



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

41
2ej

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO EXPERIMENTAL COMPARATIVO DE LAS
TECNICAS PIXE Y X R F

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 I
LUIS RICARDO DE LA VEGA BALLESTEROS



MEXICO, D. F.



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado:

DR. EDUARDO ANDRADE IBARRA

DR. JORGE RICKARDS CAMPBELL

M. en C. FRANCISCA ALDAPE UGALDE

DR. RAMIRO GARCÍA GARCÍA

M. en C. BEATRIZ ELIZABETH FUENTES MADARIAGA

Laboratorio donde se desarrolló el trabajo:

**ACELERADOR TANDEM Y LABORATORIO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES (ININ)**

Sustentante:

LUIS RICARDO DE LA VEGA BALLESTEROS

Director de Tesis:

M. en C. FRANCISCA ALDAPE UGALDE (ININ)

Asesor:

DR. EDUARDO ANDRADE IBARRA (IFUNAM)

A la mujer del delantal, del caminar aprisa, de las bolsas siempre llenas, del ingento inagotable, de la esperanza en cada día. A Lourdes Ballesteros: mi madre, manifestación primera de la bondad de Dios, de su providencia, de su amor.

A Juanita Ramírez y Jesús Ballesteros, como un primer abono a mis promesas.

Deseo Agradecer:

A mi madre. Por su apoyo, su cariño, sus sacrificios, sus consejos, su comprensión, sus bendiciones y sus *sandwiches*.

A mi padre José de la Vega.

A los mejores amigos que he tenido, mis compañeros de siempre, quienes han compartido mis esperanzas y me han dado a valer: *Acela, Mau, Manelita y Pina*. A *Lucerito*, por la esperanza que trae bajo el brazo.

A Joel, por su tráfico de influencias.

A la familia fundada por Jesús Ballesteros y Juanita Ramírez: por esa muestra permanente de unidad, de apoyo, de valor. Gracias porque nunca nos dejaron solos.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por el apoyo en la realización de esta tesis. Especialmente a la Gerencia de Investigación Básica.

Al grupo de Aerosoles Ambientales: Francisca Aldape, Javier Flores y Raúl Díaz. Gracias por compartir sus conocimientos, facilitarme sus equipos, demostrarme su confianza, *medtoquitarme* lo teórico y brindarme su amistad.

Al grupo de XRF: Pedro Avila y Graciela Zarazúa. Por su *Infinita* paciencia y disposición para conmigo: "*...os aseguro que entrarán al Cielo con todo y bata*".

A la señorita Angeles Moreno del Departamento de Control de Becarios.

Al Ing. Sergio Garrido. Por su excelente apoyo en la información documental.

A los doctores Eduardo Andrade y Jorge Rickards. A la M. en C. Beatriz Fuentes. Por sus aportaciones a este trabajo escrito.

A aquellos profesores, que sin dejar de serlo me mostraron algo más valioso que la física: su amistad. Marcela López, Javier Juárez, Andrés Porta, J. Luis Sandoval, Lorena Zogaib y muy especialmente Ramiro García.

Al señor Raúl Medina, por su amistad sincera. A la señora Lillia Vences por sus atenciones para mí como estudiante. A sus '*seis preciosas huercas*': Lillia, Adriana, Betty, Cristy, Rosario y Rebeca, por hacerme sentir como de la familia.

A mis amigos de siempre: Karina, Aida, Chito '*ta de Durango*', Abigail, Cris, Gaby, Liz, Pepe y Mónica.

A Laurita, por sufrir y gozar esta tesis tanto como yo.

A mis compañeros de-generación, que con guión o sin él, me soportaron todos estos años. Gracias porque aunque sea alguna vez, todos ustedes me ayudaron: Claudia, Sombra, Alfonso, María, Selene, Cris, Pata, los siete Ricardos, José, Don Chucho, Alberto, Arturo, Mol, Adolfo, Hugo, Armando y Tere.

A Betty. Por tu cariño locuaz, pero sincero; por tus palabras duras, pero ciertas; por tu confianza en mí, por tu respeto, por tu regalo mejor: por tu mirada.

INDICE

Delimitación del problema.

Introducción.

CAPITULO 1. CONSIDERACIONES TEORICAS.

1.1. Estructura atómica.	2
1.2. Rayos-X.	5
1.2.1 Propiedades generales.	5
1.3. Rayos-X característicos.	7
1.3.1 Notación.	8
1.3.2 Efecto Auger.	9
1.3.3 Intensidad de las líneas espectrales.	9
1.4. Interacción de los fotones con la materia.	13
1.4.1 Atenuación.	13
1.4.2 Absorción fotoeléctrica.	15
1.4.3 Dispersión elástica.	19
1.4.4 Dispersión inelástica.	20
1.5. Producción de rayos-X por partícula cargada.	27
1.5.1 Sección de ionización.	27
1.5.2 Producción de un espectro continuo de rayos-X.	28
1.5.3 Fondo típico de un espectro obtenido por PIXE.	31
1.6. Formulación de los métodos PIXE y XRF en muestras delgadas.	38
1.6.1 Formulación del método PIXE.	38
1.6.2 Formulación del método XRF.	41
1.7. Sensitividad en las técnicas PIXE y XRF.	43
1.7.1 Sensitividad en PIXE	43
1.7.2 Sensitividad en XRF.	44

CAPITULO 2. DISEÑO EXPERIMENTAL

2.1. Colección de Muestras.	48
2.2. Arreglo experimental del sistema PIXE.	48
2.3. Arreglo experimental del sistema XRF.	52
2.4. Sistema de detección.	56
2.5. Metodología de comparación.	61
2.6. Condiciones experimentales.	62

CAPITULO 3. RESULTADOS

3.1. RESULTADOS	64
-----------------	----

CAPITULO 4. CONCLUSIONES.

4.1. Discusión de los resultados.	75
4.2. Conclusiones y sugerencias en desarrollos futuros.	76

REFERENCIAS.	77
--------------	----

DELIMITACION DEL PROBLEMA.

El estudio de la variación de la concentración de contaminantes atmosféricos en intervalos de tiempo cortos, constituye un elemento importante en la valoración de las condiciones ambientales que caracterizan una región, ya que esta clase de investigaciones puede revelar el impacto ambiental que la actividad humana produce.

Quando se llevan a cabo estudios cuyo objetivo es determinar la concentración de elementos presentes en muestras de aerosoles ambientales, las cantidades absolutas de materia colectada son pequeñas. Esto requiere el empleo de una técnica analítica multielemental con una sensitividad prácticamente uniforme para un amplio rango de elementos de la tabla periódica, además de poder detectar concentraciones de pocos cientos de microgramos por metro cúbico, en muestras con cantidades de masa de aproximadamente 0.2 mg. Por el hecho de satisfacer estas características, las técnicas PIXE (acrónimo inglés de *Particle Induced X-ray Emission* o Emisión de rayos-X Inducidos por Partícula) y XRF (*X-Ray Fluorescence* o Fluorescencia de Rayos-X) han sido empleadas extensamente en estudios ambientales.

En esta tesis se realiza una comparación de las técnicas PIXE y XRF en los sistemas del Instituto Nacional Investigaciones Nucleares, para en muestras de aerosoles ambientales colectadas en intervalos de tiempo de 6 horas, sobre una matriz orgánica de nucleopore.

INTRODUCCION.

INTRODUCCION

El objetivo de las diferentes espectroscopías desarrolladas en la base de la Física Moderna, es el conocimiento de las propiedades, composición y estructura de los materiales, a partir de las respuestas de estos a diferentes agentes excitadores. Estas respuestas están constituidas por emisiones de partículas o radiaciones, en cuya detección está contenida la información del objeto de estudio. Podemos ubicar a las técnicas PIXE y XRF como espectroscopías de emisión de rayos-X.

A poco menos de 20 años de ser descubiertos los rayos-X, Henry Moseley muestra la relación existente entre las líneas espectrales de un elemento y su número atómico, estableciendo así la base de los análisis espectroscópicos por rayos-X. Desde entonces, una gran cantidad de avances se han dado en este campo. Pero no fue sino hasta 1970, con el desarrollo de los detectores de estado sólido, cuando estas espectroscopías comenzaron a ser empleadas como herramientas cotidianas en estudios analíticos. El progreso en los equipos electrónicos periféricos asociados a la detección, así como los sistemas de cómputo para el análisis de espectros han perfeccionado el empleo de estos métodos.

Las técnicas PIXE y XRF son poderosos instrumentos de análisis en la determinación de elementos -incluso a nivel de trazas-. En líneas generales podemos describir el principio físico de ambos métodos, el cual toma lugar mediante los siguientes procesos:

1) Ionización.

Este proceso se logra mediante 2 diferentes modos de excitación de la muestra en cuestión. En PIXE el agente excitador es un protón o más generalmente un haz de partículas cargadas provenientes de un acelerador. En XRF excitación se lleva a cabo por medio de un haz de fotones que puede provenir de una fuente radioactiva emisora de rayos- γ , de un proceso secundario de fluorescencia, o de un tubo de rayos-X. Cuando la radiación incidente interactúa con los átomos de la muestra en cuestión, expulsa los electrones de las capas interiores, es decir, ionizan al átomo.

2) Emisión.

Los electrones de las capas superiores llenan las vacantes creadas por la radiación incidente, dejando al átomo en un estado de excitación. La forma de desexcitación de éste se lleva a cabo por medio de la emisión de un fotón cuya energía es característica del átomo de dicho elemento. La figura 1.1 muestra esquemáticamente este proceso.

Cuando los rayos-X producidos en una muestra son detectados e identificados mediante su energía, podemos conocer su composición elemental. Es decir, los rayos-X característicos constituyen la "huella digital" de cada elemento. Lo más importante de estas técnicas, radica en la posibilidad de determinar la concentración de los elementos presentes en cada objeto de estudio, pues la abundancia de cada elemento es proporcional al área bajo de su pico asociado obtenida en el espectro característico.

Aunque los procesos físicos de producción de rayos-X característicos (ionización- emisión) son semejantes en ambos métodos, los fondos representativos de cada técnica, responsables de la sensibilidad de la misma, son distintos. Esto se debe a que la interacción de los agentes excitadores con la materia produce diferentes efectos. En PIXE, la causa del fondo es la radiación por frenamiento de los protones incidentes y los electrones secundarios: el *bremstrahlung*. En XRF, el fondo se debe a la dispersión elástica e inelástica de los fotones: *efectos Rayleigh y Compton*.

Cuando se realiza un estudio comparativo de dos o más métodos analíticos, se pueden obtener conclusiones desde el punto de vista teórico. A partir de dichas conclusiones, se pueden establecer criterios generales que nos permitan, a primera vista, optar por la técnica analítica más adecuada para el tipo de estudios que deseamos realizar. La teoría también nos indicará los parámetros óptimos de funcionamiento de cada método, así como su rango de validez y limitaciones. La figura 1.2 muestra un esquema del método de comparación de las técnicas.

En la literatura se encuentran una gran cantidad de trabajos publicados sobre estudios comparativos de las técnicas PIXE y XRF, además, la mayoría de los artículos de revisión de cada método por separado destina un apartado especial a esta comparación. Las conclusiones que se han obtenido indican que

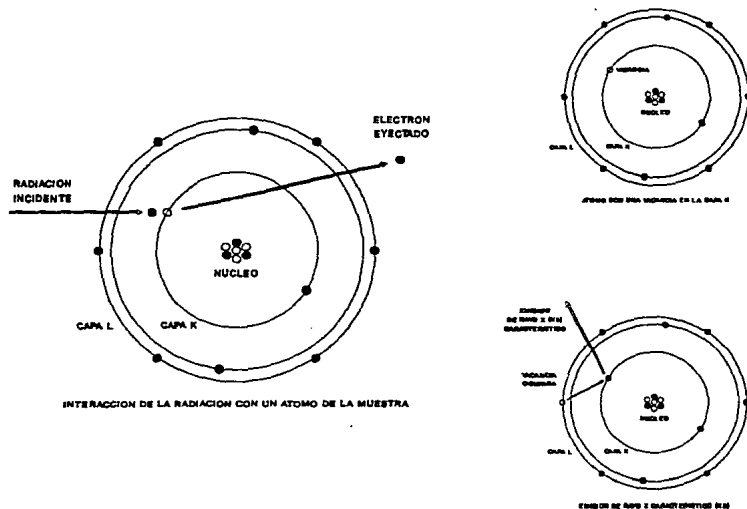
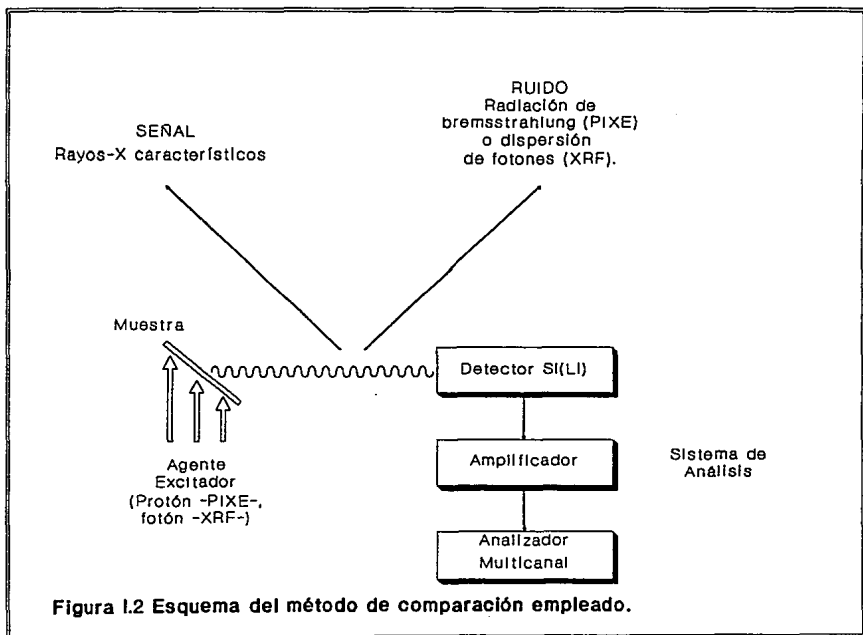


Figura I.1 Proceso de Ionización-emisión.



no es posible hablar de una comparación global de los dos métodos [23, 29, 37, 44, 47, 51, 53-55].

En el presente trabajo se han intercomparado resultados del análisis de muestras de aerosoles ambientales colectadas en intervalos de tiempo cortos (esto implica pequeñas cantidades de materia colectadas) mediante el uso de ambas técnicas, con el objeto de conocer el alcance de cada una de ellas y explotarias como técnicas complementarias.

Para cubrir los objetivos planteados en la presente tesis, en el primer capítulo se presenta una revisión teórica de los principios físicos de las técnicas PIXE y XRF: se describe inicialmente el modelo de estructura atómica, se presentan las propiedades generales de los rayos-X, se tratan los procesos de interacción de los fotones con la materia (absorción fotoeléctrica, dispersión elástica e inelástica), así como la interacción de partículas cargadas (producción de ionización y generación de bremsstrahlung). Posteriormente se describe la formulación básica de ambos métodos. Después de estas consideraciones teóricas, se presenta una discusión de la sensibilidad en ambos métodos.

En el segundo capítulo se describen los procedimientos experimentales empleados en la comparación: colección de muestras, instrumentación de cada técnica, sistemas de detección y descripción de la propuesta experimental.

En el tercer capítulo se exhiben los resultados del experimento concernientes a las razones de señal a ruido de los elementos presentes en cada muestra y la evaluación de concentraciones de plomo.

En el cuarto capítulo se realiza el análisis de resultados, se obtienen conclusiones y se proponen desarrollos posteriores para el tema.

CAPITULO I. CONSIDERACIONES TEORICAS

1.1. ESTRUCTURA ATOMICA.

La forma más simple de visualizar al átomo es considerarlo constituido por un núcleo denso formado por Z protones, y $M - Z$ neutrones, así como una nube de Z electrones distribuidos en capas y que giran alrededor del núcleo (se define a Z como número atómico y a M como masa atómica).

La figura 1.1 muestra una representación muy simplificada del átomo. A excepción de la primera capa, los electrones en las capas restantes se dividen en subcapas. El número de electrones en cada capa y subcapa, así como sus respectivos estados energéticos, están descritos por la teoría cuántica de la estructura atómica. Esta teoría establece que el movimiento de un electrón en un orbital está caracterizado por cinco números cuánticos [1-3].

n , Número cuántico principal, o número de Bohr. Está asociado con orbitales sucesivos; la energía de amarre entre el electrón y el núcleo varía con el inverso de n^2 , donde n es un entero positivo 1,2,3,..., que designa las capas K,L,M,..., respectivamente.

l , Número cuántico angular o azimutal. Es una medida del momento angular orbital, el cual, de acuerdo a Sommerfeld, explica la existencia de orbitales circulares y elípticas, l puede tomar valores enteros entre 0 y $(n-1)$;

m , Número cuántico magnético. Puede tomar todos los valores enteros entre $-l$ y $+l$ incluyendo 0.

s , Número cuántico de spin. Para electrones, s puede tomar dos valores: $+1/2$ y $-1/2$;

j , Número cuántico de precesión interna. Es la suma vectorial de l y s y puede adoptar los valores $l+1/2$ y $l-1/2$, excepto $j=0$ y $j=-1/2$.

La tabla 1.1 muestra una presentación simplificada de los números cuánticos.

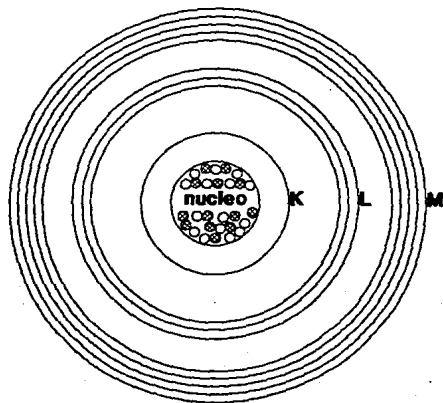


Figura 1. Modelo simplificado del átomo.

TABLA 1.1 Números Cuánticos [4]

SÍMBOLO	NOMBRE	SIGNIFICADO	VALORES PERMITIDOS	REGLAS DE SELECCION
n	PRINCIPAL	ENERGIA DE AMARRE; INDICA EL NIVEL	1,2,...,n K,L,M,...	$\Delta n \neq 1$
l	AZIMUTAL	MOMENTO ANGULAR ORBITAL; DETERMINA LA FORMA DEL ORBITAL	0,1,...,(n-1) s,p,d,f,...	$\Delta l = \pm 1$
m	MAGNETICO	PROYECCION DEL MOMENTO ANGULAR (l) EN EL CAMPO MAGNETICO; INDICA LA ORIENTACION DEL ORBITAL EN UN CAMPO MAGNETICO	-l < m < l m ENTERO	—
s	SPIN	DIRECCION DEL SPIN	$\pm 1/2$	—
j	PRECISION INTERNA	SUMA VECTORIAL DE l Y s	$l \pm 1/2$ EXCEPTO j ≠ 0-1/2	$\Delta j = \pm 1$ o 0

El estado energético de los electrones en el átomo se designa en la espectroscopía de rayos-x por medio de una letra mayúscula (K,L,M,...) seguida de un numeral romano (I,II, III,...)[4]. Así por ejemplo, el estado LIII corresponde a un electrón en el tercer nivel de la segunda capa, y el estado MI corresponde a un electrón en el primer nivel de la tercera capa. La notación cuántica equivalente para esta descripción consta del número cuántico principal n (1,2,3,...), el número cuántico secundario l indicado por las

literales s, p, d, f, y el número cuántico de precesión interna j indicado por un superíndice (j=1/2, 3/2, 5/2,...). De esta forma los estados ejemplificados pueden reescribirse como LIII = $2p^{3/2}$ y MI = $3s^{1/2}$.

La figura 1.2 muestra esquemáticamente los niveles energéticos del átomo de oro.

1.2. RAYOS-X.

1.2.1 Propiedades generales.

Los rayos-X, de naturaleza electromagnética, tienen una energía comprendida entre los 0.25 keV y los 125 keV, y pueden ser producidos por el frenado de partículas cargadas de alta energía o por transiciones electrónicas en las órbitas interiores del átomo.

La radiación γ , también electromagnética, tiene su origen en algunos procesos nucleares de elementos radiactivos, como una forma de desexcitación de los núcleos [6]. Las radiaciones X y γ solo se diferencian por su origen, pero al interactuar con la materia ambas tienen el mismo comportamiento.

De acuerdo con el principio de dualidad de la materia, los rayos-X tienen asociadas a) propiedades de onda y b) propiedades de partícula [6,7].

a) Desde el punto de vista ondulatorio, los rayos-X al igual que toda radiación electromagnética tiene una energía E proporcional a su frecuencia ν :

$$E = h\nu$$

donde h es la constante de Planck.

Además, los rayos-X viajan en línea recta propagándose a la velocidad de la luz y no pueden ser desviados por la acción de campos eléctricos o magnéticos. Otras propiedades ondulatorias que presentan los rayos-X son reflexión, refracción, polarización y dispersión coherente.

b) Cuando la radiación electromagnética exhibe su aspecto corpuscular, las "partículas" individuales son llamadas *fotoes* [10]. Los fotoes tienen una cantidad de movimiento asociada p dada por

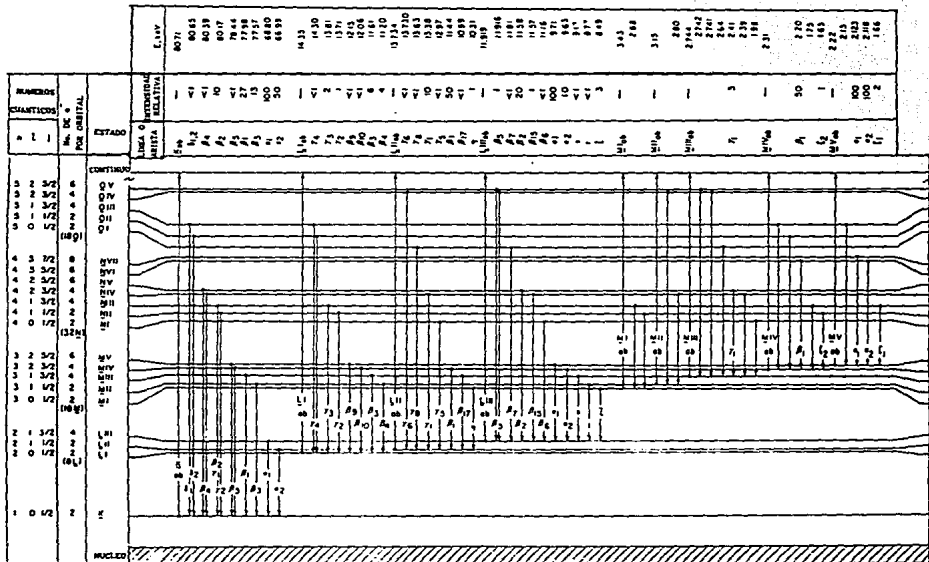


Figura 1.2 Niveles electrónicos y transiciones del átomo de oro [4].

$$p = \frac{E}{c}$$

donde E representa la energía del fotón y c la rapidez de la luz en el vacío.

Otras propiedades corpusculares de los rayos-X son absorción fotoeléctrica, dispersión incoherente, ionización de gases y producción de centelleo [4].

1.3 RAYOS-X CARACTERISTICOS.

Las líneas espectrales de un elemento tienen su origen cuando mediante un agente excitador -electrón, protón, fotón-, los electrones de las capas interiores son expulsados del átomo creando una vacancia. Los electrones de los niveles superiores llenan las vacancias creadas en un intervalo de tiempo del orden de 10^{-9} segundos o menos [11]. Las consideraciones cuánticas, referentes a la energía de amarre de los electrones al núcleo, implican que la transición electrónica entre los niveles constituya una pérdida de energía que aparece como un fotón de rayos-X, es decir, si un electrón de una capa exterior con una energía E_i ocupa una vacancia en una capa interior con una energía E_j , se emite un fotón característico de energía E_{ij} dada por $E_i - E_j$.

Además, la creación de una vacancia en la capa K es seguida de un conjunto de transiciones electrónicas espontáneas, llenando con cada una de ellas las vacancias de los niveles más bajos, resultando así la emisión de fotones, y creando a la vez otras vacancias en el nivel superior. Este proceso no es único, es decir, existen diferentes series de transiciones posibles que se llevan a cabo gobernadas por las reglas de selección [1,4,8]:

$$\Delta n \geq 1$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = \pm 1 \text{ o } 0$$

Ocasionalmente las dos últimas reglas son "violadas" y pueden observarse transiciones prohibidas con probabilidades de ocurrencia muy pequeñas, lo que implica la aparición de líneas de emisión débiles.

La emisión de rayos-X característicos tiene lugar cuando la energía del agente excitador es mayor o igual a la energía de amarre de los electrones de

las capas interiores (E_i). En el modo de excitación primaria, es decir, cuando la ionización se lleva a cabo por medio de partículas cargadas, esta condición se cumple cuando

$$qV \geq E_i,$$

donde q es la carga de la partícula incidente y V es su potencial acelerador. Los electrones expelidos del átomo reciben el nombre de *electrones secundarios*. El espectro característico del proceso de excitación primario va acompañado por un fondo continuo debido al *bremstrahlung* de las partículas incidentes y los electrones secundarios [8].

En el caso de la excitación secundaria o *fluorescencia* la energía del fotón incidente $h\nu$ debe satisfacer la condición

$$h\nu \geq E_i,$$

en este caso, los fotones incidentes son absorbidos y los electrones retrodispersados reciben el nombre de fotoelectrones. El espectro del proceso de excitación secundario va acompañado de un fondo representativo que incluye la dispersión elástica y la inelástica de los fotones.

1.3.1 Notación.

La notación de Siegbahn para la designación de líneas espectrales de rayos-X consiste en el símbolo de la serie (K,L,M,...) indicado por el número cuántico del nivel final de la transición y una letra griega subíndice por un número entero que denota la línea particular de la serie.

La línea α_1 es usualmente la de mayor intensidad en la serie y las líneas α aparecen en las transiciones con $\Delta n = 1$. La línea β_1 es la segunda en intensidad, excepto en el caso de que la línea $K\beta_2$ es más intensa que la línea $K\beta_1$. Las líneas β y γ aparecen generalmente para $\Delta n = 1$ o $\Delta n = 2$. Es necesario hacer notar que aparte de estas convenciones esta notación no es sistemática [4].

Una notación alternativa para las líneas espectrales de rayos-X consiste en indicar explícitamente los niveles energéticos de los estados involucrados en la transición. Por ejemplo, la línea espectral KLIII está asociada a la transición de un electrón entre los orbitales LIII y K [8].

1.3.2 Efecto Auger.

Cuando un electrón de la capa K es expulsado de un átomo, existe la probabilidad de que otro electrón del nivel L ocupe la vacancia creada en la capa K, con la consecuente emisión de un fotón $K\alpha$. El efecto Auger representa una transición energética no radiativa equivalente al proceso anterior [9], con la diferencia de que en lugar de que sea emitido un rayo-X $K\alpha$ cuando el electrón L llena la vacancia en la capa K, la energía del foton $K\alpha$ es usada en sacar un segundo electrón del nivel L, llevando al átomo a un estado doblemente ionizado. Este proceso puede ser visualizado como uno en el cual un fotón $K\alpha$, creado por la transición de un electrón entre los niveles L y K, ioniza a un segundo electrón del nivel L. El electrón emitido en esta transición no radiativa se conoce como electrón Auger [3,12]. Lo anterior se muestra en la figura 1.3.

Si antes de la emisión del electrón Auger el átomo se encuentra en un estado K, después de la expulsión del electrón Auger el átomo ha perdido dos electrones en la capa L (este estado se designa por LL), entonces es posible calcular la energía cinética del electrón Auger K_{Au} como la diferencia entre los niveles energéticos del átomo:

$$K_{Au} = E_K - E_{LL}$$

donde E_K es la energía del estado K y E_{LL} es la energía del estado LL.

Existen otras posibilidades de transiciones alternativas, como por ejemplo la KLM, en la cual es expulsado un electrón Auger M, después de que un electrón L ocupa una vacancia en la capa K.

1.3.3 Intensidad de las líneas espectrales.

La emisión de rayos-X característicos, y con ella la intensidad de una línea espectral particular -digamos KLIII-, depende de la probabilidad de diversos factores [8]:

- a) La probabilidad de que la partícula incidente ionice la capa K.
- b) La probabilidad de que la vacancia creada en la capa K sea ocupada por un electrón LIII.
- c) La probabilidad de que el fotón $K\alpha$ sea emitido fuera del átomo sin ser reabsorbido por él mismo, es decir, la probabilidad de que no se presente

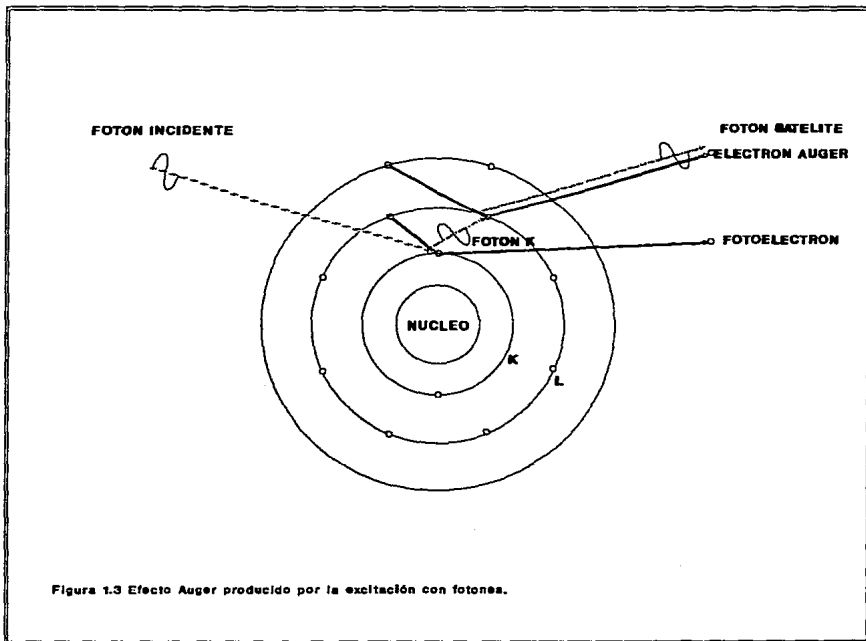


Figura 1.3 Efecto Auger producido por la excitación con fotones.

el efecto Auger.

El primer factor será discutido posteriormente por separado para los casos de excitación por protones (PIXE) y fotones (XRF).

El segundo factor, correspondiente a la probabilidad de transición, está regido por las reglas de la mecánica cuántica, y como primera aproximación es responsable de las intensidades relativas de las líneas de emisión. Ver tabla 1.2.

Tabla 1.2 Intensidades Relativas de las Líneas de Emisión [4]^a

K α_1	100	L α_1	100	M α_1	100
K α_2	50	L β_1	75	M α_2	100
K $\alpha_{1,2}$	150	L β_2	30	M β_1	50
K β_1	15	L γ_1	10	M γ_1	5
K β_2	2	L β_3	5		
		L β_4	3		

^a Normalizadas a la intensidad de la línea α_1 .

El tercer factor representa la competencia entre la emisión de rayos-X $K\alpha$ y la emisión de electrones Auger, y está descrito por el factor de fluorescencia (ω) [4,11,12] el cual se define como el número de rayos-X $k\alpha$ emitidos (n_f) por vacancia creada (n) en la capa K:

$$\omega = \frac{n_f}{n}$$

El factor de fluorescencia es uno de los principales elementos que determinan la intensidad de las líneas espectrales. Cálculos teóricos de gran precisión realizados por Bambynek y colaboradores [30] determinaron los valores comunmente empleados para ω_K , ω_L y ω_M .

De la figura 1.4 podemos observar que $\omega_K > \omega_L > \omega_M$ para un mismo elemento. Por otra parte ω_K es una función creciente con el número atómico.

Factor de fluorescencia ω

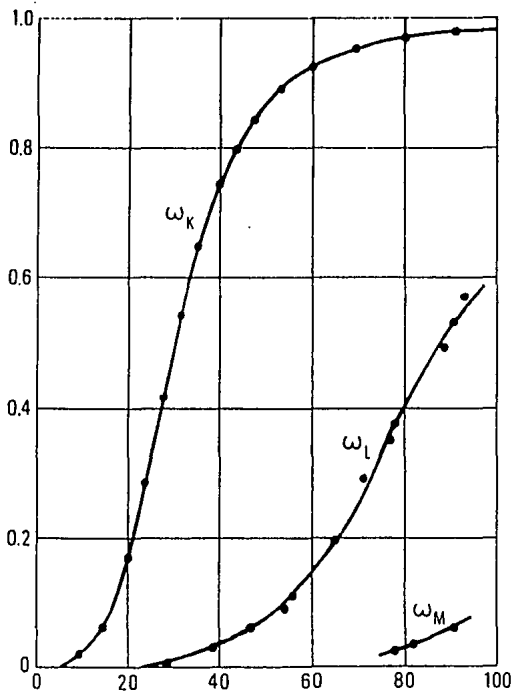


Figura 1.4 Factor de fluorescencia como función del número atómico.
Referencia [30]

1.4 INTERACCION DE LOS FOTONES CON LA MATERIA.

1.4.1 Atenuación.

Todo haz colimado de rayos-X sufre una disminución en su intensidad al interaccionar con la materia. Lambert encontró que la razón entre la intensidad del haz (I) y la pérdida de ésta (dI) es proporcional al espesor del material atenuador dt [13,14]:

$$\frac{dI}{I} = -\mu dt$$

donde la constante de proporcionalidad μ recibe el nombre de coeficiente de atenuación lineal y es una propiedad específica del material, que varía con la energía de los fotones incidentes. El signo negativo indica que la intensidad del haz siempre decrece al pasar a través del material.

Integrando la ecuación anterior y considerando un medio homogéneo, se obtiene la ecuación para la ley de Lambert

$$I(t) = I_0 e^{-\mu t}$$

donde I_0 representa la intensidad inicial del haz.

El coeficiente de atenuación másico μ_m , para un material absorbedor de densidad ρ , definido por

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad [\text{cm}^2/\text{g}]$$

es más empleado en la literatura, encontrándose comunmente tabulaciones de él [15]. La ventaja de la utilización de μ_m estriba que éste representa una propiedad atómica de cada elemento independientemente de su estado de agregación físico. Además, μ_m solo es una función de la energía del haz y del número atómico del material [12,15].

Este coeficiente es proporcional a la sección total de interacción por átomo para cada fotón, es decir, la suma de las secciones de todos los procesos responsables de la atenuación -absorción y dispersión-. [12,18] La proporcionalidad se expresa en la siguiente relación:

$$\mu_m \text{ [cm}^2\text{/g]} = \frac{\sigma_{\text{TOT}} \text{ [cm}^2\text{/átomo]} N_A \text{ [átomos/átomo-g]}}{M \text{ [g/átomo-g]}}$$

donde N_A es el número de Avogadro y M es el peso atómico del material atenuador.

Existe un conjunto de procesos que puede causar la absorción o dispersión de fotones. A continuación se ennumeran sistemáticamente los efectos y las clases de interacción posibles para fotones según Fano [16]

Tabla 1.3 Interacción de los Fotones con la Materia.

Clases de interacción	Efectos de interacción
1. Interacción con electrones atómicos.	a) Absorción completa.
2. Interacción con nucleones.	b) Dispersión elástica (coherente).
3. Interacción con los campos eléctricos circundantes de los núcleos o electrones.	c) Dispersión inelástica (incoherente).
4. Interacción con mesones en el campo circundante de los nucleones.	

De la tabla anterior, se aprecia que en teoría existen 12 diferentes procesos por los cuales los fotones pueden ser absorbidos o dispersados. Algunos de los procesos posibles son poco probables y en el dominio de las energías del análisis espectroscópico no se observan. Los fenómenos que representan una contribución significativa a la forma del espectro característico de rayos-X son los siguientes [4,8,17]:

1a) Absorción completa de los fotones con los electrones atómicos (absorción fotoeléctrica).

1b) Dispersión elástica de los fotones con los electrones atómicos

(dispersión de Rayleigh).

(c) Dispersión inelástica de los fotones con los electrones atómicos (efecto Compton).

1.4.2 Absorción fotoeléctrica.

Hacia el propósito de inducir rayos-X característicos en el átomo, la absorción fotoeléctrica es la interacción deseada. En el rango de energías de excitación por debajo de 0.1 MeV, el modo predominante de interacción de los fotones es el efecto fotoeléctrico [17].

La absorción fotoeléctrica puede ser visualizada como la interacción de un fotón incidente con un electrón atómico. En este proceso, toda la energía del fotón incidente $h\nu$ es absorbida y el electrón expulsado adquiere una energía cinética T dada por :

$$T = h\nu - E_i$$

donde E_i representa la energía de amarre del electrón en la capa i . La absorción no se lleva a cabo en electrones libres. Esquemáticamente, el proceso se describe en la figura 1.5.

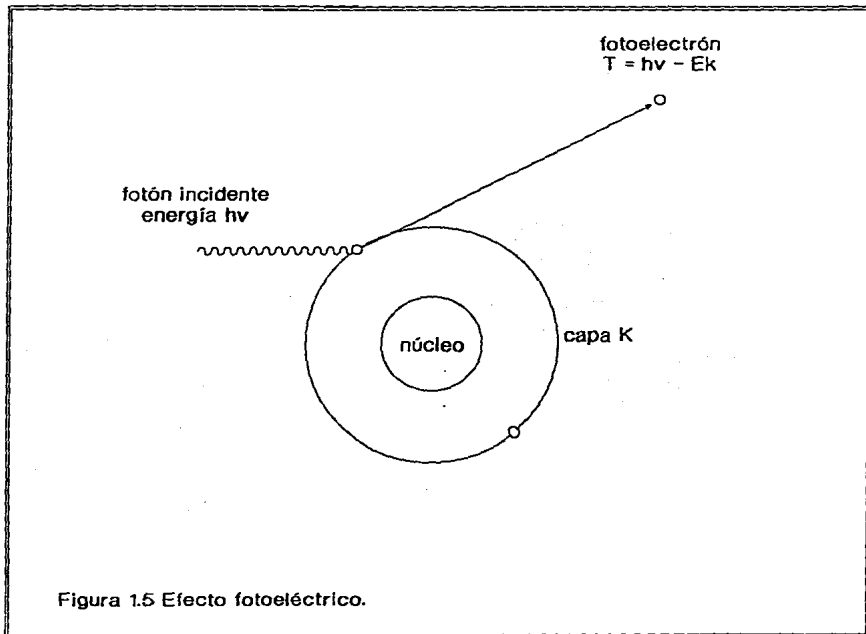
Teórica y experimentalmente [12] se ha encontrado que cerca del 80% de la absorción se lleva a cabo en la capa K. Para estimar las secciones transversales para el efecto fotoeléctrico se han desarrollado una gran cantidad de aproximaciones teóricas y fórmulas semiempíricas, separándose los resultados en distintos rangos de energía [5]. También se ha estudiado el comportamiento de la sección como función del número atómico del blanco, obteniéndose como resultados generales [15]

$$\sigma_p \sim Z^4 \text{ (baja energía)}$$

$$\sigma_p \sim Z^5 \text{ (alta energía)}$$

Bordes de absorción.

Para un elemento dado, el coeficiente de absorción fotoeléctrico aumenta rápidamente con la longitud de onda del fotón incidente, esto significa que la probabilidad de que un fotón ionice a un átomo aumenta mientras la energía de



excitación disminuye, esto sucede dentro de ciertos límites, constituidos por las discontinuidades observadas en la curva de absorción [17] (Fig.1.6). Estas discontinuidades están relacionadas a las energías críticas de excitación -Ei- descritas anteriormente.

La mínima energía del fotón necesaria para ionizar un átomo de un elemento dado recibe el nombre de *borde de absorción* [8,15]. Para cada elemento existen tantos bordes de absorción como potenciales de excitación: una para K ($E_{K\alpha}$), tres para L ($E_{L1\alpha}$, $E_{L2\alpha}$, $E_{L3\alpha}$), 5 para M, etc. De la figura 1.6 se puede ver que para cada elemento la energía crítica de absorción aumenta para niveles progresivamente más cercanos al núcleo: $E_{K\alpha} > E_{L1\alpha} > E_{L2\alpha} > E_{L3\alpha} > E_{M1\alpha}$... Para un nivel dado la energía aumenta conforme Z aumenta.

Consideremos que sucede mientras la energía de los fotones incidentes E aumenta sobre un blanco de un elemento dado. Para $E < E_{K\alpha}$, los fotones no son suficientemente energéticos como para expulsar electrones K, consecuentemente la línea K no aparece. Mientras E aumenta los fotones son más energéticos y el coeficiente de absorción disminuye, esto es, el blanco se vuelve "más transparente". A una energía $E = E_{K\alpha}$ los fotones tienen exactamente la energía requerida para expulsar electrones K y la absorción aumenta abruptamente; entonces el absorbedor expulsa electrones K y las líneas K son emitidas. A $E > E_{K\alpha}$ los fotones tienen más energía que la necesaria para ionizar la capa K del átomo, sin embargo, son tan energéticos que no pueden ser absorbidos. Entonces, mientras E aumenta, la intensidad de las líneas de emisión disminuye [4].

Solo los fotones que tienen una energía mayor o igual a la de un borde de absorción dada pueden excitar las líneas espectrales asociadas, existiendo un estrecho intervalo entre cada borde de absorción y la línea asociada de longitud de onda más corta.

La razón por la que las líneas espectrales tienen menores energías que sus bordes de absorción es la siguiente. La energía de una arista de absorción es la necesaria para sacar un electrón del átomo (a la banda de conducción o como electrón libre), mientras que la energía de una línea espectral corresponde a una transición electrónica en el interior del átomo. La figura 1.2 exhibe gráficamente este comportamiento.

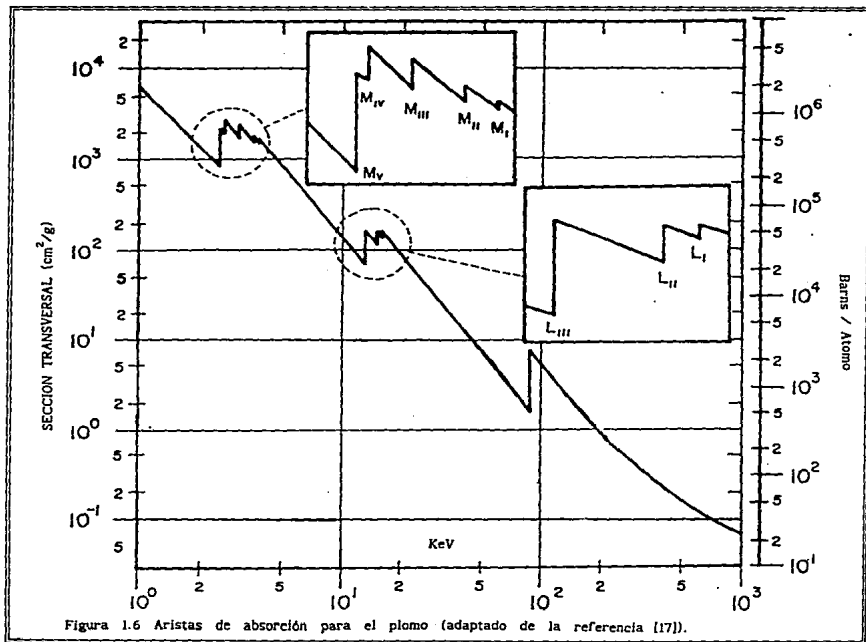


Figura 1.6 Aristas de absorción para el plomo (adaptado de la referencia [17]).

1.4.3 Dispersión elástica.

Un rayo-X puede ser descrito como una onda electromagnética caracterizada por un campo eléctrico cuya intensidad varía sinusoidalmente con el tiempo [19]. Ya que un campo eléctrico ejerce una fuerza sobre una partícula cargada, como lo es un electrón, el campo eléctrico oscilante de un rayo-X puede inducir en los electrones atómicos movimientos oscilatorios respecto a sus posiciones medias.

Ahora bien, un electrón que ha sido puesto en oscilación por un haz de rayos-X es continuamente acelerado y desacelerado durante su movimiento, y por tanto emite una onda electromagnética. En este sentido, se dice que el electrón *dispersa* los rayos-X. El rayo dispersado es simplemente el rayo que es emitido por el electrón bajo la acción del haz incidente. Si la longitud de onda de los rayos incidente y dispersado es la misma, y si además existe una relación definida entre sus fases, se dice que la dispersión es *coherente* [8]. Este proceso también es llamado *dispersión elástica*, debido a que los fotones incidentes y los dispersados tienen la misma energía.

Aunque los rayos-X son dispersados en todas direcciones por un electrón, la intensidad del rayo dispersado depende del ángulo de dispersión, de acuerdo con la relación descrita por Thompson [9]. El encontró que la intensidad I del rayo dispersado por un electrón de masa m , a una distancia r del electrón, está dada por :

$$I = \frac{I_0 e^4 \sin^2 \alpha}{r^2 m^2 c^4}$$

donde I_0 es la intensidad del rayo incidente, c la velocidad de la luz en el vacío, e la carga del electrón y α el ángulo de dispersión. Si sustituimos los valores constantes en esta ecuación, obtenemos que la intensidad del haz dispersado es solo una pequeña fracción de la intensidad del haz incidente.

El efecto neto de la *dispersión coherente* por un átomo es debido solamente a los electrones contenidos en él, es decir, el núcleo no participa en el efecto ya que éste es tan masivo que la oscilación producida por el haz incidente no es representativa.

La sección total por electrón σ_R para la dispersión de Rayleigh es una constante independiente de la energía de la radiación incidente:

$$\sigma_R = \frac{8}{3} \pi r_e^2$$

donde r_e representa el radio clásico del electrón, siendo el valor numérico de σ_R es de $0.66525 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ por electrón.

La sección total por átomo para la dispersión de Rayleigh depende del factor de estructura atómica $F(x,Z)$, función que describe la "eficiencia" de la dispersión para un átomo en una dirección dada, formalmente definido como

$$F(x,Z) = \frac{\text{amplitud de la onda dispersada por un átomo}}{\text{amplitud de la onda dispersada por un electrón}}$$

el factor de estructura atómica se basa en los distintos cálculos teóricos de distribuciones electrónicas (generalmente modelo de Hartree-Fock o Thomas-Fermi) [8].

La sección total para un átomo de número atómico Z , calculada bajo estas consideraciones es [8]:

$$\sigma_R = \pi r_e^2 \int_0^\pi [F(x,Z)]^2 (1 + \cos^2 \phi) \sin \phi \, d\phi$$

de esta forma, la sección total varía con el cuadrado del número atómico: $\sigma_R \sim Z^2$. Este proceso ocurre principalmente a bajas energías de excitación y en elementos de número atómico elevado.

1.4.4 Dispersión inelástica.

En la dispersión inelástica un fotón interactúa con un electrón perdiendo parte de su energía y deflectando su trayectoria inicial. En este proceso el fotón es considerado como una partícula, es decir, los rayos-X exhiben su carácter corpuscular. La relación entre el ángulo de deflexión del fotón θ y su pérdida de energía fue determinada por Arthur H. Compton en 1923, utilizando las leyes de conservación de energía y momento. La relación encontrada entre la energía del fotón incidente E y la energía del fotón dispersado E' es [20]:

$$\frac{E'}{E} = \frac{1}{1 + (E/m_0c^2)(1 - \cos \theta)}$$

donde m_0 representa la masa en reposo del electrón y c la velocidad de la luz en el vacío. La pérdida de energía del fotón se manifiesta como un incremento en su longitud de onda, la ecuación equivalente que describe este comportamiento se expresa así:

$$\Delta\lambda = \lambda_c (1 - \cos\theta)$$

donde $\Delta\lambda$ representa el incremento de la longitud de onda entre el haz incidente y el haz dispersado bajo un ángulo θ ; se define $\lambda_c = h/m_0c$ como la *longitud de onda de Compton*, cuyo valor es de 0.024 Å. La figura 1.7 es una representación esquemática del efecto.

La teoría básica de este efecto de dispersión inelástica o *efecto Compton*, es debida a Klein y Nishina, y supone que el electrón con el que colisiona el haz se encuentra inicialmente libre y en reposo. Para un haz de rayos-X no polarizados, la sección de dispersión inelástica [5,15,20] para una dirección θ por steradián de ángulo sólido Ω es

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 [1 + k(1 - \cos\theta)]^{-2} \left[1 + \cos^2\theta + \frac{k^2(1 - \cos\theta)^2}{1 + k(1 + \cos\theta)} \right] \left[\frac{\text{cm}^2/\text{electrón}}{\text{steradián}} \right]$$

donde k representa la energía relativa entre el fotón incidente y la masa en reposo del electrón: $k = E/m_0c^2$ [12]. En la figura 1.8 se obtiene la gráfica de la sección diferencial como función del ángulo θ .

La integración de la ecuación anterior sobre todos los ángulos da la sección total para la dispersión de Compton (sección total de Klein-Nishina) [5,12,20]:

$$\sigma_c = 2\pi r_0^2 \left\{ \frac{1+k}{k^2} \left[\frac{2(1+k)}{1+2k} - \frac{\ln(1+2k)}{k} \right] + \frac{\ln(1+2k)}{2k} - \frac{1+3k}{(1+2k)^2} \right\} \left[\frac{\text{cm}}{\text{electrón}} \right]$$

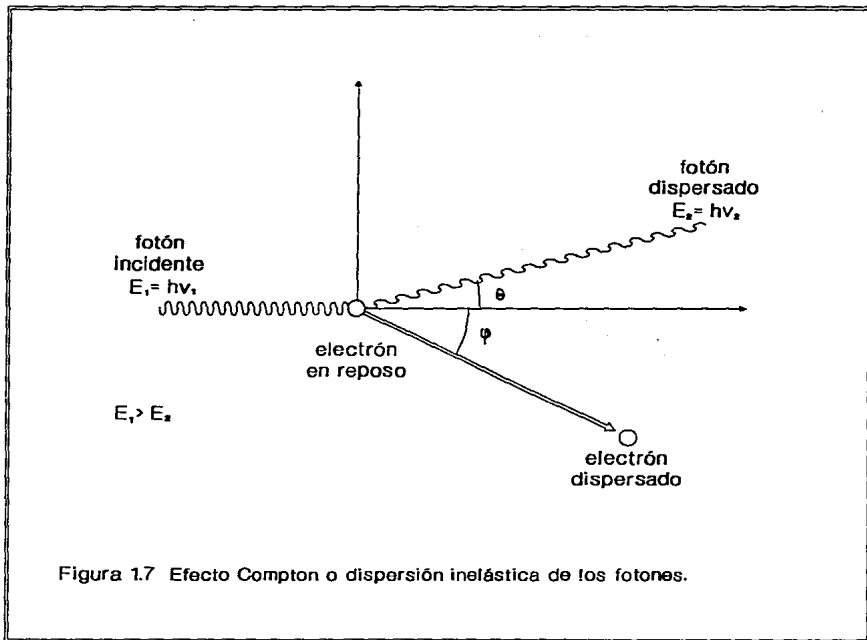
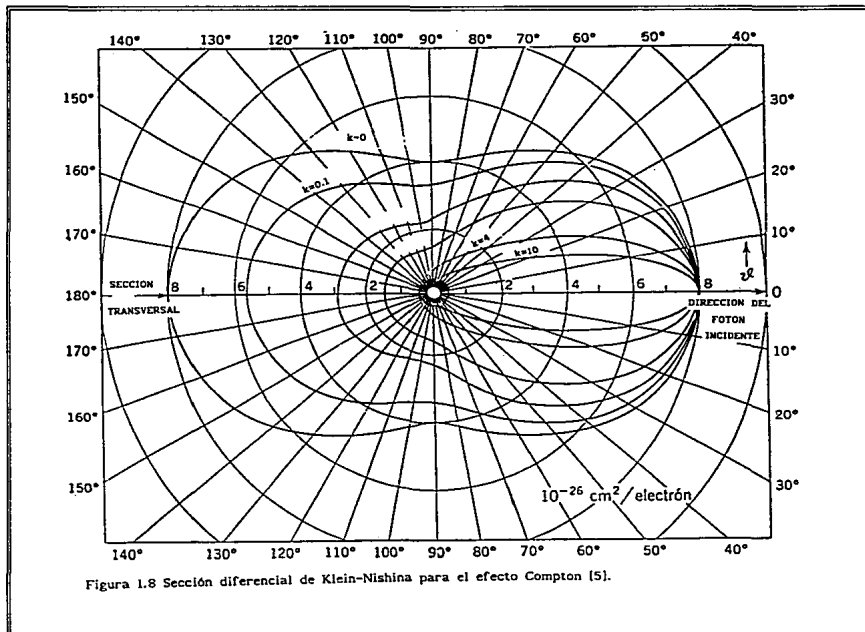


Figura 1.7 Efecto Compton o dispersión inelástica de los fotones.



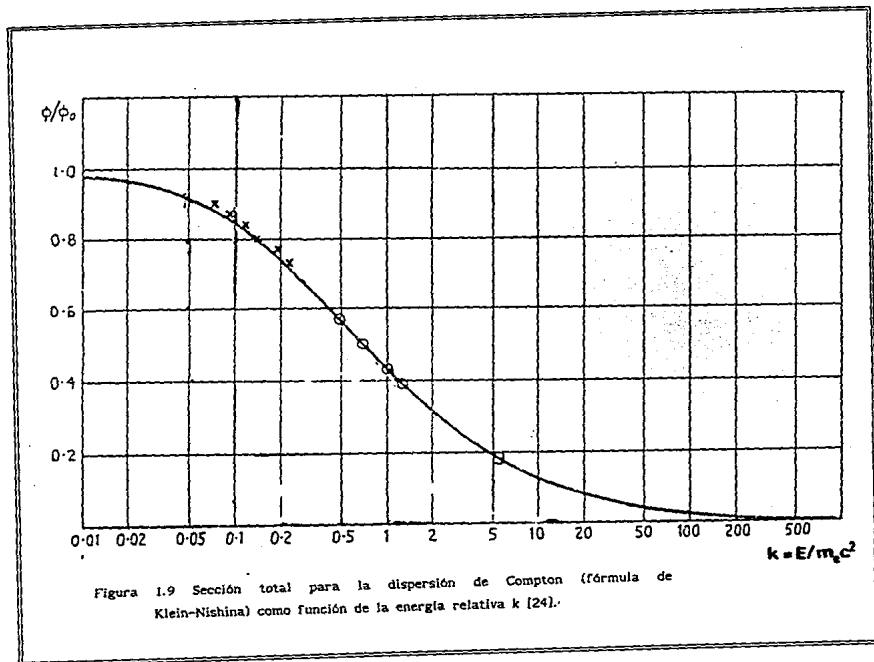
La figura 1.9 muestra el comportamiento de la sección total como función de k .

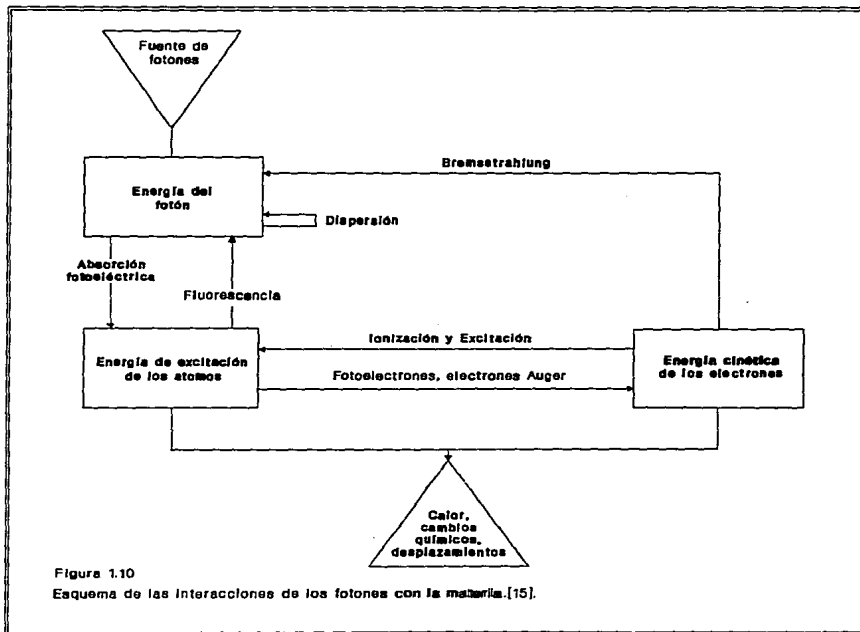
La sección total por átomo depende de la *función de dispersión incoherente* $S(x,Z)$, función que involucra las diferencias de fase entre las ondas dispersadas por los electrones en el átomo, además de considerar los efectos debidos a que no todos los electrones son totalmente libres e independientes. La función de dispersión incoherente es también obtenida de modelos teóricos del átomo. Formalmente, la sección total de Compton para un átomo de número atómico Z se calcula así [8]:

$$\sigma_c^Z = \int S(x,Z) d\sigma d\Omega$$

La dependencia de la sección de dispersión inelástica con el número atómico es lineal [15].

Podemos globalizar los efectos de la interacción de los rayos-X con la materia a través de la figura 1.10 donde se exhibe la transferencia de energía de los fotones a los electrones y viceversa.





1.5 PRODUCCION DE RAYOS-X POR PARTICULA CARGADA.

1.5.1 Sección de ionización.

Basicamente, tres modelos teóricos se han planteado en el cálculo de secciones transversales de ionización para las capas interiores. La aproximación por onda plana de Born (PWBA), desarrollada por Merzbacher y Lewis [22] aplica la teoría de perturbación a la transición de un estado inicial (caracterizado por un proyectil como una onda plana y un electrón atómico ligado), a un estado final (en el cual el electrón es expulsado al continuo), mediante una interacción coulombiana. El modelo PWBA concuerda con los resultados experimentales para proyectiles con energías mucho mayores que la energía de amarre del electrón, así como con cargas pequeñas.

En 1969 Bang y Hannsteen publican sobre los efectos producidos en la sección transversal debidos a la repulsión nuclear de la partícula incidente. Esta aproximación semiclásica (SCA) describe la partícula incidente como un pequeño paquete de onda comparado con su máxima distancia de acercamiento al núcleo, esta hipótesis esta aunada a la condición de que la dispersión del paquete de onda es despreciable durante la colisión. Además en el cálculo de la sección de ionización se considera el parámetro de impacto y se toma en cuenta la deflexión que sufre la trayectoria de la partícula incidente debido a los núcleos del blanco [42].

La aproximación de Impulso desarrollada por García [21] contempla el proceso de ionización como un encuentro binario (*Binary Encounter Aproximation BEA*) de dos partículas cargadas, obteniendo la sección transversal al sumar sobre todos los intercambios de momento; el único papel jugado por el núcleo de los átomos del blanco es el establecer la distribución inicial de momento en los electrones ligados. Este modelo propone una *ley de escalamiento*, la cual establece que el producto del cuadrado de la energía de amarre por la sección transversal es una función universal de la energía incidente, expresada esta en unidades de energía de amarre [31].

Hacia 1980 Brandt y colaboradores realizan una serie de modificaciones al esquema PWBA [23], resultando un tratamiento para las secciones transversales de las capas K y L. En este tratamiento la deflexión y el cambio de velocidad del proyectil incidente son debidas al campo coulombiano del núcleo, además se

considera la perturbación del proyectil sobre los estados atómicos estacionarios y los efectos relativistas y de pérdida de energía durante la colisión. Este esquema es conocido como teoría ECPSSR. La figura 1.11 ilustra una comparación de los resultados teóricos de diferentes modelos con las mediciones experimentales de secciones transversales.

1.5.2 Producción de un espectro continuo de rayos-X.

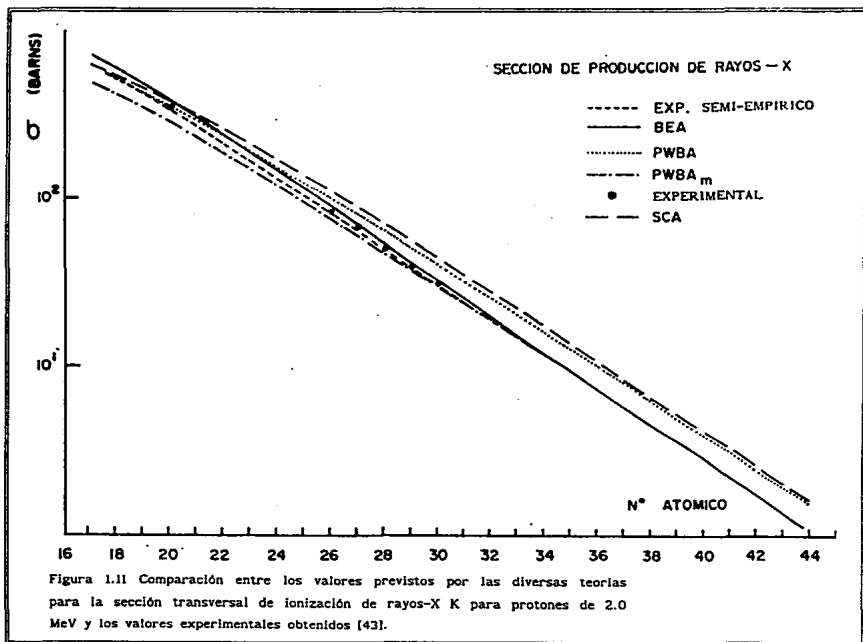
Desde el punto de vista clásico una partícula cargada que es acelerada radia energía en forma de ondas electromagnéticas en razón proporcional a su aceleración [Jackson]. Cuánticamente, se dice que existe una probabilidad $p(h\nu)$ de que sea radiado un fotón cuya energía se encuentre entre $h\nu$ y $h\nu+d(h\nu)$ [18]. Si una partícula de carga ze pasa cerca de un núcleo de carga Ze , su trayectoria puede ser ligeramente desviada. Tal desviación representa una aceleración de la partícula incidente; durante este proceso es posible la emisión de radiación. Este fenómeno que representa una pérdida de energía para la partícula cargada incidente recibe el nombre de *bremstrahlung* (del alemán, radiación por frenado) [2,3,13]. La figura 1.12 es una representación esquemática de este efecto.

La teoría clásica de *bremstrahlung* predice incorrectamente la emisión de una pequeña cantidad de radiación en todas las colisiones en las cuales el electrón es deflectado. En el modelo cuántico existe una probabilidad pequeña pero finita de que un fotón pueda ser emitido cada vez que una partícula sufre una deflexión; sin embargo, esta probabilidad es tan pequeña que usualmente no hay fotones emitidos. En las pocas colisiones que son acompañadas por la emisión de fotones, una cantidad relativamente grande de energía es radiada. De esta forma, la teoría cuántica reemplaza la multitud de pequeñas pérdidas de energía calculadas clásicamente por un número mucho menor de grandes pérdidas de energía [12].

Tomando el promedio sobre todas las colisiones, las secciones transversales calculadas clásica y cuánticamente tienen el mismo orden de magnitud [24]:

$$\sigma_{br} = \frac{Z^2}{137} \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 [\text{cm}^2/\text{nucleo}]$$

Sin embargo, las distribuciones espectrales son muy diferentes en los dos



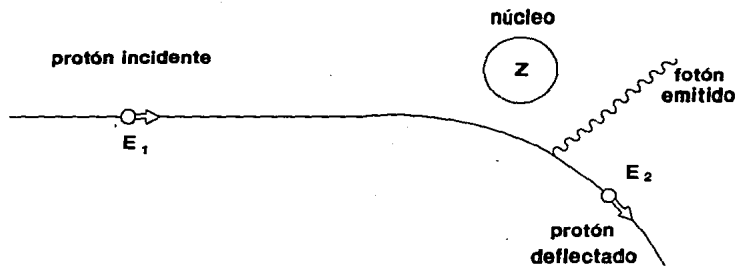


Figura 1.12 Proceso de radiación por frenado de partículas cargadas (bremsstrahlung).

modelos. Todos los resultados experimentales están de acuerdo con el modelo de la mecánica cuántica.

1.5.3 Fondo típico de un espectro obtenido por PIXE.

La figura 1.13 exhibe un espectro típico obtenido por medio de la técnica PIXE, en éste se observa que las líneas características de rayos-X se encuentran superpuestas sobre un fondo continuo que disminuye con el aumento de energía y que puede ocultar algunos elementos bajo de él. Como ya se ha discutido, el fondo es producido por el impacto de los iones sobre el material de la muestra. En todo espectro obtenido por PIXE pueden distinguirse dos regiones representativas de los procesos de bremsstrahlung que se llevan a cabo [25].

1) *Bremsstrahlung por electrones secundarios.*

Se considera que la contribución principal a la radiación de fondo a bajas energías se debe a la producción de bremsstrahlung de los electrones secundarios, esta radiación disminuye rápidamente para valores de energía superiores a

$$T_m = \frac{4m}{A_p M} E_p$$

donde T_m es la máxima energía transferida por un ion de masa $A_p M$ y energía E_p a un electrón de masa m . Este proceso de producción de bremsstrahlung se lleva a cabo en dos pasos: primero los electrones son expulsados por el impacto de los iones sobre los átomos de la matriz, segundo, existe cierta probabilidad de emisión de fotones de bremsstrahlung cuando los electrones son deflectados por los campos eléctricos de los núcleos [26]. La figura 1.14 muestran esquemáticamente este proceso. La probabilidad de que el ion incidente expulse un electrón de energía E_e disminuye ligeramente con el aumento de E_e hasta que $E_e \approx T_m$. Para energías superiores a E_e , la probabilidad disminuye rápidamente [22].

El conocimiento del proceso de producción de bremsstrahlung permite reducir la radiación de fondo utilizando muestras extremadamente delgadas, en las cuales los electrones pueden escapar antes de que produzcan radiación de

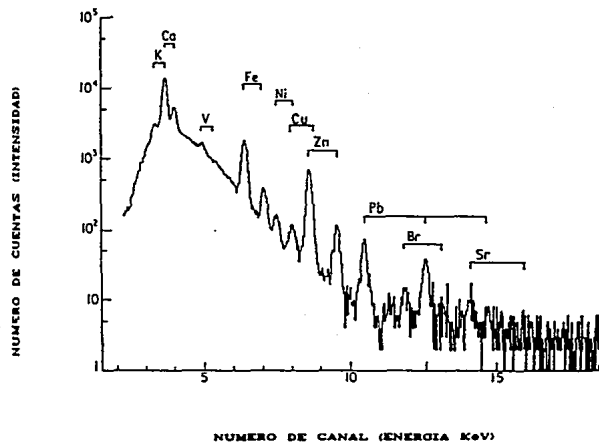
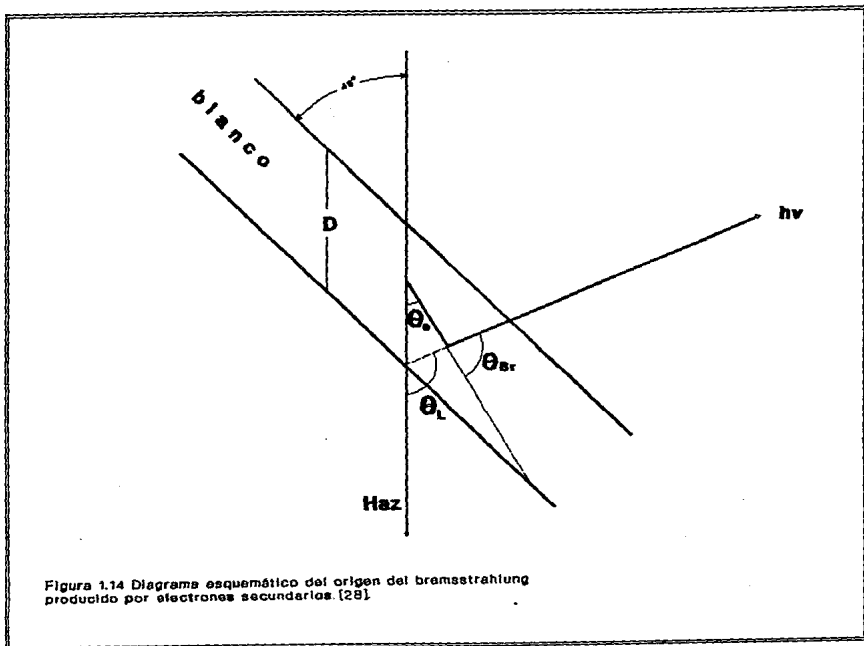


Figura 1.13 Espectro típico obtenido por PIXE.



frenado en una segunda colisión.

(1) *Bremsstrahlung producido por el proyectil.*

La segunda contribución al fondo, que aparece en una región de energía superior respecto al producido por electrones secundarios, es el bremsstrahlung originado por el impacto de los iones incidentes. La sección transversal para este proceso [23,29] está dada por la ecuación:

$$\frac{d\sigma}{dE_x} = C \frac{\Lambda Z^2 Z_1^2}{E E_x} \left(\frac{Z}{A} - \frac{Z_1}{A_1} \right) \quad (1)$$

donde Z , A y E corresponden a la carga, masa y energía de la partícula incidente, y Z_1 y A_1 representan la carga y masa de los átomos de la matriz, respectivamente. C es un factor aproximadamente constante. De la ecuación 1 se observa que la producción disminuye con el aumento de la energía de los iones incidentes. La figura 1.15 muestra las contribuciones al fondo producidas por los dos procesos.

Una conclusión obtenida por Ishii y Morita respecto a la sección transversal de bremsstrahlung [26,27] indica que ésta es anisotrópica y presenta una variación con el seno cuadrado del ángulo de observación respecto a la dirección del haz incidente. Este comportamiento es válido para los dos tipos de procesos de producción de bremsstrahlung [28]. La figura 1.16 muestra la dependencia angular del bremsstrahlung de electrones secundarios.

En la figura 1.17 se comparan las gráficas de secciones de producción de rayos-X característicos en las dos técnicas en estudio.

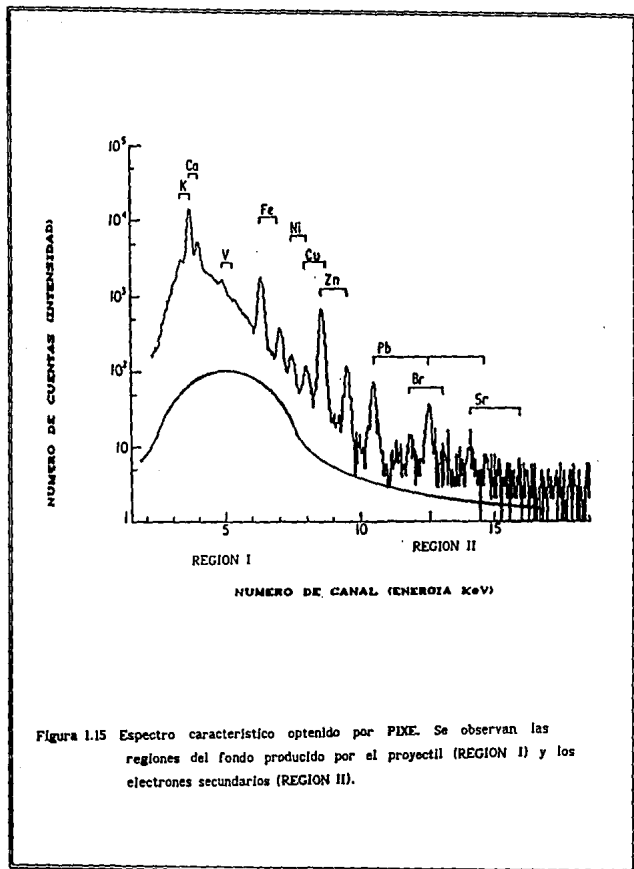


Figura 1.15 Espectro característico obtenido por PIXE. Se observan las regiones del fondo producido por el proyectil (REGION I) y los electrones secundarios (REGION II).

SECCION NORMALIZADA
A LA DIRECCION $\theta = 90^\circ$

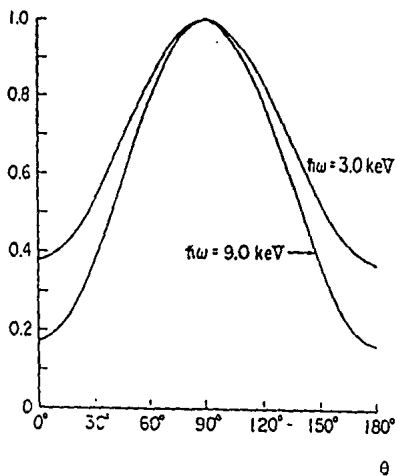


Figura 1.16 Dependencia angular del bremsstrahlung producido por electrones secundarios [28].

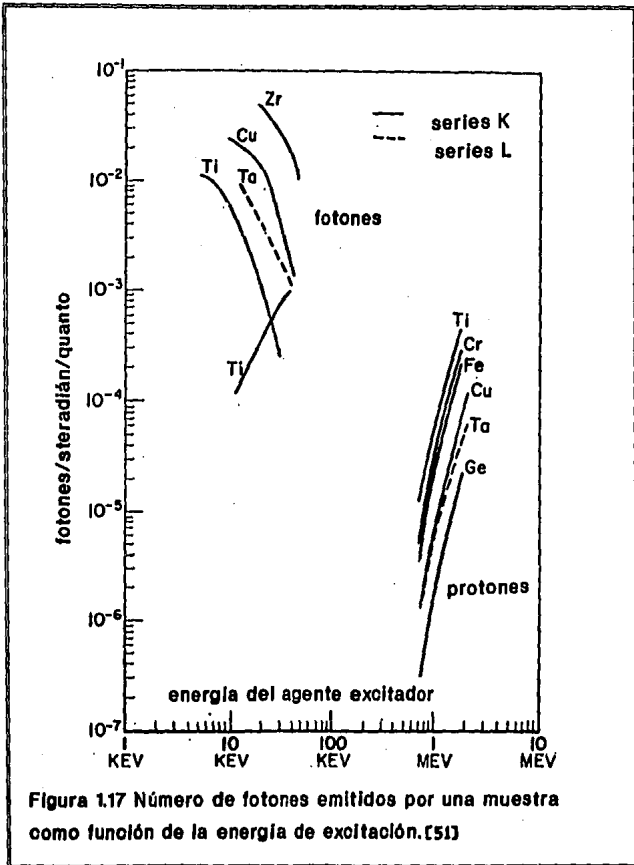


Figura 1.17 Número de fotones emitidos por una muestra como función de la energía de excitación. [51]

1.6. FORMULACION DE LOS METODOS PIXE Y XRF EN MUESTRAS DELGADAS.

1.6.1 Formulación del método PIXE.

En una muestra delgada de espesor t , irradiada por un haz de monoenergético de protones, la relación entre la producción de rayos-X para un elemento (Y_x) y su concentración N , está dada por la siguiente expresión:

$$Y_x = n_0 N \sigma_x t,$$

donde n_0 es el número de protones incidentes en la muestra. De esta forma, el número de átomos de un elemento de interés por unidad de área en la muestra es:

$$Nt = \frac{Y_x}{n_0 \sigma_x}$$

Ya que la masa de un átomo de número másico A es A/N_A , donde N_A es el número de Avogadro, la masa por unidad de área (ρt) se obtendrá multiplicando la ecuación anterior por A/N_A , obteniéndose:

$$\rho t = \frac{Y_x A}{n_0 N_A \sigma_x}$$

En el trayecto hacia el detector, cuya eficiencia denotamos por ϵ , los fotones que cruzan dentro de un elemento de ángulo sólido $d\Omega$, sufren una absorción parcial. Con esta consideración, la relación anterior se modifica de la siguiente manera:

$$\rho t = \frac{Y_x}{n_0} \left(\frac{A}{N_A d\Omega \sigma_x \epsilon \exp(-\sum \mu_i x_i)} \right)$$

siendo $\exp(-\sum \mu_i x_i)$ el término que representa la absorción de los rayos-X en las diferentes ventanas.

Para una energía de protón fija, un cierto elemento, una transición específica, y una energía dada, el valor de la expresión anterior dentro del paréntesis será un valor constante, de esta manera, la densidad superficial ρt resulta ser:

$$\rho t = \frac{Y_x}{n_0} K(Z) \quad (2)$$

donde $K(Z)$ se conoce como la sensibilidad y puede evaluarse para cada

elemento de interés.

Calibración del sistema.

Considérese una muestra problema y un patrón de concentración conocida o estandar. Los estándares son muestras delgadas cuya composición elemental esta certificada. Cuando la muestra se irradia con protones, la cantidad de rayos-X detectados para el patrón (Y_s) y para algún elemento de interés de la muestra (Y_z) pueden obtenerse de la ecuación 2 respectivamente

$$(\rho t)_s = \frac{Y_s}{n_0} K(S); \quad (\rho t)_z = \frac{Y_z}{n_0} K(Z)$$

debido a que el patrón S y el elemento de interés Z son irradiados bajo las mismas condiciones experimentales, la siguiente relación es válida:

$$(\rho t)_z = (\rho t)_s \frac{Y_z K(Z)}{Y_s K(S)} \quad (3)$$

de donde puede obtenerse la densidad superficial $(\rho t)_z$ o la masa $M(Z)$ del elemento de interés, ya que $K(Z)$ puede encontrarse a partir de la curva de calibración.

Para encontrar la curva de calibración, las muestras espectroscópicamente puras se bombardean con protones y la producción de rayos-X (Y_x) se determina para un número fijo de protones n_0 . A partir de esto, $K(Z)$ puede determinarse de la ecuación 3. Para poder cubrir los elementos de interés y poder graficar una curva de calibración adecuada, deberá elegirse un número suficiente de muestras. La figura 1.18 exhibe la curva de calibración de un sistema PIXE.

Para determinar la concentración elemental en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de un elemento presente en la muestra (C), se emplea la relación:

$$C = (\rho t)_z \frac{A}{V}$$

donde A es el área de la muestra (cm^2) y V es el volumen de aire muestreado.

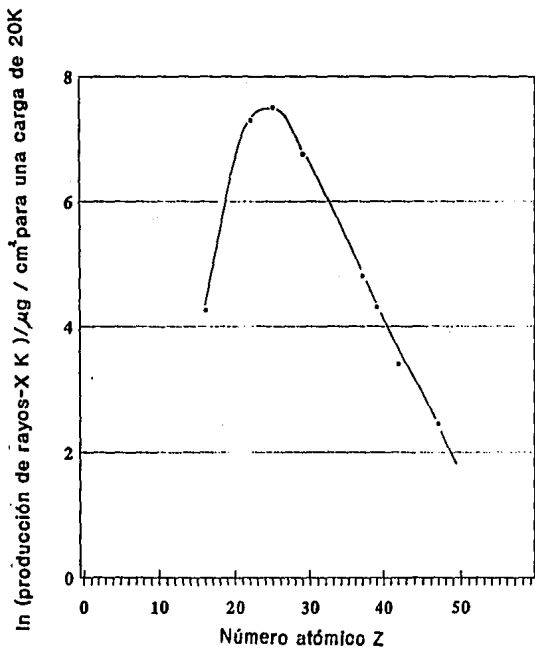


Figura 1.18 Curva de calibración de un sistema PIXE. [62].

1.6.2 Formulación del método XRF en muestras delgadas.

El número de rayos-X (Y) que se observan en una muestra delgada [56] con densidad superficial (ρt) [g/cm^2], para un elemento dado que se excita por un haz de rayos-X monocromáticos de energía E_0 se obtiene de la ecuación

$$Y = \left(\frac{\omega_z \sigma_z \Omega \epsilon N_A}{A} \right) N_0 (\rho t)_z$$

- donde N_0 = número de rayos-X que inciden en la muestra
 ω = factor de fluorescencia para el elemento
 σ = sección de fotoionización del elemento para una energía E_0
 (unidades de cm^2)
 Ω = ángulo sólido subtendido por el detector
 ϵ = eficiencia del detector
 N_A = número de Avogadro
 A = peso atómico del elemento

De la ecuación anterior, la densidad superficial de un elemento en una muestra de interés (ρt) es:

$$(\rho t) = \frac{Y}{N_0} \left(\frac{A}{\omega \sigma \Omega \epsilon N_A} \right)$$

Si consideramos ahora una muestra problema (Z) y un patrón (S) de un elemento presente en la muestra, cuya concentración es conocida, se tiene que sus densidades superficiales satisfacen respectivamente las siguientes relaciones:

$$(\rho t)_z = \frac{Y_z}{N_0} \left(\frac{A_z}{\omega_z \sigma_z \Omega \epsilon N_A} \right) \qquad (\rho t)_s = \frac{Y_s}{N_0} \left(\frac{A_s}{\omega_s \sigma_s \Omega \epsilon N_A} \right)$$

si estas muestras son irradiadas bajo las mismas condiciones experimentales,

se puede obtener la densidad superficial del elemento Z en la muestra problema, empleando las ecuaciones anteriores:

$$(\rho t)_z = (\rho t)_s \frac{Y_z}{Y_s}$$

Es importante observar la gran analogía entre las ecuaciones de producción de rayos-X, cuando estos son inducidos por protones y por fotones.

1.7. SENSITIVIDAD DE LAS TECNICAS PIXE Y XRF

En PIXE como en XRF se define la *sensitividad o límite de detección* como la cantidad más baja de concentración de los elementos de interés que puede ser registrada. Como se describió en la discusión teórica, ambos métodos presentan fondos característicos que son producto de la interacción de los agentes excitadores con la muestra. Estos fondos influyen en la sensibilidad obtenida.

Los criterios para observar un pico de un rayo-X característico de un elemento dado son [44]:

i) El número de cuentas en el pico deberá ser mayor que un cierto valor (e.g. 100 cuentas). Este criterio es bueno cuando el fondo es pequeño respecto al pico.

ii) La razón de pico a fondo (S/N) debe exceder de cierto valor. Watson et.al. [45] emplean una razón S/N de 0.1, mientras que Folkman et.al. [25] consideran una buena razón igual a 1, debido a que este criterio es independiente de parámetros experimentales, como la geometría del arreglo, eficiencia del detector, etc.

Convencionalmente se ha establecido que el número de cuentas en un pico N_p debe satisfacer la relación [4, 23, 37, 48, 49]

$$N_p \geq 3 \sqrt{N_b}$$

donde N_b representa el número de cuentas en el fondo. Estimaciones teóricas para el límite inferior de detección muestran que este valor es del orden de 10^{-7} - 10^{-8} gr en XRF y 10^{-12} gr en PIXE.

1.7.1 Sensitividad en PIXE.

A fin de obtener una sensibilidad máxima en PIXE, es necesaria la optimización de algunos parámetros experimentales como la resolución del detector ΔE , el ángulo sólido subtendido por este Ω , la carga colectada J , y el grosor del blanco t , ya que la sensibilidad varía como [23]

$$\Delta E^{-1/2} (\Omega J t)^{-1/2},$$

es necesario considerar:

- El ángulo sólido subtendido por el detector debe maximizarse en la medida que la geometría de la cámara de irradiación lo permita.

- A fin de mantener tiempos de irradiación razonables (10-15 minutos), la carga integrada puede incrementarse aumentando la corriente del haz (hasta ciertos límites tales que la muestra en cuestión no sufra deterioro).

- El grosor del material, debe aumentarse tanto como sea posible. Existen limitaciones a este incremento como la dificultad de la autoabsorción de rayos-X en la muestra, la producción de bremsstrahlung en la matriz, así como la posibilidad del calentamiento y deterioro del blanco.

- Por último, la resolución del detector es un parámetro aproximadamente fijo.

Energía de bombardeo.

En la figura 1.19 se exhiben curvas teóricas para la sensibilidad (o más propiamente el límite mínimo de detección) como función del número atómico, para diferentes energías de excitación. Es necesario considerar los elementos de interés para cada tipo de estudio que se desea realizar. En el caso de muestras ambientales, la energía óptima de bombardeo es de aproximadamente 2 Mev [23].

1.7.2. Sensitividad en XRF.

En XRF algunos de los principales factores que afectan la sensibilidad son: a) la energía de la radiación de excitación, (b) la geometría empleada y (c) la forma y composición de la muestra [37].

a) La energía de los rayos-X dispersados debe ser suficientemente alta para que el fondo ocasionado por la dispersión coherente e incoherente no cause una interferencia sustancial con los rayos-X característicos. El intervalo de elementos a estudiar determina fuertemente la selección de la energía de excitación. Una sensibilidad óptima se consigue empleando una fuente con energía ligeramente mayor que la de las aristas de absorción de los elementos a analizar, pero suficientemente energética como para que su radiación dispersada incoherente no genere un fondo que se traslape.

b) La geometría del sistema debe ser tal que la pérdida energética producida por el proceso de dispersión incoherente sea mínima. Esto sucede cuando los fotones excitadores son dispersados en ángulos pequeños. Por esto, es deseable mantener un ángulo cercano a los 90° entre la fuente y el detector, a fin de producir la más alta razón de señal a ruido.

c) Como los efectos de absorción aumentan más rápidamente para los rayos-X característicos que para la radiación dispersada, entonces, la sensibilidad disminuye conforme el grosor de la muestra se aproxima a un grosor crítico (es decir, el grosor en el cual un aumento en su espesor no representa un incremento medible de la intensidad de los rayos-X característicos). Por lo tanto una alta sensibilidad se obtiene al usar muestras relativamente delgadas.

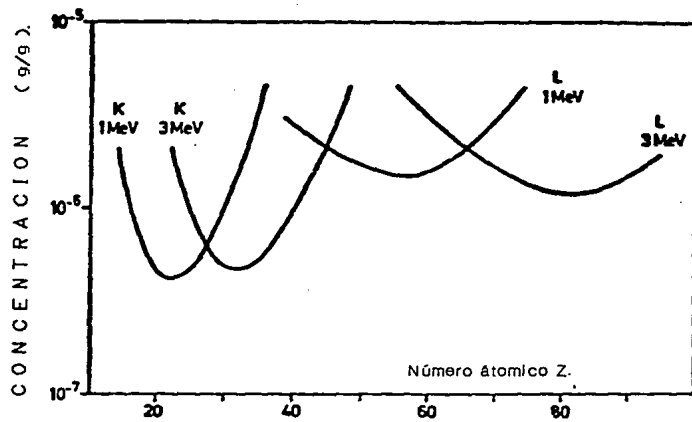


Figura 1.19 Variación del límite mínimo de detección como función del número atómico, para energías de 1 y 3 MeV [23].

CAPITULO 2. DISENO EXPERIMENTAL

DISEÑO EXPERIMENTAL

2.1. COLECCION DE MUESTRAS.

Las partículas aerotransportadas de la atmósfera fueron recolectadas directamente del ambiente sobre una membrana-filtro de policarbonato de alta pureza química, suficientemente delgada y de $0.4 \mu\text{m}$ de poro. Las muestras fueron tomadas (en intervalos de 6 horas aproximadamente) con un colector de una sola etapa diseñado y construido en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares [35]. El aire muestreado (de 5 a 6 m^3) se succiona con una bomba de vacío a través de la membrana. Entre la membrana-filtro y la bomba de vacío se colocó una válvula a fin de mantener una razón de flujo constante de 0.84 a $1.05 \text{ m}^3/\text{h}$. La diferencia de presión máxima varió entre 0.90 y 0.40 bar.

La figura 2.1 muestra el diagrama del sistema de colección de muestras utilizado.

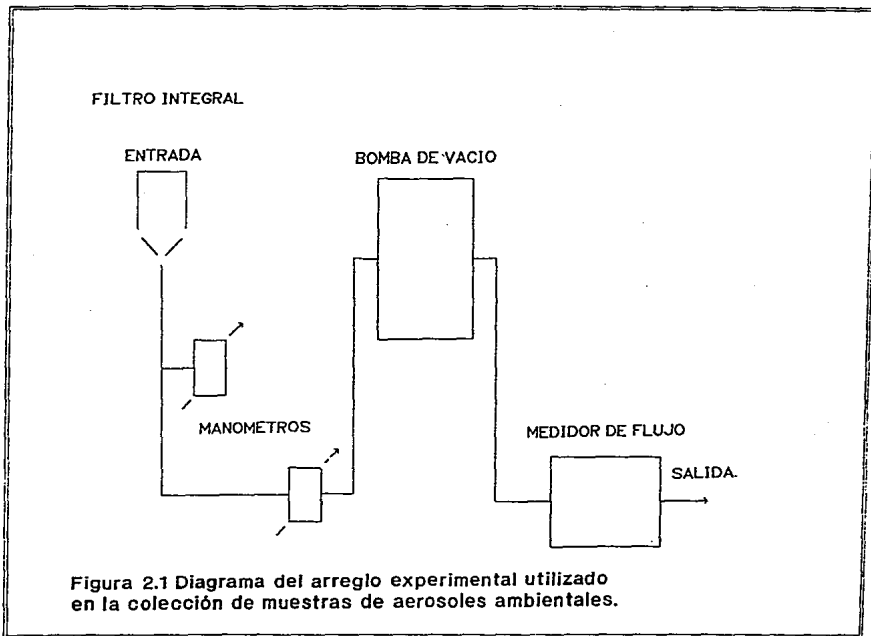
Cuando se lleva a cabo un análisis cuantitativo de aerosoles ambientales por medio de las técnicas PIXE y XRF se considera que las muestras tienen una deposición homogénea de partículas en ellas. Esta es una hipótesis fundamental en el cálculo de concentraciones elementales. Algunos estudios revelan que la variación en la uniformidad de muestras obtenidas sobre matrices de nucleopore, no sobrepasa el 15% [32-34].

2.2 ARREGLO EXPERIMENTAL DEL SISTEMA PIXE.

El arreglo experimental básico para la técnica PIXE consiste de un agente excitador, una cámara de irradiación donde se realiza el bombardeo, un detector de rayos-X, así como un equipo electrónico que amplifica la señal proveniente del detector y la almacena como información a fin de que pueda ser procesada. El arreglo experimental básico se exhibe gráficamente en la figura 2.2.

Acelerador.

La excitación de los átomos de la muestra en cuestión se lleva a cabo a través de un acelerador de partículas. Frecuentemente son empleados los aceleradores del tipo van de Graaff con protones de energías entre los 1 y los



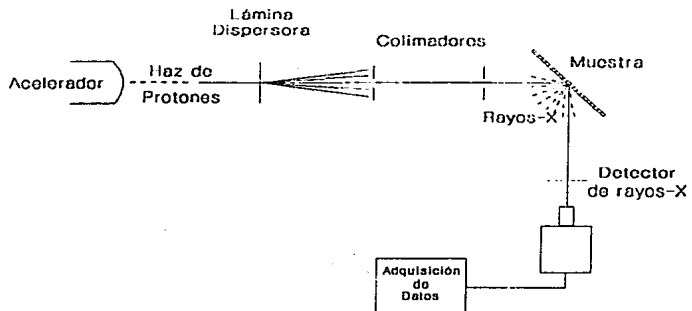


Figura 2.2 Esquema del arreglo experimental empleado en la técnica PXE.

4 MeV y corrientes de haz de 5 a 200 nA. Los protones son acelerados en alto vacío a fin de evitar pérdidas de energía. Al interactuar con la muestra el haz de protones debe ser homogéneo y monoenergético. También debe ser colimado para obtener secciones con diámetros entre 1 y 10 mm [23].

Cámara de irradiación.

A fin de que el haz proveniente del acelerador sea homogéneo antes de llegar a la cámara de irradiación, éste puede ser homogenizado haciéndolo pasar por una lámina difusora. Otra forma de homogenizar el haz es por medio de su barrido a través de la aplicación de campos eléctricos alternos transversales a su dirección. Con el mismo objetivo, por medio de cuadrupolos se puede desenfocar el haz a una distancia considerable de la muestra [11].

La sección que presenta el haz antes de incidir con la muestra en estudio está determinada por la forma de un colimador que también se localiza antes de la cámara de irradiación. El colimador debe ser de un material que produzca un escaso fondo de radiación como el tantalio o el grafito [29].

Por medio de un sistema mecánico es posible irradiar un conjunto de muestras. Este sistema consiste en una regleta móvil que contiene espacios adecuados donde las muestras se colocan individualmente. Cada una de las muestras se desplaza de tal forma que el haz de protones incida sobre ella a fin de llevar a cabo el proceso de irradiación. En otros sistemas las muestras se colocan en soportes giratorios a manera de un carrusel.

Los fotones producidos por el proceso de excitación de los átomos en la muestra son registrados por un detector de rayos-X. Como se mencionó en la discusión teórica, la intensidad del fondo de bremsstrahlung por electrones secundarios se maximiza para una dirección perpendicular a la del haz incidente [28], por tanto, se recomienda observar los rayos-X característicos -cuya emisión $K\alpha$ es isotrópica- en direcciones que formen ángulos pequeños con la dirección del haz. De esta forma se mejora la razón señal / ruido [11].

La presencia de un alto fondo de bremsstrahlung a bajas energías obliga a emplear filtros que limiten su aparición. Para una atenuación no selectiva son empleadas comúnmente hojas de aluminio o mylar de un espesor apropiado. Estas láminas se colocan entre la muestra y el detector [29]. También se utilizan absorbedores con perforaciones pequeñas (10-20% del área del detector), o "funny filter". Estos absorbedores permiten la homogeneidad de la sensibilidad de detección para los elementos con números atómicos $Z > 16$ [11].

Para contabilizar el número de partículas incidentes que atraviesan la muestra se utiliza una caja de Faraday conectada a un integrador de carga [23,29]. La recolección de la carga se lleva a cabo al final de la cámara de irradiación. La figura 2.3 muestra el esquema de una cámara de irradiación PIXE.

2.3 ARREGLO EXPERIMENTAL DEL SISTEMA XRF

Al igual que en la técnica PIXE, el conjunto instrumental básico empleado en XRF consta de un sistema de excitación, un detector y equipo electrónico asociado para el almacenamiento y manejo de la información.

La excitación puede llevarse a cabo mediante un tubo de rayos-X, un sistema de fluorescencia secundario o una fuente radioactiva emisora de fotones. En el presente trabajo, se utilizó la excitación por isótopos.

Sistema de excitación.

La principal limitación en el empleo de fuentes radioactivas como agentes excitadores es su escaso flujo de fotones, ya que debido a consideraciones de seguridad radiológica, el tamaño de estas debe limitarse. Se encuentran comercialmente disponibles fuentes con actividades de algunas decenas de millicuries, con flujos comprendidos entre 10^7 y 10^8 fotones / segundo.

La baja intensidad producida por isótopos, comparada con la excitación por tubos de rayos-X, es compensada por algunas características que hacen ventajoso el empleo de fuentes:

a) Eliminación del fondo de bremsstrahlung asociado con un tubo de rayos-X.

b) La extrema estabilidad de las fuentes permite el uso de tiempos de conteo largos a fin de realizar estadísticas satisfactorias.

c) El arreglo experimental para la excitación es compacto, minimizando la distancia entre la fuente, la muestra y el detector.

d) El sistema en conjunto es ligero, portátil y barato.

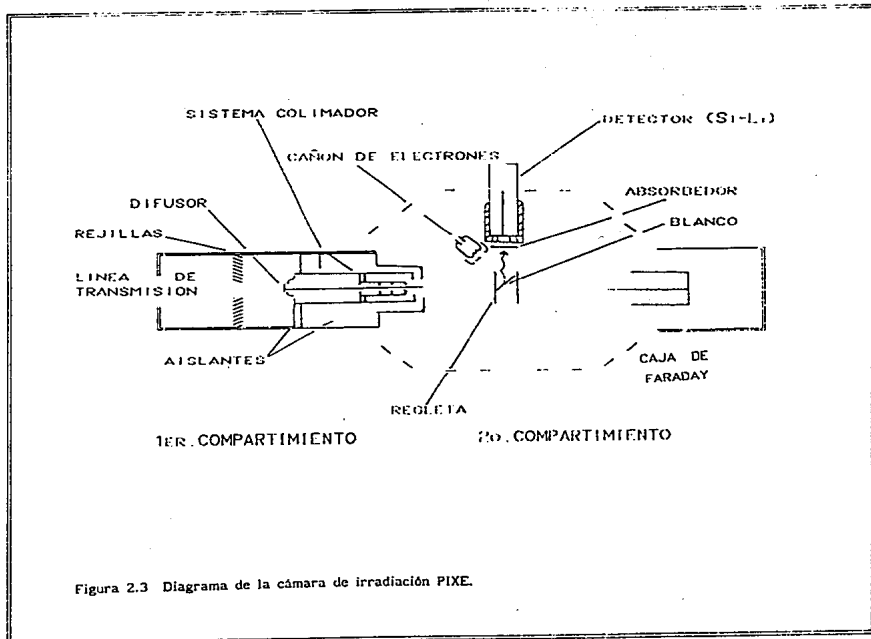


Figura 2.3 Diagrama de la cámara de irradiación PIXE.

En el momento de considerar el isótopo apropiado para realizar la excitación, se debe evaluar su pureza, vida media, actividad específica y costo.

De la mayor importancia es la selección de la energía de excitación. En el caso de análisis multielemental, la energía debe excitar todos los elementos de interés. El traslape de líneas L de elementos pesados con líneas K de elementos ligeros hace ventajosa la excitación con fotones de energía no mayor que la del borde de absorción K del elemento de mayor número atómico buscado. La tabla 2.1 describe los principales isótopos empleados en el análisis XRF.

TABLE 2.1 Principales Isótopos Empleados en XRF [4]

FUENTE	VIDA MEDIA	RADIACION TIPICA		ACTIVIDAD TIPICA (Ci)	ELEMENTOS EXCITADOS EFICIENTEMENTE
		TIPO	ENERGIA (keV)		
$^{55}_{26}\text{Fe}$	2.7 a	R-X K (Mn)	5.9	0.020	Na - Cu K
$^{57}_{27}\text{Co}$	270 d	R-X K (Fe)	6.4	0.5	≤ Cf K
		γ	14		
		γ	122		
		γ	136		
$^{109}_{48}\text{Cd}$	1.3 a	R-X K (Ag)	22	0.003	Ca - Tc K W - U L
		γ	88		
$^{125}_{53}\text{I}$	60 d	R-X K (Tc)	27		≤ Xe K
		γ	35		
$^{153}_{64}\text{Gd}$	236 d	X-R K (Eu)	42	0.010	Mo - Ce K Tm - U L
		γ	97		
		γ	103		
$^{210}_{82}\text{Pb}$	22 a	X-R L (Bi)	11	0.010	≤ Sm K
		γ	47		
$^{238}_{92}\text{Pu}$	86.9 a	R-X L (U)	15 - 17	0.030	Ca - Br K W - Pb L
$^{241}_{95}\text{Am}$	470 a	R-X L (Np)	11 - 22	0.010	Sn - Tm K
		γ	26		
		γ	59.6		

Para evitar *contaminación* por medio de la dispersión del isótopo, la fuente se incorpora a un contenedor integral con un colimador. En este arreglo se debe considerar el material de blindaje, la colimación del haz y la producción de rayos-X secundarios del material estructural.

Para conseguir el menor límite de detección posible, con un flujo de rayos-X dado, se debe emplear una geometría óptima entre la fuente, la muestra y el detector. Esto significa colocar la fuente lo mas próximamente posible de la muestra a fin de maximizar la eficiencia de excitación, y al mismo tiempo, colocar lo más cercano posible el detector de la muestra, de tal forma que se maximice la eficiencia de detección. Además, el arreglo geométrico debe también minimizar el número de rayos-X directamente transmitidos de la fuente al detector; minimizar la dispersión y fluorescencia de los materiales estructurales que rodean la fuente; y maximizar la razón de fluorescencia a dispersión (señal a ruido) en la muestra [46]. Las consideraciones teóricas expuestas en el primer capítulo sobre secciones transversales para el efecto Compton indican la geometría óptima para la excitación (véase figura 1.8).

Los tres principales arreglos geométricos entre la fuente, la muestra y el detector que se emplean en fluorescencia de rayos-X por excitación con fuente se presentan en la figura 2.4.

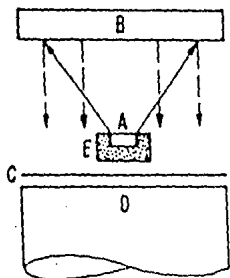
En el presente trabajo se utilizó la geometría de fuente puntual correspondiente a la figura 2.4 iii. El ángulo de incidencia α varía con la fuente elegida.

2.4. SISTEMA DE DETECCION.

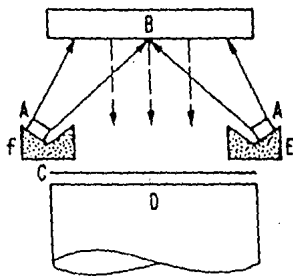
La figura 2.5 muestra un diagrama de bloque del sistema de detección básico para los dos métodos de espectroscopía utilizados. Este consta de un detector de estado sólido, un preamplificador, un amplificador, un analizador multicanal y una computadora que almacena la información.

Detector de estado sólido -Si(Li)-

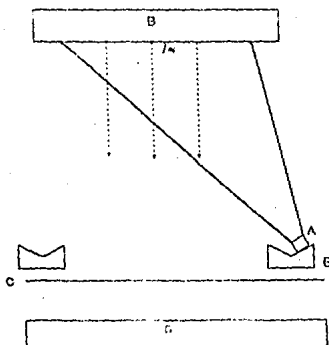
La configuración básica de una pastilla detectora de silicio-litio Si(Li) consta de una tableta de semiconductor intrínseco *i*, colocada entre dos obleas delgadas de semiconductores extrínsecos: una de tipo *p* (exceso de huecos) y



i) Geometría central con fuente puntual.



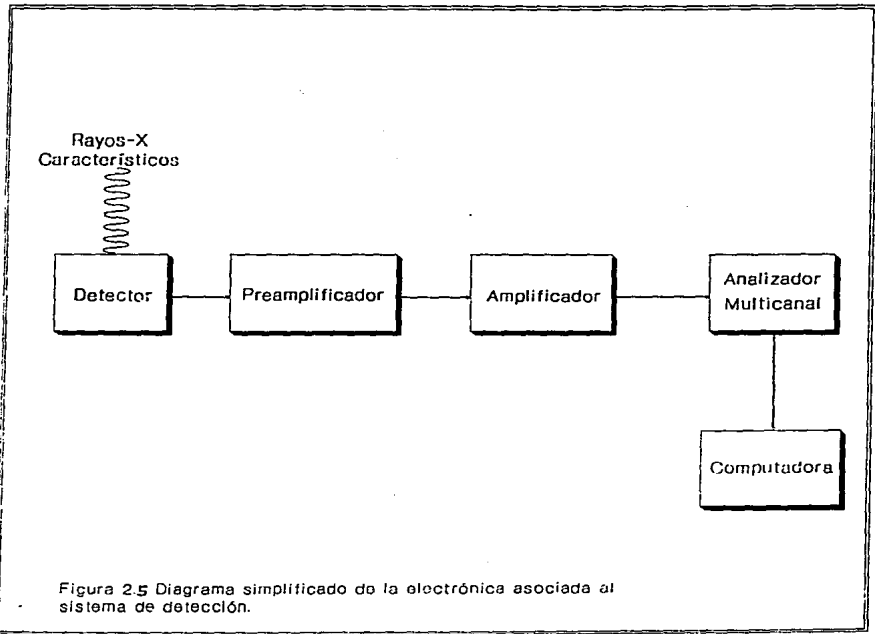
ii) Geometría de fuente anular.



iii) Geometría de fuente puntual.

- A : Radioisótopo
- B : Muestra
- C : Filtro de rayos-X (opcional)
- D : Detector
- E :Blindaje

Figura 2.4 Arreglos geométricos fuente - muestra - detector empleados en XRF
i) y ii) Adaptados de la referencia (4).



otra de tipo *n* (exceso de electrones). Este arreglo se conoce como *diodo p-i-n*, y para operarlo como detector de rayos-X es necesario la aplicación de un voltaje de polarización inverso (300-900 V) [17]. El área de la pastilla semiconductor oscila entre 30 y 100mm² y su profundidad entre 2 y 5 mm.

Cuando un fotón es absorbido en la región activa del detector, la energía que deposita es empleada en la creación de una pareja *electrón-hueco*. Cada una de las ionizaciones extrae en promedio del fotón incidente 3.8 eV. El campo eléctrico suministrado por el voltaje de polarización induce una corriente de portadores idealmente proporcional a la energía del fotón incidente. Este es el fundamento de la espectroscopia de rayos-x por *dispersión de energía*.

Con el fin de minimizar la agitación térmica que se produce en el semiconductor intrínseco a temperatura ambiente (capaz de generar corrientes de escape), la pastilla detectora es mantenida en recipientes creostáticos a temperaturas inferiores a los 80K.

Preamplificador.

La función del preamplificador es integrar la carga total del pulso proveniente del detector y convertirla en una señal de voltaje que mantenga la proporcionalidad de la energía depositada en el detector, con un bajo ruido electrónico [17]. Esto se consigue a través de un *transistor de efecto de campo (FET)* integrado a la tableta detectora y enfriado también en nitrógeno líquido. Una característica de los más recientes detectores es la preservación de su resolución, aun cuando la razón de conteo sea alta.

Amplificador.

Una de las principales funciones de un amplificador en un análisis de pulsos es expandir el rango de voltaje proveniente del preamplificador, de tal manera que se tenga una señal que se mida con mayor precisión. Cada pulso, cuya forma es ajustada por una curva *gaussiana*, es filtrado a fin de mejorar la razón de señal a ruido proveniente del amplificador principal [40].

Analizador multicanal.

El *analizador multicanal (MCA)* recibe la información analógica proveniente del amplificador. Las componentes básicas de un MCA son el *convertidor analógico digital ADC*, una unidad de memoria con localidades

direccionables y una pantalla o monitor.

Cada vez que un pulso es procesado por el ADC, un circuito de control busca la localidad de memoria correspondiente a su amplitud digitalizada y el contenido de esa localidad es aumentado por una cuenta. El efecto neto de esta operación puede ser pensado como uno en el cual el pulso a ser analizado pasa a través del ADC y es clasificado en una localidad de memoria que corresponde lo más proxíamente a su amplitud. Cada pulso de entrada incrementa alguna localidad de memoria por una cuenta, y por tanto, el número total acumulado de cuentas sobre toda la memoria es simplemente el número total de pulsos que llegan al analizador durante el periodo de medición [41].

La información contenida en la memoria es desplegada gráficamente por medio de una pantalla del tipo de un osciloscopio que asocia al eje X el número de canal, y al eje Y el número de cuentas por canal.

Actualmente, mediante el uso de tarjetas, es posible utilizar una computadora como analizador multicanal, a fin de almacenar y procesar la información proveniente del experimento. Existen *softwares* como AXIL o MAESTRO II que además de operar como MCA realizan cálculos numéricos como integrar el área bajo los picos, estimar el fondo, calcular el ancho de cada pico, identifican líneas espectrales, etc.

2.5. METODOLOGIA DE COMPARACION.

La forma de alcanzar el objetivo de este trabajo ha sido analizar muestras ambientales con concentración bien establecida mediante los métodos PIXE y XRF, y determinar cuales elementos pueden medirse por dichas técnicas, obteniendo su razón de señal a ruido S/N.

El espectro graficado del análisis, además de producir información de cuales elementos pueden ser detectados y en que concentraciones, puede también proporcionar información de las interferencias interelementales típicas y las regiones del fondo donde los elementos no pueden ser medidos, de las cuales la sensibilidad para rayos-X puede ser predicha. Por tanto, un solo espectro de un patrón con concentraciones bien definidas puede servir como una excelente evaluación de la capacidad de las técnicas, mediante de la determinación directa de sus razones de señal a ruido [47].

Posteriormente se realiza el cálculo de la concentración de plomo para las dos muestras por ambos métodos. La evaluación de las concentraciones se lleva a cabo de acuerdo con la formulación presentada en la sección 1.7. empleándose patrones certificados.

2.6. CONDICIONES EXPERIMENTALES.

TECNICA PIXE

Energía del haz: 2.5 MeV.

Corriente de haz: 5 nA.

Vacío del sistema: 10^{-6} mm Hg.

Detector de silicio-litio ORTEC SLP-10180-S

Ventana de berilio de 0.0254 mm.

Resolución (FWHM) a 5.9 keV de ^{55}Fe : 177 eV (medido).

Voltaje de polarización: -950 V.

TECNICA XRF

Fuentes empleadas.

Fuente	Actividad (mCi)	Angulo de incidencia ^a
^{238}Pu	30	23.75°
^{55}Fe	30	27.12°

^a De acuerdo a la figura 2.4.

Detector de Silicio-Litio ORTEC SLP - 01680

Resolución (FWHM) a 5.9 keV de ^{55}Fe : 185 eV (medido).

Voltaje de polarización: -1500 V.

Distancia Muestra-Detector: 1.95 cm.

Empleo de un colimador de plata para la supresión del fondo.

PATRONES DE PLOMO PARA EL CALCULO DE CONCENTRACIONES

Patrón: μM 5379 Densidad superficial: 51.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Patrón: μM 5399 Densidad superficial: 46.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

CAPITULO 3. RESULTADOS

3.1. RESULTADOS

Una forma de evidenciar los resultados de la comparación entre ambas técnicas, lo constituyen los espectros obtenidos, por ambos métodos, para una misma muestra de aerosoles ambientales.

Como se propuso en la realización del experimento, la observación de cuales elementos pueden ser detectados por cada técnica, y cual es la razón de señal a ruido para cada uno de ellos nos proporciona una comparación más objetiva de sus sensibilidades. Para la obtención de la razón de señal a ruido, en cada uno de los elementos presentes fue calculada el area bajo el pico, así como el correspondiente fondo. Todos estos cálculos se llevaron a cabo con el programa AXIL [50].

Las figuras 3.1a, 3.1b y 3.1c representan el espectro obtenido por PIXE y XRF (con fuentes de ^{55}Fe y ^{238}Pu respectivamente) para la muestra 1. La tabla 3.1 exhibe las razones S/N para ambas técnicas en la muestra 1.

Las gráficas y tablas 3.2 realizan la comparación de ambas técnicas en la muestra 2.

Finalmente, las concentraciones de plomo obtenidas por ambos métodos en las muestras 1 y 2 se exhiben en la tabla 3.3.

Como puede observarse en los espectros y las tablas obtenidas, la técnica PIXE permitió la detección de un mayor número de elementos en las muestras reportadas:

En la primera de ellas, a través de la excitación con protones se lograron identificar S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, y Pb, con razones S/N entre 0.51 y 52.31; mientras que XRF (empleando fuentes de Fe y Pu) pudo determinar S, Ar, K, Ca, Ti, Fe, Zn, Br y Pb. En este caso las razones S/N varían de 0.13 a 36.33.

En la segunda muestra PIXE pudo identificar S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Br, y Pb, con razones S/N entre 0.21 y 47.76; mientras que mediante el empleo de XRF se apreciaron S, Ar, K, Ca, Fe, Zn, Br y Pb, cuyas razones S/N variaron de 0.14 a 22.90.

Es importante resaltar que la "presencia" de bromo en las muestras se debe a la composición del *Nucleopore* (material que forma el sustrato de las mismas). Por otra parte, la aparición de argón en las muestras excitadas por fotones tiene su origen en el proceso de irradiación "al aire".

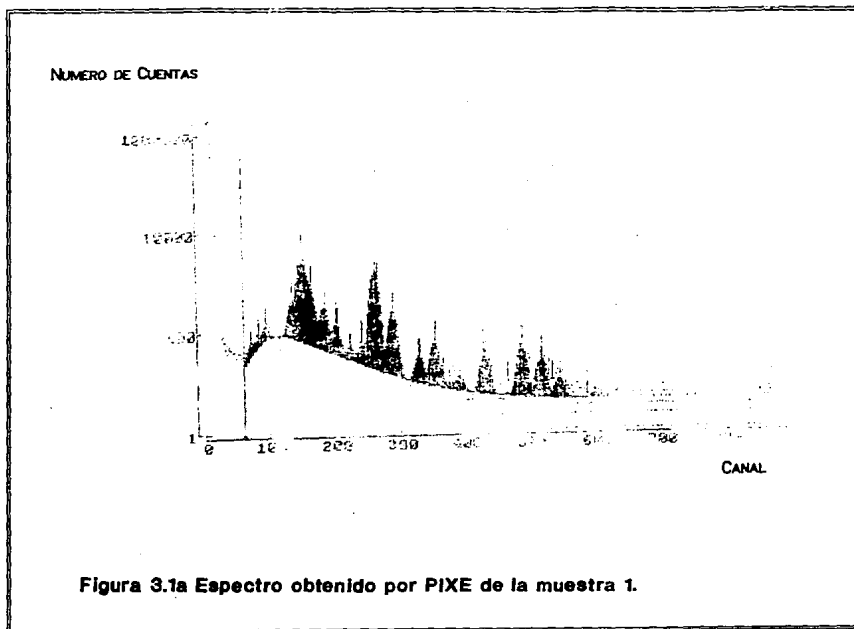
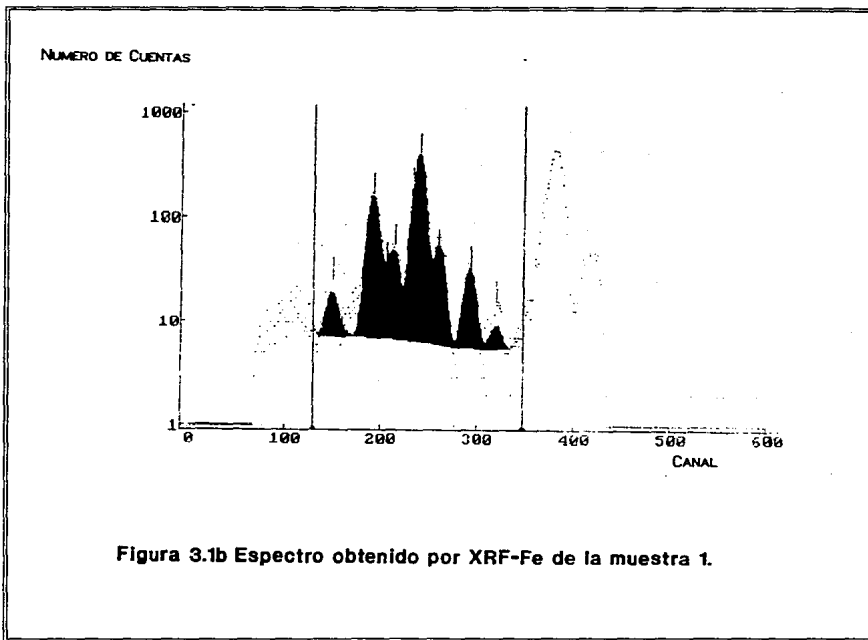
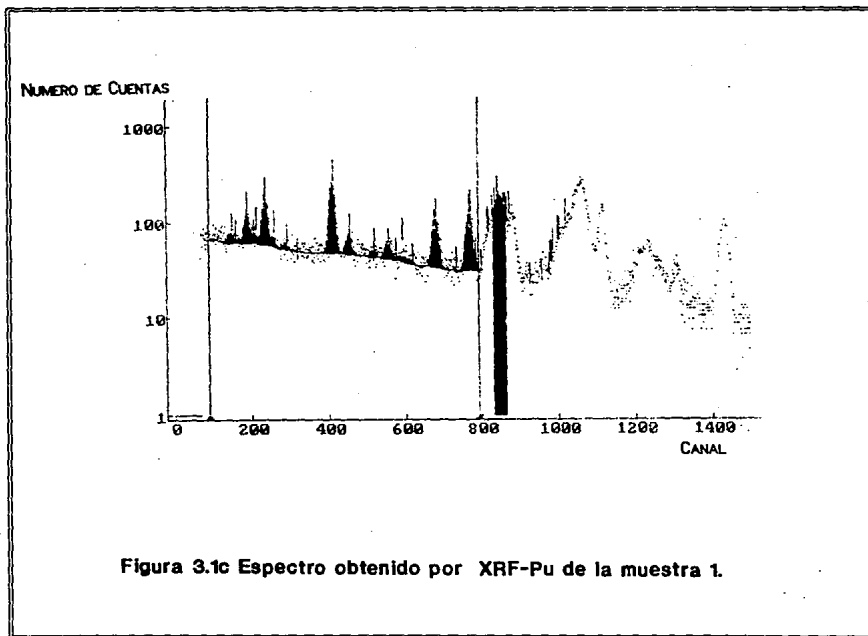


Figura 3.1a Espectro obtenido por PIXE de la muestra 1.





**TABLA 3.1 Razón de señal a ruido para diferentes elementos en
Muestra 1 de aerosoles ambientales.**

Elemento / Línea	PIXE	XRF-Fe	XRF-Pu
S ($K\alpha$)	0.51	0.98	0.13
Ar ($K\alpha$)	NA	13.04	0.54
K ($K\alpha$)	2.47	3.03	NA
Ca ($K\alpha$)	32.66	36.33	1.02
Ti ($K\alpha$)	3.63	2.94	NA
V ($K\alpha$)	1.59	NA	NA
Mn ($K\alpha$)	0.84	NA	NA
Fe ($K\alpha$)	52.31	NA	2.52
Cu ($K\alpha$)	1.48	NA	NA
Zn ($K\alpha$)	3.93	NA	0.32
Br ($K\alpha$)	6.09	NA	1.82
Pb ($L\alpha$)	4.59	NA	1.51

NA = Elemento no apreciado estadísticamente.

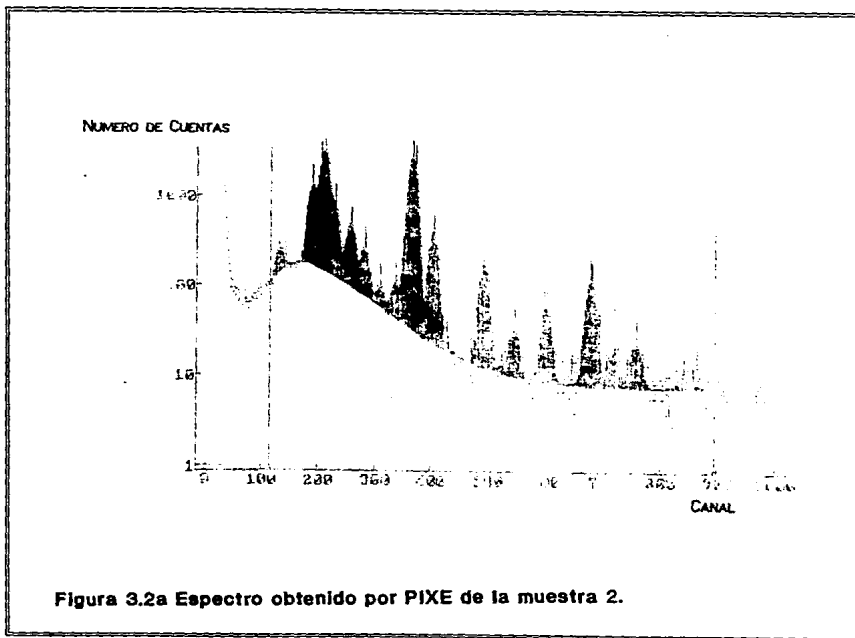
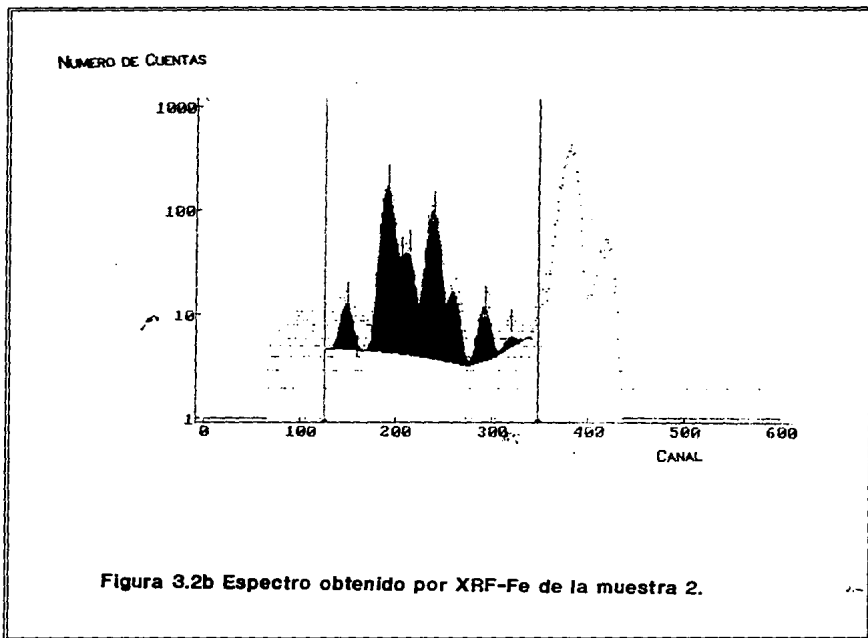


Figura 3.2a Espectro obtenido por PIXE de la muestra 2.



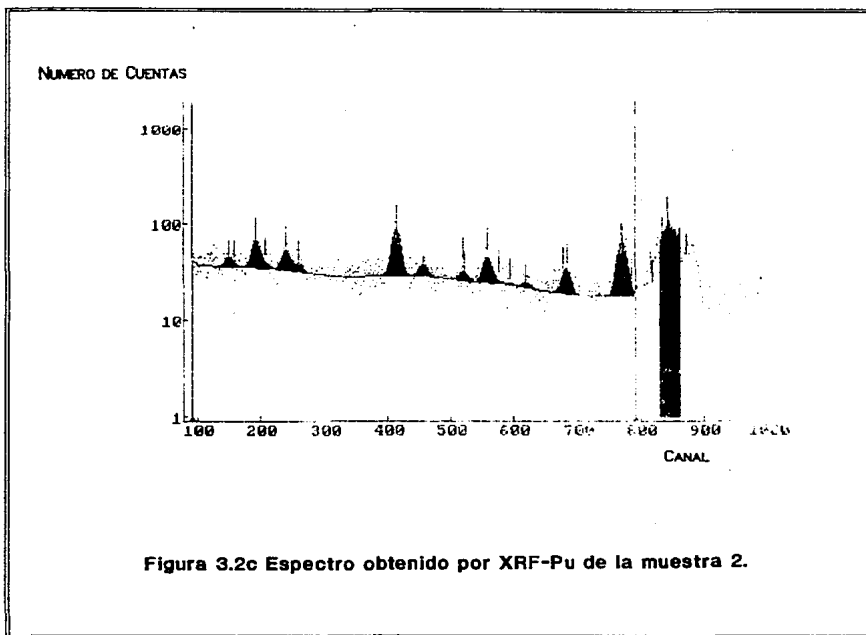


TABLA 3.2 Razón de señal a ruido para diferentes elementos en
Muestra 2 de aerosoles ambientales.

Elemento / Línea	PIXE	XRF-Fe	XRF-Pu
S ($K\alpha$)	0.46	1.05	0.14
Ar ($K\alpha$)	NA	22.90	0.57
K ($K\alpha$)	3.76	3.78	NA
Ca ($K\alpha$)	11.56	15.30	0.38
Tl ($K\alpha$)	2.36	1.41	NA
V ($K\alpha$)	0.97	NA	NA
Mn ($K\alpha$)	0.84	NA	NA
Fe ($K\alpha$)	47.76	NA	1.27
Ni ($K\alpha$)	0.21	NA	NA
Zn ($K\alpha$)	8.50	NA	0.49
Br ($K\alpha$)	8.02	NA	1.72
Pb ($L\alpha$)	3.34	NA	0.49

NA = Elemento no apreciado estadísticamente.

TABLA 3.3 Comparación de la concentración de plomo obtenida por
ambas técnicas.

	PIXE	XRF
MUESTRA 1	0.411 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.592 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
MUESTRA 2	0.222 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.115 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

CAPITULO 4. CONCLUSIONES

4.1. DISCUSION.

El objetivo principal propuesto en el planteamiento de este trabajo fue el intercomparar experimentalmente los sistemas PIXE y XRF del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, con el propósito de conocer el alcance de cada una de ellas y explotarias como técnicas complementarias en estudios ambientales de rutina.

Evidentemente fué necesario profundizar sobre el principio físico de las técnicas así como de sus diferencias, para una mejor interpretación y justificación de cada una de ellas.

Del estudio formal de los principios físicos, observamos que en PIXE la sensibilidad de los elementos ligeros disminuye debido al fondo intrínseco de bremsstrahlung. Se observa que la mejor sensibilidad de esta técnica se encuentra aproximadamente en la región que va del vanadio al plomo, donde los elementos pueden observarse prácticamente libres de fondo.

En cuanto a la técnica XRF, su mejor sensibilidad está siempre por debajo de la línea de excitación del elemento en el cual decae la fuente empleada. Por otra parte, la aparición de la línea de emisión del elemento excitador provoca interferencias en el espectro, con el enmascaramiento de algún elemento de interés; esto da lugar a la elección de diferentes fuentes en un mismo estudio, a fin de evitar traslapes en elementos de interés y excitar eficientemente todas las regiones del espectro.

Los resultados experimentales mostrados en las tablas 3.1 y 3.2. para el tipo de muestra de aerosol colectada, sugieren:

- a) En PIXE, una buena sensibilidad en todo el espectro, especialmente del vanadio al plomo, como lo muestran sus razones de señal a ruido.
- b) Una sensibilidad comparable de ambos métodos cuando en XRF se utiliza una fuente de hierro.
- c) Como puede apreciarse, los espectros de XRF presentan un pico de argón que interfiere con los elementos cercanos a él. Como se mencionó en los resultados, este pico se debe al proceso de irradiación "al aire". Esta región del espectro puede mejorarse si el estudio se realizara en cámaras al vacío, lo que mejoraría notablemente la sensibilidad.

4.2. CONCLUSIONES Y FUTUROS DESARROLLOS.

De la discusión anterior, se infiere que las técnicas PIXE y XRF podrían ser complementarias en estudios ambientales, como la mayoría de la literatura lo concluye.

Para el tipo de muestras ambientales, y en el caso especial de los sistemas del ININ, la sensibilidad de PIXE es superior a la de XRF. Sin embargo, esta última técnica podría complementar a PIXE, especialmente en la región de los elementos ligeros, excitando las muestras con una fuente de ^{55}Fe , ya que como puede observarse en las figuras 3.1b y 3.2b, la definición de esos elementos fue bastante buena.

Tomando en cuenta que las muestras empleadas en el estudio contienen pequeñas cantidades de materia, es justificable el resultado anterior, pues la literatura reporta que la técnica XRF requiere muestras con masas de 0.1 gr [23,29] para poder detectar elementos con una sensibilidad adecuada, mientras que PIXE necesita de cantidades de materia menores hasta en dos órdenes de magnitud.

Otro factor importante de la comparación lo constituye el tiempo de irradiación de las muestras, que en el caso de PIXE resulta ser menor. Para las muestras excitadas por protones, el tiempo varió de 1000 a 2000 segundos, mientras que para la excitación por fotones (Pu y Fe) se requirió un tiempo de 3000 segundos. Este resultado es importante desde el punto de vista de la necesidad de realizar un gran número de mediciones, tal como lo requieren los estudios ambientales.

Se sugiere que en desarrollos posteriores a este trabajo, a fin de profundizar sobre la aplicación de ambas técnicas a estudios ambientales, se optimice el sistema de irradiación XRF, lo cual puede lograrse mediante una cámara al vacío. Por otra parte, las muestras en estudio deberán excitarse con un mayor número de fuentes, con el objeto de lograr observar más elementos definidos por regiones, de tal manera que todos los contenidos en la muestra (ligeros, intermedios y pesados) queden bien definidos.

En estudios futuros será recomendable, además de realizar una comparación de la razón de señal a ruido, evaluar las concentraciones obtenidas por ambos métodos de todos los elementos presentes en una misma muestra.

REFERENCIAS

1. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Quantum Mechanics Vol.1, Hermann, France, 1977.
2. M.R. Wher, J.A. Richards, Physics of the Atom, 2nd. Ed. Adisson Wesley, USA, 1970.
3. J.D. McGervey, Introduction to Modern Physics. Academic Press, USA, 1971.
4. E.P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, USA, 1971.
5. C.H. Davisson, R.D. Evans. *Rev. Mod. Phys.* 24 1 (1952) 79.
6. V. Acosta, C.L. Cowan, B.J. Graham, Essentials of Modern Physics. Harper & Row, USA, 1973.
7. H. Semat, Introduction to Atomic Physics. Rinehart & Company, USA, 1950.
8. R. Tertian, F. Claissse, Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Heyden, UK, 1982.
9. H. Semat, Introduction to Atomic and Nuclear Physics, 4th Ed., USA, 1962.
10. HARRISON, A.W., Intermediate Atomic & Nuclear Physics. McMillan, UK, 1966.
11. A.G. de Pinho, et. al., *An. Acad. Braslil. Cienc.* 51 (3) 1979.
12. R.D. Evans, The Atomic Nucleus. McGraw-Hill, USA, 1965.
13. L. Kerwin, Atomic Physics. Holt, Rinehart & Winston Inc., USA, 1963.
14. R.T. Weldner, R.L. Sells, Elementary Modern Physics. Allyn & Bacon Inc., USA, 1960.
15. J.H. Hubbell, NSRDS-NBS29. *National Bureau of Standards*, 1969.
16. U. Fano, *Nucleonics*, 11 3 (1953) 8.
17. R. Woldset, X-Ray Energy Spectrometry. Kevex Corp., USA, 1973.
18. D. Halliday, Introductory Nuclear Physics. 2nd. Ed., John Wiley & Sons, USA, 1955.
19. B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley, USA, 1967.
20. I. Kaplan, Nuclear Physics. 2nd. Ed. Addison-Wesley, USA, 1963.
21. J.D. Garcia. *Phys. Rev.* A1 (1970) 28.
22. E. Mezbacher, H.W. Lewis, Handbuch der Physik. Vol 34 (Ed. S. Flügge) Springer Verlag, Berlin, 1958.
23. S.A.E. Johansson and T.B. Johansson, *Nucl. Instr. and Meth.* 137 (1976) 473.
24. W. Heitler, The Quantum Theory of Radiation. 3rd. Ed., UK, 1960.
25. F. Folkmann, et.al., *Nucl. Instr. and Meth.* 116 (1974) 487.

26. K. Ishii, S. Morita and H. Tawara, *Phys. Rev. A* 13 1 (1976) 131.
27. K. Ishii, S. Morita, *Phys. Rev. A* 30 5 (1984) 2278.
28. H. Kaji, et.al. *Nucl. Instr. and Meth.* 142 (1977) 21.
29. S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis, John Wiley, USA, 1988.
30. Bambynek et. al., *Rev. Mod. Phys.* 44 (1972) 1717.
31. J.D. Garcia, R.J.Fornier and T.M. Kavanagh, *Rev. Mod. Phys.* 45 3 (1973) 111.
32. U. Wätjen, W. Dannecker and M.Kriews, *Nucl. Instr.and Meth.* B49 (1990) 360.
33. M. Kriews et. al., *J. Aerosol Sci.* 19 7 (1988) 360.
34. L.R. De La Vega et. al., *Informe Técnico IB-92-43 ININ* (1992).
35. F. Aldape et. al *Informe Técnico ACEL-872 ININ* (1987).
37. R.D. Giaque et.al. *Anal. Chem.* 45 4 (1973) 671.
38. L.E. Carlsson and K.R. Akselsson. *Adv. X-ray Anal.*, 24 (1981) 313.
39. R. Klockencämper, et.al., *Anal. Chem.*, 326 (1987) 105.
40. Nuclear Instruments and System, EG & G ORTEC, USA 1987.
41. KNOLL, G.L. Radiation Detection and Measurement, John Wiley, USA, 1979.
42. J.M. Hansteen and O.P. Mosebakk, *Nucl. Phys.* A201 (1973) 541.
43. W. Margulís, Tesis de Maestría, Depto. de Física. Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (1977).
44. F. Folkmann, *J. Phys. E*, 8 429 (1975).
45. R.L. Watson, J.R. Sjurset and R. Howard, *Nucl. Instr. Meth.* 93 (1971) 69.
46. T.J. Kneip and G.R. Laurer, *Ann. Chem.* 44 7 (1972) 57A.
47. J.A. Cooper, *Nucl. Inst. Meth.* 106 (1973) 525.
48. V. Valcovic, et.al., *Nucl. Instr. Meth.* 114 (1974) 573.
49. G. Deconninck, G. Demortier and F. Bodart, *Atom. Ener. Rev.* 2 (1973) 367.
50. P. Van Espen, K. Janssens, I. Swenters, AXIL, X-Ray Analysis software. Users Manual, University of Antwerp, Belgium, 1990.
51. L.S. Birks, et.al., *Jour. Appl. Phys.* 35 9 (1964) 2578.
52. F. Aldape, et.al., *Nucl. Instr. Meth.* B75 (1993) 304.
53. F. S. Goulding and J.M. Jaklevic, *Nucl. Instr. Meth.* 142 (1977) 323.
54. J. Scheer, et.al., *Nucl. Instr. Meth.* 142 (1977) 333.
55. J.V. Gilfrich, P.G. Burkhalter and L.S. Birks, *Ann. Chem.* 45 12 (1973) 2002.

56. V. Valkovic, Uranium Determination by X-Ray Emission Spectroscopy, Report.
Institut "Ruder Boškovic", Yugoslavia, 1984.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA