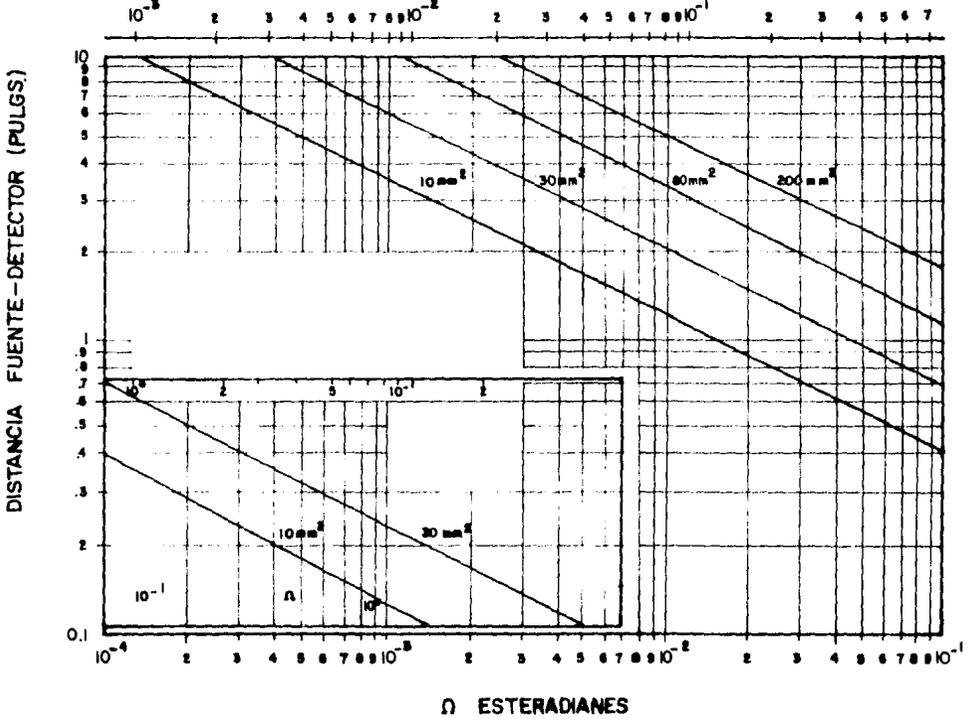
FIG. 2.7



DEFINICION DE ANGULO SOLIDO

FIG. 2.8

$$\text{EFICIENCIA GEOMETRICA} = \frac{\Omega}{4\pi} 100\%$$



EFICIENCIA GEOMETRICA DE DETECCION PARA AREAS ESTANDARD DEL DETECTOR  
 CONTRA LA DISTANCIA DE DETECCION (CALCULADA PARA UN PUNTO EN EL  
 EJE DEL DETECTOR)

FIG. 2.9

lores tanto del área como de la distancia de detección.

f) Área del detector y requerimientos de resolución

El límite de detección de un elemento en un espectro da do se estima a través de la razón  $\sqrt{N_b}/N_0$ , donde  $N_0$  y  $N_b$  son el número de cuentas del "pico" en consideración y del fondo, respectivamente. Como en la mayoría de los casos  $N_0$  y  $N_b$  son directamente proporcionales al tiempo de adquisición de da\_ - tos  $t$ , entonces el límite de detección en función del tiempo varía como  $1/\sqrt{t}$ . Además,  $N_0$  y  $N_b$  son directa mente proporcionales al área del detector, siempre y cuando el fondo no sea causado por el traslape de picos, lo cual implica que el lí- mite de detección debe entonces variar como  $1/\sqrt{At}$ , con  $A$  igual al área del detector. Ya que para aumentar la resolución de un pico se debe lograr disminuir su dispersión, entonces al límite de detección se le puede considerar directamente pro- porcional a la resolución. Y finalmente teniendo en cuenta - que la resolución  $R$  es inversamente proporcional al área, en tonces el límite de detección queda expresado por  $R(A)/\sqrt{At}$  . Una evaluación empírica del efecto relativo de los paráme\_ - tros  $R(A)$ ,  $A$ ,  $t$  y el límite de detección demuestra, que la - "curva de calidad" del detector  $R(A)/\sqrt{A}$  decrece cuando el - área del detector aumenta siempre que se mantengan fijos los valores de la energía y tiempo de análisis. Esto último esta blece entonces el criterio para mejorar el valor del límite de detección. Dicho criterio generalmente no es válido cuan- do como fondo se considera un traslape de picos.

## g) Colimación

Quando la fluorescencia es inducida por fotones monoenergéticos, los fenómenos de dispersión elástica e inelástica - que ocurren en la muestra, se manifiestan en un gran porcentaje como picos bien definidos en el espectro, sin embargo - un pequeño porcentaje de estos fotones elásticos e inelásticos producen dispersión inelástica en el detector dando el continuo característico Compton que junto con el fenómeno de escape en el detector producen una forma característica en la parte baja de energía. Dichos fenómenos alteran la información de manera significativa cuando se analizan trazas de elementos en muestras que tienen números atómicos bajos, ya que la dispersión inelástica es dominante a  $Z$ s bajas (ver fig. 2.5). La abundancia relativa entre los fotones elásticos e inelásticos de la muestra depende fuertemente de la  $Z$ s de la muestra. A los anteriores efectos se les suma el que se origina cuando la colección de carga en el detector resulta ser incompleta. Dicho efecto origina una distribución de eventos con energía menor a la energía total depositada. La explicación a la colección incompleta de carga es que la configuración del campo eléctrico cerca de la superficie lateral del detector es tal que desvía hacia dicha superficie toda la carga producida cercana a esa región, lo que origina precisamente que el pulso de carga generado en el detector sea más pequeño que el esperado. Este efecto es más notable en detectores que sean pequeños debido a que la razón entre la superficie del detec

tor y el volumen de su región central es mayor. El mismo efecto anterior se presenta también de una manera notable cuando la energía del fotón incidente aumenta a más de 15 kev, ya que la energía queda depositada en un volumen muy grande, existiendo por lo tanto, más posibilidades de que parte de la energía quede depositada cerca de la superficie lateral del detector. Una forma de resolver el problema que presenta el campo eléctrico cerca de la superficie del detector, es adaptarle al detector un anillo de "guarda". Este dispositivo tiene la propiedad de definir y confinar en la región central del detector un campo eléctrico con una configuración paraxial. Sin embargo la solución más simple al problema que presenta el campo eléctrico cerca de la superficie del detector, es limitando la zona de detección a la región central por medio de un colimador, por ejemplo de carbono. La fig. 2.10 muestra el efecto que produce la variación del área efectiva del detector en la razón de cuentas del pico de plata a las cuentas del fondo del espectro en un determinado intervalo de energía. A la curva resultante se le llama "figura de mérito"; de inmediato salta a la vista que entre mayor sea la colimación, el fondo contará menos.

## 2.2. EL PREAMPLIFICADOR

Las funciones primordiales del preamplificador son integrar el pulso de carga producido en el detector y convertirlo en una señal de voltaje que mantenga proporcionalidad con

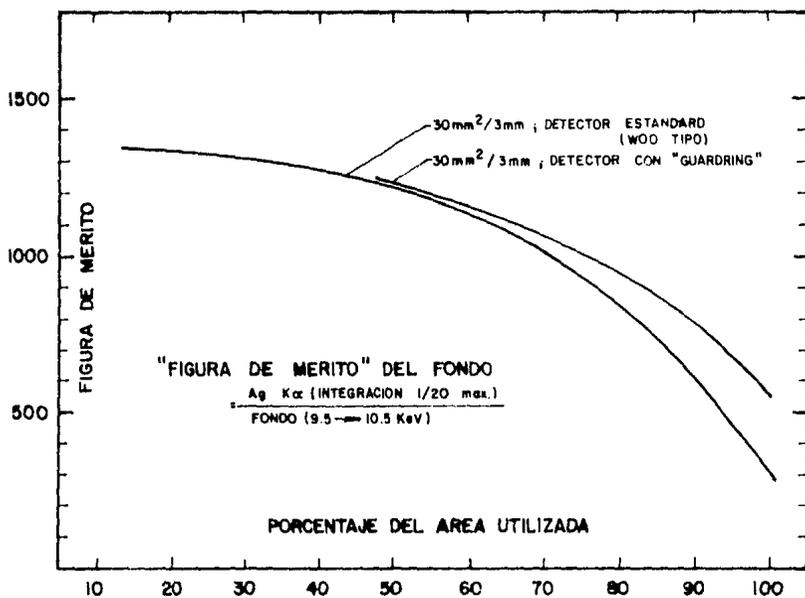


FIGURA DE MERITO DEL DETECTOR VS. COLIMACION

FIG. 2.10

la energía depositada en el detector. El principal problema que debe resolverse para un buen diseño del preamplificador es el de lograr que el ruido electrónico se mantenga en un nivel muy bajo que evite posibles interferencias con la señal. Como se sabe, la manera de lograr prácticamente la eliminación del ruido electrónico es empleando un FET "FIELD EFFECT TRANSISTOR" enfriado con nitrógeno líquido y colocado muy próximo al detector<sup>(2)</sup>. Además, como también el ruido electrónico se presenta en frecuencias que le caracterizan, por lo tanto se le puede suprimir por medio de filtros de "banda" controlados por tiempos constantes de formación electrónica de los pulsos de voltaje. Ahora, el tiempo de formación del pulso de voltaje tiene sus limitaciones que deben tomarse en cuenta para un análisis adecuado, por ejemplo, si el tiempo de formación aumenta, es porque la capacitancia del detector de alguna manera ha sido aumentada, llevando consigo también un aumento en el ruido electrónico y por lo tanto reduciendo la razón de conteo. Este aumento en la capacitancia del detector por un aumento en su área empobrece la resolución; la resolución se ve también afectada por una disminución en la zona de depleción. Una manera de contrarrestar la baja resolución por las razones señaladas en el comentario anterior es utilizando un FET con transductancia muy alta, es decir que  $\frac{dI_g}{dV_{d-s}}$  sea muy grande, donde  $I_g$  es la corriente en el "gate" y  $V_{d-s}$  el voltaje entre el "drain" y el "source". Por otro lado se tiene que el acoplamiento "DC" entre -

el detector y el FET impone a este último tener una capacidad muy baja.

Bajo estas condiciones el flujo de corriente debe necesariamente tener un camino alterno o "by pass", de tal manera que no altere las condiciones de operación del FET, lo cual se logra utilizando simplemente una resistencia o "feed-back resistor". Sin embargo dicha resistencia introduce una capacitancia efectiva adicional además de ruido, el cual se puede eliminar si la resistencia es lo suficientemente grande, pero esto ocasionaría a su vez una limitación en la razón de conteo. Por lo tanto, los valores de los parámetros mencionados son seleccionados en función del tipo de análisis que se desea realizar.

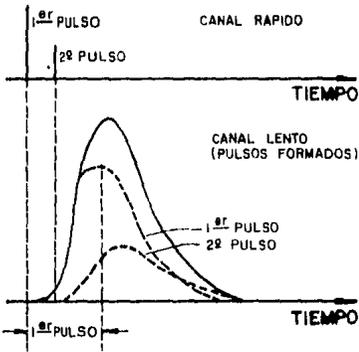
### 2.3. EL AMPLIFICADOR

El amplificador por las funciones que desempeña, se le debe considerar como un procesador de pulsos. Su función principal es la de amplificar las señales provenientes del preamplificador y de acondicionarlas para su registro y almacenamiento en un analizador multicanal. Además el amplificador junto con el preamplificador deben de mantener la linealidad de la amplitud del pulso con la energía depositada en el detector eliminar el ruido electrónico mediante el tiempo de formación de pulso, darle estabilidad a la línea de base para el voltaje (o restablecimiento DC), lograr la recuperación del sistema después de sobrecargas en el mismo y controlar el encimamiento que eventualmente puedan tener los .

pulsos. En resumen, el requerimiento principal es que el sistema mantenga todas las propiedades cuantitativas de la señal, al mismo tiempo que permita una realización óptima del análisis respecto a la especificidad, sensibilidad y límite de detección del sistema. Por ejemplo, respecto a la energía de resolución, con el amplificador se debe buscar aumentar la razón de señal a ruido, fijando para esto tiempos de formación de pulsos grandes, los cuales prácticamente eliminan al ruido electrónico. Pero aumentar el tiempo de formación tiene sus inconvenientes, porque disminuye el intervalo de tiempo promedio que separa a dos pulsos consecutivos que se formen en el amplificador. Por lo tanto, dicha disminución aumenta la probabilidad de que el último pulso formado se encime con el anterior, la fig. 2.11 ilustra claramente este efecto. El encimamiento entre dos o más picos, comúnmente llamado "pile-up", altera la información que lleva la señal, debido a que los pulsos encimados pueden ser registrados como uno solo por la siguiente función de procesamiento, el ADC.

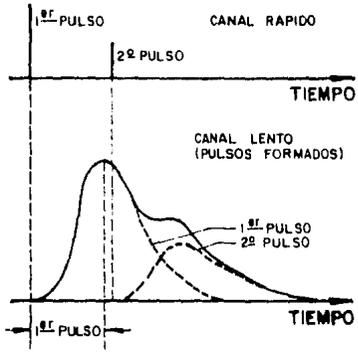
Entonces, ya que la altura de los pulsos resultantes del encimamiento generalmente es mayor que las alturas originales, entonces el "analog to digital converter" ADC, registrará en tal caso eventos "fantasmas" con energía mayor a la correspondiente a cualquiera de los pulsos encimados. Por lo tanto el pile-up produce efectos como la no linealidad entre el número de fotones de la misma energía que inciden en el

" LEADING EDGE PILEUP "



(a)

" TRAILING EDGE PILEUP "



(b)

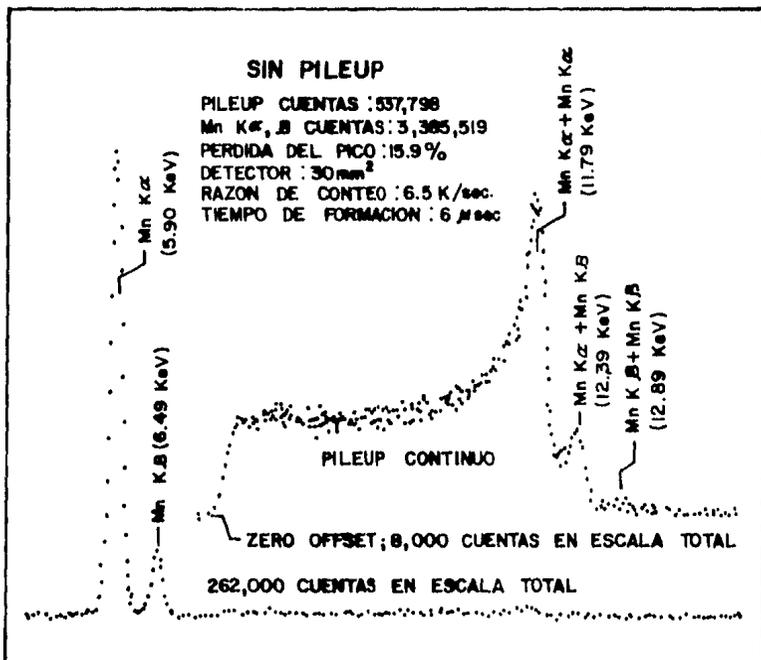
REPRESENTACION DE LOS TIPOS MAS COMUNES DE ENCINAMIENTO ENTRE PULSOS

FIG. 2.11

detector y el área del pico correspondiente, la cual vale menos que la que resulta en ausencia del pile-up.

Otro efecto debido a encimamientos parciales entre los pulsos, es la aparición de un continuo entre los picos "fantasmas" y los reales, el cual constituye un fondo efectivo - que afecta desfavorablemente a la precisión estadística y al límite de detección de los picos que aparezcan en la zona de dicho continuo. Los picos "fantasmas" o picos suma, se ubicaen en el espectro en posiciones correspondientes a energías que son múltiplos enteros de la energía original de los fotones, porque dichos picos son el resultado de la coincidencia en tiempo de dos o más fotones con la misma energía, de tal manera que la suma de las energías depositadas en el detectoror se realiza en un tiempo menor al tiempo de detección y - procesamiento del sistema. El pile-up podría originar confusiones, ya que algunos picos reales en ocasiones podrían confundirse con picos suma; por ejemplo, el pico suma de la  $K_{\alpha}$  del Mn con energía de 11.79 keV, se le podría identificar - erróneamente como el pico real de la  $L_{\beta_1}$  del Hg con energía de 11.821 keV, como se muestra en la fig. 2.12.

Por otro lado, una razón de conteo muy alta produce un cambio efectivo en el nivel base de DC del sistema electrónico, lo que origina por lo tanto un aumento de la ganancia - del amplificador, lo que a su vez ocasiona corrimientos en - los centroides de los picos y pérdida de resolución en los - mismos.



DEGRADACION POR APILAMIENTO DE PULSOS, A ALTAS  
RAZONES DE CONTEO

**FIG. 2.12**

La fig. 2.13 muestra el corrimiento porcentual del máximo del pico o centroide correspondiente a la energía de 5.9 kev como función de la razón de conteo. Como puede observarse, es más favorable un tiempo de formación menor debido a que el intervalo de invariabilidad es más grande que los correspondientes a tiempos mayores; además en el caso de variaciones en el corrimiento del centroide, éstas son menores también para tiempos menores.

La fig. 2.14 muestra la variación de la resolución como función del número de cuentas por segundo para distintos valores del tiempo de formación de pulsos. Como puede observarse en dicha figura la resolución mejora si el tiempo de formación es mayor o si la razón de conteo disminuye. Sin embargo la invariabilidad de la resolución que se presenta para tiempos pequeños (ej. 4  $\mu$ seg) en intervalos bien definidos de la razón de conteo, resulta ser una ventaja, ya que aunque la resolución no es tan buena como la correspondiente a tiempos mayores, se convierte dicha resolución en una cantidad independiente de los valores de la razón de conteo.

#### 2.4. RECHAZAMIENTO DE APILAMIENTOS (pile-up rejector)

En caso de presentarse pile-up, es necesario que a los pulsos procesados por el amplificador se les elimine de distorsiones, antes de ser contados y almacenados por el multicanal. A esta función del procesamiento electrónico se le llama comúnmente "pulse pile-up rejector" (PPR), la cual bá-

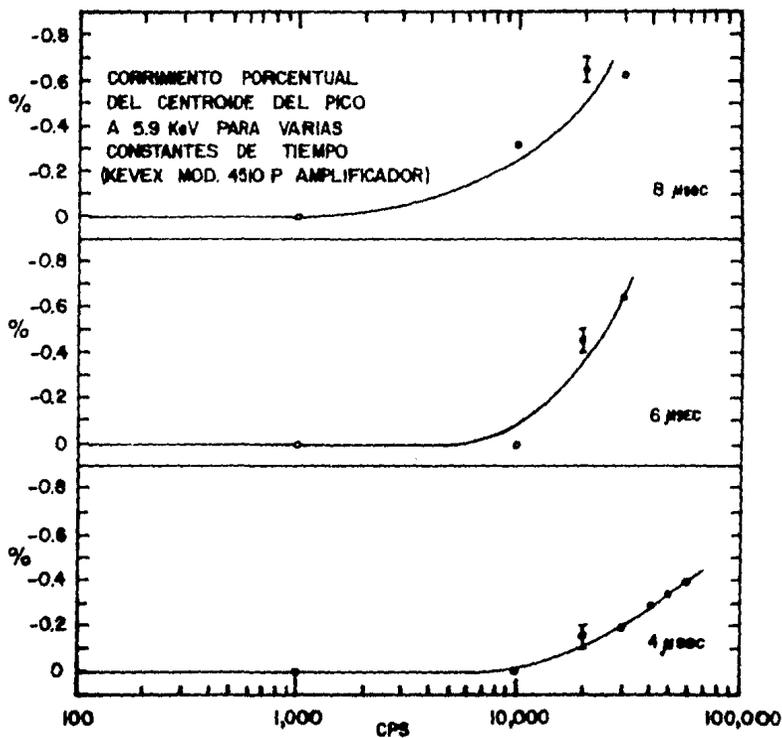


FIG. 2.13

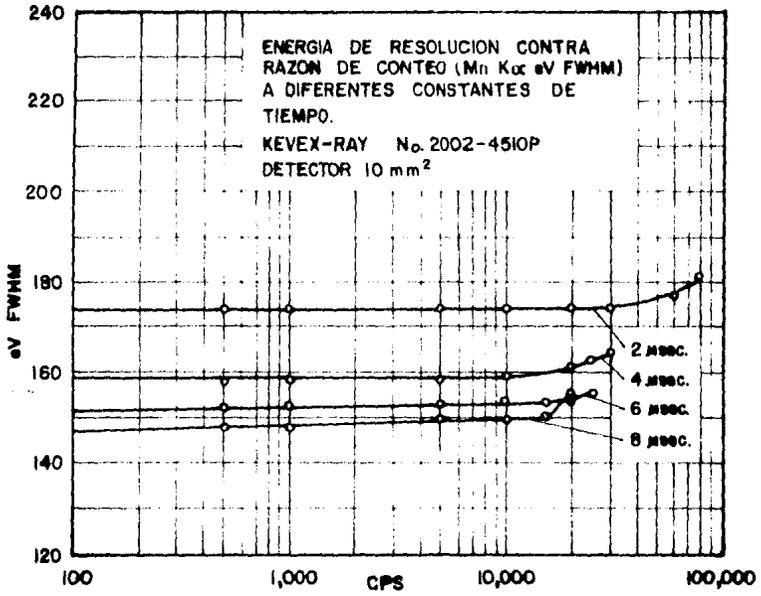


FIG. 2.14

sicamente consiste en determinar si el encimamiento entre dos pulsos consecutivos altera sus alturas, en el caso de que ambos pulsos alteren su altura (fig. 2.11 a) ambos son eliminados, sin embargo, si solo uno de ellos es alterado, éste es eliminado (fig. 2.11 b). La fig. 2.15 muestra el número de pulsos por segundo a la salida del PPR como función del número de pulsos por segundo en su entrada y también como función del tiempo de formación del pulso fijado en el amplificador. Como puede observarse en la misma fig, el número de cuentas a la salida del PPR está limitado por el máximo característico de la curva que corresponda al tiempo de formación fijado en el amplificador. Además dada una razón de conteo de entrada en el PPR mayor de 1000, la correspondiente razón de conteo a la salida es generalmente menor y tal efecto se manifiesta más notoriamente al aumentar el tiempo de formación de pulso. La explicación para esto último es que para un tiempo de formación mayor, aumenta la probabilidad de que se encimen pulsos consecutivos lo que originaría el rechazo de algunos en el PPR y de esta manera la razón de conteo a la salida del PPR se vería disminuída.

El tiempo muerto se define como el tiempo que emplea el sistema en procesar totalmente un pulso. Durante dicho tiempo el sistema no admite pulsos a proceso dado que está "ocupado", por lo tanto dada una unidad de tiempo de adquisición de datos, el tiempo muerto se puede expresar como un porcentaje de dicha unidad, el cual es una medida de la probabili-

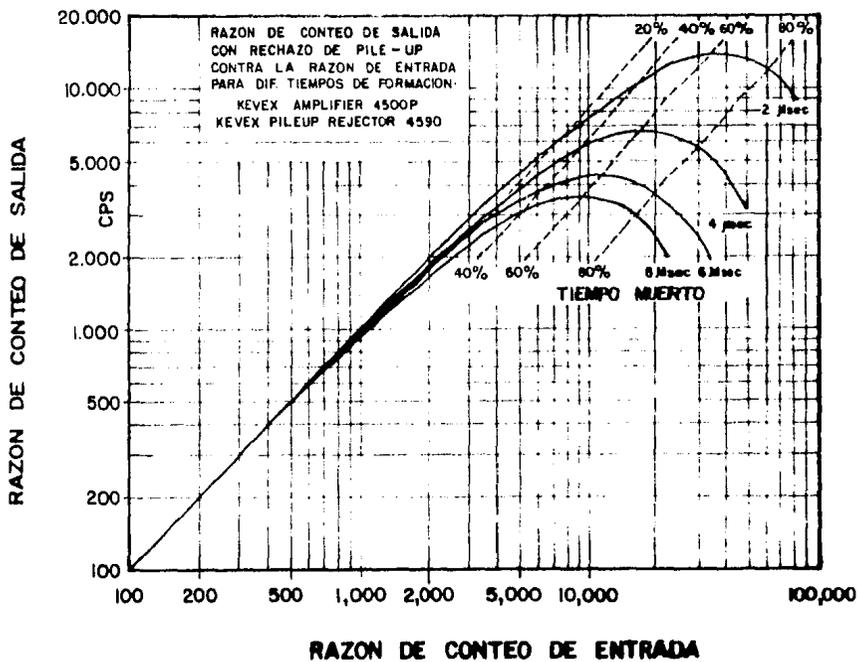


FIG. 2.15

dad de que un pulso no sea contado por el sistema. En la fig. 2.15 se indica también el nivel porcentual de tiempo muerto correspondiente a algunas razones de conteo para distintos valores del tiempo de formación. Las curvas que aparecen en la fig. 2.15 se pueden utilizar para estimar la disminución que sufre la razón de conteo de entrada al sistema para valores dados de la razón de conteo de entrada y el tiempo de formación. En la misma figura debe notarse que para valores grandes de tiempo muerto la disminución de la razón de conteo correspondiente es muy considerable, en cambio para razones de conteo y tiempo muerto por abajo de 1000 y 10% respectivamente, prácticamente no hay disminución en la razón de conteo, es decir, se vuelve independiente del tiempo de formación.

La importancia del valor del tiempo muerto en el análisis cuantitativo de una muestra dada, reside en el hecho de que como los cálculos de las concentraciones de los elementos que contiene la muestra, se llevan a cabo mediante la comparación entre los totales de cuentas acumuladas en un tiempo prefijado (o entre razones de conteo) correspondientes a un pico "estándar" y el pico de interés en la muestra que se analiza, entonces para que dicha comparación sea válida, necesariamente el valor porcentual del tiempo muerto debe mantenerse constante y fijo durante todo el tiempo de adquisición de datos.

## 2.5. EL MULTICANAL

La función del multicanal es clasificar los pulsos que recibe según la altura que tengan, además de contarlos y almacenarlos en un mismo "canal" a todos los que se les considere con la misma altura. Las variaciones que puede sufrir la señal lineal son infinitesimales, entonces en principio se cuenta con una resolución casi infinita en energía, esto significa tener la posibilidad de poder distinguir a un pulso de todos los demás pulsos. Sin embargo, la resolución total del sistema es la combinación de la resolución del detector con la resolución del proceso electrónico (FET, amplificador, ADC, etc) y como se sabe ninguna de las dos es infinita, de ahí que la resolución total del sistema tampoco lo sea. Para realizar un análisis de alturas, basta que la capacidad de almacenamiento del multicanal proporcione una resolución que permita obtener un espectro con la mayoría de los picos de interés todos ellos bien definidos, con por lo menos 5 canales en la zona correspondiente al FWHM. La conexión entre el sistema lineal de amplificación y el sistema de almacenamiento del multicanal, se logra mediante el ADC "analog-to-digital converter", cuya función es la de transformar la información cuantitativa contenida en la altura de un pulso a una forma digital que pueda ser aceptada y almacenada por la memoria del multicanal. La manera de lograr dicha conversión es empleando al pulso para cargar a un condensador proporcionalmente a la altura del pulso, dicho condensador al momento de empezar a descargarse, con corriente constante, pone a funcionar un oscilador electrónico que deja de oscilar cuan-

do el condensador se haya descargado completamente. De esta manera el "evento" queda representado por un número determinado de oscilaciones que a continuación se le almacena en una celda de memoria o dirección del multicanal. Debe notarse que el proceso de digitalización descrito afecta la resolución total del sistema, en el sentido de que en el espectro se observan pequeñas desviaciones respecto al canal en el cual aparece el máximo de oscilaciones, dichas desviaciones son una medida de lo que se le llama linealidad integral. Por último a la resolución también le afecta pequeñas variaciones en el ancho de los canales, que idealmente debería ser el mismo para todos. Nuevamente dichas variaciones definen la llamada linealidad diferencial. Debe buscarse entonces que tanto la linealidad integral como la diferencial sean lo suficientemente aceptables como para no afectar la resolución desde un punto de vista práctico.

Debe notarse que el tiempo en el que se realiza la digitalización de los pulsos en el ADC más el tiempo de almacenamiento de la información en la memoria del sistema, constituye una parte considerable del tiempo muerto total del sistema y que por lo tanto debe mantenerse en un nivel porcentual bajo si se quiere mayor exactitud en las consideraciones que se realicen sobre los datos guardados en la memoria.

## 2.6. EL ACELERADOR.

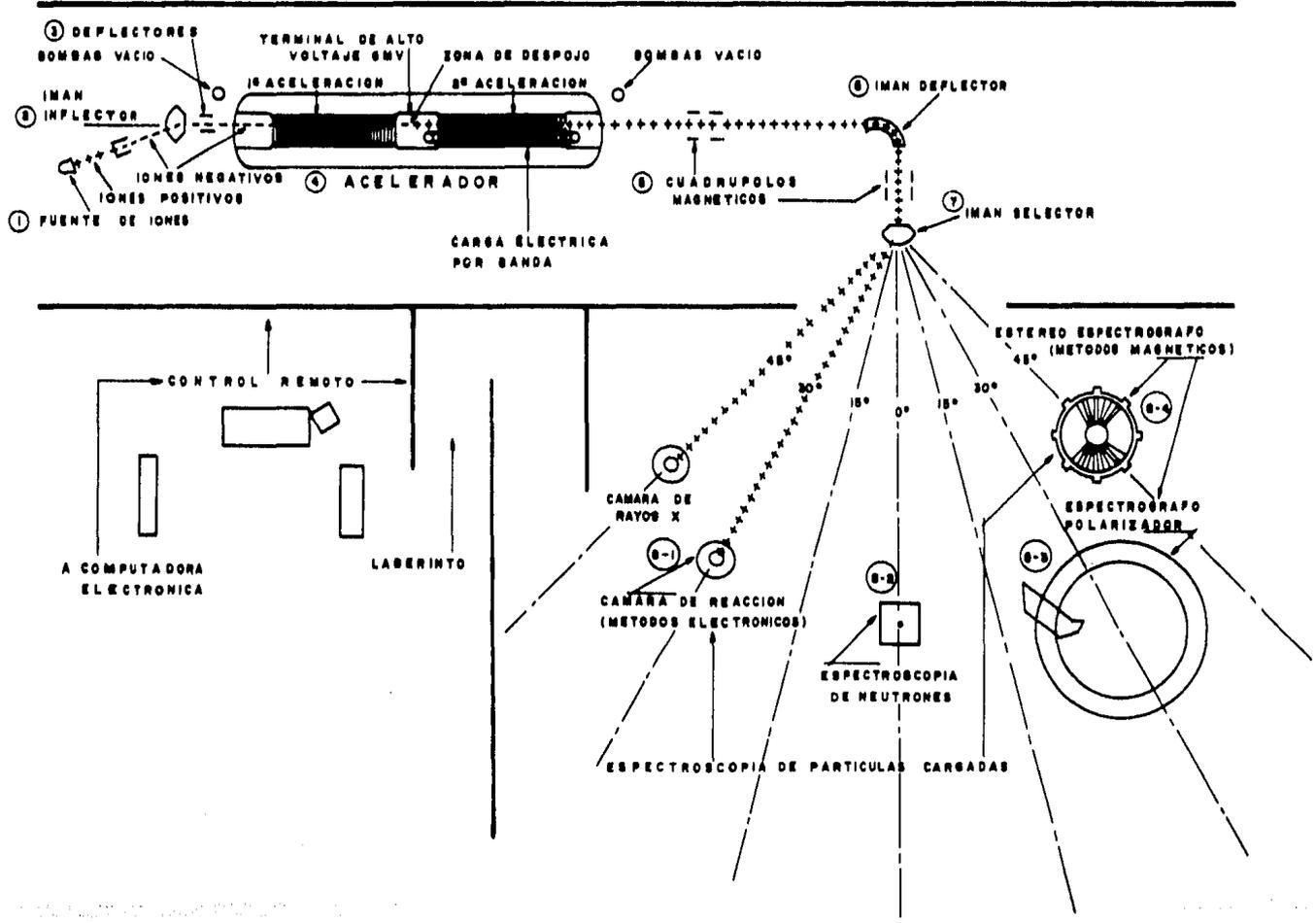
A un elemento que está presente en una determinada muestra se le puede determinar la concentración en la que aparece por medio de su espectro de emisión de rayos-X, por lo tanto, una buena técnica de análisis basada en los espectros de emisión de rayos-X, debe de evitar al máximo la interferencia entre los espectros de emisión de los elementos que se analizan y debe también lograr un máximo en lo que se refiere a la producción de fluorescencia y al rendimiento de la misma en el proceso de análisis electrónico. Precisamente la función principal del Acelerador consiste en optimizar la producción de dicha fluorescencia, lo cual se logra simplemente proporcionándole a los protones la energía necesaria para que el valor de la sección de producción de rayos-X sea máximo. Además el acelerador debe proporcionar la corriente de bombardeo necesaria para que se produzca en el blanco la cantidad de rayos-X por segundo que se requiere para la realización de un análisis adecuado. En el próximo capítulo se explicará en detalle cómo se resuelve el problema de la interferencia de espectros de emisión, el cual no logra eliminarse por completo, sino simplemente reducirse a un nivel en el cual ya no tiene significación. Como se verá dicha reducción se logra por medio de las técnicas empleadas, tanto en la preparación de muestras como en la construcción de los soportes de las mismas, así como también por la utilización de un programa de cómputo que elimina el encimamiento entre picos antes

del cálculo de las áreas de los mismos.

El diagrama 2.16 representa gráficamente los componentes principales del acelerador que fue empleado, cuyo funcionamiento de manera escueta consiste en primeramente la producción de iones positivos en la fuente de iones, los cuales después de intercambiar carga en un "striper" hasta convertirse en iones negativos, son inyectados por medio del imán inflector a la parte de baja energía del tandem.

El tandem es un generador de alto voltaje inmerso en una atmósfera de una mezcla de nitrógeno y bióxido de carbono a una presión muy alta. Dicho generador es cargado un mecanismo electrostático y el campo eléctrico generado queda distribuido por los "platos" aceleradores, de tal manera que aceleran linealmente a los iones dentro del tanque. Justo a la mitad del tandem nuevamente los iones intercambian carga para convertirse en iones positivos, así es que la carga del generador primeramente atrae a los iones en la parte de baja energía y en la parte de alta energía los repele. El sistema es capaz de llegar a proporcionar hasta 12 mev de energía a los iones.

El "haz" de iones para evitar su dispersión es "afocado" mediante campos eléctricos y magnéticos (einzels y cuadrupolos) y la energía de los iones se selecciona por medio de los campos magnéticos muy intensos del electroimán deflector de 90° y del electroimán selector, ya que dichos campos seleccionan los iones que tengan la velocidad requerida para -



ACELERADOR VAN DE GRAAFF TANDEM Y EQUIPO ASOCIADO

FIG. 2.16

continuar en la dirección de la línea de conducción. De esa manera se logra entonces que el haz de iones que bombardea a los blancos sea monoenergético.

## 2.7 LA CAMARA DE BOMBARDEO.

La Fig. 2.17 muestra las características y componentes principales de la cámara de bombardeo que fue utilizada para la irradiación con protones de las muestras de suero sanguíneo humano. Como puede observarse en dicha figura, el haz de protones primeramente atraviesa el sistema de colimación que es una serie de rejillas de tantalio, las cuales están alineadas con el blanco que se quiere bombardear. Enseguida los protones inciden sobre el blanco produciendo los rayos-X característicos de los elementos presentes en el blanco. Esta colisión dispersa al haz de protones, la mayoría de los cuales debido al pequeño grosor de los blancos empleados, se recolectan en la caja de Faraday proporcionando esta integración una medida proporcional de la carga que incide en el blanco durante el bombardeo. También como se indica en la misma figura, la cámara dispone de una ventana para que visualmente se determine la posición correcta de los blancos para su bombardeo. Los rayos-X producidos en el blanco son colimados por una rejilla de carbón para finalmente después de atravesar una ventana de Mylar de la cámara y un absorbedor de rayos-X calibrado, incidan en el detector Si(Li) para el inicio del proceso electrónico de la energía que depositen en dicho detector.

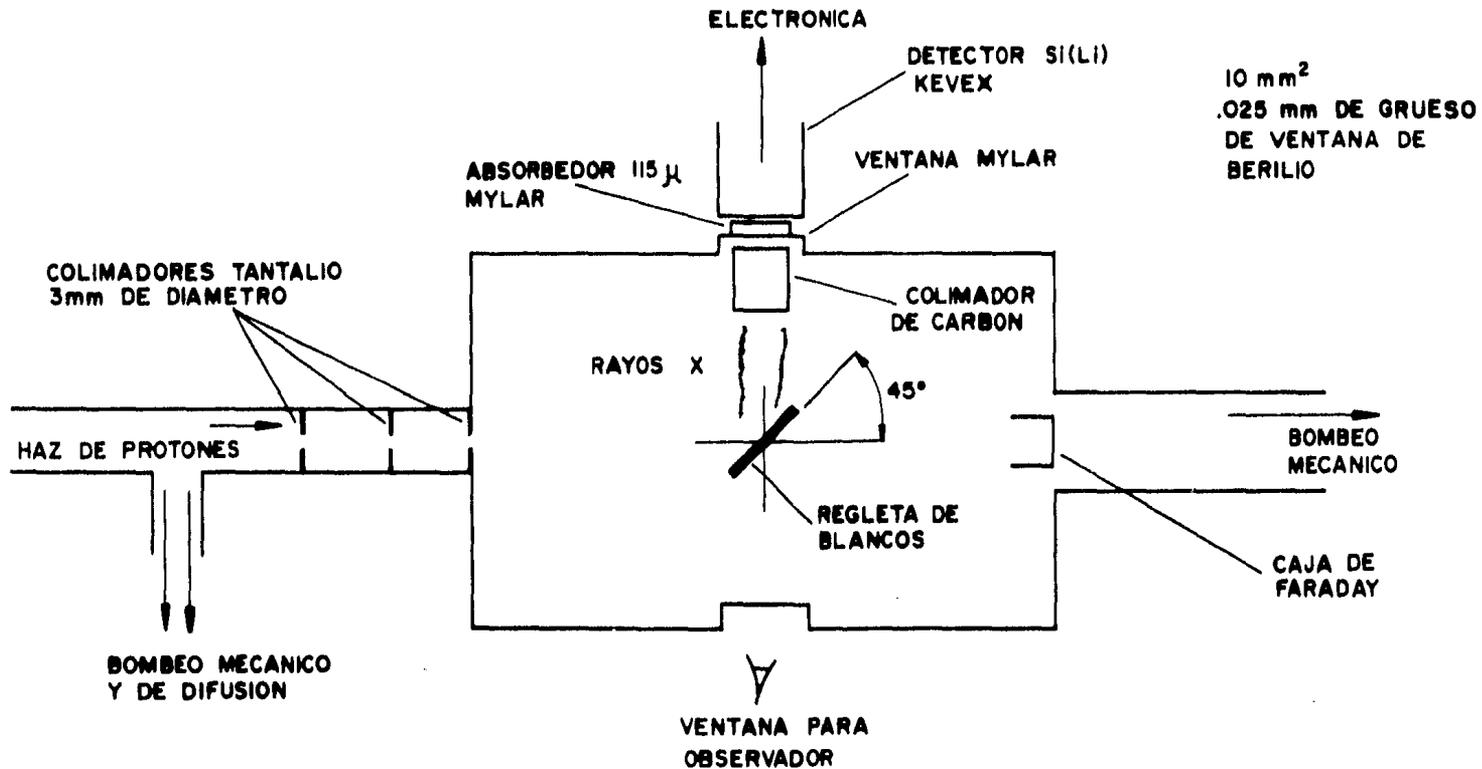


FIG. 2-17 CAMARA DE BOMBARDEO  
(VISTA SUPERIOR)

## C A P I T U L O 3

### METODO DE CALCULO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1. METODO DE CALCULO DE CONCENTRACIONES.

El objetivo de este capítulo es el de explicar el desarrollo de un método de cálculo para determinar concentraciones de elementos a nivel de trazas. El método a grandes rasgos, consiste en introducir cantidades conocidas de estándares en los blancos, de esta manera como se demostrará posteriormente, la determinación cuantitativa de los elementos es un problema independiente de parámetros laboriosos de obtener experimentalmente, tales como: la eficiencia de detección, el ángulo sólido, la corriente de bombardeo y las secciones de reacción. El método se ilustrará en la parte final del capítulo mediante su aplicación al cálculo de la concentración en la que aparece el cobre en el suero sanguíneo humano.

De la discusión llevada a cabo en el primer capítulo acerca de la producción de rayos X, puede inferirse que el número de rayos X  $N(E)$  con una determinada energía acumulados en la memoria del multicanal se puede expresar como:

$$N(E) = C \sigma_z(E_b) n(Z) \Omega \eta(E) \cdot A_b(E) \quad \text{ec. 3.1}$$

donde:

C es una constante de proporcionalidad.

$\sigma_z(E_b)$  es la probabilidad de producción de rayos X con energía "E" correspondiente al elemento "Z", cuando la energía de bombardeo con protones es " $E_b$ ".

$n(Z)$  es la concentración del elemento con número atómico "Z".

$\Omega$  es el ángulo sólido de detección

$\eta(E)$  es la eficiencia total del sistema para la energía "E".

Q es la carga integrada durante el bombardeo para el elemento "Z" presente en el blanco.

$A_b(E)$  es el factor de absorción promedio para la energía "E" en el blanco.

La exactitud del método de análisis de rayos X que se desarrollará en esta tesis, dependerá de la validez de suposiciones como:

- La composición de los blancos es homogénea.
- El estado de carga de los protones es constante al atravesar los blancos.
- La excitación debida a la movilidad de algunos átomos del mismo blanco a los cuales los protones les hayan cedido energía de movimiento, sea despreciable comparada con la excitación primaria originada por los protones.
- La pérdida de energía de los protones al atravesar el blanco es mínima respecto a la energía de los mismos. Esto particularmente implica que a las secciones de

producción de rayos X se les puede considerar como constantes.

Por lo tanto, dados los elementos  $Z_1$  y  $Z_2$  presentes en el blanco bombardeado, la razón de las áreas de los picos correspondientes en el espectro de rayos X se puede expresar como:

$$\frac{N(E_1)}{N(E_2)} = K \frac{n(Z_1)}{n(Z_2)} \quad \text{ecs. 3.2}$$

$$\text{donde } K = \frac{\sigma_{Z_1}(E_b)\eta(E_1)A_b(E_1)}{\sigma_{Z_2}(E_b)\eta(E_2)A_b(E_2)}$$

las expresiones anteriores son válidas debido a que como ya se indicó anteriormente siempre se supondrá que los elementos  $Z_1$  y  $Z_2$  se distribuyen uniformemente en el blanco, de lo cual particularmente se deriva entonces que los valores tanto del ángulo sólido de detección como de la carga integrada no determinan de ninguna manera el valor de la razón de las áreas, en otras palabras, ya que  $\Omega_1 = \Omega_2$  y  $Q_1 = Q_2$  entonces se cancelan al tomar la razón. Debe notarse además que  $K$  debe ser una cantidad constante para una determinada energía de bombardeo, ya que tanto los valores de las "secciones"  $\sigma$ , como de las eficiencias  $\eta$  se les supone constantes y los valores de los factores de absorción la técnica de preparación de blancos en principio debe mantenerlos fijos.

Definamos una nueva variable " $\beta$ " como la razón de concentraciones en las que aparecen en el blanco los elementos  $Z_1$  y  $Z_2$ , es decir  $\beta = \frac{n(Z_1)}{n(Z_2)}$ , y también definamos una función de " $\beta$ ",  $R(\beta)$  como la razón de las áreas correspondien-

tes, es decir  $R(\beta) = \frac{N(E_1)}{N(E_2)}$ , entonces por la ec. 3.2 se tiene que

$$R(\beta) = K\beta$$

Lo cual establece una relación lineal entre  $R(\beta)$  y  $\beta$  - (véase la Fig. 3.1).

Supóngase que  $Z_1$  representa un elemento de interés cuya concentración se desea calcular en la muestra que se esté analizando. Dicha concentración la representaremos con  $n(Z_1)_0$  y se calculará como posteriormente se verá, agregando a la muestra concentraciones conocidas tanto del elemento  $Z_1$  como de otro elemento  $Z_2$  al cual llamaremos elemento "patrón". Después de haber agregado a la muestra determinadas concentraciones conocidas de los elementos  $Z_1$  y  $Z_2$ , que representaremos con  $n(Z_1)_{ag}$  y  $n(Z_2)_{ag}$  respectivamente, las concentraciones totales de  $Z_1$  y  $Z_2$  en la muestra se pueden expresar como:

$$\begin{aligned} n(Z_1) &= n(Z_1)_0 + n(Z_1)_{ag} \\ n(Z_2) &= n(Z_1)_0 + n(Z_1)_{ag} \end{aligned} \quad \text{ec. 3.3}$$

donde las concentraciones originales y las agregadas claramente tendrán un valor diferente al mezclarse, pero por el método de preparación de soluciones empleado siempre se puede conocer el factor en el que disminuye la concentración agregada, entonces dicho factor se puede utilizar para calcular el valor real de la concentración problema  $n(Z_1)_0$  en la muestra

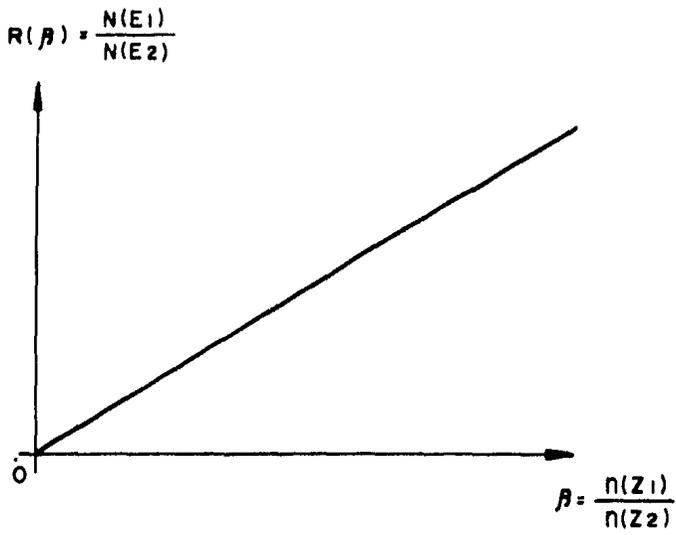


FIG. 3-1

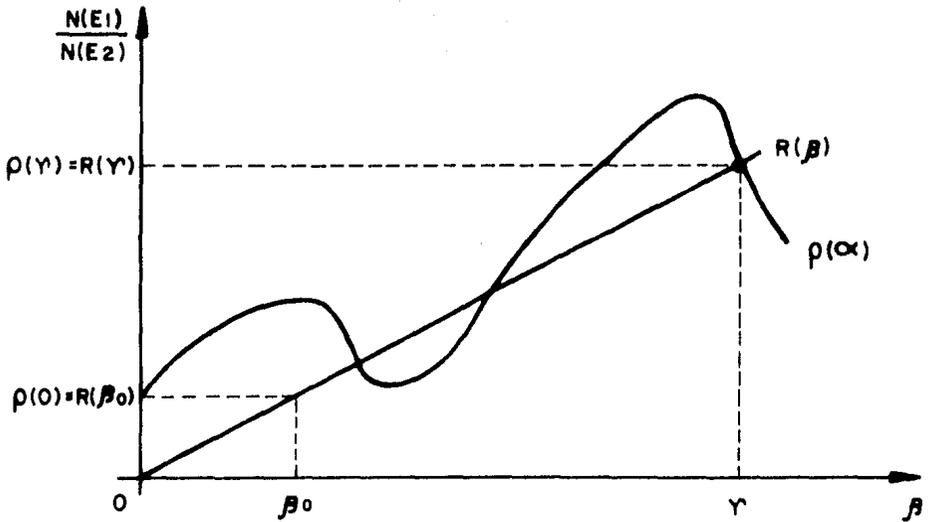


FIG. 3-2

bombardeada.

Por la definición de  $\beta$  se tiene:

$$\beta = \frac{n(Z_1)_0 + n(Z_1)_{ag}}{n(Z_2)_0 + n(Z_2)_{ag}} \quad \text{ec. 3.4}$$

de acuerdo con la relación  $R(\beta) = K\beta$  y la ec. 3.4, el cálculo de  $n(Z_1)_0$  requeriría del conocimiento de las probabilidades de producción de rayos  $X \sigma$ , de la eficiencia total del procesamiento electrónico de los rayos  $X \eta$ , del efecto de matriz de la muestra AB y de la concentración original del elemento patrón en la muestra  $n(Z_2)_0$ . Es evidente que dichos requerimientos constituyen en principio una dificultad para determinar el valor que nos interesa  $n(Z_1)_0$ . A continuación se explica una manera de salvar dicho obstáculo.

Primeramente definamos por una parte una nueva variable " $\alpha$ " como la razón de las concentraciones de  $Z_1$  y  $Z_2$  que son agregadas a la muestra y por otra a una constante " $\gamma$ " como la razón entre las concentraciones originales en las que aparecen  $Z_1$  y  $Z_2$  en la muestra, además definamos también otra función " $\rho$ " de la variable " $\alpha$ " como la razón de las áreas correspondientes a la  $\beta$  asociada con  $\alpha$ . Se tiene entonces:

$$\alpha \equiv \frac{n(Z_1)_{ag}}{n(Z_2)_{ag}}$$

$$\text{y } \rho(\alpha) \equiv R(\beta) \quad \text{ec. 3.5}$$

$$\gamma \equiv \frac{n(Z_1)_0}{n(Z_2)_0}$$

En la Fig. 3.2. Las ordenadas representan las áreas como función de la razón de las concentraciones. La función  $R(\beta)$  es lineal, ya que está asociada a las concentraciones totales, sin embargo la función  $\rho(\alpha)$  no es necesariamente lineal, ya que experimentalmente los valores de  $n(Z_1)_{ag}$  y  $n(Z_2)_{ag}$  pueden variarse de manera independiente.

Continuando con la discusión del problema, si  $n(Z_1)_{ag} = 0$  entonces  $\alpha = 0$  y  $\beta = \frac{n(Z_1)_0}{n(Z_2)_0 + n(Z_2)_{ag}}$ , si definimos otra variable " $\beta_0$ " como este último valor entonces:

$$\beta_0 \equiv \frac{n(Z_1)_0}{n(Z_2)_0 + n(Z_2)_{ag}}$$

ecs. 3.6

$$\text{y } \rho(0) = R(\beta_0) .$$

$(0, \rho(0))$  representa el punto de inicio de la gráfica de  $\rho(\alpha)$ , ver Fig. 3.2. Ahora en el caso de que  $\alpha = \gamma$ , eso significaría que  $n(Z_1)_{ag} = Dn(Z_1)_0$  y que  $n(Z_2)_{ag} = D n(Z_2)_0$  (donde "D" es un factor de equivalencia), lo que a su vez implica que  $\beta = \frac{(D + 1) n(Z_1)_0}{(D + 1) n(Z_2)_0}$  y por la definición de  $\gamma$  (ecs. 3.5) se obtiene  $\beta = \gamma$  y  $\beta = \alpha$ , lo que quiere decir que las gráficas de las funciones  $\rho(\alpha)$  y  $R(\beta)$  se intersectan necesariamente por lo menos en el punto  $(\gamma, R(\gamma))$  que es igual al punto  $(\gamma, \rho(\gamma))$ .

A continuación se desarrolla el método para linealizar a la función  $\rho(\alpha)$ , para que de esa manera se pueda utilizar para calcular el valor de  $n(Z_1)_0$ .

Por definición se tiene  $\rho(\alpha) = R(\varepsilon)$ , ahora como  $R(\beta) = K\beta$  entonces  $\rho(\alpha) = K\beta$ , substituyendo a  $\beta$  por su valor se obtiene

$$\rho(\alpha) = K \left[ \frac{n(Z_1)_0 + n(Z_1)ag}{n(Z_2)_0 + n(Z_2)ag} \right]$$

Ahora usando ecs. 3.5 y derivando la función  $\rho(\alpha)$  se obtiene:

$$\frac{d\rho}{d\alpha} = K \frac{[\alpha n(Z_2)_0 - n(Z_1)_0] \frac{d}{d\alpha} n(Z_2)ag + n(Z_2)ag [n(Z_2)ag + n(Z_2)_0]}{[n(Z_2)ag + n(Z_2)_0]^2}$$

Una condición necesaria y suficiente para que  $\rho(\alpha)$  sea una función lineal es que la derivada  $\frac{d\rho}{d\alpha}$  tenga un valor constante  $K'$ . Entonces si  $\frac{d\rho}{d\alpha} = K'$ , implicaría que:

$$\frac{d}{d\alpha} n(Z_2)ag = \frac{K' [n(Z_2)ag + n(Z_2)_0]^2 - n(Z_2)ag [n(Z_2)ag + n(Z_2)_0] K}{[\alpha n(Z_2)_0 - n(Z_1)_0] K}$$

ec. 3.7

La ec. 3.7 establece entonces el criterio de como variar la cantidad del elemento patrón  $Z_2$  que se agrega a la muestra para lograr que la función  $\rho(\alpha)$  sea de la forma  $\rho(\alpha) = K'\alpha + \rho(0)$ , como se muestra en la Fig. 3.3.

Debe notarse que el criterio expresado por la ec. 3.7, para su aplicación requiere del conocimiento de  $n(Z_1)_0$  el - cual es precisamente lo que se quiere calcular, por lo tanto en principio dicho criterio sería inaplicable. Sin embargo, - si se escoge un elemento patrón tal que su concentración ori

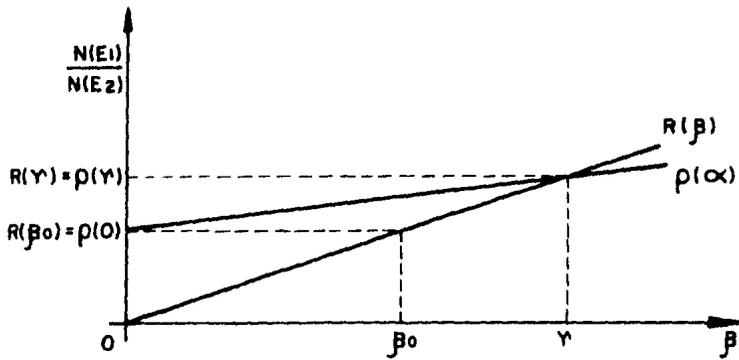


FIG. 3-3

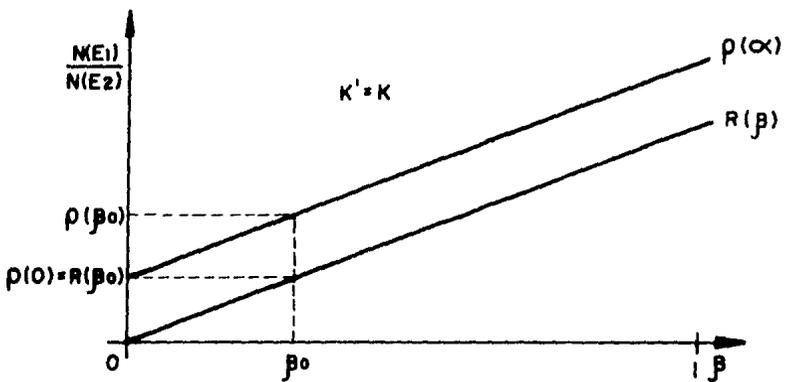


FIG. 3-4

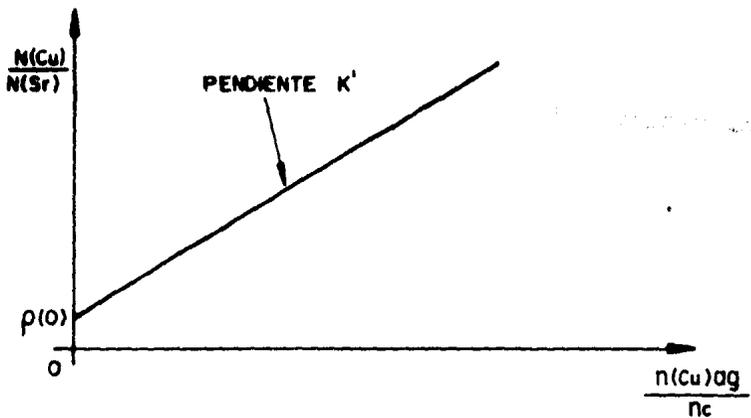


FIG. 3-5

ginal en la muestra sea cero o muy cercana a cero, se verá a continuación que es posible aplicar el criterio de linealidad de la ec. 3.7. Entonces si  $n(Z_2)_0 \approx 0$ , el valor de  $\gamma$  se vuelve infinito y como el punto  $(\gamma, \rho(\gamma))$  es el punto de intersección entre las rectas, a las mismas se les debe considerar paralelas, es decir  $K' = K$ . Por lo tanto la ec. 3.7 se convierte en  $\frac{d}{d\alpha} n(Z_2)_{ag} = 0$ , es decir que el patrón  $Z_2$  debe ser entonces agregado siempre en una cantidad constante a la muestra problema, lo cual resulta ser un criterio de linealidad para  $\rho(\alpha)$  muy simple.

Definamos la constante " $n_c$ " como igual a  $n(Z_2)_{ag}$ , por lo tanto bajo la misma suposición de que  $n(Z_2)_0 \approx 0$  se obtiene que  $\beta_0 = \frac{n(Z_1)_0}{n_c}$  y como  $\rho(\alpha) = K'\alpha + \rho(0)$ , entonces  $\rho(\beta_0) = K' \frac{n(Z_1)_0}{n_c} + \rho(0)$

Resolviendo para  $n(Z_1)_0$  se obtiene:  $n(Z_1)_0 = \frac{[\rho(\beta_0) - \rho(0)] n_c}{K'}$  además como son paralelas  $\rho(\beta_0) - \rho(0) = \rho(0)$  (véase la Fig. 3.4), lo que implica finalmente que

$$n(Z_1)_0 = \frac{\rho(0)n_c}{K'} \quad \text{ec. 3.8}$$

La ec. 3.8 establece entonces la manera de calcular el valor de  $n(Z_1)_0$  a través de la pendiente  $K'$  y la intersección  $\rho(0)$  de la recta que pudiera ajustarse a los puntos experimentales.

Por otro lado si  $\alpha > 0$  entonces  $K' = \frac{\rho(\alpha) - \rho(0)}{\alpha}$  valor que si se substituye en la ec. 3.8 la transforma en

$$n(Z_1)_0 = \frac{\rho(0) n_c \alpha}{\rho(\alpha) - \rho(0)} \quad \text{ec. 3.9}$$

La ec. 3.9 permite estimar el valor de  $n(Z_1)_0$  de una manera directa, después de haber ajustado una línea recta a los puntos experimentales. Debe tenerse presente que  $\rho(0)$  representa la razón entre el área del pico correspondiente al elemento  $Z_1$  para su concentración original en la muestra y el área del pico del elemento patrón  $Z_2$  para su concentración original en la muestra más la concentración agregada  $n_c$ . Por lo tanto dado un valor arbitrario de  $\alpha > 0$  y su correspondiente razón de áreas  $\rho(\alpha)$ , fijando el valor de  $n_c$  se puede calcular el valor de  $n(Z_1)_0$  por medio de la ec. 3.9.

Es importante notar que el método de cálculo depende únicamente de la validez de que el elemento patrón escogido prácticamente, no esté originalmente presente en la muestra problema, esto es que  $n(Z_2)_0 \approx 0$  lo cual en general no se puede asegurar fácilmente. Dicho problema se resuelve, estableciendo experimentalmente que la linealidad de la función  $\rho(\alpha)$  al menos en el intervalo de  $\alpha = 0$  hasta  $\alpha = \gamma$  (el cual por definición contiene a  $\beta_0$ ), es una condición también suficiente de  $n(Z_2)_0 \approx 0$  (ver Apéndice A).

En la práctica se debe entonces obtener una correlación lineal muy exigente para los puntos experimentales y además lograr que el valor de  $\beta_0$  sea mucho menor que la unidad para que las rectas consideradas sean paralelas y por lo tanto -

sea válido el criterio de cálculo expresado, ya sea por la ec. 3.8 o por la ec. 3.9. En el Apéndice A se demuestra la necesidad de conocer primeramente el orden de magnitud de  $n(Z_1)_0$  para después poder calcular su valor a través del método desarrollado. Sin embargo, en contra de esta limitación el método proporciona la compensación de poder realizar análisis cuantitativos con exactitud muy aceptable, como se demostrará en el capítulo IV donde se analizan los resultados obtenidos para la concentración del cobre en el suero sanguíneo humano.

En el caso de desconocer el orden de magnitud de  $n(Z_1)_0$  y su valor sea muy pequeño, entonces se deben probar varios valores para el orden de magnitud de  $n(Z_1)_0$  en orden decreciente (equivalente a probar distintos valores de  $n_c$ ) hasta obtener un resultado preliminar para  $n(Z_1)_0$  ( $\rho(0) > 0$  véase ec. 3.8), el cual sería utilizado como ya se indicó para determinar el valor adecuado para  $n_c$  para el cálculo final de  $n(Z_1)_0$ .

### 3.2. PRUEBA ESTADISTICA DE CORRELACION LINEAL.

Para que el método de cálculo discutido en la sección anterior funcione, se debe asegurar que  $\beta_0$  sea pequeña, para lo cual se proponen los siguientes valores de  $\alpha$ .

$$\alpha_0 = 0$$

$$\alpha_1 = 10\beta_0$$

$$\alpha_2 = 50\beta_0$$

$$\alpha_3 = 100\beta_0$$

Valores que implican a su vez

$$n(Z_1)ag_0 = 0$$

$$n(Z_1)ag_1 = 10 n(Z_1)_0$$

$$n(Z_1)ag_2 = 50 n(Z_1)_0$$

$$n(Z_1)ag_3 = 100 n(Z_1)_0$$

donde  $n(Z_1)_0$  en este caso (como se indica en el Apéndice A), es una estimación burda de la concentración en la que aparece el elemento  $Z_1$  en la muestra, o simplemente en el orden de magnitud de dicha concentración.

La prueba estadística se debe entonces realizar para los puntos  $[\alpha, \rho(\alpha)]$  con las hipótesis:

$$H_0: r = 0$$

$$H_1: r \neq 0$$

donde  $r$  es el coeficiente de correlación.

El nivel de significación de la prueba es del 1% y se utiliza el estadístico "t" (variable de Gosset) para llevarla a cabo. Para esta prueba t vale

$$t = \left[ \frac{vr^2}{1 - r^2} \right]^{1/2}$$

donde  $v = n - 2$

$n$  = número de puntos experimentales

(véase estadística aplicada de Texas Instruments)<sup>(11)</sup>.

Para aceptar una relación lineal en este caso se exige-

entonces que el valor de la probabilidad asociada con el valor que se obtenga para  $t$  sea menor que 0.005 o mayor que 0.995. Finalmente la probabilidad de  $t$ ,  $P(t)$  se calcula por:

$$P(t) = \int_{-\infty}^t f(u) du$$

donde

$$f(u) = \frac{\left(1 + \frac{t^2}{v}\right)^{-\frac{v+1}{2}} \Gamma\left(\frac{v+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi v} \cdot \Gamma\left(\frac{v}{2}\right)}$$

donde

$$\Gamma(\alpha) \equiv \int_0^{\infty} \beta^{\alpha-1} e^{-\beta} d\beta \quad (\text{función gamma})$$

$$\alpha > 0$$

(véase estadística aplicada de Texas Instruments)<sup>(11)</sup>.

### 3.3 PREPARACION DE BLANCOS A PARTIR DE SUERO SANGUINEO HUMANO.

El suero sanguíneo humano que se utilizó en la preparación de blancos se obtuvo removiendo la parte sólida de la sangre entera después de haberla centrifugado hasta obtener la separación del suero. Después de realizar varias pruebas, la solución de suero que resultó "ideal" para la fabricación de blancos, fue la mezcla de trece volúmenes de suero con do

ce volúmenes de etanol absoluto y un volumen de solución "dopante". La solución dopante se preparó con concentraciones conocidas, tanto de cobre como de estroncio. El estroncio se escogió como elemento patrón, porque es sabido que la cantidad en la que se presenta el estroncio en el suero humano es tan pequeña, que es posible ignorársele en el cálculo de la concentración del cobre. Por otro lado, la selección del cobre como elemento de interés obedeció al hecho de que algunos investigadores biomédicos han obtenido resultados que sugieren la posibilidad de relacionar niveles relativamente anormales del cobre con la leucemia en la sangre de los humanos.

Los compuestos que se utilizaron para la preparación de las soluciones dopantes fueron el cloruro cúprico bihidratado  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y el cloruro de estroncio exahidratado  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Esta selección obedeció a la alta solubilidad de dichos compuestos en el suero, además por no contener elementos esenciales del suero no se tuvieron problemas de interferencia de energías en el espectro de rayos-X.

Las ventajas que permitió la solución ideal descrita anteriormente fueron las siguientes:

La fabricación de blancos con concentraciones uniformes aceptablemente delgados ( $1 \text{ mg/cm}^2$  aproximadamente), lo que reduce apreciablemente el bremsstrahlung y la absorción de rayos-X en el blanco. Además se logró que el soporte "formvar" de los blancos no se destruyera fácilmente, ya sea por el "PH" de la solución o por los esfuerzos mecánicos que se

producen cuando se seca la gota de solución depositada sobre el mismo formvar. Los soportes de formvar que se utilizaron para los blancos de suero consistieron de dos películas por soporte. La película de formvar se forma al depositar una gota de formvar en solución en agua millipore y esperar durante 3 minutos aproximadamente el endurecimiento de la capa que queda sobre la superficie del agua. La película de plástico ya formada es recogida por medio de un pequeño marco de aluminio con un claro circular de un centímetro de diámetro aproximadamente.

Para preparar un litro de solución de formvar, se deben mezclar 21 g. de formvar en polvo (resina fabricada por Monsanto) con 200 ml de benzoato de metilo, 480 ml de tolueno y 320 ml de etanol absoluto. Una ventaja que ofrece el formvar es que los grosores de las películas son extremadamente delgados y relativamente muy resistentes. Para películas que van de 30 a 5 cm de diámetro los grosores correspondientes son de 15 a 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  respectivamente. El formvar no contiene elementos con número atómico mayor de 8, lo cual significa que respecto al soporte de los blancos no existen elementos que pudieran ser considerados como contaminantes. También se eliminó contaminantes metálicos por el lado del agua millipore, al utilizar agua con una resistencia muy alta, del orden de  $10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ .

La masa depositada por cada gota de la solución ideal de suero varió entre 10 y 20 mg. La extensión alcanzada en -

los blancos por la deposición fue lo suficientemente grande como para contener en su totalidad al haz de protones de aproximadamente 5 mm de diámetro con el que fueron irradiados. Una vez depositadas las gotas, inmediatamente se les somete a un vacío de  $10^{-3}$  torr., para que de esta manera la rápida evaporación de etanol que contiene la gota origine una deposición donde la distribución de concentraciones sea muy uniforme.

### 3.4 ADQUISICION DE DATOS Y CONDICIONES DE BOMBARDEO.

El tiempo promedio de irradiación con protones de 3 MeV de energía fue de 5 minutos por blanco para corrientes de bombardeo de 100 nA. En general el tiempo de irradiación depende de la concentración en la que aparece el elemento de interés en la muestra que se analice. Los rayos-X producidos por la interacción entre los protones y los átomos de la muestra, se colimaron con una rejilla de carbón y de esta manera se hicieron pasar a través de una ventana de Mylar de 115  $\mu$ , con el fin de filtrar los rayos-X antes de que alcanzaran el detector, esto permite reducir la intensidad del bremsstrahlung y el conteo de rayos-X de baja energía que no son de interés para el análisis. Dicho filtraje, sin menoscabo de la resolución, permite aumentar la corriente de bombardeo hasta 150 nA. si se quiere (el único cuidado que debe tenerse es el de no quemar el blanco), esto reduce considerablemente el tiempo de exposición de los blancos al haz de

protones. Por lo tanto, se tendría que en un tiempo relativamente corto, los picos del espectro quedarían bien definidos sobre el fondo del espectro.

El detector de rayos-X que se utilizó fue un Si(Li) marca Kevex de  $10 \text{ mm}^2$  de área sensible, con una ventana de berilio de 0.025 mm de grueso y con una resolución (FWHM) de 230 eV para la energía de 6.043 KeV ( $K_{\alpha 1}$  del Fe). El voltaje de operación para el detector fue de 900 V. y el tiempo que se fijó en el amplificador para la formación de pulsos fue de 4  $\mu\text{s}$ . Para el análisis de las alturas de los pulsos se empleó un multicanal Tracor-Northen en el cual la información se acumuló en 512 canales, siempre a un nivel de tiempo muerto de análisis de prácticamente 0%. La razón de conteo de los rayos-X se mantuvo siempre muy cercana a las 1000 cps. Bajo las condiciones señaladas anteriormente, no era necesario el empleo de un "pile-up rejelector" como puede comprobarse con la Fig. 2.15. La distancia entre el blanco y el detector fue de aproximadamente 3 cm., lo que favoreció al valor del ángulo sólido de detección. Finalmente, puede decirse que según la discusión y las gráficas del Capítulo II, las condiciones de adquisición de datos y de bombardeo seleccionadas, fueron las óptimas.

### 3.5 DETERMINACION DE CONCENTRACIONES DE COBRE EN SUERO SANGUINEO HUMANO.

Como ya se demostró en la sección 3.1, para calcular la

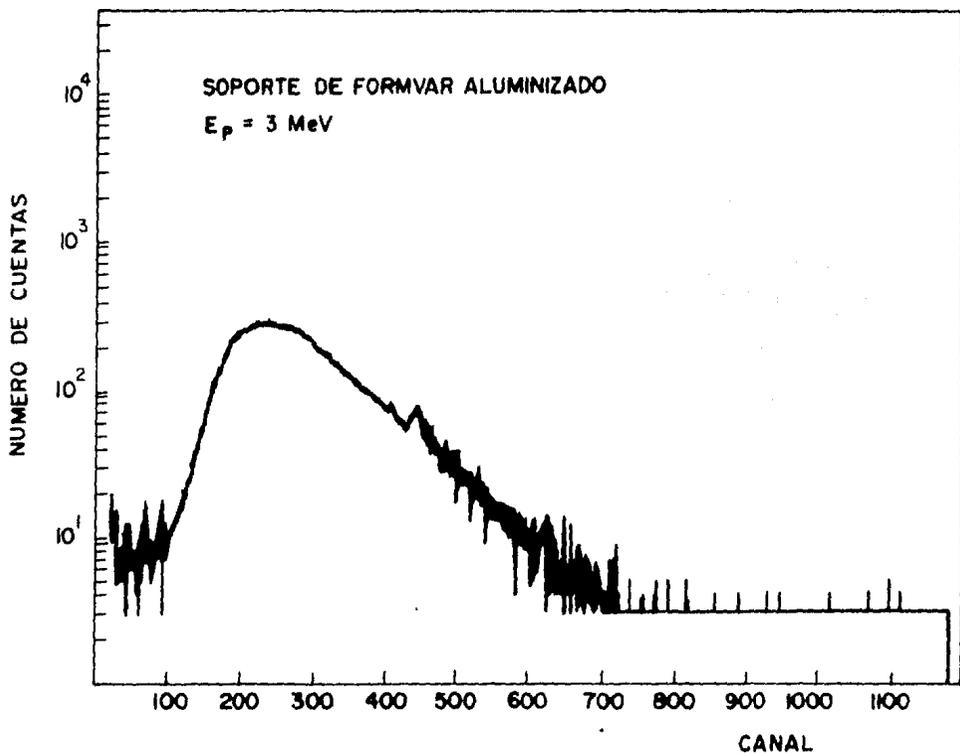
concentración del cobre se debe emplear la ec. 3.8 para  $Z_1 = \text{Cu}$ , entonces se obtiene:

$$n(\text{Cu})_0 = \frac{\rho(0) \cdot n_c}{K'}$$

donde  $\rho(0)$  y  $K'$  son la intersección y la pendiente respectivamente de la recta experimental obtenida del bombardeo de blancos de suero, a los cuales se les ha agregado concentraciones conocidas de cobre  $n(\text{Cu})_{\text{ag}}$  y una concentración constante  $n_c$  de estroncio. Dichas concentraciones, como ya se explicó deben cumplir con las condiciones que se mencionan en la sec 3-2 (véase la Fig. 3.5).

En cada espectro tanto el área del cobre  $N(\text{Cu})$  como la del estroncio  $N(\text{Sr})$  se calculan de la manera siguiente:

Primeramente al pico en consideración se le subtrae el fondo, el cual principalmente es debido al bremsstrahlung. En la Fig. 3.6 Valkovic<sup>(3)</sup> muestra que la forma general del bremsstrahlung se le puede aproximar muy adecuadamente por la función  $B(X) = e^{(a_0 + a_1X + a_2X^2)}$  en intervalos de energía de 5 KeV aproximadamente. El cálculo de los coeficientes  $a_0$ ,  $a_1$  y  $a_2$  lo realiza un programa de cómputo por el método de mínimos cuadrados, al ajustarle a los puntos ( $\alpha = X$ ,  $\beta = X^2$ ,  $\gamma = \ln B$ ) donde  $X$  es el canal con fondo  $B(X)$ , una ecuación de la forma  $\gamma = a_0 + a_1\alpha + a_2\beta$ . La regresión lineal se realiza en base a las coordenadas  $(X, B(X))$  de nueve puntos del bremsstrahlung cercanos al pico que se analiza. Para la bon-



EL ESPECTRO DE RAYOS X OBTENIDO DEL BOMBARDEO DE SOPORTES DE FORMVAR ALUMINIZADO CON PROTONES CON 3 MeV DE ENERGIA.

FIG. 3-6

dad del ajuste del fondo  $B(X)$  a dichos puntos, se calcula también a través del programa el valor del coeficiente de correlación "r" y se ensaya la hipótesis de no correlación que fue explicada en la sec. 3.4.

Si dicho ensayo estadístico resulta positivo, se puede determinar entonces el área del fondo que debe restársele al pico para que éste obtenga su forma real. El procedimiento descrito se realiza tanto para el cobre como para el estroncio.

Por otro lado se construyen dos blancos, uno donde domine la concentración del cobre y en el otro la del estroncio. Dichos blancos deben ser entonces de un solo elemento prácticamente donde además la contribución del fondo sea mínima. Por lo tanto, a los picos correspondientes con suficiente estadística se les puede considerar como estándares del cobre y del estroncio.

Para determinar el área del cobre de la muestra  $N(\text{Cu})$ , se busca una transformada  $T(X, Y) = (X', Y')$  que al aplicarse al estándar  $(X, Y)$  reproduzca el pico de cobre de la muestra  $(X'_m, Y'_m)$ , es decir  $T(X, Y) = (X'_m, Y'_m)$  o equivalentemente  $T(X) = X'_m$ ,  $T(Y) = Y'_m$ .

Lo anterior implica particularmente que tanto a "X" como a su transformada  $T(X)$ , les corresponde la misma energía. Por lo tanto se tendría que  $N(\text{Cu}) = \sum_i T(Y_i)$  o  $N(\text{Cu}) = \sum_i Y'_{im}$  para el intervalo de energía  $\Delta E$  donde está ubicado el cobre.

A continuación se propone una expresión para la transformación  $T(X, Y)$ , la cual como se demuestra en el Apéndice

B, debe ser necesariamente válida.

$$T(X) = CX + D = X' \quad \text{ec. 3.10}$$

$$T(Y) = A_T(Y') \text{ F.A.} = Y'$$

donde C: es la razón entre la energía por canal en el estándar y la energía por canal en la muestra. O simplemente el número de canales en la muestra por cada canal en el estándar.

D: es el corrimiento que sufre el canal "0" del estándar bajo la transformación.

F.A.: Es el número de cuentas del cobre de la muestra por cada cuenta del cobre del estándar.

y  $A_T(Y)$ : Es el área transformada (Véase el Apéndice B).

Como se dijo anteriormente para una transformación exacta, se tendría entonces que  $Y_i' = Y_{im}'$ , lo cual junto con la ec. B.4 nos daría

$$\sum_{\Delta x} Y_i = \left( \sum_{\Delta x'} Y_{im}' \right) \text{F.A.} \quad \text{pero como } N(\text{Cu}) = \sum_{\Delta x'} Y_{im}'$$

$$\text{entonces } N(\text{Cu}) = \frac{\sum_{\Delta x} Y_i}{\text{F.A.}}$$

Sin embargo como en la práctica se tienen que estimar los valores de C y D (los cuales a su vez determinan el valor de F.A. como  $\left( \frac{\sum_{\Delta x'} Y_{im}'}{\sum_{\Delta x} Y_i} \right)$ )

Entonces la reproducción del pico del Cu de la muestra no es exacta, es decir:

$$T(X, Y) = (X', Y') \approx (X_m', Y_m')$$

Para determinar la validez de las estimaciones de los parámetros (D, C y F.A.) de la transformada T, se desarrolló un programa que en base a los valores de dichos parámetros genera el pico (X', Y') y realiza la prueba de la hipótesis de que el pico generado (X', Y') es igual al pico de la muestra (X'\_m, Y'\_m). Dicha prueba se lleva a cabo mediante el estadístico  $\chi^2$  (chi cuadrada) a un nivel de significación del 25%. Debido a que este nivel es una condición muy exigente, el hecho de que la probabilidad que resulte en el ensayo para  $\chi^2$  sea menor de 0.75 asegura entonces que el pico generado y el pico incógnita sean prácticamente iguales. Bajo dicha condición entonces el área del pico de la muestra  $\sum Y'_m \Delta x'_m$  queda estimada por el valor del área del pico generado  $\sum Y'$ . En el caso de que la probabilidad no sea menor que 0.75, será necesario repetir el proceso con estimaciones más exactas para F.A., C y D.

### 3.6 PRUEBA ESTADISTICA DE IGUALDAD DE DISTRIBUCIONES.

Las hipótesis que se consideran son:

$H_0$ : El pico generado (X', Y') es igual al pico de la muestra (X'\_m, Y'\_m).

$H_1$ : Los picos son diferentes.

La prueba se realiza con " $\chi^2$ " definido por:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y'_i - Y_{mi})^2}{Y'_i}$$

Donde:  $Y_i^1$  es el número de cuentas del pico generado, para el canal "i".

$Y_{mi}^1$  es el número de cuentas del pico de la muestra, -  
registrado en el canal "i".

n es el número de canales que ocupa el pico de la -  
muestra.

La probabilidad de  $\chi^2$  se calcula por:

$$P(\chi^2) = \int_0^{\chi^2} f(u) du \quad \text{donde } f(u) = \frac{(\chi^2)^{\frac{\nu-2}{2}} \text{Exp}(-\frac{\chi^2}{2})}{2^{\nu/2} \gamma(\frac{\nu}{2})}$$

$\nu = n-1$  (grados de libertad)

$\gamma$  es la función gamma. (véase estadística aplicada de  
Texas Instruments). (11)

Una vez determinados los valores de F.A., C y D, para -  
los cuales la probabilidad  $P(\chi^2)$  es menor o igual que 0.75,  
entonces la transformada  $T(X, Y)$  ofrece una ventaja de análisis importante, ya que a todo el espectro que se esté analizando se le puede restar todo el espectro de emisión del elemento ya identificado. Lo anterior es posible debido a que -  
los valores de F.A., D y C son constantes para el espectro -  
de emisión del estándar correspondiente. De esta manera, se  
puede entonces "limpiar" el espectro que se analice, es decir eliminar traslapes entre picos.

### 3.7 COMENTARIOS IMPORTANTES.

La Fig. 3.7 ilustra gráficamente la substracción del -

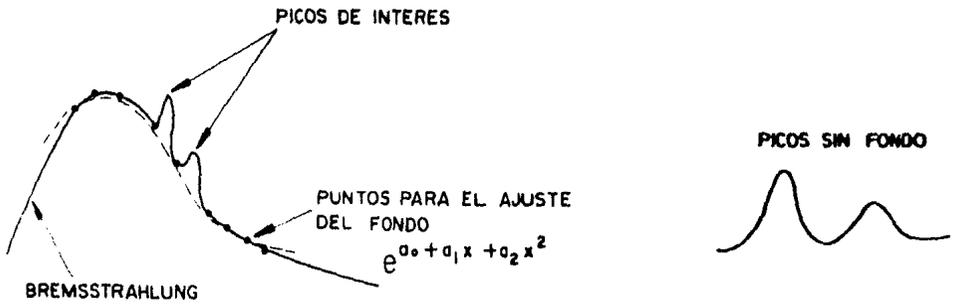
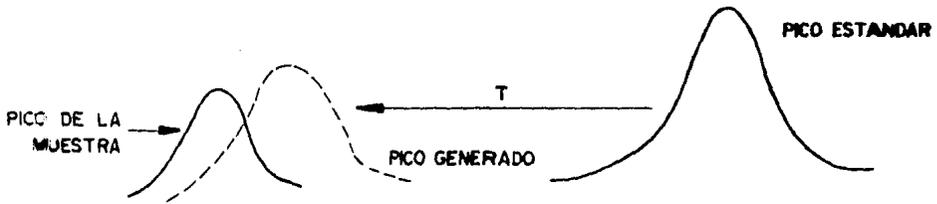


FIG. 3-7



$$P(X^2) > 0.75$$

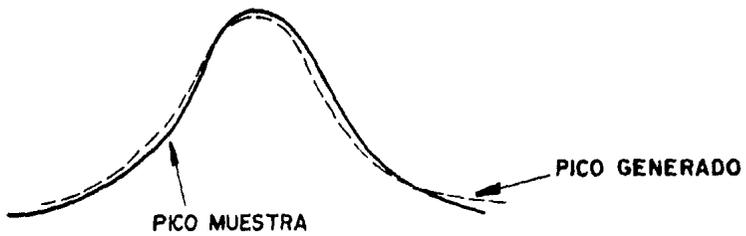
FIG. 3-8

bremsstrahlung. La prueba de correlación entre  $B(X) = e^{a_0 + a_1X + a_2X^2}$  y el bremsstrahlung, deberá ensayarse para distintos grupos de nueve puntos del mismo, hasta que los valores de los coeficientes  $a_0$ ,  $a_1$  y  $a_2$ , impliquen que la probabilidad resultante para "t" sea  $0.005 < P(t) < 0.995$ , lo que como se explicó en la sec. 3.2 corresponde a un nivel de significación del 1% para la prueba estadística. Es claro entonces que el ajuste del fondo logrado de esta manera será muy bueno.

La calibración del multicanal se llevó a cabo graficando las energías de picos conocidos como función de la localización de sus centroides. En nuestro caso se empleó para dicha calibración el espectro de rayos-X del neptunio, el cual es producido por el decaimiento radiactivo de los núcleos de una fuente de americio 241.

La Fig. 3.8 muestra la transformación de un pico estándar, para la cual se han estimado incorrectamente los valores de F.A., D y C, ya que el pico generado tiene más área que el pico de la muestra, está más disperso y su centroide está corrido respecto al centroide del pico muestra. Dichas diferencias se reflejan en el hecho de que  $P(\chi^2) > 0.75$ .

La Fig. 3.9 muestra una transformación para la cual los valores de F.A., D y C estimados si son adecuados, es decir, el pico transformado se encima prácticamente en el pico muestra. A este hecho le corresponde una probabilidad  $P(\chi^2) < 0.75$ . Este es un ejemplo donde la prueba estadística es



$$P(X^2) \leq 0.75$$

FIG. 3-9

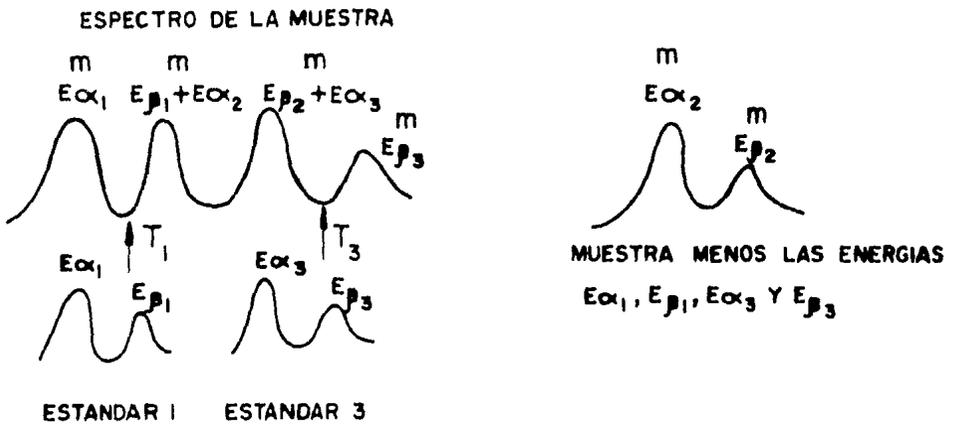


FIG. 3-10

positiva y por lo tanto el área del pico de la muestra queda definida por el área del pico generado.

Por otro lado respecto a la prueba de la hipótesis  $H_0$ : los espectros son iguales, el hecho de obtener un valor para la probabilidad  $P(\chi^2)$  menor que 0.75, establece bajo dicha condición un criterio adicional que permite asegurar si el área de un pico para una determinada carga integrada es o no es significativa, es decir se define un límite mínimo de detección para las condiciones de análisis.

Además el hecho de que después de ensayar estimaciones muy exactas para F.A., C y D no se obtenga una  $P(\chi^2)$  menor que 0.75 puede significar varias cosas, por ejemplo que la acumulación de cuentas en el pico de la muestra (cuando la estadística sea pobre) no haya sido suficiente o que el pico de la muestra sea la superposición de dos o más picos correspondientes a distintos elementos con energías tan cercanas que la resolución del sistema no puede resolver. Por lo tanto de esta manera, el valor de  $P(\chi^2)$  se convierte en una guía para la identificación de picos y análisis de áreas.

La Fig. 3.10 muestra un problema muy común, que es el de traslapes entre picos correspondientes a por ejemplo tres elementos 1, 2 y 3. Como se indica en dicha figura, para eliminar los traslapes, primeramente con los picos  $E_{\alpha_1}$  y  $E_{\alpha_1}^m$  por un lado y los picos  $E_{\beta_3}$  y  $E_{\beta_3}^m$  por otro, se pueden determinar los parámetros de las transformaciones  $T_1$  y  $T_3$  respectivamente. Ya que en este caso se supone que los picos  $E_{\alpha_1}^m$  y

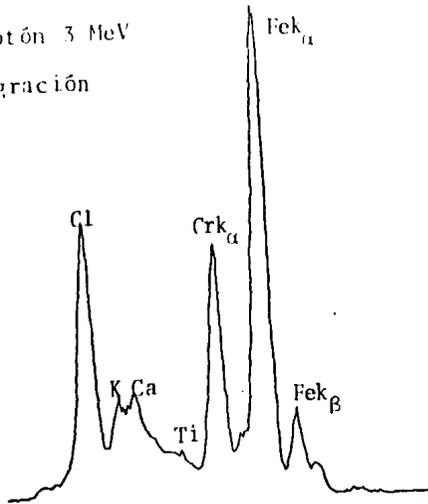
$E_{\beta 3}^m$  no se traslapan con ningún otro pico. Por lo tanto es posible restarle al espectro de la muestra los picos transformados  $E'_{\alpha 1} = E_{\alpha 1}^m$ ,  $E'_{\beta 1} = E_{\beta 1}^m$ ,  $E'_{\alpha 3} = E_{\alpha 3}^m$  y  $E'_{\beta 3} = E_{\beta 3}^m$ , dando finalmente el resultado de los picos  $E_{\alpha 2}^m$  y  $E_{\beta 2}^m$  libres de traslapes. Seguido a esta eliminación de traslapes se puede realizar, de considerarse necesario, una última prueba para completar la identificación del elemento 2, la cual consistiría en tomar la razón de áreas de los picos  $E_{\alpha 2}^m$  y  $E_{\beta 2}^m$ , la cual se sabe tiene un valor característico para cada elemento. En general dentro del rango de energías para rayos-X, las identificaciones se llevan a cabo con las emisiones  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  o bien las  $L_{\alpha}$  y  $L_{\beta}$  según se trate de un elemento ligero o pesado, respectivamente.

Un último comentario es que todos los espectros que se manejaron en nuestro caso, ya se tratara de estándares o de muestras, se obtuvieron siempre a un nivel de tiempo muerto del sistema de adquisición de datos de prácticamente el 0%, por lo cual las comparaciones realizadas entre picos fueron todas válidas por no requerir ningún tipo de corrección ocasionado por un porcentaje de tiempo muerto alto.

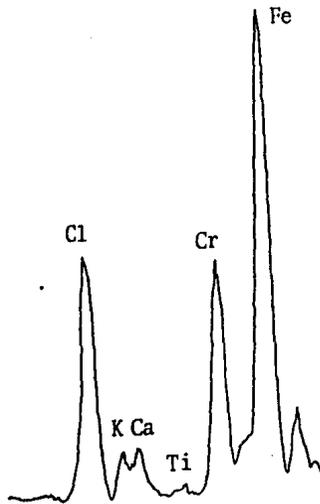
ESPECTRO TÍPICO DE SUERO SANGUÍNEO HUMANO EN EL RANGO DE BREMSSTRAHLUNG AL QUE SE LE HA AÑADIDO CLORO, CROMO Y FIERRO.

Energía de protón 3 MeV

24  $\mu$ c de integración



Menos el bremsstrahlung



Menos los picos transformados del potasio y del hierro.

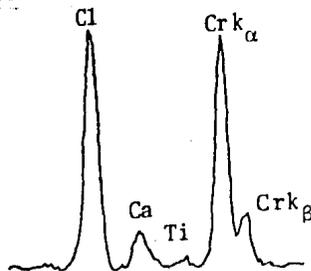


FIGURA 3.11

# C A P I T U L O 4

## ANALISIS DE RESULTADOS

### INTRODUCCION

En este capítulo se considerará el ejemplo del cálculo del cobre en suero sanguíneo humano, con la idea principalmente de ilustrar las posibilidades del análisis cuantitativo de la técnica, más no de proporcionar resultados definitivos.

#### 4.1. DATOS Y PRUEBAS ESTADISTICAS.

La Tabla 4.1 muestra algunos datos de edad, sexo y padecimiento de los pacientes donadores de los sueros sanguíneos a los cuales se les calculó la concentración de cobre según el método de cálculo descrito en el capítulo anterior.

T A B L A 4.1			
PACIENTE	EDAD	SEXO	PADECIMIENTO
1	5	F	Faringitis, Epistaxis
2	49	F	Parasitosis
3	21	F	Parasitosis, anemia
4	14	M	Parasitosis, anemia
5	74	F	Infección urinaria
6	2	-	- - -

De la ec. 3.8 se tiene la ec.  $n(\text{Cu})_0 = \frac{\rho(0)n_c}{K}$ , en base

a la cual se llevaron a cabo las estimaciones de la concentración del cobre para todos los pacientes.

La siguiente Tabla 4.2 muestra los valores de los resultados obtenidos para un valor de 200  $\mu\text{g/ml}$  de la concentración del estroncio agregado al suero  $n_c$ .

T A B L A 4.2

PACIENTE	NUM. DE BLAN- COS COMBAR- DEADOS	PENDIENTE $K'$	INTERSEC- CION " $\rho(0)$ "	COEFICIENTE DE CORRELA- CION $r$	CONCENTRACION DE COBRE $n(\text{Cu})_0$ EN $\mu\text{g/ml}$ .
1	9	$7.5 \pm 2\%$	$.08 \pm 72\%$	0.998	$2 \pm 84\%$
2	8	$7.25 \pm 1\%$	$.06 \pm 21\%$	0.999	$1.7 \pm 32\%$
3	9	$7.29 \pm 1\%$	$.05 \pm 27\%$	0.999	$1.4 \pm 38\%$
4	9	$7.6 \pm 3\%$	$< .08$	0.998	$< 2$
5	9	$8.1 \pm 2\%$	$< .07$	0.998	$< 2$
6	8	$6.6 \pm 3\%$	$.11 \pm 55\%$	0.997	$3 \pm 68\%$

Los valores escogidos para la razón entre las concentraciones del cobre y estroncio agregados a los sueros para obtener los resultados de la Tabla 4.2, fueron 0, 0.1 y 0.5 (valores de  $\alpha$ ).

Como ya se explicó en el Capítulo 3, la condición para aceptar los valores de la concentración del cobre  $n(\text{Cu})_0$  enlistados en la tabla anterior, es la validez de la prueba estadística de correlación lineal explicada en dicho capítulo. (Véase el Apéndice D para el cálculo de errores para  $K'$ ,  $\rho(0)$  y  $n(\text{Cu})_0$ ). La Tabla 4.3 muestra los resultados de dicha prue-

ba estadística para cada uno de los valores del coeficiente de correlación que aparecen en la Tabla 4.2.

T A B L A 4.3

PACIENTE	NUM. DE PUNTOS EXPERIMENTALES n	GRADOS DE LIBERTAD	$t = \left[ \frac{v}{r^2 - 1} \right]^{1/2}$	P(t)
1	9	7	41.05	> 0.995
2	8	6	147.84	"
3	9	7	167.96	"
4	9	7	40.75	"
5	9	7	42.41	"
6	8	6	34.26	"

Como puede observarse en la Tabla 4.3 los valores que se obtuvieron para P(t) fueron siempre mayores que 0.995, lo que significa que a la hipótesis de la no existencia de correlación lineal  $H_0: r = 0$  se le puede rechazar a un nivel de significación del 1%, lo que a su vez implica una correlación lineal muy aceptable y que por lo tanto los valores calculados de la concentración del cobre son válidos.

Una vez establecida la correlación lineal, como ya se explicó en el Capítulo 3, es permitido utilizar las ecs.

$$n(\text{Cu})_0 = \frac{\rho(0) n_c \alpha}{\rho(\alpha) - \rho(0)} \quad \text{y} \quad K' = \frac{\rho(\alpha) - \rho(0)}{\alpha}$$

para obtener estimaciones directas de los valores de  $n(\text{Cu})_0$  y  $K'$  respectivamente.

Las tablas 4.4 contienen los resultados para  $n(\text{Cu})_0$  y  $K'$  de los cálculos directos que se llevaron a cabo para los pacientes de la Tabla 4.1.

Debe notarse que el número de valores posibles en cada muestra para  $n(\text{Cu})_0$  o para  $K'$ , según las ecs. anteriores está determinado por el número de combinaciones posibles entre los valores de las variables  $\varepsilon(0)$ ,  $\rho(\alpha)$  y  $\alpha$ .

La Tabla 4.5 resume los promedios de la concentración del cobre y de  $K'$  para cada una de las Tablas 4.4.

T A B L A 4.5

TABLA (PACIENTE)	No. DE VALORES OBTENIDOS	VALOR PROMEDIO DE LA CONCENTRACION DE COBRE $\overline{n(\text{Cu})_0}$	VALOR PROMEDIO DEL YIELD $K'$
4.4.1	18	$1.3 \pm 45\%$	$8 \pm 25\%$
4.4.2	15	$1.1 \pm 43\%$	$7 \pm 23\%$
4.4.3	18	$1.0 \pm 43\%$	$7 \pm 23\%$
4.4.4	18	$0.9 \pm 43\%$	$7 \pm 23\%$
4.4.5	18	$1.3 \pm 43\%$	$8 \pm 23\%$
4.4.6	12	$1.0 \pm 43\%$	$7 \pm 23\%$
		$\overline{n(\text{Cu})_0} : 1.1 \pm 14\%$	$\overline{K'} : 7.3 \pm 6\%$

En la Tabla 4.5 se muestra también el valor promedio de las pendientes  $\overline{K'}$  el cual es de  $7.3 \pm 6\%$ . Ahora se tiene que

T A B L A 4.4

4.4.1	$\rho(0) \rightarrow$	0.027				0.048				0.078			
	$\alpha \rightarrow$	0.10		0.50		0.10		0.50		0.10		0.50	
	$\rho(\alpha)$	$n(\text{Cu})_0$	$\omega$										
	0.85	0.6	8.2			1.2	8.0			2.0	7.7		
	0.86	0.6	8.3			1.2	8.1			2.0	7.8		
	0.87	0.6	8.5			1.2	8.3			2.0	8.0		
	3.6			0.7	7.2			1.4	7.1			2.2	7.0
	3.9			0.7	7.8			1.2	7.8			2.0	7.7
	4.0			0.7	8.0			1.2	7.9			2.0	7.9
4.4.2	$\rho(0)$	0.039				0.039				0.041			
	$\alpha \rightarrow$	0.10		0.50		0.10		0.50		0.10		0.50	
	$\rho(\alpha)$	$n(\text{Cu})_0$	$\omega$										
	0.79	1.0	7.5			1.0	7.5			1.1	7.5		
	0.80	1.0	7.7			1.0	7.6			1.1	7.6		
	0.83	1.0	7.9			1.00	7.9			1.0	7.9		
	3.7			1.1	7.2			1.1	7.2			1.1	7.2
	3.7			1.1	7.3			1.1	7.3			1.1	7.3

T A B L A 4.4 (CONTINUA)

4.4.3	$\rho(0) \rightarrow$	0.032				0.037				0.078			
	$\alpha \rightarrow$	0.10		0.50		0.10		0.50		0.10		0.50	
	$\rho(\alpha) \rightarrow$	$n(\text{Cu})_0$	$\omega$										
	0.79	0.9	7.5			1.0	7.5			1.0	7.5		
	0.79	0.9	7.6			1.0	7.5			1.0	7.5		
	0.80	0.8	7.6			1.0	7.6			1.0	7.6		
	3.6			0.9	7.2			1.0	7.2			1.1	7.2
	3.7			0.9	7.3			1.0	7.3			1.0	7.3
	3.7			0.9	7.4			1.0	7.4			1.0	7.4
4.4.4.	$\rho(0) \rightarrow$	0.026				0.032				0.041			
	$\alpha \rightarrow$	0.10		0.50		0.10		0.50		0.10		0.50	
	$\rho(\alpha) \rightarrow$	$n(\text{Cu})_0$	$\omega$										
	0.73	0.7	7.1			0.9	7.0			1.2	6.9		
	0.76	0.7	7.3			0.9	7.2			1.1	7.1		
	0.77	0.7	7.4			0.9	7.4			1.1	7.3		
	3.7			0.7	7.3			0.9	7.3			1.1	7.2
	3.7			0.7	7.4			0.9	7.4			1.1	7.4
	4.1			0.6	8.1			0.8	8.1			1.0	8.1

T A B L A 4.4 (CONTINUA)

4.4.5	$\rho(0) \rightarrow$	0.047				0.050				0.052			
	$\alpha \rightarrow$	0.10		0.50		0.10		0.50		0.10		0.50	
	$\rho(\alpha) \dagger$	$n(\text{Cu})_0$	$\omega$										
	0.77	1.3	7.3			1.4	7.2			1.4	7.2		
	0.78	1.3	7.3			1.4	7.3			1.4	7.2		
	0.79	1.3	7.4			1.4	7.4			1.4	7.4		
	3.9			1.2	7.8			1.3	7.8			1.3	7.8
	4.0			1.3	7.9			1.3	7.9			1.3	7.9
	4.3			1.1	8.6			1.2	8.6			1.2	8.6
4.4.6	$\rho(0) \rightarrow$	0.035				0.040							
	$\alpha \rightarrow$	0.10		0.50		0.10		0.50					
	$\rho(\alpha) \dagger$	$n(\text{Cu})_0$	$\omega$	$n(\text{Cu})_0$	$\omega$	$n(\text{Cu})_0$	$\omega$	$n(\text{Cu})_0$	$\omega$				
	0.79	0.9	7.6			1.0	7.5						
	0.82	0.9	7.9			1.0	7.8						
	0.88	0.8	8.4			0.9	8.4						
	3.2			1.1	6.3			1.2	6.3				
	3.5			1.0	6.9			1.1	6.9				
	3.5			1.0	6.9			1.1	6.9				

NOTA: El error calculado para  $n(\text{Cu})_0$  fue entre el 39% y 43%, para el yield  $\omega$  entre el 20% y 23% y del 10% para  $\alpha$ ,  $\rho(\alpha)$  y  $\rho(0)$ .

(Véase Apéndice D para el cálculo de errores).

por la definición de la pendiente de la recta ajustada a los puntos experimentales  $K'$  es  $\frac{N(\text{Cu})/N(\text{Sr})}{n(\text{Cu})/n(\text{Sr})} = \frac{N(\text{Cu})/n(\text{Cu})}{N(\text{Sr})/n(\text{Sr})}$  (véase la sec. 3.1) es decir, es el número de Rayos-X pertenecientes al cobre que se producen por cada Rayo-X producido del estroncio por unidad de concentración en ambos elementos. Dicha cantidad también es llamada "yield" ( $\omega$ ) y su valor por definición debe ser constante para todas las rectas de la Tabla 4.2, siempre y cuando no se presente el efecto de producción secundaria de Rayos-X tanto en el cobre como el estroncio presentes en los sueros. Dicho efecto produce un número de Rayos-X adicional al originado por los protones, pero como se presenta en condiciones muy improbables, en general no es tomado en cuenta en los cálculos<sup>(26)</sup>.

Por lo dicho en el párrafo anterior, la dispersión del yield  $\omega$  se le debe considerar como una medida del efecto de absorción de los Rayos-X tanto del cobre como del estroncio en la matriz del blanco del suero, por lo tanto se plantea el problema de determinar el significado del 6% de dispersión del yield que aparece en la Tabla 4.5.

Por otro lado si suponemos que factores contingentes como por ejemplo la edad, el sexo o el padecimiento de una persona, determinan la concentración del cobre en su suero sanguíneo, entonces se plantea otro problema, el de determinar para el conjunto de personas de la Tabla 4.1 las cuales tienen características distintas, si es significativo el valor del 14% de dispersión del valor promedio de la concentra

ción del cobre  $\overline{n(\text{Cu})}_0$  que aparece en la Tabla 4.5.

La dispersión del yield como anteriormente se dijo es una medida de la absorción de rayos-X en la matriz del blanco. En la Tabla 4.5 puede observarse que las dispersiones para el yield de cada paciente son relativamente pequeñas, lo que nos dice que respecto a los efectos de matriz se puede decir que se cuenta con reproducibilidad en lo que se refiere a la fabricación de blancos.

También la Tabla 4.5 muestra las dispersiones de la concentración del cobre para cada paciente, las cuales están relacionadas con la distribución del cobre en los blancos. Ya que las concentraciones del cobre son del orden de  $\mu\text{g/ml}$ , los valores de las dispersiones indican que el cobre se distribuye con cierta uniformidad en los blancos.

Una posibilidad para determinar el nivel de significación de los porcentajes del 14% y 6% correspondientes a los valores promedio de la Tabla 4.5, es la de realizar la prueba estadística tanto para la columna 3 como para la 4, de que los valores de la columna son iguales contra que por lo menos dos valores son distintos, es decir:

$$H_0: \bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 = \dots = \bar{\mu}_c$$

$$H_1: \mu_i \neq \mu_j \text{ para } i \neq j$$

El nivel de significación para la prueba se escogió del 1%, ya que se desea demostrar que las diferencias entre los valores son significativas.

El estadístico que se utiliza para efectuar dicha prueba estadística fue "F" definido por:

$$F = \left[ \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (\mu_{ij} - \bar{\mu})^2}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (\mu_{ij} - \bar{\mu}_i)^2} - 1 \right] \frac{N - k}{k - 1}$$

Donde  $N = \sum_{i=1}^k n_i$  siendo  $n_i$  el número de valores obtenidos por el paciente "i".

$k$  = el número de pacientes

$$\bar{\mu} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} \frac{\mu_{ij}}{N}$$

$\bar{\mu}_i = \sum_{j=1}^{n_i} \frac{\mu_{ij}}{n_i}$  donde  $\mu_{ij}$  es el valor "j" correspondiente al paciente "i"

Puede demostrarse<sup>(11)</sup> que el estadístico "F" es el resultado el cociente entre dos estimaciones de la varianza calculadas por métodos diferentes del conjunto de valores  $\mu_{ij}$ . El valor del denominador de la fracción simple equivalente a la ec. para F, es la estimación de la varianza de número total N de valores  $\mu_{ij}$  en k grupos distintos (número de pacientes), es decir con N - k grados de libertad. En cambio el numerador de dicha fracción, es el valor de la estimación de la varianza de los valores de los promedios  $\bar{\mu}_i$  (promedio de cada grupo) respecto al promedio total  $\bar{\mu}$  con k-1 grados de libertad. Por lo tanto "uno" es el valor límite de "F", el cual correspondería al caso ideal en que el valor calculado de la varianza fuera igual por los dos métodos descritos.

La siguiente Tabla 4.6 muestra los valores obtenidos para  $F$  partiendo de los datos de las Tablas 4.4.

T A B L A 4.6

	$n(\text{Cu})_0$	$\omega$
$F$	7.42	8.37
$\nu_1$	5	5
$\nu_2$	93	93
$Q(F)$	$6.8 \cdot 10^{-6}$	$1.44 \cdot 10^{-6}$
$P(F)$	0.9999932	0.99999856

donde

$$\nu_1 = k - 1$$

$\nu_2 = N - k$  siendo  $N$  y  $k$  el número total de datos y de grupos, respectivamente.

$$Q(F) = 1 - P(F)$$

donde  $Q(\mu) = \int_{\mu}^{\infty} f(F) dF = \text{probabilidad de obtener un valor mayor que } \mu$ .

$$\text{así } f(F) = \frac{\gamma\left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{2}\right) \gamma\left(\frac{\nu_1}{2}\right) \gamma\left(\frac{\nu_2}{2}\right)}{\gamma\left(\frac{\nu_1}{2}\right) \gamma\left(\frac{\nu_2}{2}\right)} \frac{F^{\frac{\nu_1}{2} - 1}}{(\nu_1 F + \nu_2)^{\frac{\nu_1 + \nu_2}{2}}}$$

siendo  $\gamma(n) = \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt$  con  $n > 0$   
(función gamma)

#### 4.2. CONCLUSIONES.

Como puede observarse en la Tabla 4.6, los valores obtenidos para  $P(F)$  indican que tanto para la concentración del cobre como para el yield, la hipótesis nula  $H_0$  no es válida a un nivel de significación del 1%, ya que en ambos casos - la probabilidad  $P(F)$  fue mayor que 0.99. Este resultado indica que al menos una pareja de valores tanto de  $n(\text{Cu})_0$  como de  $\omega$  (de los enlistados en la Tabla 4.5) tiene elementos que se les puede considerar distintos, lo cual a su vez sugiere la posibilidad de que a todos los valores se les pueda considerar distintos. Este hecho respecto a los porcentajes del 14% y de 6% de la Tabla 4.5 se traduce en que dichos porcentajes son significativos. Este resultado podría ser una evidencia de correlación entre la concentración del cobre y factores contingentes (como los mencionados en la Tabla 4.1).

También dicho resultado establece particularmente que - desde el punto de vista de la técnica al yield se le debe - considerar diferente para cada suero.

#### 4.3. PERSPECTIVAS.

El análisis llevado a cabo en el suero crea posibilidades para la investigación de la relación que pudiera existir entre distintas concentraciones de cobre con algunos padecimientos en las personas. Para lograr lo anterior se tendría

que analizar un número mayor y seleccionado de sueros y posteriormente, en base a una tabla de contingencia de padecimientos contra concentración del cobre, realizar la prueba estadística con hipótesis nula:

$H_0$ : no existe relación entre las columnas y renglones de la tabla de contingencia.

con el estadístico  $\chi^2$  a un nivel de significación exigente, por ejemplo del 1%, es decir, en este caso se buscaría aceptar  $H_0$  en general para evitar un error importante.

En este caso la  $\chi^2$  se puede expresar como<sup>(11)</sup>:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^C \frac{(N_{ij} - E_{ij})^2}{E_{ij}}$$

donde R: es el número de renglones

C: el número de intervalos en el que se halla dividido el rango de variación de la concentración del

$$E_{ij} = \frac{N_i N_j}{n}$$

donde  $N_i$ : número total de cuentas en el renglón "i"

$N_j$ : número total de cuentas en la columna "j"

n: es el producto de R y C.

y  $N_{ij}$ : es el número de cuentas en la celda localizada en el renglón "i" de la columna "j".

Finalmente en esta prueba el número de grados de libertad queda definido por el producto  $(R-1)(C-1)$ .

## A P E N D I C E A

Se demostró como condición necesaria que  $\rho(\alpha)$  es lineal si la concentración original del patrón  $n(Z_2)_0$  es cero y la concentración agregada del patrón  $n_c$  es constante. Para demostrar que la condición es suficiente, supongamos la función  $\rho(\alpha)$  lineal y veamos qué condiciones se deben cumplir.

Se tiene entonces que

$$\rho(\alpha) = K'\alpha + \rho(0) \quad \text{por Def. } \rho(\alpha) = R(\beta)$$

$$\Rightarrow R(\beta) = K'\alpha + \rho(0) \quad \text{con } \rho(0) = R(\beta_0)$$

lo cual implica que

$$K \frac{n(Z_1)_{ag} + n(Z_1)_0}{n_c + n(Z_2)_0} = K' \frac{n(Z_1)_{ag}}{n_c} + K \frac{n(Z_1)_0}{n_c + n(Z_2)_0}$$

$$\Rightarrow K \frac{n(Z_1)_{ag}}{n_c + n(Z_2)_0} = K' \frac{n(Z_1)_{ag}}{n_c}$$

Ahora si  $\beta_0 \ll 1$  entonces a las rectas se les puede considerar paralelas, es decir  $K = K'$  y por lo tanto se obtiene de la última ec. que  $n(Z_2)_0 \approx 0$ .

Particularmente si  $\beta_0 \ll 1$  implica que

$$\frac{n(Z_1)_0}{n_c + n(Z_2)_0} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad n(Z_1)_0 \ll n_c \quad \text{ya que } n(Z_2)_0 \approx 0$$

Entonces un resultado adicional es que es necesario co-

nocer el orden de magnitud de  $n(Z_1)_0$  para poder escoger experimentalmente un valor adecuado de  $n_c$ .

## A P E N D I C E B

Si se considera el mismo intervalo de energía  $\Delta E$ , tanto en la muestra como en el estándar, se tendría entonces que

$$C = \frac{\Delta X'_i}{\Delta X} \quad \text{ec. B.1} \quad (\text{Véase Fig. B.1})$$

Por otro lado, debe tenerse presente que un "pico" de rayos-X es en realidad una distribución discreta, así que dado el canal  $X_i$ , el número de cuentas correspondiente  $Y_i$  se le puede representar por el área de un rectángulo de anchura igual a la unidad y altura  $Y_i$ . (Véase Fig. B.2).

Ahora debe notarse que el hecho de que  $T(X_i) = X'_i$  no implica necesariamente que  $T(X_i + 1) = X'_i + 1$ , ya que por cada canal la variación de energía en la muestra y en el estándar, en general no es la misma.

Así que a  $X'_i + 1$  se le debe considerar como la transformada de alguna  $X_j$ , es decir que

$$X'_i + 1 = T(X_j) = C X_j + D \quad \text{ec. B.2}$$

$$\text{y} \quad X'_i = C X_i + D$$

Combinando las ecs. anteriores se tiene

$$1 = C(X_j - X_i) \implies X_j = X_i + \frac{1}{C} \quad \text{ec. B.3}$$

Si suponemos de momento que F.A. = 1 y  $C > 1$ , la Fig. - B.3 muestra como se define el área transformada  $A_T(Y')$ .

Entonces de la Fig. B.3 se tiene que

$$T(Y_i) = A_T(Y'_i) = Y_i(X_j - X_i) = Y'_i$$

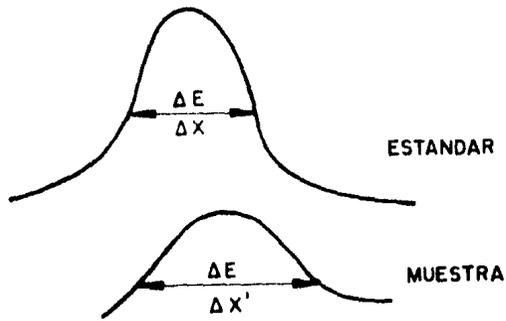


FIG. B-1

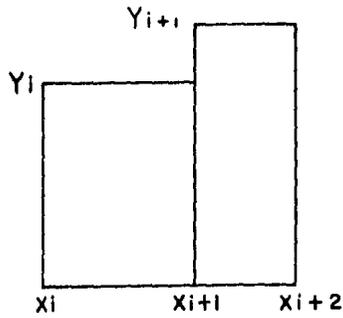


FIG. B-2

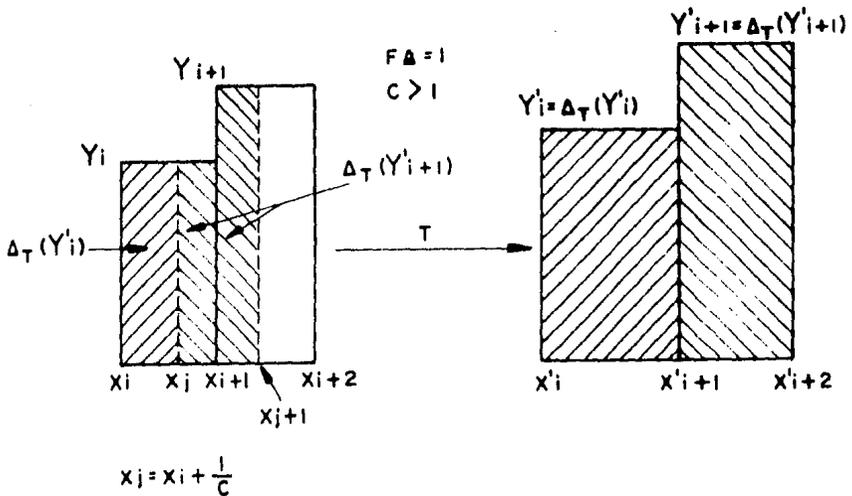


FIG. B-3

$$\begin{aligned}
 T(Y_{i+1}) &= A_T(Y'_{i+1}) = Y_i(X_i + 1 - X_j) + Y_{i+1}(X_{j+1} - (X_i+1)) = \\
 &= Y'_{i+1}
 \end{aligned}$$

La Fig. B.4 muestra un ej. para F.A. = 1 y C < 1, así para ese caso se tendría

$$T(Y_i) = A_T(Y'_i) = Y_i + Y_{i+1}(X_j - (X_i + 1)) = Y'_i$$

$$T(Y_{i+1}) = A_T(Y'_{i+1}) = Y_{i+1}(X_i + 2 - X_j) + Y_{i+2}(X_{j+1} - (X_i+2)) =$$

$$\begin{aligned}
 & \vdots \\
 & = Y'_{i+1} \\
 & \vdots
 \end{aligned}$$

La Fig. B.5 corresponde al caso C = 1, F.A. < 1

Entonces:

$$T(Y_i) = A_T(Y'_i) = Y_i \text{ F. A. } = Y'_i$$

$$T(Y_{i+1}) = A_T(Y'_{i+1}) = Y_{i+1} \text{ F. A. } = Y'_{i+1}$$

$$\vdots$$

Nótese que el efecto del factor F.A., consiste en amplificar (F.A. > 1) o reducir (F.A. < 1) la altura del espectro estándar (X, Y).

Para el cálculo automático de T(Y) = Y' para cualquier valor de C > 0 y F.A., claramente se requirió del desarrollo de un programa de cómputo.

Un resultado inmediato de la discusión llevada a cabo -

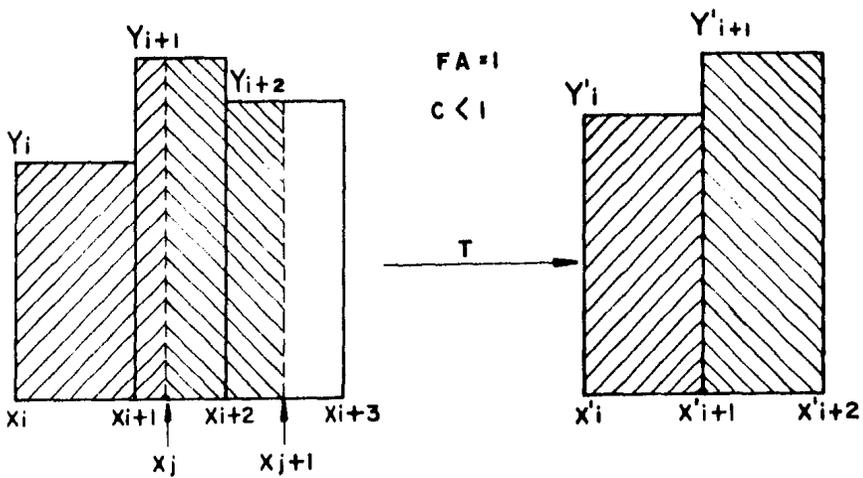


FIG. B-4

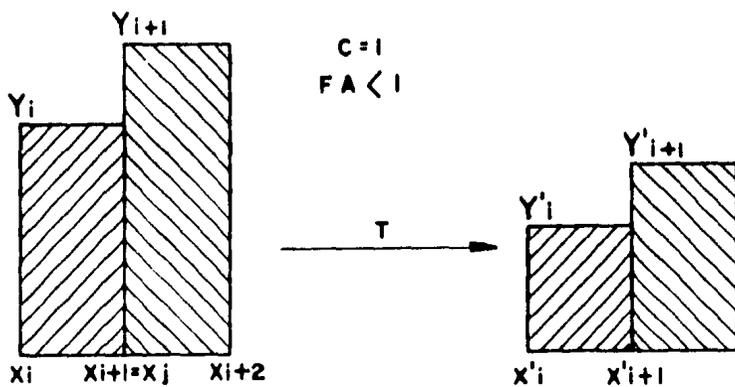


FIG. B-5

en este Apéndice es que:

$$\sum_{\Delta x} Y_i = \left( \sum_{\Delta x'} Y_i' \right) F.A. \quad \text{Ec. B.4}$$

donde a  $\Delta X$  y  $\Delta X'$  les corresponde el mismo intervalo de energía  $\Delta E$

## A P E N D I C E C

### TABLAS DE ENERGIA PARA LAS TRANSICIONES CARACTERISTICAS DE RAYOS-X

Las tablas que a continuación se presentan, contienen los valores de las energías de emisión correspondientes a las transiciones más prominentes que pueden encontrarse en espectroscopía de rayos-X<sup>(22)</sup>. La energía de resolución de inclusive los mejores sistemas de detección de rayos-X, no resuelve totalmente todas las líneas espectrales de emisión y en la mayoría de los casos solamente las emisiones más intensas son empleadas para el análisis.

Aproximadamente las razones relativas de intensidad para las series K, L y M para un mismo elemento son:

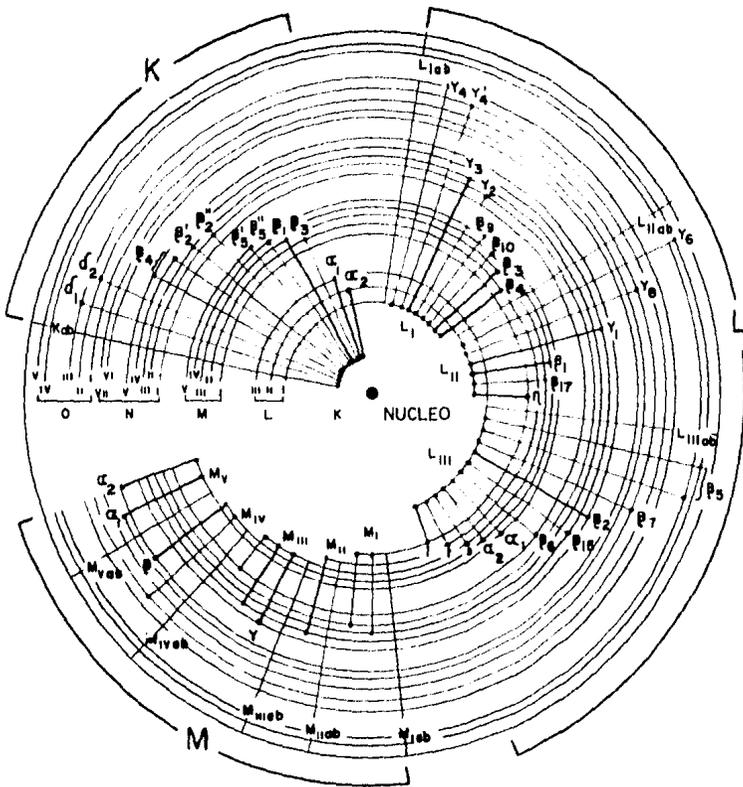
$K_{\alpha 1}$ : 100 %	$L_{\alpha 1}$ : 100 %	$M_{\alpha 1, \alpha 2}$ : 100 %
$K_{\alpha 2}$ : 50 %	$L_{\alpha 2}$ : 10 %	$M_{\beta}$ : ~ 60 %
$K_{\alpha 1, \alpha 2}$ : 150 %	$L_{\beta 1}$ : 50 %	
$K_{\beta 1}$ : 15-30%	$L_{\beta 2}$ : 20 %	
$K_{\beta 2}$ : 1-10%	$L_{\beta 3}$ : 1-6 %	
$K_{\beta 3}$ : 6-15%	$L_{\beta 4}$ : 3-5 %	
	$L_{\gamma 1}$ : 1-10 %	
	$L_{\gamma 3}$ : 0.5-2%	
	$L_{\eta}$ : 1 %	
	$L_1$ : 1 -3%	

Los valores para la intensidad relativa deben tomarse como una guía del orden de magnitud. Las probabilidades de transición varían dentro de un determinado rango, debido a factores físicos fundamentales. Sin embargo, en mediciones prácticas, los valores observados pueden depender de las condiciones experimentales, así como la energía y modo de excitación, de los efectos de matriz (absorción y acrecentamiento) y de la función de respuesta del detector.

Z Element	S - SERIES						L - SERIES						M - SERIES						Z Element							
	S - SERIES						L - SERIES			L - SERIES			M - SERIES			M - SERIES										
	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$		$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	
1 H	0.0136																								1 H	
2 He	0.025																									2 He
3 Li	0.045					0.052																				3 Li
4 Be	0.112					0.110																				4 Be
5 B	0.192					0.185																				5 B
6 C	0.263					0.277																				6 C
7 N	0.299					0.292																				7 N
8 O	0.531					0.275																				8 O
9 F	0.687					0.677																				9 F
10 Ne	0.967					0.646																				10 Ne
11 Na	1.972		1.067			1.041																				11 Na
12 Mg	1.205		1.295			1.253																				12 Mg
13 Al	1.559		1.563			1.486																				13 Al
14 Si	1.836		1.829			1.740																				14 Si
15 P	2.142		2.126			2.012																				15 P
16 S	2.472		2.464			2.307																				16 S
17 Cl	2.822					2.822																				17 Cl
18 Ar	3.292		3.190			2.957																				18 Ar
19 K	3.887		3.589			3.313																				19 K
20 Ca	4.838		4.612			3.491		0.400				0.256	0.345	0.266	0.306							0.241		0.203		20 Ca
21 Sc	4.436		4.400			4.000		0.463				0.407	0.400	0.353	0.403							0.396		0.348		21 Sc
22 Ti	4.988		4.901			4.518		0.506				0.460	0.460	0.401	0.464							0.442		0.396		22 Ti
23 V	5.466		5.426			4.961		0.604				0.520	0.519	0.453	0.515							0.511		0.466		23 V
24 Cr	5.989		5.946			5.414		0.682				0.563	0.563	0.519	0.574							0.573		0.500		24 Cr
25 Mn	6.540		6.489			5.998		0.761				0.660	0.649	0.587	0.641							0.637		0.566		25 Mn
26 Fe	7.112		7.067			6.402		0.800				0.721	0.718	0.639	0.709							0.706		0.611		26 Fe
27 Co	7.708		7.648			6.929		0.914				0.800	0.791	0.696	0.779							0.776		0.678		27 Co
28 Ni	8.323		8.263			7.473		1.012				0.872	0.866	0.762	0.855							0.851		0.742		28 Ni
29 Cu	8.976		8.904			8.086		0.976				0.952	0.966	0.832	0.932							0.930		0.811		29 Cu
30 Zn	9.659		9.576			8.637		0.914				1.044	1.036	0.906	1.001							1.012		0.884		30 Zn
31 Ga	10.368	10.259	10.263		10.305	9.256	0.223	1.000				1.197	1.196	1.029	1.117							1.090		0.957		31 Ga
32 Ge	11.104	10.976	10.989		11.069	9.988	0.984	1.430				1.300	1.298	1.049	1.216	1.088	1.219					1.186		1.036		32 Ge
33 As	11.868	11.719	11.730		11.853	10.842	1.946	1.330				1.500	1.517	1.195	1.395							1.292		1.130		33 As
34 Se	12.665	12.487	12.496		12.600	11.779	1.863					1.600	1.619	1.266	1.436							1.379		1.204		34 Se







MODELO ATOMICO QUE MUESTRA LAS TRANSICIONES MAS COMUNES QUE PUEDEN SEGUIR A LAS VACANCIAS DE ELECTRONES. LA NOTACION EMPLEADA ES LA CONVENCIONAL.

FIG. C-1

A P E N D I C E     D

CALCULO DE ERRORES<sup>(27)</sup>

1) Para la pendiente "m" y ordenada "b" al origen de la recta de mínimos cuadrados.

$$S_m = S_y \sqrt{\frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}$$

$$S_b = S_y \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}$$

Donde 
$$S_y = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - (mx_i + b))^2}{n - 2}}$$

y n es el número de puntos experimentales.

2) Para una función del tipo  $Z = \frac{ab}{c}$

como  $n(\text{Cu})_0 = \frac{nc\rho(0)}{K'}$

$$\frac{\delta Z}{Z} \cdot 10^2 = \left[ \frac{\delta a}{a} + \frac{\delta b}{b} + \frac{\delta c}{c} \right] 10^2 \quad (\text{porcentual})$$

3) Para una función del tipo  $Z = \frac{ab}{\frac{c}{d} - 1}$

como  $n(\text{Cu})_0 = \frac{nc \alpha}{\frac{\rho(\alpha)}{\rho(0)} - 1}$

$$\frac{\delta Z}{Z} 10^2 = \left[ \frac{\delta a}{a} + \frac{\delta b}{b} + \left( -\frac{1}{1 - \frac{d}{c}} \right) \left( \frac{\delta c}{c} + \frac{\delta d}{d} \right) \right] 10^2 \text{ (porcentual)}$$

4) Para una función del tipo  $Z = \frac{a - b}{c}$

$$\text{como } \omega = \frac{\rho(\alpha) - \rho(0)}{\alpha}$$

$$\frac{\delta Z}{Z} 10^2 = \left[ \frac{1}{a-b} (\delta a + \delta b) + \frac{\delta c}{c} \right] 10^2 \text{ (porcentual)}$$

5) Para una función del tipo  $Z = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$

como  $\overline{n(\text{Cu})}_0$  y  $K^T$

$$\delta Z = \delta a_i$$

## R E F E R E N C I A S

- (1) R. S. Frankel, D. W. Aitkin: Large area Silicon Detectors, in "Applications" of low energy X and gamma rays". Gordon and Breach (1971).
- (2) E. Elad, "Low-noise Cryogenic preamplifiers", p. 57, - ASTM Publication STP 485 (1970). (J. C. Russ, Ed.).
- (3) V. Valkovic, R.B. Liebert, T. Zabel, H. T. Larson, D. - Miljanic, R. M. Wheeler and G. C. Phillips: "Trace element analysis using proton-induced X-Ray emission spectroscopy". Nucl. Instr. and Meth. 114 (1974) 573-579.
- (4) R. Woldseth: "X-Ray energy spectrometry". Kevex Corporation (1973).
- (5) W. G. Richards, P. R. Scott: "Structure and Spectra of Atoms". John Wiley and Sons (1976).
- (6) J. A. Cooper: "Comparison of particle and photon excited X-Ray Fluorescence applied to trace element measurements of environmental samples". Nucl. Instr. and - Meth. 106 (1973) 525-538.
- (7) A. W. Herman, L. A. Mc Nelles and J. L. Campbell: "Target backings for charged particle induced X-Ray fluorescence analysis". Nucl. Instr. and Meth. 109 (1973) 429-437.
- (8) J. L. Campbell: "Specimen preparation in PIXE analysis". Nucl. Instr. and Meth. 142 (1977) 263- 273.
- (9) J. L. Campbell, B. H. Orr, A. W. Herman, L. A. Mc Nelles, J. A. Thomson and W. B. Cook: "Trace element ana-

- lysis of fluids by proton-induced X-Ray fluorescence - spectrometry". Anal. Chem. Vol. 47 No. 9 August (1975).
- (10) R. W. Fink, R. C. Jopson, H. Mark and C. D. Swift: "Atomic fluorescence yields". Rev. of Mod. Phys. Vol. 38 - num. 3. July (1966).
- (11) Applied statistics. Texas Instruments Incorporated (1977).
- (12) P. G. Hoel: "Introduction to Mathematical Statistics". J. Wiley and Sons, Inc., New York (1962).
- (13) F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huus and K. Kemp: "Proton - induced X-Ray Emission as a tool for trace element ana<sup>l</sup>ysis". Nucl. Instr. and Meth. 116 (1974). 487-499.
- (14) A. E. Simpson and N. A. Dyson. "Quantitative (P, X) ana<sup>l</sup>ysis of iron and minor elements in biological material". Nucl. Instr. and Meth. 146 (1977) 473-476.
- (15) R. T. Boro and S. J. Cipolla: "Proton-excited X-Ray ana<sup>l</sup>ysis on whole blood using a small accelerator". Nucl. Instr. and Meth. 131 (1975) 343-352.
- (16) G. Deconninck: "Trace element analysis in liquids by - proton induced X-Ray emission". Nucl. Inst. and Meth. - 142 (1977) 275- 284.
- (17) H. Kaji, T. Shiokawa: "Application of proton-induced - X-Ray emission to quantitative trace element analysis". Nucl. Instr. and Meth. 142 (1977) 21-26.
- (18) H. C. Kaufmann, K. R. Akselsson, W. J. Courtney: "Rex-A computer programme for PIXE analysis". Nucl. Instr. and Meth. 142 (1977) 251-257.
- (19) B. Raith, M. Roth, K. Göllner, B. Gonsior, H. Ostermann, C. D. Uhlhorn: "Trace element analysis by ion induced

- X-Ray emission spectroscopy". Nucl. Instr. and Meth. 142 (1977) 39-44.
- (20) P. M. A. Van der Kam, R. D. Vis and H. Verheul: "The Influence of Matrix effects on absolute analysis using PIXE". Nucl. Instr. and Meth. 142 (1977) 55-60.
- (21) P. Van Espen, H. Nullens, F. Adams: "A computer analysis of X-Ray Fluorescence spectra". Nucl. Instr. and Meth. 142 (1977) 243-250.
- (22) R. D. Willis and R. L. Walter: "Computer analysis of proton induced X-Ray emission spectra". Nucl. Instr. and Meth. 142 (1977) 231-242.
- (23) R. D. Willis, R. L. Walter: "Proton-induced X-Ray emission analysis of thick and thin targets". Nucl. Instr. and Meth. 142 (1977) 67-77.
- (24) G. G. Johnson, E. W. White: "X-Ray emission wavelengths and KeV tables for nondiffractive analysis". ASTM Data Series. DS 46 (1970).
- (25) S. A. E. Johansson, T. B. Johansson. Nucl. Instr. and Meth. 137 (1976) 473.
- (26) W. Reuter, A. Lurio, F. Cardone and J. F. Ziegler: "Quantitative Analysis of Complex Targets by Proton-Induced X Rays". Journal of Applied Physics, Vol. 46, No. 7, July (1975) 3194.
- (27) D.C. Baird: "Experimentation". Prentice Hall (1962).
- (28) Proceedings of the Third International Conference on PIXE and its analytical applications. Heidelberg, Fed. Rep. Germany, 18-22 July 1983. Nucl. Instr. And Meth. 231-B3 (1984).

AGRADEZCO LA AYUDA QUE ME PRESTARON TODAS LAS PERSONAS QUE DE ALGUNA MANERA COLABORARON CONMIGO EN EL DESARROLLO - DE LA PRESENTE TESIS, A LA U.N.A.M. SU APOYO ECONÓMICO PARA LA IMPRESIÓN DE LA MISMA Y A LA SRA. MONTSERRAT VELASCO R. SU EXCELENTE TRABAJO AL MECANOGRAFIARLA.

TAMBIÉN POR SU AYUDA PROFESIONAL Y MUESTRAS DE AMISTAD EN EL TRABAJO, QUIERO EXPRESAR ESPECIALMENTE MI GRATITUD A - LOS SEÑORES DR. MIGUEL BALCÁZAR GARCÍA, DIRECTOR DE TESIS, - FIS. JOSÉ CALVILLO GARCÍA, FIS. RAFAEL POLICRONIADES RUEDA, FIS. JOSÉ DE JESÚS RAMÍREZ TORRES, TEC. WALTER DOMÍNGUEZ VELASCO Y A LA SRA. QUIM. ESPERANZA QUINTERO PONCE.

AGRADEZCO A LA FIS. ALEJANDRA JAIDAR MATALOBOS, AL DR. JORGE RICKARDS CAMPBELL, AL DR. EDUARDO ANDRADE IBARRA Y AL DR. FEDERICO GARCÍA SANTIBÁÑEZ, SU TRABAJO DE REVISION DE - TESIS.