

UCH-FC
MAG-F
L 792
C-1

OPTIMIZACION DEL METODO PIXE PARA HACER ANALISIS DE
ELEMENTOS TRAZAS EN MUESTRAS BIOLÓGICAS

Tesis entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los
requisitos para optar al grado de
Magister en Ciencias con Mención en Física

Facultad de Ciencias

por

FELIPE LLONA RODRIGUEZ

Enero, 1992

Director de Tesis: Dr. José Roberto Morales Peña

Facultad de Ciencias

Universidad de Chile

INFORME DE APROBACION

TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias, que la Tesis de Magister presentada por el candidato

FELIPE LLONA RODRIGUEZ

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de Tesis para el grado de Magister en Ciencias con mención en Física.

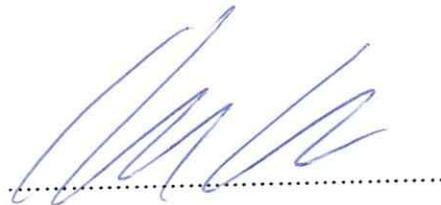
Director de Tesis:

Dr. José Roberto Morales Peña

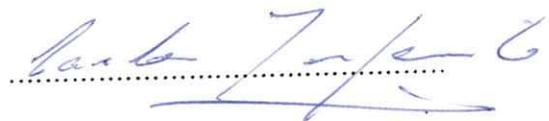


Comisión Informante de Tesis:

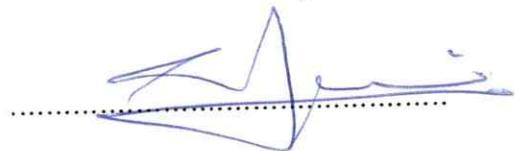
Dr. Luis Moraga



Dr. Carlos Infante



Dr. Alex Trier



A mis padres
y a mi paciencia.

AGRADECIMIENTOS

A mis profesores guía Carlos Infante, Roberto Morales y Giancarlo Ramírez.

A Omar Riquelme y César Vásquez por su permanente colaboración y apoyo durante este trabajo.

A Gabriel Zelada de la Comisión Chilena de Energía Nuclear y a todos los Laboratorios de la Facultad de Ciencias por facilitarme material y equipo sin el cual este trabajo no habría tenido éxito.

Al doctor Francisco Mardones y al personal del Instituto de Nutrición y Tecnología en Alimentos por facilitar las muestras.

Especial agradecimiento merece Manfredo Tabacniks por contribuir en forma muy significativa en este trabajo. También agradezco a Ivo Orlic por facilitar uno de los programas de computación.

Finalmente deseo agradecer a mi familia y amigos que nunca se cansaron de preguntar por el avance de este trabajo de tesis.

INDICE

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUCCION | 1 |
| 2 EL METODO PIXE | 5 |
| 2.1 Breve resumen histórico | 5 |
| 2.2 Espectro de rayos-X | 6 |
| 2.3 Formulación del PIXE como método analítico cuantitativo | 11 |
| 2.4 Sección eficaz de ionización | 21 |
| 2.5 Sección eficaz de producción | 22 |
| 2.6 Producción de fondo continuo | 25 |
| 3 MONTAJE EXPERIMENTAL | 29 |
| 3.1 Características del haz | 29 |
| 3.2 Irradiación de los blancos | 31 |
| 3.3 Sistema de detección de rayos-X | 34 |
| 3.3.1 Descripción del sistema de detección | 34 |
| 3.3.2 Corrección por tiempo muerto | 35 |
| 3.3.3 Resolución del sistema de detección | 54 |
| 3.3.4 Estabilidad del sistema de detección | 57 |
| 3.3.5 Linealidad del sistema de detección | 58 |
| 3.4 Fondo continuo | 60 |
| 3.5 Preparación de blancos | 67 |
| 4 ANALISIS ELEMENTAL | 72 |
| 4.1 Reducción de espectros | 72 |
| 4.2 Determinación del factor de respuesta | 75 |
| 4.3 Análisis de muestras | 84 |
| 4.4 Cálculo de errores | 90 |
| 4.5 Límite de detección | 93 |

| | |
|---|-----|
| 4.6 Resultados del análisis de muestras | 101 |
| 4.7 Conclusiones | 105 |
| APENDICE 1 | 107 |
| APENDICE 2 | 109 |
| REFERENCIAS | 111 |

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es estudiar la factibilidad de hacer análisis de elementos trazas usando el método PIXE, orientado preferentemente el estudio de muestras biológicas. Esto se realiza usando las instalaciones y equipamiento disponible en el Laboratorio de Física Nuclear. En base a la descripción teórica de los fenómenos involucrados en cada etapa del análisis y al equipamiento empleado, se estudian las condiciones experimentales que permitan conseguir límites de detección cercanos a una parte por millón y reducir los errores en el análisis.

Se describe el rol de los elementos micronutrientes en el cuerpo humano y su relación con diferentes patologías y cuadros clínicos, algunos de alta incidencia en Chile, evidenciándose la necesidad de disponer de técnicas analíticas confiables que permitan hacer estudios al respecto.

Se exponen los fundamentos del método de fluorescencia de rayos-X inducida por partículas cargadas (PIXE) y las ventajas que presenta para hacer análisis de muestras biológicas.

Se trabaja con muestras de plasma sanguíneo que es un componente de gran interés biomédico. Se describe un método simple de preparar estas muestras con un mínimo de tratamiento, evitándose así una posible contaminación. Se analizan varios materiales plásticos usados como soporte de las muestras, encontrándose que la mayoría tienen contaminación introducida en el proceso de fabricación.

Se determinan empíricamente las mejores condiciones experimentales que permitan analizar elementos trazas en muestras biológicas. Se estudia el efecto de la pulsación, corriente y energía de las partículas del haz; materiales, blindajes y colimador usado en la cámara de irradiación.

Se estudian las características del sistema de detección tales como: eficiencia, estabilidad y linealidad del detector, resolución en energía, apilamiento de señales

y efecto del tiempo muerto.

Se describe la rutina computacional usada en el análisis, integrada por tres programas: determinación de las áreas de los picos, evaluación de la sensibilidad del sistema (factor de respuesta) y cálculo de las concentraciones elementales en muestras gruesas.

Se detalla la metodología cuantitativa usada que está basada en un método semiempírico; utilizando blancos de composición elemental conocida y cálculos a partir de primeros principios. Se emplea el método de estándar interno en el análisis de las muestras. Esto permite eliminar errores sistemáticos y especialmente problemas de corrección por tiempo muerto.

Se analiza el efecto de blanco grueso en relación con la autoabsorción de la radiación y pérdida de energía de las partículas del haz.

Se estudia el efecto de los parámetros experimentales sobre el límite de detección. Se determina empíricamente este límite usando protones de 1.9 MeV, 2.2 MeV y 6.8 MeV.

Con el trabajo realizado se consiguió una mejora sustancial en la calidad de los espectros: reducción del ruido electrónico y mejor resolución en energía. Esto sumado a la posibilidad de usar diferentes energías de las partículas del haz redujo la radiación de fondo dos ordenes de magnitud, alcanzandose límites de detección competitivos con otras técnicas analíticas. Esto permitió hacer análisis de elementos trazas en muestras de plasma sanguíneo, pudiendose determinar concentraciones de una parte por millón para elementos entre titanio y zinc. El procedimiento para la preparación de blancos resultó apropiado y fácil de realizar. La rutina de calibración del método y reducción de espectros ofrece una buena alternativa para ser usado en futuros trabajos realizados en el laboratorio.

Se analizaron 16 muestras de plasma sanguíneo como un primer paso para futuros trabajos interdisciplinarios, determinándose las concentraciones de nueve elementos: cinco mayoritarios y cuatro trazas (Mn, Fe, Cu, Zn).

1 INTRODUCCION

Los seres humanos están constituidos mayoritariamente por once elementos químicos esenciales: hidrógeno, carbono, nitrógeno, oxígeno, sodio, magnesio, fósforo, azufre, cloro, potasio y calcio.

En el organismo existen también algunos elementos a nivel de trazas, es decir, que constituyen menos del 0.01 % del peso total del cuerpo. Pese a su escasez, estos micronutrientes cumplen un importante rol en el desarrollo y crecimiento del ser humano. Aunque el conocimiento actual de los elementos trazas y su rol es muy escaso, ya se ha comprobado el papel que algunos de estos juegan en el metabolismo de humanos y animales. Entre los más investigados podemos mencionar: flúor, silicio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, selenio, molibdeno y yodo.

La gran mayoría de los elementos trazas esenciales forman parte de sistemas enzimáticos y sirven principalmente como componentes clave de sistemas enzimáticos de proteínas que cumplen funciones vitales. Si estos elementos son removidos la proteína pierde su capacidad de actuar como una enzima. Existen claras evidencias que los metales son capaces de ejercer control sobre reacciones catalíticas tanto en una forma cuantitativa como cualitativa [1,2].

Numerosos desórdenes clínicos y patologías está asociados a deficiencias o excesos de elementos micronutrientes (apéndice 1), muchas de las cuales aun no tienen una explicación aceptable en términos bioquímicos o enzimáticos. Esto sugiere que pueden existir muchas enzimas de gran importancia metabólica cuya funcionalidad depende de elementos trazas y que aun no han sido descubiertas o tal vez estos elementos participen en la actividad de otros compuestos. La múltiple y com-

pleja interdependencia de estos elementos en el organismo es otro aspecto poco conocido.

El ser humano ingiere, respira y retiene por contacto elementos altamente tóxicos. Estos pueden provocar alteraciones tales como: irritaciones, daños irreversibles en órganos vitales e incluso causar la muerte. Por ejemplo el sistema nervioso es el principal blanco de algunos compuestos inorgánicos de metales como el aluminio, arsénico, plomo y mercurio (apéndice 1).

Elementos como el manganeso, hierro, cobre, zinc y selenio son micronutrientes cuyo desbalance está asociado a patologías de alta prevalencia en Chile, como: diarreas agudas y crónicas, diferentes tipos de anemia, alteraciones del desarrollo y nacimientos prematuros [1,2].

El desarrollo de técnicas analíticas más sensibles y confiables como Absorción Atómica, Activación Neutrónica, Fluorescencia por Rayos-X, etc, ha permitido impulsar las investigaciones en este campo. El análisis de elementos trazas provee de valiosa información para el diagnóstico y la medicina preventiva. Sin embargo, el conocimiento actual del rol e interrelación de los nutrientes es todavía muy escaso y se requiere de un esfuerzo mucho mayor al respecto.

En el Laboratorio de Física Nuclear de la Universidad de Chile se ha desarrollado en los últimos diez años la técnica de análisis elemental PIXE [3] (Particle Induced X-Ray Emission) haciendo uso del ciclotrón isócrono de 22" que éste posee. En este período se ha trabajado con distintos tipos de muestras, especialmente con aerosoles atmosféricos. Este método es muy apropiado para el análisis de muestras biológicas por las siguientes razones: es muy sensible y preciso, es multielemental pudiéndose analizar en principio desde el aluminio en adelante, sólo requiere de una pequeña cantidad de muestra y es especialmente apropiado para el análisis de pequeñas cantidades de elementos más pesados en matrices compuestas por elementos livianos, como es el caso de las muestras orgánicas.

El propósito de este trabajo fue desarrollar una metodología usando el método

PIXE para hacer análisis elemental de trazas en muestras biológicas. Una vez establecida esta metodología, se analizaron muestras de plasma sanguíneo en colaboración con un proyecto realizado por investigadores del Instituto de Nutrición y Tecnología de Alimentos de la Universidad de Chile.

Las concentraciones de elementos trazas en plasma sanguíneo es de una parte por millón (ppm) o menor. Para determinar estas concentraciones se debe optimizar el método de modo de conseguir el límite de detección necesario y disponer de un procedimiento cuantitativo que minimice los errores del análisis. Se debe tener especial cuidado con la contaminación en el tratamiento de las muestras y en la preparación de los blancos.

El límite de detección depende de las características de la irradiación y del montaje experimental. Estas son: el tipo de partículas y su energía, la corriente del haz y el tiempo de irradiación, las características de la electrónica y detector (el nivel de ruido, la resolución en energía, el área sensible del detector, etc); los materiales usados en el montaje y la preparación de los blancos.

La exactitud tiene relación con: la calibración cuantitativa del método, la preparación de los blancos, la estabilidad del sistema de detección, la calidad de los espectros (linealidad y resolución en energía), la estadística de los picos y la correcta determinación de sus áreas.

Los blancos fueron preparados con un tratamiento mínimo de las muestras de modo de evitar su contaminación. A las muestras de plasma sanguíneo se les agregó un estándar interno, lo que resultó ser fundamental para normalizar el análisis y corregir por tiempo muerto. Se analizaron distintos materiales plásticos usados para depositar las muestras, encontrándose en todos ellos contaminación excepto en uno. Este fue usado para preparar los blancos los que se pegaron en anillos de PVC, evitándose así rugosidades que pudieran producir depósitos no homogéneo de las muestras.

Se estudiaron las mejores condiciones de irradiación de los blancos, dentro

de las posibilidades técnicas disponibles. Se hicieron mediciones con distintas características del haz de protones tales como: frecuencia y ancho de pulsación, intensidad y energía; determinándose el efecto que estas condiciones tienen sobre la pérdida de señales (tiempo muerto) y límite de detección.

Para reducir la radiación de fondo se acondicionó el sistema de colimación del haz y se usó un blindaje apropiado.

Se determinaron algunas características del sistema de detección tales como linealidad, estabilidad y comportamiento con tasas altas de conteo. Se evaluó las condiciones de la electrónica que permiten reducir el ruido y mejorar la resolución en energía.

La calibración analítica se hizo irradiando blancos de densidad superficial elemental conocida y ajustando estos valores a partir de los parámetros físicos involucrados. Adicionalmente se determinaron características del detector tales como: área sensible, espesor de la capa muerta y del depósito de oro del cristal. Por último, se calcula y evalúan críticamente las correcciones por blanco grueso para muestras biológicas.

Finalmente se analizaron 16 muestras de plasma sanguíneo que fueron tomadas de mujeres en sus últimas semanas de embarazo. Se pudo determinar las concentraciones de cinco elementos mayoritarios y cuatro a nivel de trazas.

2 EL METODO PIXE

2.1 Breve resumen histórico

La radiación X fue descubierta por Röntgen en 1895. Quince años más tarde Barkla [4] obtiene una evidencia positiva de la emisión de rayos-X característicos, pero solo en 1913 Moseley [5,6] establece una relación entre la frecuencia de la radiación X característica y el número atómico del elemento en cuestión.

Este fue el punto de partida de la espectrometría de rayos-X que en sus inicios era utilizada solamente como una técnica de identificación elemental, debido a que dificultades prácticas y un equipamiento insuficiente no permitían hacer análisis elemental cuantitativo. Entre estas dificultades las principales eran conseguir un vacío adecuado y evitar la casi total pérdida de energía de los electrones (única radiación excitadora práctica que existía en esa época). Pese a estas dificultades, Moseley advirtió la posibilidad de determinar concentraciones de Zn y Cu en muestras de bronce, usando la razón de las intensidades de las líneas de rayos-X de ambos elementos.

En la década del 20 se comenzó a desarrollar la fluorescencia de rayos-X inducida por fotones (XRF). Pese a que los fotones no presentaban los problemas producidos con el uso de los electrones como fuente excitadora, no fue posible aun implementar esta técnica como método de análisis elemental cuantitativo, debido a la baja eficiencia de excitación de los fotones y a los sistemas de detección aun muy primitivos. Solo a comienzos de la década del 50 esta técnica comenzó a ser utilizada para fines cuantitativos, haciendo uso de instrumentación comercial.

En 1970 Johansson y sus colaboradores [7,8] mostraron las ventajas de usar partículas pesadas cargadas como fuente excitadora, ventajas que quedaron evi-

denciadas experimentalmente al irradiar muestras de aerosoles atmosféricos usando protones de aproximadamente 2 MeV de energía. Esto sumado al uso de los recién desarrollados detectores de Si(Li) dispersivos en energía, constituía una nueva y poderosa técnica de análisis elemental cuantitativo.

Desde entonces esta técnica ha sido estudiada y perfeccionada y se ha incorporado a ella todos los avances de la electrónica usada en el sistema de detección, el desarrollo de aceleradores comerciales de pequeño tamaño y los avances en el campo de la computación que han permitido disponer de un rápido y adecuado sistema de procesamiento de datos. Actualmente esta técnica es usada en el mundo en diversos laboratorios que disponen de instalaciones de iones acelerados y de los equipos de detección asociado, convirtiéndose en un método de análisis cuantitativo multielemental rápido y altamente sensible.

2.2 Espectro de rayos-X

Los electrones en el átomo solo pueden ocupar ciertos niveles de energía de acuerdo con las reglas de la Mecánica Cuántica. Estos niveles pueden ser determinados resolviendo la ecuación de onda que describe el sistema, aunque para átomos con varios electrones esto sólo es posible haciendo aproximaciones, debido a la complejidad del hamiltoniano en cuestión.

Cada nivel de energía puede ser caracterizado por tres números cuánticos: n , l y j ,

$$n = 1, 2, 3, \dots = K, L, M, \dots \quad (2.2.1)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots (n - 1) = s, p, d, \dots \quad (2.2.2)$$

$$j = |l \pm \frac{1}{2}| \quad (2.2.3)$$

Un átomo puede ser excitado mediante algún mecanismo que le entregue energía a sus electrones, produciendo una o más vacancias en alguna de sus capas. La desexcitación se produce mediante la transición de electrones desde alguna de las capas más externas llenando la vacancia. Cada transición tiene una probabilidad de ocurrencia y no todas están permitidas, debiendo cumplir las siguientes reglas de selección:

$$\Delta n = \text{sin restricción} \quad (2.2.4)$$

$$\Delta l = \pm 1 \quad (2.2.5)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (2.2.6)$$

Esta diferencia de energía puede ser emitida como un fotón de energía igual a la diferencia energética de los niveles, o bien a través de procesos no radiativos tales como la emisión de electrones Auger o de transiciones Coster-Kronig [9]. Estos procesos no son radiativos puesto que, aunque producen vacancias y posteriormente se emite también un fotón, la energía de éste no es igual a la diferencia de niveles energéticos de la vacancia original y del nivel superior de donde proviene el electrón que llena tal vacancia.

Los niveles atómicos y las transiciones se muestran en la figura 2.1. Las energías e intensidades relativas de las líneas de emisión se pueden encontrar en tablas [10,11,12].

En el proceso de emisión de electrones Auger, ilustrado en la figura 2.2, se produce una autoionización debido a la interacción electrostática entre dos electrones de un átomo que inicialmente tiene una vacancia. La energía de excitación es traspasada a un electrón de una capa más externa, él que es liberado del átomo con una energía cinética igual a la diferencia entre la energía de excitación original

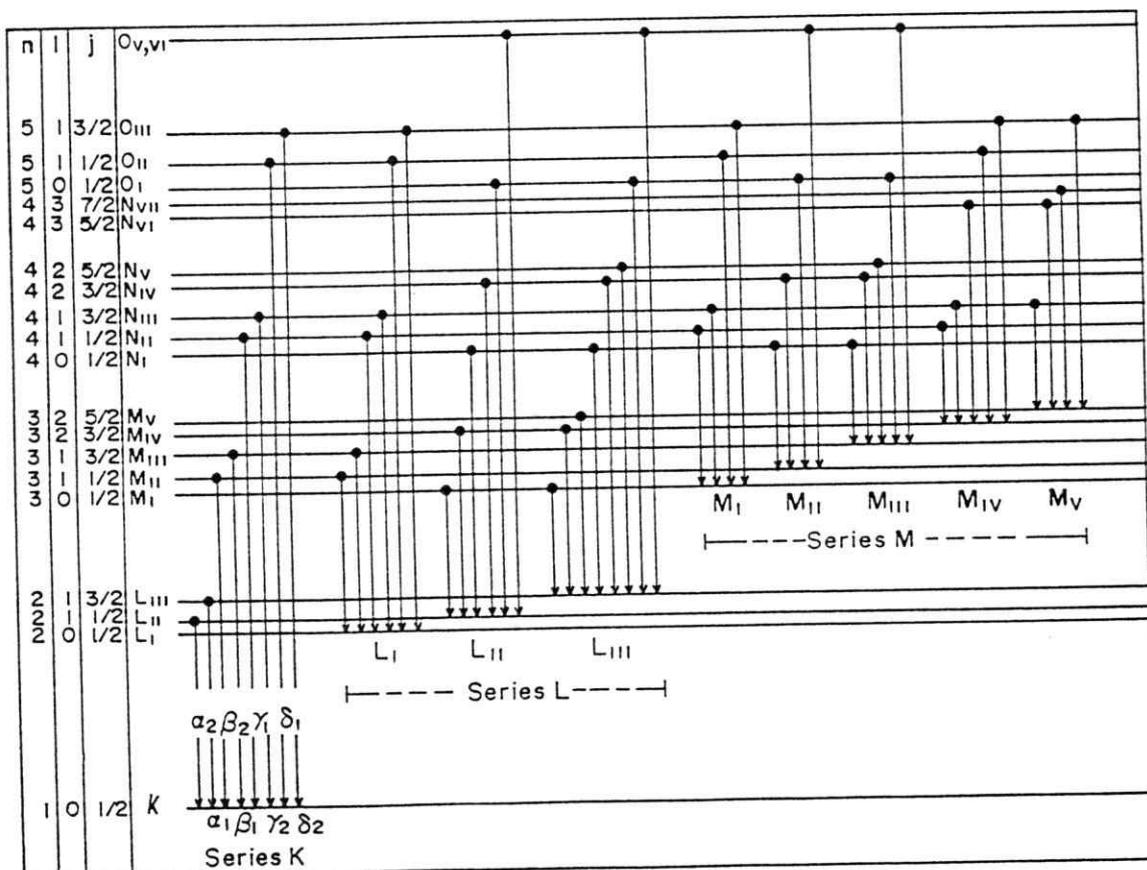


Figura 2.1- Niveles de energía y transiciones atómicas.

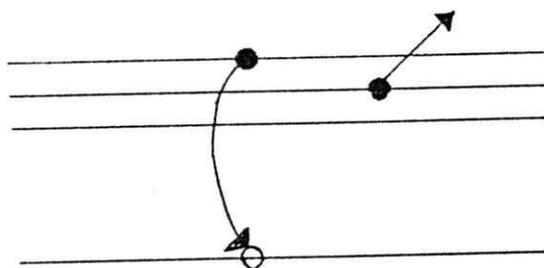


Figura 2.2- Esquema de transiciones Auger.

del átomo y de la energía de ligazón de la capa en que el electrón fue liberado.

Las transiciones Coster-Kronig se producen entre subcapas con un mismo número cuántico principal y consisten en que la vacancia es llenada por un electrón de la otra subcapa, produciéndose un corrimiento en la vacancia original (figura 2.3).

Como se mostrará en la sección 4.2, un detector de Si(Li) permite detectar fotones en un intervalo de 1 keV a 30 keV, región del espectro donde su eficiencia es suficiente para hacer análisis cuantitativo. Esto permite medir líneas K para elementos con $11 \leq Z \leq 50$, líneas L para elementos con $Z \geq 30$ y líneas M para $Z \geq 60$. En la figura 2.4 se muestra un espectro de líneas de emisión de los elementos presentes en una muestra de material particulado suspendido en el aire de una mina, tomado con nuestro detector. La identificación de la energía de las líneas del espectro y el uso de tablas apropiadas permite reconocer los elementos presentes.

Debido a las numerosas transiciones posibles en el intervalo de energía de detección y a la capacidad de resolución del detector, son muchas las posibles superposiciones de picos. Además están presentes los picos de escape, producto de la fluorescencia del Si del detector y que a veces no es reabsorbida por éste, sino que sale del cristal produciéndose una pérdida de amplitud de 1870 eV en la señal original. También puede ocurrir la detección simultánea o muy próxima de dos

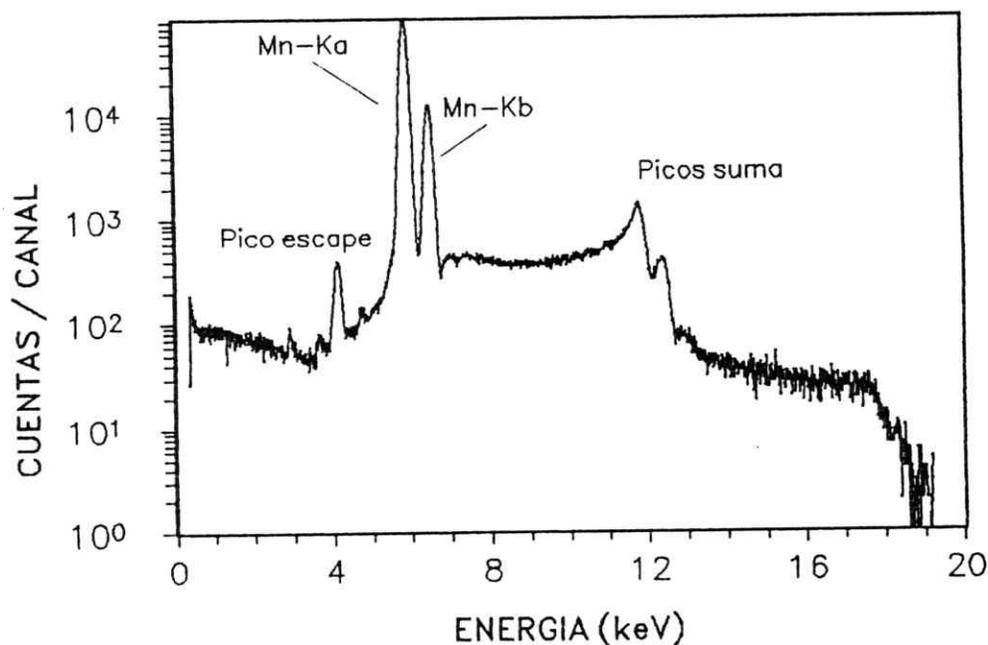


Figura 2.5- Espectro de una fuente de ^{55}Fe donde se aprecia el apilamiento de señales.

2.3 Formulación del PIXE como método analítico cuantitativo

PIXE como método cuantitativo se basa en la proporcionalidad entre el número de átomos de cada elemento presente en el blanco irradiado y el número de rayos-X característicos detectados. Conociendo este factor de proporcionalidad se puede determinar el número de átomos de cada elemento presente en el blanco.

Supongamos que irradiamos un blanco que contenga cierto elemento de número atómico Z y densidad volumétrica de átomos $M(x, y, z)$. Sea dX el número de rayos-X característicos a ese elemento emitidos en un volumen dV del blanco al ser irradiado con una corriente de partículas de densidad superficial $I(x, y, t)$. Tomando los ejes de referencia indicados en la figura 2.6, se tiene que :

$$dX = \sigma_p(E) I(x, y, t) M(x, y, z) dV dt \quad (2.3.1)$$

donde $\sigma_P(E)$ corresponde a la sección eficaz de producción de rayos-X para partículas de energía E y carga q .

Sin embargo solo una fracción de estos rayos-X es detectada, puesto que parte es atenuada en el propio blanco (autoabsorción) y en los distintos materiales que encuentra a su paso, tales como la ventana de la cámara de irradiación, la capa de aire y, posiblemente, filtros. Los filtros son láminas de algún material, por lo general plástico, que son colocados en el paso de la radiación si se desea atenuar preferentemente cierta región del espectro, por ejemplo la radiación de baja energía. Además de esta atenuación, solo una parte $\Omega/4\pi$ de la radiación alcanza al detector, él que sustenta un ángulo sólido Ω . Finalmente de estos fotones solo una fracción ξ es detectada, debido a la eficiencia propia del detector.

De esta forma los dN_x rayos-X detectados vienen dado por:

$$dN_x = T_b(x, y, z) T_v T_a T_f \frac{\Omega(x, y)}{4\pi} \xi dX \quad (2.3.2)$$

donde T_b , T_v , T_a y T_f corresponden respectivamente a los factores de transmisión de los fotones al atravesar los distintos materiales que componen el blanco, la ventana de la cámara, la capa de aire y el filtro.

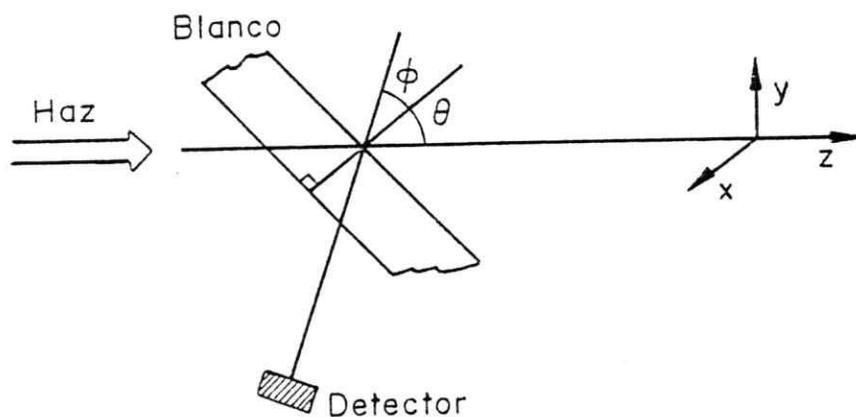


Figura 2.6- Sistema de coordenadas adoptado para la irradiación de los blancos.

Los factores de transmisión pueden ser calculados de acuerdo a la ley de Lambert-Beer [13]:

$$T = \exp\left[-\sum_i \mu_i x_i\right] = \exp\left[-\sum_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \rho_i x_i\right] \quad (2.3.3)$$

donde μ_i , $(\mu/\rho)_i$, ρ_i y x_i son respectivamente el coeficiente de atenuación lineal, el coeficiente de atenuación másico (más comúnmente disponible en tablas), la densidad y espesor del i -ésimo elemento componente de cada material atravesado por la radiación.

El coeficiente de atenuación másico para cada elemento depende de la energía del fotón incidente y puede ser obtenido con las siguientes relaciones:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sigma_T \frac{A_o}{A} \quad (2.3.4)$$

$$\sigma_T = \sigma_{fe} + \sigma_{coh} + \sigma_{inc} \quad (2.3.5)$$

donde A_o es el número de Avogadro, A es el peso atómico del elemento en cuestión y σ_T corresponde a la suma del efecto fotoeléctrico, scattering coherente e incoherente. Para las energías de las líneas usadas en PIXE, el efecto fotoeléctrico domina sobre los demás.

Si el material atenuador está compuesto por más de un elemento, como es el caso del blanco, el atenuador y el aire, la ecuación 2.3.4 se puede tratar más fácilmente en términos del coeficiente de atenuación másico del material, de la siguiente forma:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \omega_i \quad (2.3.6)$$

donde ω_i son las fracciones de peso de cada elemento componente del material.

Con esto 2.3.3 queda:

$$T = \exp\left(-\frac{\mu}{\rho}\right) \rho x \quad (2.3.7)$$

donde la densidad ρ y el espesor x se refiere ahora al material compuesto.

Haciendo uso de las ecuaciones 2.3.1 y 2.3.2, el número de rayos-X detectados viene dado por:

$$dN_x = \sigma_P(E) I(x, y, t) M(x, y, z) T_b(x, y, z) T_v T_a T_f \frac{\Omega(x, y)}{4\pi} \xi dV dt \quad (2.3.8)$$

La integrabilidad de la ecuación 2.3.8 requiere del conocimiento exacto de cada uno de sus términos, algo que en la práctica no es posible. Sin embargo, se pueden manejar algunos aspectos experimentales de modo de cumplir con hipótesis de trabajo que simplifican el problema, además de usar valores medios para algunos términos de esta ecuación. Las siguientes hipótesis reflejan condiciones realistas de trabajo y permiten simplificar considerablemente la ecuación 2.3.8:

- i) La distancia entre el blanco y el detector es mucho mayor que las dimensiones del blanco. Con esto el ángulo sólido $\Omega(x, y) = \Omega$.
- ii) Tanto la distribución elemental en el blanco como su espesor es homogéneo, de modo que $M(x, y, z) = M$. Esto más la hipótesis i) implica que $T_b(x, y, z) = T_b(z)$.
- iii) Es posible homogenizar el haz haciendo uso de una lámina difusora o desenfocándolo con los cuadrupolos. En tal caso se tiene que $I(x, y, t) = I(t)$,
- iv) Algunos tipos de blancos son posibles de preparar como una lámina delgada de modo que se puede considerar la autoabsorción nula, es decir $T_b(x, y, z) = 1$, y es posible despreciar la pérdida de energía de las partículas en su paso por el blanco, de modo que $\sigma_P(E) = \sigma_P$.

La última hipótesis requiere condiciones en general más difíciles de conseguir. En caso que esta hipótesis no se cumpla, se tiene el caso llamado *blanco grueso*; el que debe ser tratado de otra manera.

Si se cumplen las tres primeras hipótesis la ecuación 2.3.8 se reduce a:

$$N_x = \frac{P}{s} T_v T_a T_f \frac{\Omega}{4\pi} \xi \int_v M \sigma_P(E) T_b(z) dV \quad (2.3.9)$$

donde P es el número de partículas con que fue irradiado el blanco durante el tiempo que fueron detectados los N_x rayos-X y s es la sección transversal del haz de partículas.

Es posible calcular numéricamente la integral de esta ecuación considerando que el blanco está formado por n capas, cada una con un número N/n de átomos del elemento analizado y calculando la sección eficaz σ_P y la autoabsorción T_b para cada una de las j -ésima capa. Así la integral de la ecuación 2.3.9 se puede expresar como:

$$\int_v M \sigma_P(E) T_b(z) dV = N \sum_{j=1}^{j=n} \frac{1}{n} \sigma_P[E(j)] T_b(j) \equiv N \Sigma \quad (2.3.10)$$

Con esto la ecuación 2.3.9 se puede expresar como sigue:

$$N_x = \frac{P}{s} T_v T_a T_f \frac{\Omega}{4\pi} \xi N \Sigma \quad (2.3.11)$$

Si se cumple la cuarta hipótesis, es decir, si el blanco es delgado, entonces $\Sigma = \sigma_P$.

Usando la simbología y unidades indicadas en la tabla 2.1 y los factores de conversión 2.3.12 y 2.3.13, podemos expresar la ecuación 2.3.11 en unidades más convenientes (ecuación 2.3.14).

$$N = \frac{A_o m 10^{-6}}{A} \quad (2.3.12)$$

$$P = \frac{Q 10^{-6}}{q e} \quad (2.3.13)$$

$$N_x = 3.761 \times 10^6 \frac{Q}{qs} T_v T_a T_f \frac{\Omega}{4\pi} \xi \Sigma \frac{m}{A} \quad (2.3.14)$$

Es conveniente definir el factor de respuesta R , de la siguiente forma:

$$R = 3.761 \times 10^6 \frac{1}{q} T_v T_a T_f \frac{\Omega}{4\pi} \xi \Sigma \frac{1}{A} \quad (2.3.15)$$

con esto la ecuación 2.3.14 se reduce a:

$$m = N_x \frac{s}{QR} \quad (2.3.16)$$

Para esta última ecuación, es conveniente distinguir dos casos:

v) El haz cubre todo el blanco, con lo que la ecuación 2.3.16 da directamente la relación entre el número de rayos-X detectados y la masa total m_T del elemento analizado. En este caso debemos conocer el área transversal s del haz,

vi) El haz cubre parte del blanco, de modo que la masa m en la ecuación 2.3.16 se refiere solamente a la sección del blanco irradiado por el haz. Si el blanco tiene una densidad superficial elemental uniforme d y un área total conocida, es conveniente usar la siguiente relación:

$$m = \frac{d s}{\cos \theta} \quad (2.3.17)$$

donde $s/\cos \theta$ corresponde al área del blanco efectivamente irradiado.

Usando la relación 2.3.17 y la ecuación 2.3.16, se obtiene la densidad superficial elemental:

| Simbolo | Magnitud | Unidad |
|------------|---|---|
| N | número de átomos del elemento analizado cubierto por el haz | - |
| P | número de partículas con que es irradiado el blanco | - |
| d | densidad superficial de masa del elemento analizado | $\mu\text{g cm}^{-2}$ |
| M | densidad volumétrica de átomos del elemento analizado | cm^{-3} |
| m | masa del elemento analizado cubierta por el haz | μg |
| m_T | masa total del elemento analizado presente en el blanco | μg |
| s | sección transversal del haz | cm^2 |
| σ_P | sección eficaz de producción de rayos-X | barn (10^{-24}cm^2) |
| q | carga de la partícula incidente | carga del electrón |
| A | masa atómica del elemento | g |
| Q | carga total irradiada | μC |
| Ω | ángulo sólido de detección | sr |
| θ | ángulo formado por el haz y la normal al blanco | rd |
| A_o | número de Avogadro | $6.02486 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| e | carga del electrón | $1.60206 \times 10^{-19} \text{ C}$ |

Tabla 2.1- Símbolos, unidades y magnitudes usadas.

$$d = \frac{N_x \cos \theta}{Q R} \quad (2.3.18)$$

expresión que es independiente de la sección transversal s del haz. Como la masa total del elemento analizado, viene dado por el producto de su densidad superficial d y el área total del blanco a , la relación entre la masa total del elemento y el número de rayos-X detectados, viene dado por:

$$m_T = \frac{N_x a \cos \theta}{Q R} \quad (2.3.19)$$

La utilidad de definir el factor de respuesta usado en las ecuaciones 2.3.16 y 2.3.19, es que este factor se puede determinar irradiando blancos extensos homogéneos, de densidad superficial elemental d conocida, por lo general blancos puros. Para ello usamos la ecuación 2.3.18, teniéndose que:

$$R = \frac{N_x \cos \theta}{Q d} \quad (2.3.20)$$

La calibración cuantitativa del método PIXE se basa en la determinación del factor de respuesta.

Una alternativa a las formas de análisis que usan las ecuaciones 2.3.16 y 2.3.19 —las que requieren del conocimiento del área transversal del haz en el primer caso y que el blanco sea homogéneo en ambos casos, lo que no siempre es posible— es el uso de un estándar interno. Esta técnica consiste en introducir en forma homogénea en el blanco, una concentración conocida C_S de un elemento que no esté presente en el material que se está analizando.

Haciendo uso de la ecuación 2.3.16, se determina la masa irradiada de cada elemento presente en el blanco, incluyendo la del estándar. La concentración C_E de cada elemento, viene dado por el cociente de su masa m_E y la masa del blanco m_M cubierta por el haz:

$$C_E = \frac{m_E}{m_M} \quad (2.3.21)$$

Puesto que la concentración C_S del estándar es conocida, la masa del blanco cubierta por el haz puede determinarse usando la siguiente relación:

$$m_M = \frac{m_S}{C_S} \quad (2.3.22)$$

donde el subíndice S se refiere al estándar. Usando 2.3.21 y 2.3.22, la concentración de cada elemento presente en el blanco resulta ser:

$$C_E = \frac{m_E}{m_S} C_S \quad (2.3.23)$$

Usando la ecuación 2.3.16, esto último se puede expresar como sigue:

$$C_E = \frac{N_{xE}}{N_{xS}} \frac{R_S}{R_E} C_S \quad (2.3.24)$$

donde N_{xE} y N_{xS} corresponden al número de rayos-X detectados, provenientes del elemento analizado y del estándar respectivamente.

Las concentraciones a las que se refiere la ecuación 2.3.24 corresponden a los valores medidos en el blanco. Sin embargo estas pueden no ser iguales a las de la muestra original tanto para el elemento analizado como para el estándar. Esto puede ocurrir, por ejemplo si el blanco fue preparado a partir de una dilución de una muestra en estado líquido, y el estándar es también una solución. Puede ocurrir además que la solución estándar contenga cierta cantidad de algún elemento que está presente en la muestra, siendo necesario restar esta cantidad para determinar la concentración en la muestra.

Supongamos que el blanco es preparado depositando un volumen V_D de una dilución formada por un volumen V_M de la muestra y un volumen V_E de la solución del estándar. El cociente de las concentraciones del elemento analizado y del estándar es el mismo en el blanco y en la dilución, es decir, la

ecuación 2.3.24 es válida también para las concentraciones de la dilución. Por lo tanto la ecuación 2.3.24 se puede expresar en términos de las masas del elemento analizado y del estándar presentes en la dilución, multiplicando sus concentraciones por el volumen V_d de la dilución:

$$m_{ED} = \frac{N_{xE}}{N_{xS}} \frac{R_S}{R_E} m_{SD} \quad (2.3.25)$$

donde m_{ED} y m_{SD} son la masa total del elemento analizado y del estándar respectivamente, presentes en la dilución.

La masa del elemento analizado en la muestra es igual a m_{ED} menos la masa $m_{E:SD}$ del mismo elemento introducida por el estándar y su concentración es el cociente entre esta diferencia y su volumen V_M :

$$C_{EM} = \left[\frac{N_{xE}}{N_{xS}} \frac{R_S}{R_E} m_{SD} - m_{E:SD} \right] \frac{1}{V_M} \quad (2.3.26)$$

Cabe hacer notar que la determinación de la concentración elemental en la muestra es independiente del volumen depositado en el blanco.

Las ventajas de usar el método de estándar interno son:

- no requiere de blancos homogéneos, sino que el estándar esté homogéneamente distribuido respecto a los elementos analizados.
- no es necesario masar el blanco,
- no se necesita conocer la sección transversal del haz: que sea homogéneo o que cubra todo el blanco,
- el análisis se hace independiente de la medición de la carga irradiada, del ángulo sólido y de otros factores geométricos que puedan variar en las distintas irradiaciones. Los errores sistemáticos no alteran los resultados,
- no es necesario hacer correcciones por tiempo muerto.

2.4 Sección eficaz de ionización

Merzbacher y Lewis en su clásico trabajo de 1958 [14], tratan el problema de la ionización de capas electrónicas internas, producida por la interacción con protones y partículas alfa. Sus cálculos están basados en la primera aproximación de Born para ondas planas (PWBA). Estos resultados no son lo suficientemente exactos como para ser utilizados en una determinación cuantitativa. Esta teoría se desvía de los valores experimentales, especialmente a bajas energías del ion incidente, debido a que no toma en cuenta la deflexión Coulombiana de la trayectoria del proyectil incidente ni corrige la energía de ligazón de los electrones en el átomo producidas por la presencia del proyectil.

Basbas et al. [15,16] toman en cuenta estos efectos y obtienen resultados que concuerdan muy bien con los datos experimentales.

Brandt y Lipicki [17] obtienen una expresión teórica (ECPSSR) para la sección eficaz de ionización σ_I basada en la PWBA, corrigiendo por la pérdida de energía y deflexión Coulombiana del ion incidente durante la colisión; por la variación de energía de ligazón, la polarización y el movimiento relativista de los electrones. Este modelo mejora el acuerdo obtenido por PWBA respecto a los datos experimentales y es utilizado por Paul [18] para obtener una función analítica para σ_I con protones para la capa K, ajustando 3200 puntos experimentales disponibles hasta entonces.

García [19,20] desarrolló la teoría de encuentro binario (BEA) en la que trata la colisión como la interacción del ion incidente y un electrón libre y solamente corrige el efecto de la repulsión ion-núcleo. Esta teoría tiene buen acuerdo con los datos experimentales y entrega una ley de escala para σ_I en términos de la energía de ionización del electrón y de la energía del proyectil incidente.

Johansson et al. [21] en un completo trabajo de revisión publicado en 1976, mejora el acuerdo entre los valores teóricos obtenidos por BEA y los experimentales disponibles hasta esa fecha, usando una parametrización de la curva universal de

García, para ajustar un polinomio de quinto grado a 316 valores experimentales de σ_I para la capa K y 158 valores para la L.

Orlić et al. [22] obtienen valores para σ_I a partir de la aproximación ECPSSR usando los obtenidos por Cohen [23] y las tablas de la función universal dadas por Benka [24]. Los valores así obtenidos son multiplicados por la función analítica s dada por Paul [25] para obtener un mejor acuerdo con valores experimentales promedio. De acuerdo a Orlić la sección eficaz de producción para la línea K_α calculada con estos resultados tienen un error menor que 2 % para $20 \leq Z \leq 50$ y de 3 % para $20 \leq Z$.

En la sección 4.2 se comparan los valores obtenidos por PWBA, ECPSSR, Paul, Johansson y Orlić.

2.5 Sección eficaz de producción

La sección eficaz de producción σ_P de una capa o subcapa se define como la probabilidad que en la interacción del proyectil y el átomo, se genere una vacancia y esta sea llenada a través de una transición radiativa. Esta se puede expresar como el producto de la sección eficaz de ionización σ_I y el rendimiento de fluorescencia w , el que corresponde a la probabilidad de que la vacancia sea llenada a través de una transición radiativa. El rendimiento de fluorescencia es entonces el cociente entre el número de fotones emitidos dividido por el número de vacancias primarias llenadas en tal transición. Expresado en términos de secciones eficaces, se tiene que:

$$w = \frac{\sigma_P}{\sigma_I} \quad (2.5.1)$$

En el caso de la capa K no son posibles transiciones Coster-Kronig, ya que este nivel no tiene subcapas. Para el resto de las capas las transiciones Coster-Kronig son posibles, ya que se pueden producir intercambios de vacancias entre las sub-

capas. Por otro lado la sección eficaz de ionización es distinta para cada subcapa, de modo que el rendimiento promedio de cada capa depende de las características de la radiación ionizante. La sección eficaz de producción para cada capa viene dado por la suma de las secciones eficaces de producción de sus subcapas:

$$\sigma_P = \sum_{i=1}^l \sigma_P^i \quad (2.5.2)$$

donde l es el número de subcapas.

Cada término de esta suma debe considerar las probabilidades de transiciones Coster-Kronig f_{ij} entre las subcapas (denotadas por los subíndices i, j), y su respectivo rendimiento de fluorescencia, que contiene el efecto de las transiciones Auger. Por ejemplo, para la capa L se tiene:

$$\sigma_P^{L_1} = \sigma_I^{L_1} w_{L_1} \quad (2.5.3)$$

$$\sigma_P^{L_2} = (\sigma_I^{L_2} + \sigma_I^{L_1} f_{12}) w_{L_2} \quad (2.5.4)$$

$$\sigma_P^{L_3} = (\sigma_I^{L_3} + \sigma_I^{L_2} f_{23} + \sigma_I^{L_1} (f_{12} f_{23} + f_{13})) w_{L_3} \quad (2.5.5)$$

La figura 2.7 ilustra una transición de la serie L_3 y las posibles transiciones Coster-Kronig.

Es necesario tener cuidado con estas últimas relaciones, debido a que la definición de rendimiento de fluorescencia debe ser consistente con los valores usados para las probabilidades de transición Coster-Kronig. El trabajo de Bambynek et al. [9] da un adecuado marco de referencia para la notación y definiciones al respecto. Es posible presentar el problema en términos de una distribución de vacancias alteradas, es decir, introducir las transiciones Coster-Kronig como un efecto que altera la probabilidad de creación de vacancias en cada subcapa (como lo hemos presentado nosotros) o introduciendo estas transiciones como factores

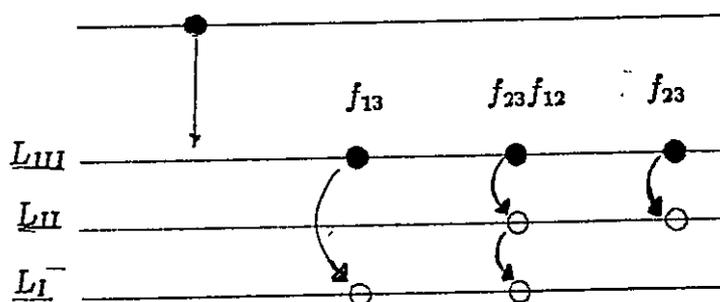


Figura 2.7- Transiciones posibles para la serie L_3 .

lineales de los rendimientos de fluorescencia de cada subcapa. Aunque estas formas son equivalentes, deben ser consistentes con sus propias definiciones.

Si se quiere determinar la probabilidad específica de una línea, se debe multiplicar la sección eficaz de producción de la capa (para las líneas K) o subcapa (para el resto de las líneas) por la probabilidad k de que esta ocurra. Por ejemplo la sección eficaz de producción de la línea $K_{\alpha 1}$ viene dada por:

$$\sigma_P^{K_{\alpha 1}} = \sigma_P^K k_{K_{\alpha 1}} \quad (2.5.6)$$

o para la línea $L_{\alpha 1}$:

$$\sigma_P^{L_{\alpha 1}} = \sigma_P^{L_3} k_{L_{\alpha 1}} \quad (2.5.7)$$

Los valores para w , k y f se pueden encontrar en tablas. [9,26,27,28,29].

Las transiciones Auger producen dos vacancias en capas superiores a la vacancia original y las transiciones radiativas una vacancia. Esto debe ser tomado en cuenta al usar las líneas L o M para fines analíticos. Otro efecto es la creación de más de una vacancia en la interacción del proyectil y el átomo, hecho más probable si se usan iones más pesados que los empleados en este trabajo.

2.6 Producción de fondo continuo

En un espectro obtenido con un detector de Si(Li), los picos correspondientes a las líneas de emisión están superpuestos sobre un fondo continuo de radiación. Este es producido principalmente en los siguientes procesos:

- a) radiación de frenado de electrones secundarios,
- b) radiación de frenado de las partículas del haz,
- c) scattering Compton de la radiación gamma proveniente de reacciones nucleares,
- d) radiación de frenado de electrones acelerados por electrización de blancos no conductores.

La radiación de fondo a bajas energías se debe principalmente a la radiación producida en el frenado de los electrones secundarios, que son arrancados de los átomos del blanco durante la interacción con las partículas del haz [30,12,31,32]. Tanto la teoría como los resultados experimentales [30,33] muestran que este efecto decrece fuertemente a partir de la energía cinética máxima T_M que puede transferir un proyectil de masa m_p y energía cinética T_p a un electrón en reposo de masa m_e . Para partículas no relativistas se tiene que:

$$T_M = \frac{4 m_p m_e}{(m_p + m_e)^2} T_p \quad (2.6.1)$$

Si $m_p \gg m_e$ se tiene que:

$$T_M \approx \frac{4 m_e}{m_p} T_p \quad (2.6.2)$$

Sin embargo los electrones están más o menos fuertemente ligados en el átomo y no están en reposo, por lo que la distribución de energía de los electrones secundarios arrancados en la dirección del haz excede a T_M y depende del número

atómico de los elementos que componen el blanco. La figura 2.8 muestra este comportamiento.

La generación de electrones secundarios está directamente asociada a los procesos de ionización de los átomos que componen el blanco, de modo que es importante reducir al máximo los elementos del blanco que aportan a este proceso y que no pueden ser analizados con PIXE. Tal es el caso de elementos livianos presentes en la matriz como el carbono, oxígeno y nitrógeno. Se debe también usar un material que soporte el blanco, por lo general materiales plásticos lo más delgado posible.

El fondo producido por el frenamiento de electrones secundarios se podría en principio reducir aun más, si el blanco fuese lo suficientemente delgado como para que los electrones secundarios escapen antes de ser frenados en él. Sin embargo, el espesor necesario para obtener tal efecto es tan pequeño [21,30], que en la práctica resulta muy difícil su preparación y manipulación. Folkmann [30] muestra que en blancos de grafito tan delgados como $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ no se evidencia una reducción significativa de la radiación de fondo en este sentido. Otra característica de esta radiación es de no ser isotrópa [21], teniendo un máximo cerca de los 90° en relación a la dirección del haz incidente y se reduce más hacia ángulos mayores que hacia los menores.

La radiación de frenado de los iones del haz se debe a colisiones cercanas de estos con los núcleos de los átomos de los distintos materiales que encuentra a su paso, como colimadores, copa de Faraday y el blanco. En los dos primeros casos, la radiación producida se puede atenuar interponiendo materiales que sirvan como blindaje, no así en el caso del blanco. La sección eficaz de producción de radiación para este proceso viene dada por [30]:

$$\frac{d\sigma_B}{dE_x} = C \frac{A_p Z_p^2 Z^2}{E E_x} \left(\frac{Z_p}{A_p} - \frac{Z}{A} \right)^2 \quad (2.6.3)$$

donde Z y A corresponden al número y masa atómica del átomo respectivamente; Z_p , A_p y E corresponden al número atómico, masa atómica y energía del proyectil

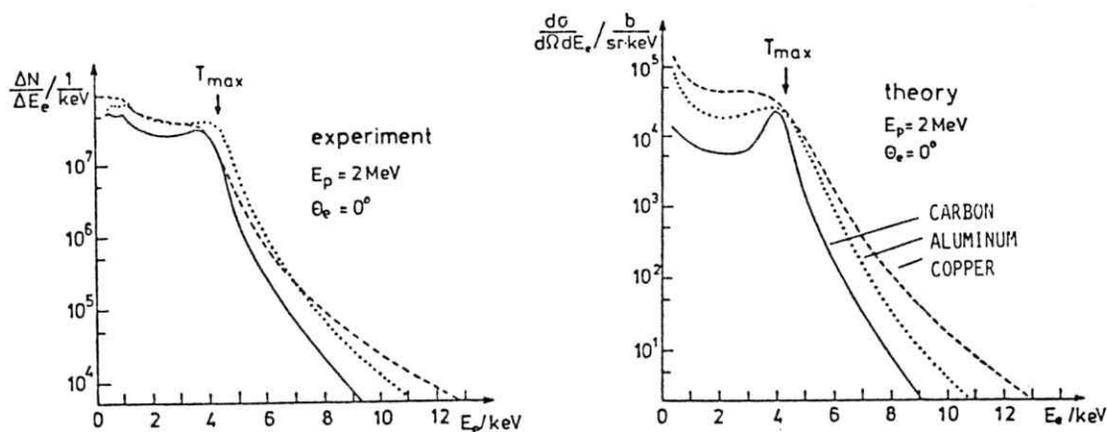


Figura 2.8- Distribución energética de electrones secundarios emitidos en la dirección del haz. (a) resultados experimentales, (b) aproximación por encuentro binario [34].

y E_x la energía de la radiación emitida. C es aproximadamente constante para las características del haz usado en PIXE. La ecuación 2.6.3 indica que si la relación carga-masa de las partículas del haz es similar a la de los átomos del blanco, esta radiación se reduciría considerablemente. Dado que la relación carga-masa para la mayoría de los elementos del blanco es cercana a 0.5, esto sugiere usar partículas como deuterones o alfas.

Otro componente de la radiación de fondo se debe a la radiación gamma producida en reacciones nucleares. Esta puede sufrir scattering Compton una o más veces en los materiales que rodean el detector o en éste mismo, generando radiación de menor energía que puede finalmente ser detectada. La magnitud de esta radiación depende fuertemente de los elementos que componen el blanco y del montaje experimental. Elementos que pudieran encontrarse en la matriz del blanco como ^{19}F y el ^{23}Na , presentan una alta sección eficaz de excitación de niveles nucleares de baja energía. Especial cuidado se debe tener en los materiales usados en el sistema de colimación, puesto que sobre él incide una cantidad de partículas del haz mucho mayor que la que finalmente llegan al blanco. También es importante

el material usado en la copa de Faraday. En relación a esto, es conveniente usar elementos cuya barrera Coulombiana sea superior a la energía de las partículas del haz. No es raro encontrar en la literatura [35,36] colimadores o blindajes de grafito, especialmente inadecuados debido a la alta probabilidad de la reacción $^{12}\text{C}(p,\gamma)^{13}\text{N}$. Además de la radiación gamma producida en la reacción misma, está presente la proveniente del decaimiento β^+ del ^{13}N . Materiales como tántalo o plomo son apropiados para tales propósitos. Las ventajas de usar partículas del haz con una relación carga-masa igual a 0.5 comentadas en el punto b), pueden ser anuladas por el aumento de radiación gamma producida en la interacción del proyectil con el blanco. Por ejemplo, el deuterón tiene una alta probabilidad de formar núcleos más pesados, en algunos casos en estados excitados, a través de reacciones del tipo $^a\text{X}(d,n)^{a+1}\text{X}$ o $^a\text{X}(d,p)^{a+1}\text{X}$.

Cuando se irradian blancos gruesos y con mala conductividad eléctrica estos tienden a cargarse positivamente, debido a la eyección de los electrones secundarios, produciendo descargas en el blanco y sus alrededores. Esta radiación forma un continuo que cubre todo el espectro de rayos-X [34]. Se ha sugerido diferentes métodos para reducir este efecto, como cubrir el blanco evaporando sobre el una delgada capa de un elemento conductor [30]. Mingat et al. [37] sugiere usar un campo magnético de 300 G transversal al plano del blanco para evitar la pérdida de electrones en él. Otra posibilidad [38] es poner en la trayectoria del haz y cerca del blanco una delgada lámina metálica, de modo que los proyectiles del haz arranquen hacia delante electrones que lleguen al blanco neutralizándolo, pero la forma más frecuente [39,40] es usar un cañón de electrones los que se hacen incidir sobre el blanco.

3 MONTAJE EXPERIMENTAL

3.1 Características del haz

En este trabajo se usó haces de protones generados con el ciclotrón isócrono de la Universidad de Chile, procedente de la Universidad de California, Davis, E.E.U.U. Un esquema de sus instalaciones se muestra en la figura 3.1.

Con este ciclotrón se han desarrollado haces de protones, deuterones y partículas alfa tanto en Davis como en nuestro laboratorio. En Davis se midió la energía de las partículas de los haces obtenidos y se hicieron cálculos de su energía en función de la frecuencia de alternancia del voltaje aplicado sobre las "des". Para protones en el modo de extracción push-push se obtuvo un solo valor a 2.1 MeV y en el modo push-pull ocho valores entre 5.0 MeV y 10.5 MeV. En el período que el ciclotrón ha estado en Chile se han extraído haces de protones principalmente en el modo push-pull entre 6.8 MeV y 9.5 MeV y entre 1.6 MeV y 2.2 MeV en el modo push-push.

En este trabajo se usaron protones de 6.8 MeV en el modo push-pull y de 1.9 MeV y 2.2 MeV en el modo push-push. En la sección 4.5 se discute por qué la energía más apropiada para el análisis de elementos minoritarios presentes en las muestras estudiadas resulta ser 2.2 MeV. Sin embargo, podría ser que protones en el rango de 2.2 MeV y 3 MeV fuesen más adecuados para este propósito; aunque no fué posible extraerlos. La energía más alta obtenida en modo push-push fue de 2.2 MeV y en el modo push-pull no se pudo bajar más que a 5 MeV.

Los valores para las energías se obtuvieron a partir de la frecuencia de alternancia del voltaje en las "des" usando la curva que relaciona la energía de los protones y esta frecuencia. La validez de esta curva ha sido verificada solamente

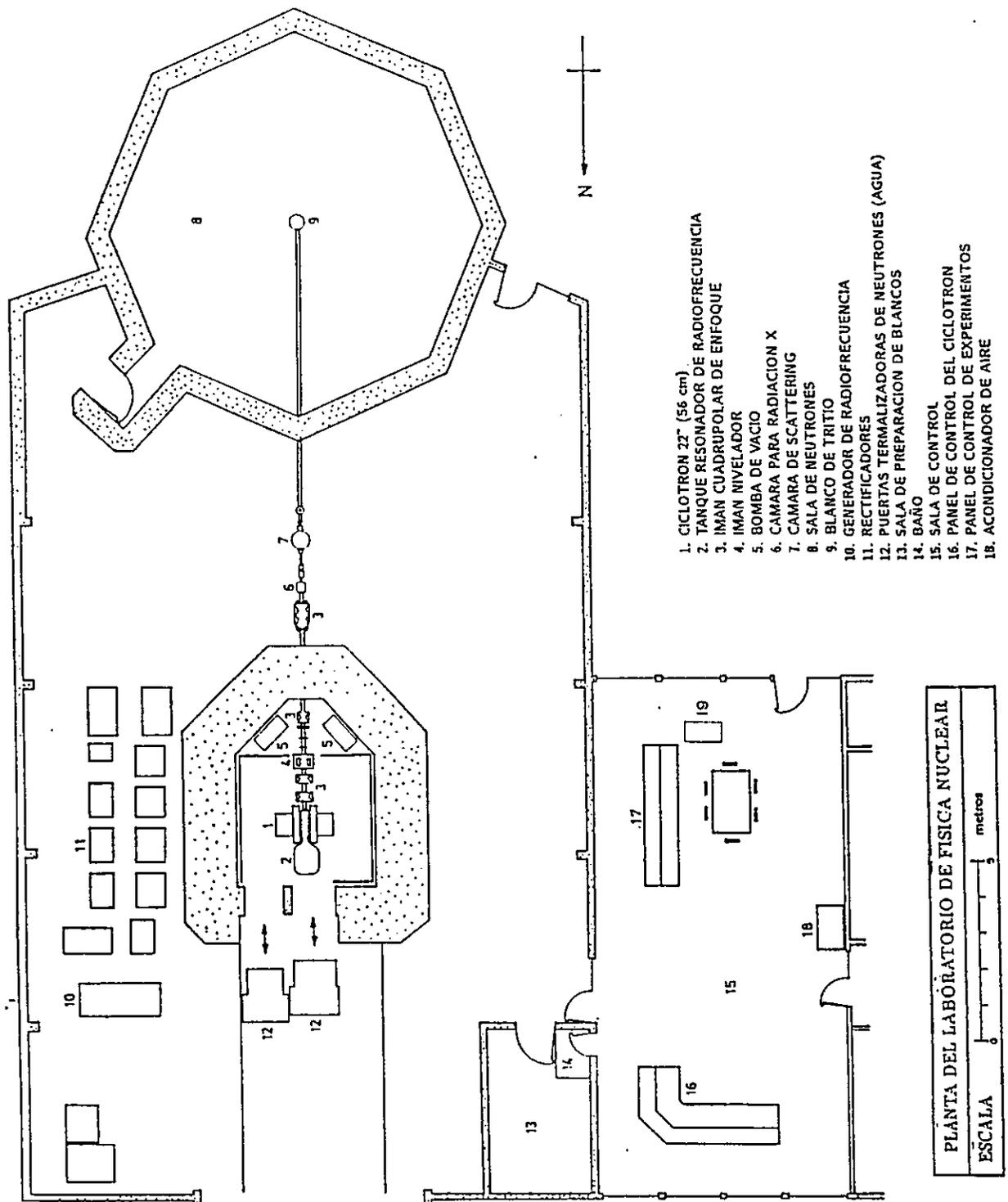


Figura 3.1 Planta del Laboratorio de Física Nuclear.

una vez en los últimos años. En 1987 se midió la energía de un haz de protones usando los métodos de cross-over y de tiempo de vuelo resultando ser de 6.8 MeV en ambos casos, valor que concuerda con el obtenido con la curva de frecuencia para 23.2 MHz en el modo push-pull.

El haz generado con este ciclotrón tiene dos pulsaciones, una rápida y una lenta. La pulsación rápida tiene una frecuencia que depende del tipo de partícula acelerada (masa y carga), del modo de extracción (push-push o push-pull) y de la energía de las partículas. Para protones en el rango de energía de 1.6 MeV a 8 MeV la frecuencia de pulsación rápida está entre 11.6 MHz y 25 MHz. El ancho y forma del pulso depende principalmente del ángulo que cubren las "des", lo que define la región de aceleración del ion y depende también del modo de extracción. Para este ciclotrón este ancho es aproximadamente un 15 % del período de pulsación, es decir, del orden de los nano segundos.

La pulsación lenta es forzada con una señal externa que actúa sobre el generador de radiofrecuencia, lo que produce un pulso de conducción del haz de ancho y frecuencia controlada. Esta pulsación es necesaria para permitir el enfriamiento de la zona de aceleración de los iones. La frecuencia máxima de esta pulsación es de unos 5 KHz y la limitante para usar frecuencias mayores es el transmisor de radiofrecuencia. El período de conducción del haz no debe ser mayor a 20 % del ciclo para conseguir una adecuada refrigeración, aunque esto depende de la energía de las partículas. Es posible extraer el haz usando una frecuencia mayor (10 KHz por ejemplo) si se usa un período de conducción de ~ 40 %, aunque no es recomendable hacerlo en forma rutinaria.

3.2 Irradiación de los blancos

La irradiación de los blancos se realizó en una cámara rectangular de aluminio de dimensiones $22 \times 19 \times 19$ cm³. Uno de sus lados es una tapa de acrílico desmontable del resto de la cámara. Esta tapa tiene un agujero de 1 cm de

diámetro, cubierto por una lámina de mylar ($C_{10}H_8O_4$)_n que sirve como ventana para la radiación proveniente de la cámara. Dependiendo del propósito de cada medición se usó una lámina de mylar de 6.3 μm o dos láminas de 40 μm cada una. Frente a la ventana se coloca el detector con una separación de 1 mm aproximadamente.

En la entrada de la cámara va una lámina de plomo de 1 mm de espesor con una perforación central de 2 cm de diámetro por la cual pasa parte del haz. Luego está ubicado un colimador de bronce que tiene al comienzo y al final una lámina de tántalo con una perforación de 6 mm de diámetro que define el haz que incide sobre el blanco.

La radiación gamma que se produce en la zona de colimación del haz y es emitida hacia el detector fué atenuada con bloques de plomo de 1 cm de espesor. Desde la ventana de mylar hacia el interior de la cámara se puso un cilindro de aluminio cubierto por dentro y por fuera con láminas de plomo de 1 mm de espesor, de modo de evitar que la radiación X inducida en materiales que no corresponden a la muestra llegue al detector. La zona que rodea la ventana de mylar fue también cubierta con una lámina de plomo de 1 mm de espesor.

La cámara tiene una torre a lo largo de la cual se mueve un portablancos, que puede contener seis blancos soportados en marcos de dos pulgadas. El portablancos puede moverse verticalmente desde el exterior, sin alterar el vacío de la cámara (10^{-5} Torr) y haciendo uso de barras debidamente calibradas, se puede posicionar cada blanco centrado respecto al haz. El ángulo formado por la dirección del haz y la normal al blanco es de 45° . Al final de la cámara se encuentra una copa de Faraday, con una lámina de tántalo en la zona donde incide el haz, conectada a un integrador de carga que permite medir la carga con que ha sido irradiado el blanco. El esquema de la cámara de irradiación se muestra en la figura 3.2.

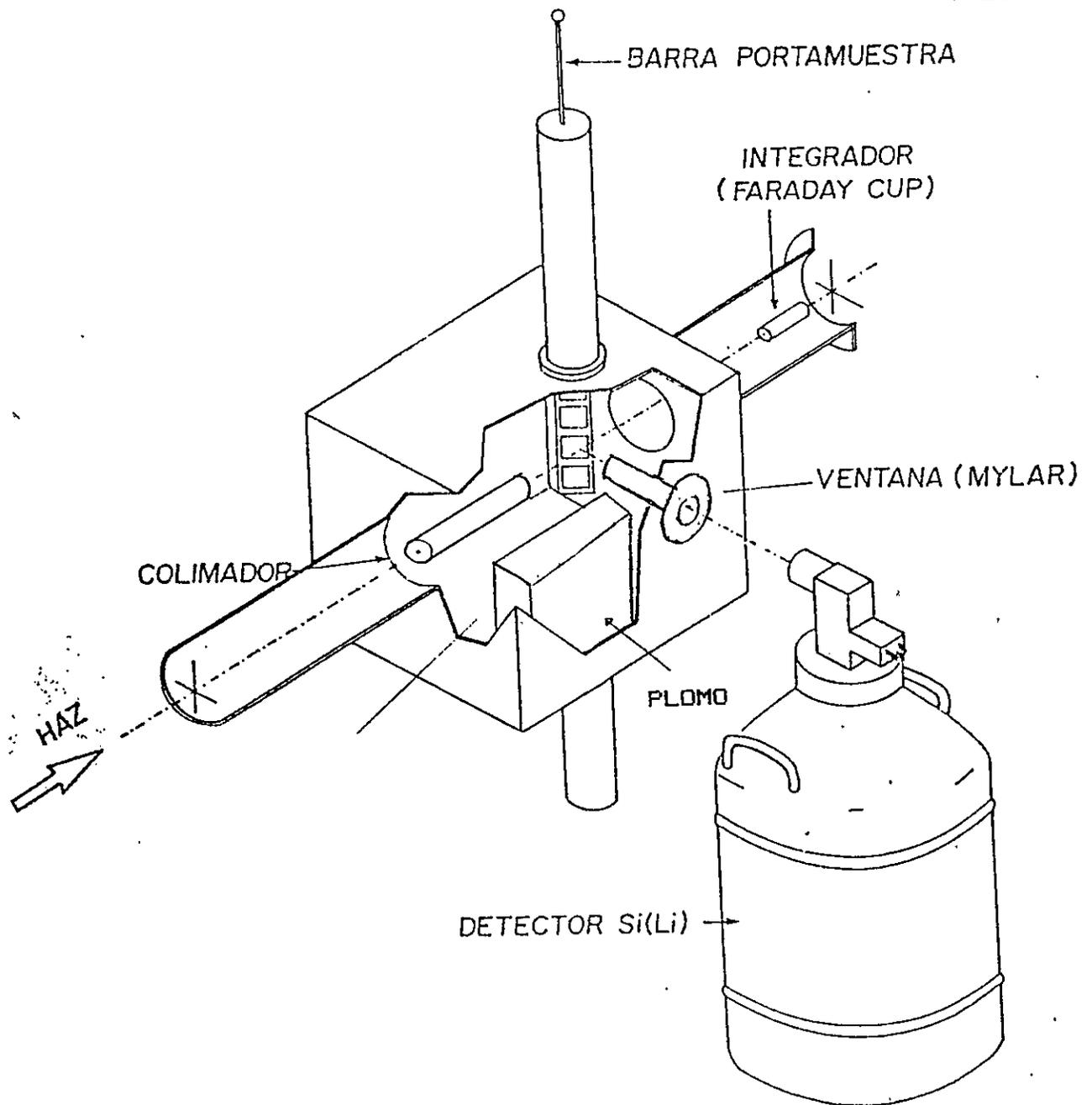


Figura 3.2- Cámara de irradiación de blancos.

3.3 Sistema de detección de rayos-X.

3.3.1 Descripción del sistema de detección

El sistema espectroscópico de rayos-X usado es de marca Canberra y está compuesto por un detector Si(Li) serie 7300, un preamplificador Pulse Optical Feedback modelo 2008, un amplificador modelo 2020 y un analizador multicanal (MCA) serie 40, modelo 4202.

El detector consta de un cristal semiconductor de silicio dopado con litio, sellado al vacío con una ventana frontal de berilio de 25 μm de espesor nominal y enfriado por un dedo frío conectado a un recipiente con nitrógeno líquido. El funcionamiento de un cristal semiconductor de Si(Li) como detector de radiación X se basa en que el fotón incidente es absorbido produciendo pares electrón-hueco, es decir, cargas negativas y positivas convirtiéndose momentáneamente en un conductor. Idealmente el número de cargas libres creadas en el cristal es proporcional a la energía del fotón absorbido. Esta carga es colectada por medio de un potencial eléctrico aplicado a través del cristal, generándose un pulso de carga por cada fotón detectado. La capacidad de alta resolución de un detector de este tipo radica en el gran número de pares creados por unidad de energía del fotón incidente. La energía promedio necesaria para crear un par electrón-hueco en un cristal de Si(Li) enfriado a 77 K es 3.8-3.9 eV. Este valor es superior a la brecha de energía del silicio de aproximadamente 1.1 eV, debido a que solo parte de la energía absorbida forma pares y la diferencia es transformada en otros procesos de excitación que comprometen a toda la red cristalina.

El preamplificador tiene realimentación óptica. Este tipo de preamplificador tiene un nivel de ruido menor que los con realimentación de resistencia, aunque tiene la desventaja de producir intervalos de bloqueo cuando se descarga el condensador de realimentación a través del FET (340 μs aproximadamente), intervalo en que las señales que llegan al preamplificador no son procesadas.

El amplificador tiene discriminador de umbral de ruido, circuito de restauración de señales al nivel base y ancho de pulso ajustable a través del tiempo de formación de pulsos. El ancho en la línea base de los pulsos amplificados es cerca de cinco veces el valor del tiempo de formación de pulsos.

El multicanal tiene incluido el convertidor análogo digital (ADC) con una frecuencia de barrido de 100 MHz. El sistema amplificador-multicanal tiene incorporado un circuito de eliminación de señales apiladas (PUR) y de corrección por tiempo muerto (LTC).

El apilamiento de señales ocurre cuando llegan al detector dos o más fotones con una separación temporal menor al tiempo que destina el amplificador en formar el pulso. Las señales apiladas son consideradas por el amplificador como una sola que es agregada al espectro como una cuenta de energía mayor a la correspondiente a las señales individuales, las que no son contabilizadas correctamente. Esto produce además un fondo continuo que empeora el límite de detección.

3.3.2 Corrección por tiempo muerto

La corrección por tiempo muerto se refiere al hecho de que no toda la radiación X detectada es almacenada en el multicanal como una cuenta en el pico asociado a su energía. En el sistema espectroscópico usado en este trabajo esto puede ocurrir por tres motivos: el fotón es detectado cuando el preamplificador está en un período de bloqueo, cuando ocurren apilamientos de señales y por último cuando una señal llega al ADC mientras está procesando una señal anterior; en tal caso el ADC no acepta la señal posterior. Estos efectos deben ser corregidos al hacer análisis cuantitativo, es decir, conocer el número de fotones no contabilizados.

El problema de corregir por tiempo muerto no es trivial y los métodos más utilizados para hacerlo son: usar circuitos electrónicos que permitan evaluar las pérdidas de señales, usar un estándar durante la irradiación y el tercer método consiste en cortar el haz cada vez que un fotón es detectado y no conectarlo hasta

que la señal no se termine de procesar, evitándose que se produzca apilamiento de señales. A continuación se discuten estas tres alternativas.

Los equipos comerciales para espectroscopía dispersiva en energía, usualmente tienen incorporados circuitos que permiten tanto eliminar señales apiladas como corregir los efectos producidos por tiempo muerto, siendo su lógica de funcionamiento y sus características, específicas para cada marca de fabricación.

En figura 3.3 se muestran dos espectros de radiación emitida por una fuente de ^{55}Fe , uno tomado con el PUR desactivado y el otro con el PUR activado. La tasa de conteo es de 5000 cuentas por segundo (tiempo vivo). El apilamiento de señales es de 15.3 % (cuentas por sobre la línea K_β del manganeso respecto al área K_α más K_β), que se reduce a 2.2 % usando el PUR. El apilamiento no es eliminado completamente debido a la resolución temporal de este circuito.

En nuestra electrónica el circuito encargado de eliminar las señales apiladas

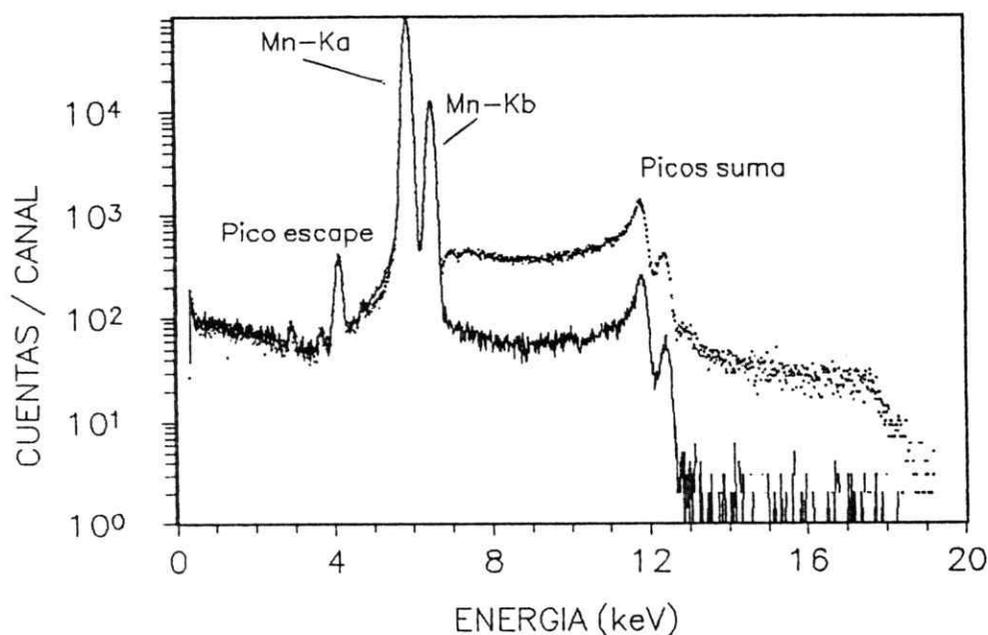


Figura 3.3- Espectros de una fuente de ^{55}Fe . La curva con línea continua corresponde al espectro tomado con el PUR activado y la punteada con el PUR desactivado.

y corregir por tiempo muerto distingue tres situaciones. La primera es el caso en que no ocurre apilamiento. La segunda es cuando existe apilamiento pero el segundo pulso (en orden temporal) ingresa al amplificador cuando el primero ya ha alcanzado su amplitud máxima y el ADC lo ha procesado. El tercer caso es similar al anterior excepto que el primer pulso no alcanza su amplitud máxima antes de que llegue el siguiente pulso al amplificador, caso en el cual el ADC considera la señal apilada como un pulso único.

La lógica usada por la electrónica en estos tres casos se ilustra en las figuras 3.4 a-c. El amplificador principal tiene dos amplificadores: uno espectroscópico lento (su valor se fija en el rango de $10 \mu\text{s}$ a $65 \mu\text{s}$) y de alta resolución en energía y un amplificador rápido (de algunas décimas de μs) utilizado para identificar el arribo de una señal, pero que tiene mala resolución en energía.

Cada vez que una señal ingresa al amplificador principal, el amplificador rápido genera un pulso lógico ST y cuando es analizada por el ADC, este envía un pulso lógico LG al amplificador principal que se prolonga desde que la señal supera el umbral del ADC hasta que es procesada por éste (cuando su amplitud comienza a decrecer). Además es generado un pulso lógico BL desde que la señal (apilada o no) supera la línea base hasta que vuelve a ella. Los pulsos ST, LG y BL son usados para diferenciar los tres casos de apilamiento.

En el primer caso (figura 3.4.a) no hay apilamiento y no es generado ningún pulso ST mientras dura el pulso LG. En este caso el amplificador no envía un pulso de eliminación al ADC, durante el cual éste sería inhibido para recibir una nueva señal. Para la corrección por tiempo muerto el amplificador envía al MCA un pulso DT que se extiende desde la llegada del pulso al amplificador principal hasta que su amplitud retorna a la línea base.

En el segundo caso (figura 3.4.b) se produce apilamiento pero la primera señal está suficientemente separada de la segunda como para que su amplitud no sea mayormente alterada (la subida de la segunda señal no afecta la amplitud de la

primera por ser muy rápida). En cambio la amplitud de la señal retardada si está alterada debido a la superposición con la cola de la primera señal. El ADC procesa por tanto solo la primera señal. El circuito reconoce esta situación ya que el inicio de la segunda señal ocurre cuando la primera no vuelve aun a la línea base y entonces el amplificador manda un pulso lógico de eliminación al ADC para que no acepte la señal retardada. El pulso DT se prolonga en este caso hasta que la última señal retorna a la línea base.

En el tercer caso (figura 3.4.c) las señales apiladas son producto de fotones que llegan al detector con una pequeña separación temporal, de modo que las señales han perdido completamente su amplitud original. Esta situación es distinguida del caso b) ya que la segunda señal llega antes de que la primera sea procesada por el ADC (el pulso ST ocurre en presencia de un pulso LG). En este caso el pulso de eliminación comienza antes de que termine el pulso LG de modo que ninguna de las señales apiladas es acumulada en el MCA. El pulso DT se prolonga en este caso hasta que una nueva señal es procesada por el ADC.

Para la corrección por tiempo muerto el multicanal tiene dos relojes, uno de tiempo real y otro de tiempo vivo. Este último mide el tiempo real pero se detiene durante los intervalos de tiempo muerto. Estos corresponden a: los intervalos de bloqueo del preamplificador, el DT generado por el circuito PUR/LTC y el tiempo que ocupa el multicanal en almacenar cada cuenta. La corrección por tiempo muerto se hace normalizando el tiempo de análisis al tiempo vivo, es decir, multiplicando la ecuación 2.3.16 o 2.3.19 según corresponda, por el cociente entre el tiempo real y en tiempo vivo.

Una forma de cuantificar la frecuencia de ocurrencia de los tres casos antes descritos y adicionalmente del bloqueo del preamplificador, es tomando un espectro de tiempo de los pulsos DT. Esto se hace midiendo su duración con un convertidor de duración a amplitud de pulso, que convierte el intervalo entre dos señales a un pulso cuya amplitud es proporcional al intervalo y que finalmente es acumulado

Figura 3.4- Diagrama de la lógica usada por el circuito PUR/LTC.

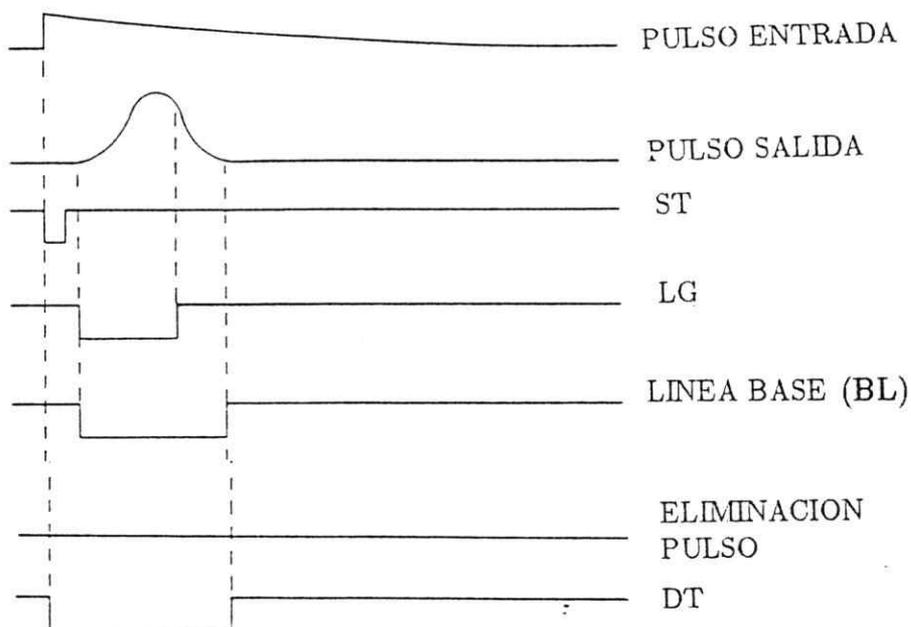


Figura 3.4.a- Caso en que no hay apilamiento de señales.

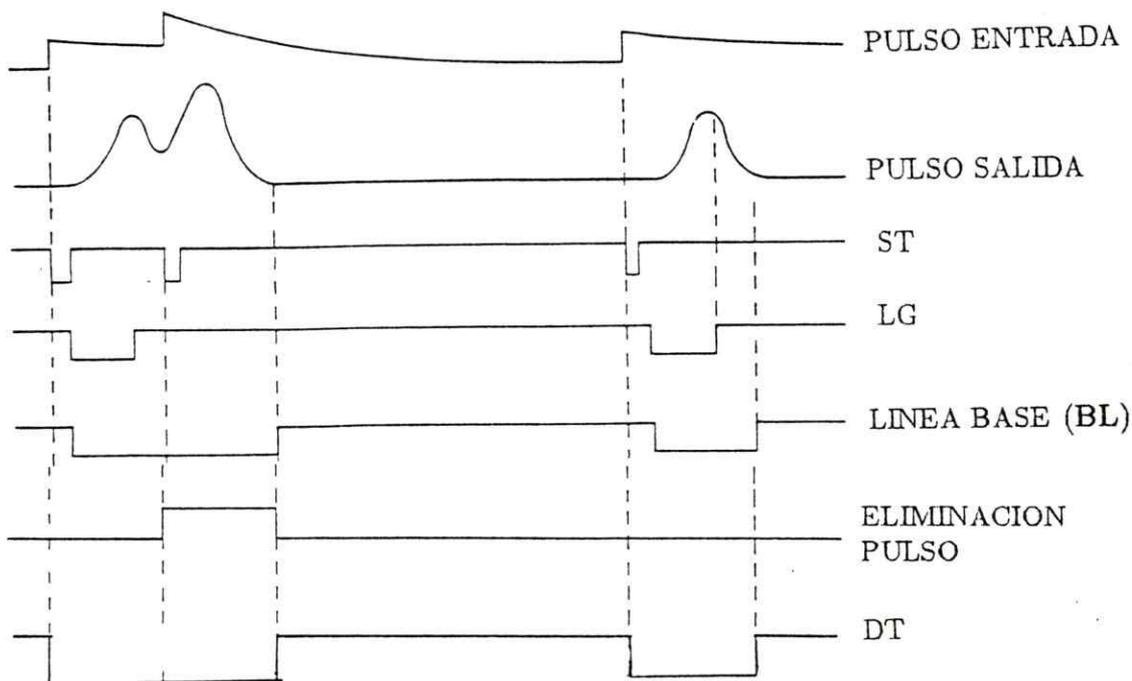


Figura 3.4.b- Caso en que existe apilamiento pero la primera señal conserva su amplitud original.

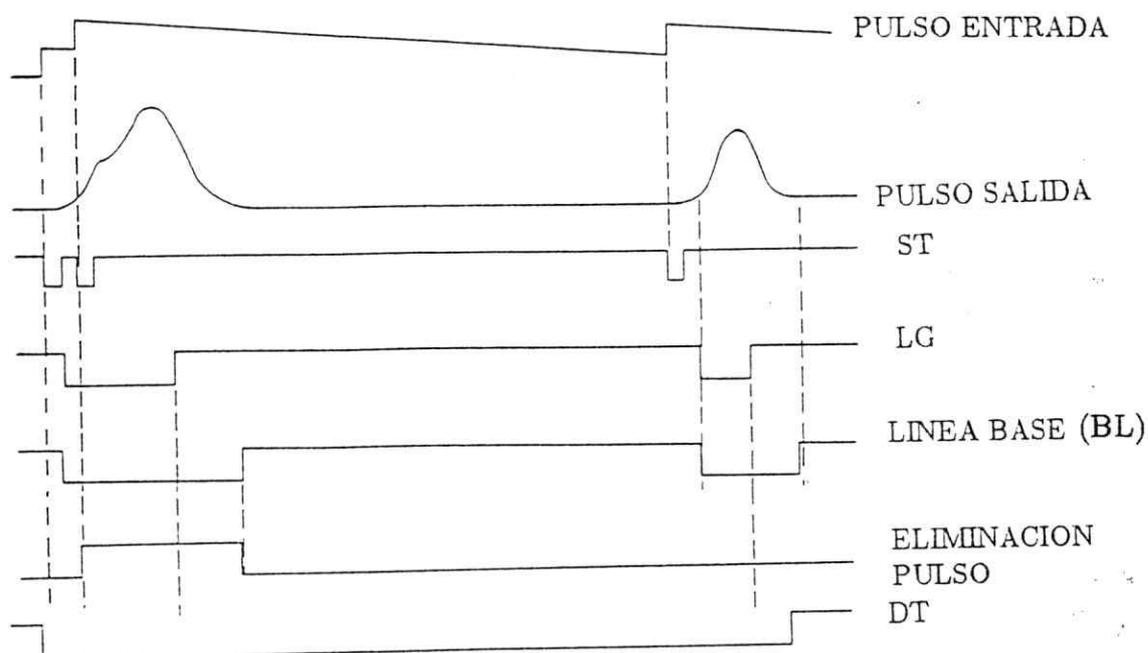


Figura 3.4.c- Apilamiento en que todas las señales pierden su amplitud original.

en un multicanal.

La figura 3.5.a muestra la superposición de tres espectros de distribución de la duración de señales DT. Esto se hizo poniendo delante del detector Si(Li) una fuente de ^{55}Fe a tres diferentes distancias. El tiempo de formación de pulsos usado fue de $12\ \mu\text{s}$. El eje de tiempo corresponde al ancho del pulso DT y el eje vertical al número de eventos para cada ancho. Centrado en $65\ \mu\text{s}$ se encuentra el pico correspondiente a los pulsos de DT en que se ha detectado un fotón sin producirse apilamiento (i). El número de cuentas de los tres espectros se normalizó al valor máximo de este pico para facilitar su comparación. A partir de $87\ \mu\text{s}$ los espectros están amplificadas por un factor 150. Entre $99\ \mu\text{s}$ y $123\ \mu\text{s}$ aparecen los casos de apilamiento (ii) en que solo una señal es procesada por el ADC (caso ilustrado en figura 3.4.b), por tanto $123\ \mu\text{s}$ es el tiempo mínimo de separación entre el comienzo de la primera señal y el término de la segunda para que no ocurra el apilamiento, es decir, casi el doble del ancho del pulso. $99\ \mu\text{s}$ es el límite por debajo del cual el apilamiento produce la pérdida total de la amplitud de las señales. A partir

de $123 \mu\text{s}$ se extiende un fondo continuo (iii) que corresponde a casos en que hay apilamiento de señales muy cercanas entre si en que el ADC no acepta ninguna de ellas. En $340 \mu\text{s}$ aparecen los pulsos asociados al bloqueo del preamplificador (iv).

La figura 3.5.b corresponde a un espectro similar a los anteriores con una escala máxima de tiempo de $870 \mu\text{s}$. Esta figura muestra que el fondo continuo producido por el tratamiento electrónico del tiempo muerto es mucho más ancho que las señales producidas por el amplificador. A este fondo se le ajustó una función exponencial que simula bastante bien esta distribución a partir del pico de bloqueo (iv) y es posible usarla para calcular el número de cuentas para esta distribución a partir del límite superior que el instrumento nos permite medir.

En la tabla 3.1 se da el número de cuentas para cada tipo de señal DT, la contribución de cada caso al tiempo muerto total (producto del número de cuentas y tiempo asociado a cada punto) y su contribución porcentual al tiempo muerto total.

De estos resultados se desprende que la mayor contribución al tiempo muerto proviene de las señales no apiladas. Esto no tiene mucho sentido ya que estas no están involucradas en procesos en que se pierdan señales y todas ellas son almacenadas en el MCA. De los eventos en que si hay apilamiento, el caso en que ninguna de las señales apiladas es aceptada por el ADC contribuye más al tiempo muerto, al menos en los casos de tasas de conteo más altas. La contribución total de los pulsos de bloqueo del preamplificador es despreciable, pese a ser bastante largos cada uno de ellos. La fracción del tiempo total de bloqueo respecto al tiempo real de colección es menor en todos los casos al 1 en 1000, es decir, solo un porcentaje menor a 0.1 % fue detectado mientras el preamplificador estaba en períodos de bloqueo. La corrección debida a pérdidas de señales usando el tiempo muerto medido en el MCA no parece tener una lógica muy convincente y como veremos más adelante en la práctica no funciona bien.

Se podría pensar que la información que entregan los espectros de tiempo de

| Tipo de DT | Cuentas totales | Tiempo asociado (s) | % del tiempo total |
|------------|-----------------|---------------------|--------------------|
| | Figura 3.5.a | Curva 1 | |
| (i) | 353947 | 22.83 | 75.7 |
| (ii) | 19001 | 2.10 | 7.0 |
| (iii) | 20067 | 5.06 | 16.8 |
| (iv) | 480 | 0.16 | 0.5 |
| | Figura 3.5.a | Curva 2 | |
| (i) | 342773 | 22.19 | 90.6 |
| (ii) | 8693 | 0.96 | 3.9 |
| (iii) | 4663 | 1.21 | 4.9 |
| (iv) | 414 | 0.14 | 0.6 |
| | Figura 3.5.a | Curva 3 | |
| (i) | 355482 | 22.99 | 96.8 |
| (ii) | 3327 | 0.37 | 1.5 |
| (iii) | 921 | 0.25 | 1.1 |
| (iv) | 446 | 0.15 | 0.6 |
| | Figura 3.5.b | | |
| (i) | 1251806 | 82.60 | 42.6 |
| (ii) | 93167 | 11.11 | 5.7 |
| (iii) | 161783 | 64.90 | 33.5 |
| (iv) | 20891 | 0.71 | 0.4 |
| (v) | 29182 | 34.41 | 17.8 |

Tabla 3.1- Integral de cuentas y contribución al tiempo muerto total para señales no apiladas, apiladas y de bloqueo del preamplificador para los espectros ilustrados en la figura 3.5.

DT (figuras 3.5) pudieran ser usados para contabilizar las cuentas que no son almacenadas en el MCA, es decir, una cuenta por cada vez que se produce un apilamiento del tipo ii) y dos cuentas para los del tipo iii). Sin embargo esto no es correcto, puesto que no es posible distinguir si el apilamiento es producto de la detección simultánea de dos o más de dos fotones. Una forma más directa de evaluar esto es usando el pulso que genera el amplificador rápido cada vez que una señal es detectada. Puesto que por cada pulso DT se almacena una cuenta en el MCA, comparando el número de pulsos ST generados por el amplificador rápido (fotones detectados) y los pulsos DT (fotones realmente contabilizados), sería posible corregir por tiempo muerto. Esta posibilidad será discutida más adelante cuando evaluemos que tan bien corrige por tiempo muerto este circuito.

Para probar si la normalización a tiempo vivo es correcta, se irradió un blanco preparado con material particulado del aire proveniente de una mina con distintas intensidades de haz usando un tiempo de formación de pulsos de $12 \mu\text{s}$ y una pulsación lenta del haz de 5000 Hz. Los resultados se muestran en la figura 3.6. Las curvas corresponden al área K_α más K_β normalizada a la carga irradiada y corregida por tiempo muerto. El error estadístico de las áreas es despreciable. El espectro tomado con la corriente más baja tuvo una tasa de conteo de 300 s^{-1} (tiempo real) y para la corriente mayor 1400 s^{-1} . Si la corrección fuese correcta, el área de los picos de cada elemento normalizada a la carga irradiada debe ser constante. Esto no ocurre y el área va decreciendo al aumentar la corriente media (carga/tiempo real). Las áreas obtenidas en la tercera medición (corriente $\sim 0.2 \text{ nA}$) son inferiores a las medidas con la corriente inmediatamente más alta, debido a que la corriente del haz fué inestable, con valores que a ratos fueron bastante más altos que el promedio; lo que muestra lo sensible que son estos resultados a la corriente del haz. En la figura 3.7 se muestra el valor para las áreas de cada elemento normalizado al silicio. Los valores relativos tampoco son constantes a distintas corrientes.

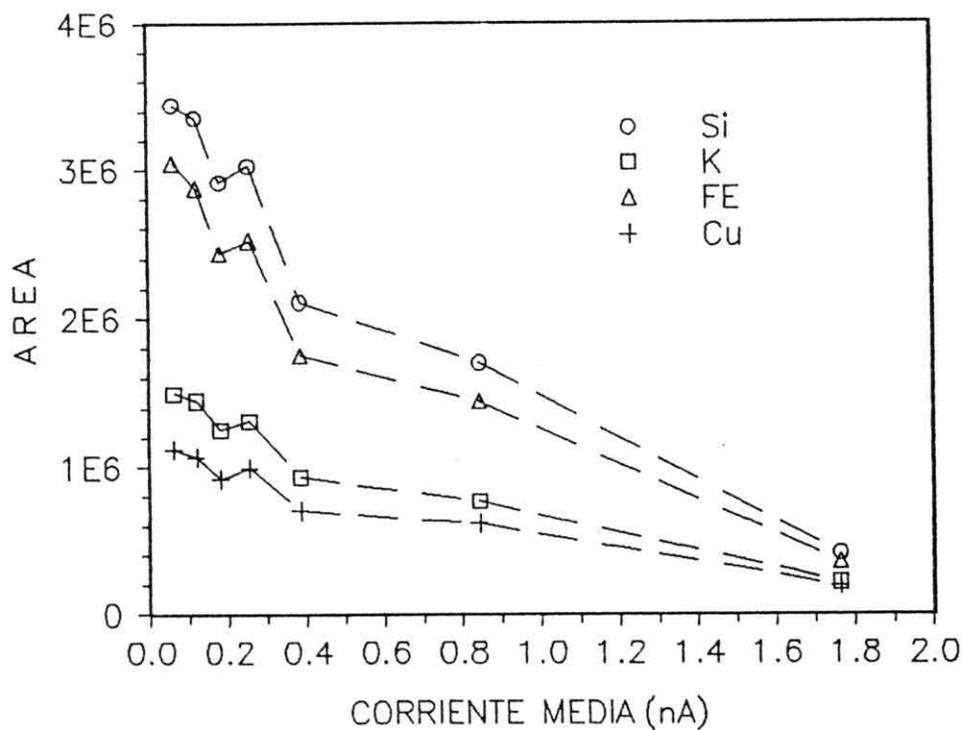


Figura 3.6- Areas normalizadas a la carga y corregidas por tiempo muerto, irradiando con distintas corrientes de haz.

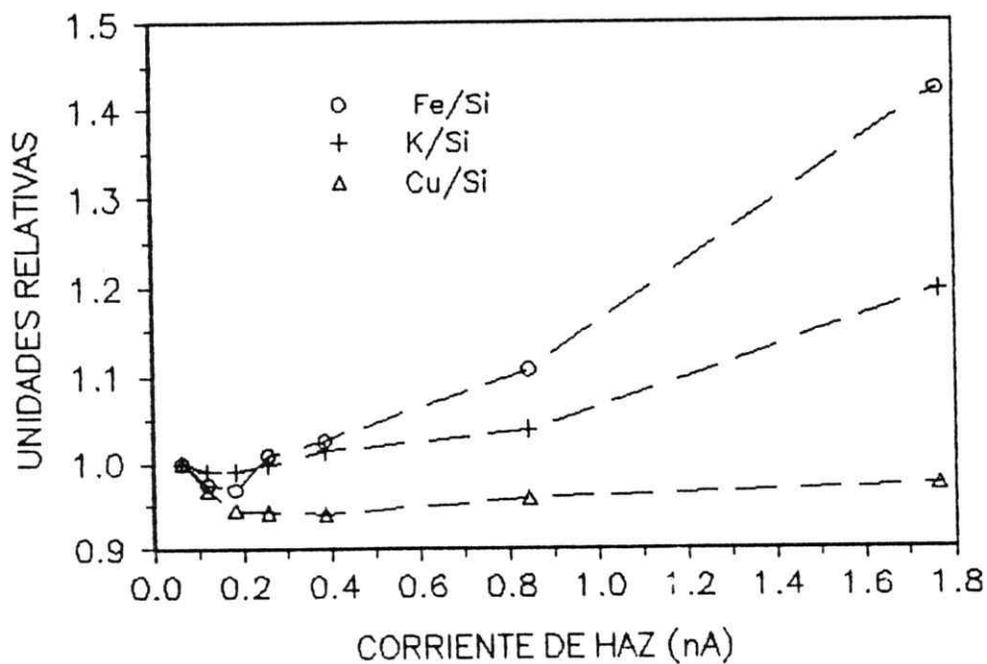


Figura 3.7- Areas correspondientes a los elementos normalizadas al silicio, irradiando con distintas corrientes de haz.

Si existe saturación de señales en la electrónica, esta debiera reducirse si se aumenta la frecuencia de pulsación lenta del haz a igual corriente y porcentaje de conducción, es decir, dividiendo la carga de cada pulso de haz en fracciones. Por ejemplo, aumentar la frecuencia al doble reduce la corriente instantánea a la mitad, lo que disminuiría el apilamiento de señales; siempre que la separación de los pulsos del haz sea mayor que ancho de las señales. Para verificar si esto es cierto se irradió el blanco usado en la medición antes comentada con distintas frecuencias de pulsación lenta del haz, usando una corriente constante de 0.5 nA y un tiempo de formación de pulsos de 12 μ s. Los resultados se muestran en la figura 3.8. El eje vertical representa el número de cuentas de las líneas K de cada elemento normalizado a la carga irradiada y corregido por tiempo muerto. El eje horizontal representa la frecuencia de pulsación lenta del haz con un período de conducción del haz de 20 %, excepto para la frecuencia de 10000 Hz en que se usó un porcentaje de conducción mayor (40 %), debido a dificultades de extracción del haz a esa frecuencia. Estos resultados muestran que a mayor frecuencia de los pulsos mayor es el número de cuentas por unidad de carga irradiada, siendo la variación de un factor 10 entre la frecuencia de 100 Hz y de 10000 Hz.

De estos resultados se concluye que este método de corrección por tiempo muerto es inadecuado para ser utilizado con fines de análisis cuantitativo, existiendo una fuerte saturación de la electrónica la cual no es capaz de corregir las pérdidas por apilamiento de señales. Para tasas de conteo del orden de 100 cuentas por segundo ya se manifiestan problemas de pérdidas de señales, pese a que estas tienen una duración bastante corta (65 μ s). Esto sugiere que el pulso de haz debe ser mucho más corto que el 20 % del período de conducción del haz y por tanto con una corriente instantánea muy alta. Esto estaría en acuerdo con el hecho de tener un mayor número de cuentas al usar frecuencias de pulsación mayores. Otro efecto que hace notar la saturación producida en la electrónica es que el porcentaje de tiempo muerto (cuociente entre el DT y el tiempo real) es en algunos casos mayor

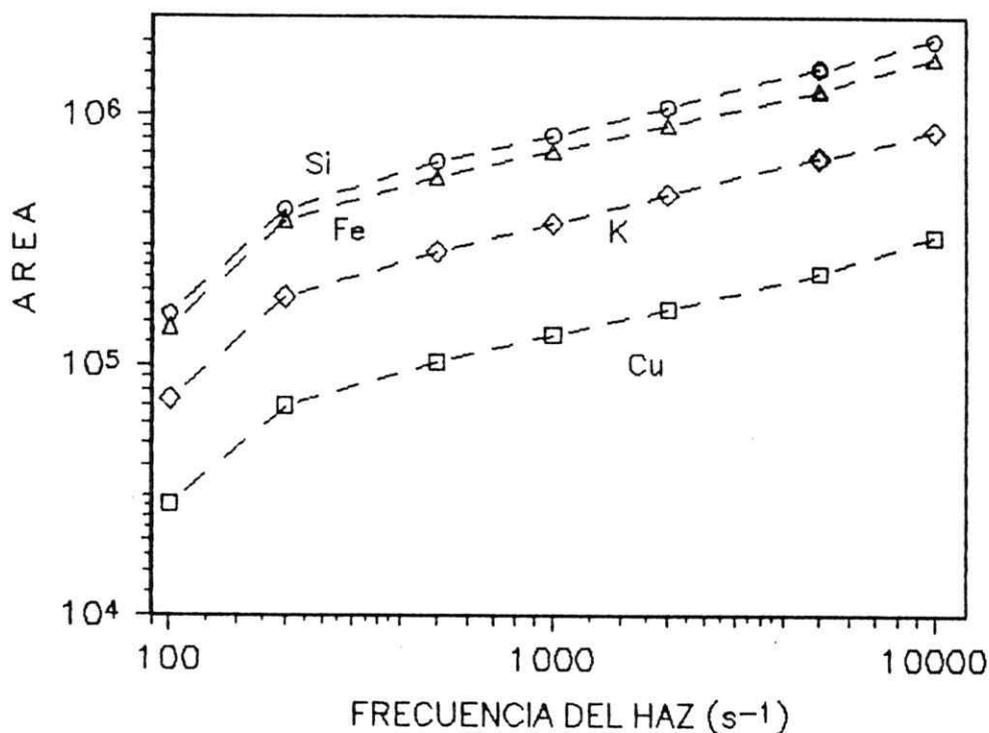


Figura 3.8- Áreas normalizadas a la carga y corregidas por tiempo muerto, irradiando con distintas frecuencias de pulsación del haz.

que el porcentaje de conducción del haz. Esto ocurre a partir del cuarto valor de corriente de las mediciones ilustradas en la figura 3.6.

Hay dos razones por las que el circuito de corrección por tiempo muerto no es capaz de dar cuenta de los efectos de saturación. Una es debido a que el haz es pulsado y esta forma de corrección exige que la radiación sea emitida a una tasa constante, como es el caso de una fuente radioactiva de vida media larga o en el caso de un haz continuo. En las mediciones anteriores se usó una pulsación rápida (propia del modo de aceleración del ciclotrón) de unos 40 ns, que comparado con 65 μ s de la señal amplificada se puede considerar como un haz continuo. El problema está en la pulsación lenta en que el pulso de conducción del haz tiene una duración del orden de la señal procesada por el amplificador y en que el haz está cortado durante un 80 % del tiempo de irradiación. La segunda razón es que

el amplificador espectroscópico (lento y de alta resolución) procesa señales a partir de un umbral equivalente a unos 200 eV de modo de no tomar en cuenta el ruido; en cambio para el amplificador rápido debido a su mala resolución (~ 800 eV) su umbral de ruido debe ser ajustado en al menos 1000 eV, por lo que no identifica el total de las señales producidas por detección de fotones con energía inferior a 1800 eV.

Esto es además muy sensible al ajuste del umbral del PUR lo que se puede verificar fácilmente contando los pulsos ST en función del ajuste del umbral. Es posible hacer este ajuste introduciendo al amplificador señales producidas por un generador de pulso (con una amplitud equivalente mayor a 1500 eV) de modo que su número sea igual al número de pulsos ST y DT. Al hacer esto y repetir las medidas usando como señal los fotones detectados de una fuente radioactiva, el número de pulsos ST será muy distinto a los de DT, puesto que un espectro real tiene muchas cuentas por debajo de los 1500 eV, especialmente de ruido electrónico en los primeros canales del espectro. Esto hace que la corrección por tiempo muerto realizada normalizando a tiempo vivo no de buenos resultados. Por la misma razón no funciona la corrección usando el cociente entre el número de señales ST y las señales DT.

El uso de un estándar para corregir por tiempo muerto puede hacerse de varias formas. Una es poniendo una fuente radioactiva cerca del detector y tomar un espectro en ausencia del haz y otro durante la irradiación del blanco. La corrección se hace multiplicando el resultado del análisis elemental por el cociente entre el área del pico de los fotones emitidos por la fuente colectados sin haz y su área colectada durante la irradiación. Los valores del cociente deben normalizarse a un mismo valor de tiempo de colección.

Una forma similar es introducir en el preamplificador una señal producida por un generador de pulsos y hacer una corrección similar a la usada con la fuente. Este método es mejor que el anterior puesto que la resolución del pico producido

por estas señales es mucho mejor que la obtenida con la fuente y se puede ubicar en una región del espectro donde no exista interferencia con otros picos.

Ambos métodos no son adecuados si la irradiación se hace con un haz pulsado como es el caso nuestro, ya que las señales producidas por el estándar se ven afectadas por el tiempo muerto en forma distinta a las señales producidas por la radiación X emitida por los elementos del blanco.

El uso de un estándar interno es el mejor método para corregir por tiempo muerto dadas las características del haz y electrónica usada en este trabajo. El estándar interno es usado en el análisis de acuerdo a la ecuación 2.3.24 en la que se hace un cociente entre el número de cuentas de los picos asociados a los elementos presentes en la muestra y del estándar que le hemos agregado. Si el porcentaje de pérdida de cuentas del estándar es el mismo que para las cuentas de los picos de los demás elementos, el efecto que el tiempo muerto tiene sobre el análisis cuantitativo se anula. No hay razones para que esto no sea así, excepto si el ancho del pulso de la línea del estándar no fuera igual al ancho de los pulsos de las demás líneas. Sin embargo, el efecto global del apilamiento de las señales provenientes del estándar con señales de distinta duración del resto de los elementos, debiera ser en promedio adecuado para corregir por tiempo muerto dentro de los errores experimentales.

La corrección por tiempo muerto con este método fue probada irradiando con distintas corrientes de haz una muestra de plasma sanguíneo a la que se le agregó una cierta cantidad de estándar. Esto se hizo con protones de 6.8 MeV y un tiempo de formación de pulsos de 6 μ s. Los resultados se muestran en la figura 3.9. Se analizaron los elementos que tienen mejor estadística (error menor al 2 %), es decir, Cl, K y Ca. Los símbolos vacíos corresponden a las áreas normalizadas al estándar y al valor medio de cada elemento en los seis análisis. Los símbolos llenos representan el área de cada elemento normalizada a la carga irradiada, corregida por tiempo muerto usando el cociente de tiempo total y tiempo vivo y normalizada a la obtenida para cada elemento en la irradiación con menor tasa de

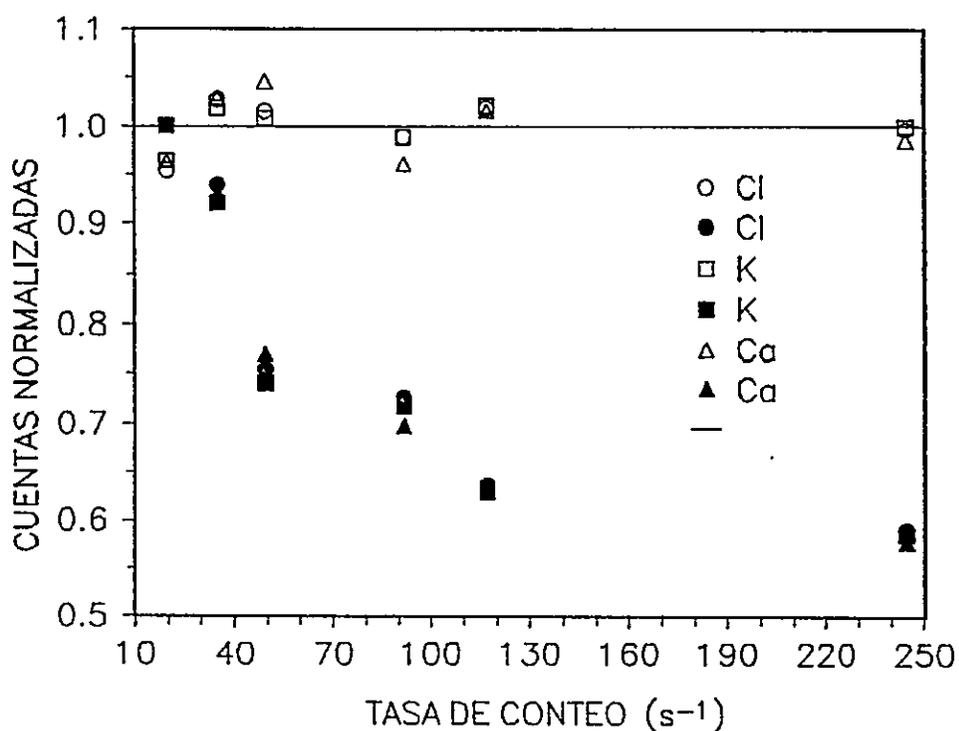


Figura 3.9- Areas normalizadas al estándar interno (símbolos vacíos) y a la carga y corregidas por tiempo muerto (símbolos llenos), para muestra de plasma irradiada con distintas corrientes de haz.

conteo. El eje horizontal de la figura corresponde al número total de cuentas de cada espectro dividido por el tiempo vivo. La primera irradiación se hizo con una corriente media de 0.5 nA (tasa de conteo menor) y se fue subiendo la corriente hasta 10 nA para la irradiación con mayor tasa de conteo. Después de esto se tomó un nuevo punto con una corriente baja de 0.9 nA (segundo valor en tasa de conteo) para verificar que la caída de los valores normalizados a la carga no se debiera a pérdida de material en el blanco durante las irradiaciones.

Estos resultados muestran la validez de la corrección por tiempo muerto usando estándar interno. La desviación porcentual media es de 2.0 % para el Cl, 1.6 % para el K y 3.0 % para el Ca. Por el contrario la normalización a la carga, pese a ser corregida por tiempo vivo y total, resulta muy mala. Se puede también

apreciar que aunque se usó un tiempo de formación de pulsos menor al máximo que permite el amplificador ($12 \mu s$), los efectos de saturación de la electrónica son aun muy importantes.

Las irradiaciones de las muestras de plasma analizadas se hicieron de modo que la tasa de conteo no superara 250 cuentas por segundo (valor máximo obtenido en estas mediciones). Se usó también las mejores condiciones de pulsación del haz para reducir apilamientos, es decir, la frecuencia más alta posible que permitiera extraer un haz estable.

Para poder hacer análisis de elementos trazas con las condiciones actuales de nuestro sistema PIXE (características del haz, ángulo sólido, etc.), es necesario irradiar los blancos con una carga típicamente de $60 \mu C$. Esto requiere de una corriente del haz de al menos $10 nA$, para que el análisis se realice en un tiempo razonable. Esta corriente produce una tasa de conteo en que la corrección por tiempo muerto es absolutamente necesaria, por lo que todos los análisis cuantitativos se hicieron usando el método de estándar interno.

Es conveniente destacar que un método que permita corregir por pérdidas debido al tiempo muerto no elimina las pérdidas en sí, sino que solo reduce los errores asociados a este problema. Lo óptimo sería no tener pérdidas de cuentas. Esto se puede conseguir usando un dispositivo que permita cortar el haz cada vez que un fotón es detectado. Esto no solo elimina el problema de corrección por tiempo muerto y aumenta la eficiencia del método al poder usar tasas de conteo más altas, sino que se induce menos radiación gamma durante la irradiación y el blanco se carga menos eléctricamente (especialmente en caso de muestras no conductoras como es el caso de las biológicas), reduciendo así el fondo del espectro y mejorando el límite de detección. Además las muestras sufren menos calentamiento, reduciéndose la posibilidad de evaporación de elementos más volátiles.

En relación a esto se construyó un circuito que comanda la pulsación lenta del haz y que es controlado por el sistema de amplificación de señales provenientes del

detector (figura 3.10). Su funcionamiento es la siguiente: mientras este circuito envía un pulso hacia el transmisor de radiofrecuencia el haz es extraído; cuando un fotón es detectado, el amplificador manda una señal a este circuito, el cual corta el pulso que está enviando al transmisor y por lo tanto deja de haber haz. Una vez que se ha procesado la señal proveniente del detector, el circuito vuelve a generar un pulso activando nuevamente el haz. Puesto que no puede haber ciclos con más de 20 % de conducción de haz para permitir la refrigeración del acelerador, el circuito vuelve a conectar el haz solo cuando este requisito se ha cumplido.

Esta forma de trabajo no solo permitiría cortar el haz cuando la electrónica está ocupada procesando señales, sino que además durante esos intervalos el acelerador se está enfriando, reduciéndose así el 80 % de tiempo perdido en que no hay conducción de haz.

Este circuito no alcanzó a ser probado con haz, debido a que el transmisor debe estar en óptimas condiciones de funcionamiento y no se le alcanzó a hacer la mantención requerida.

El éxito de esta idea, en el sentido de reducir pérdidas de cuentas, dependerá de la inercia del transmisor al recibir la señal de corte y de que una vez recibida se pierda rápidamente el sincronismo en todas las órbitas de la zona de aceleración.

Una forma alternativa de controlar el haz de acuerdo a su demanda, es producir en su recorrido un campo eléctrico tal que el haz se deflece y no alcance al blanco mientras la electrónica está procesando una señal anterior. Esto se consigue poniendo dos placas paralelas en el recorrido del haz, con una diferencia de potencial de unos 3000 V, lo que al parecer tiene la ventaja de ser más rápido que el circuito antes descrito, aunque no se aprovecharía el 80 % de tiempo en que no hay conducción de haz.

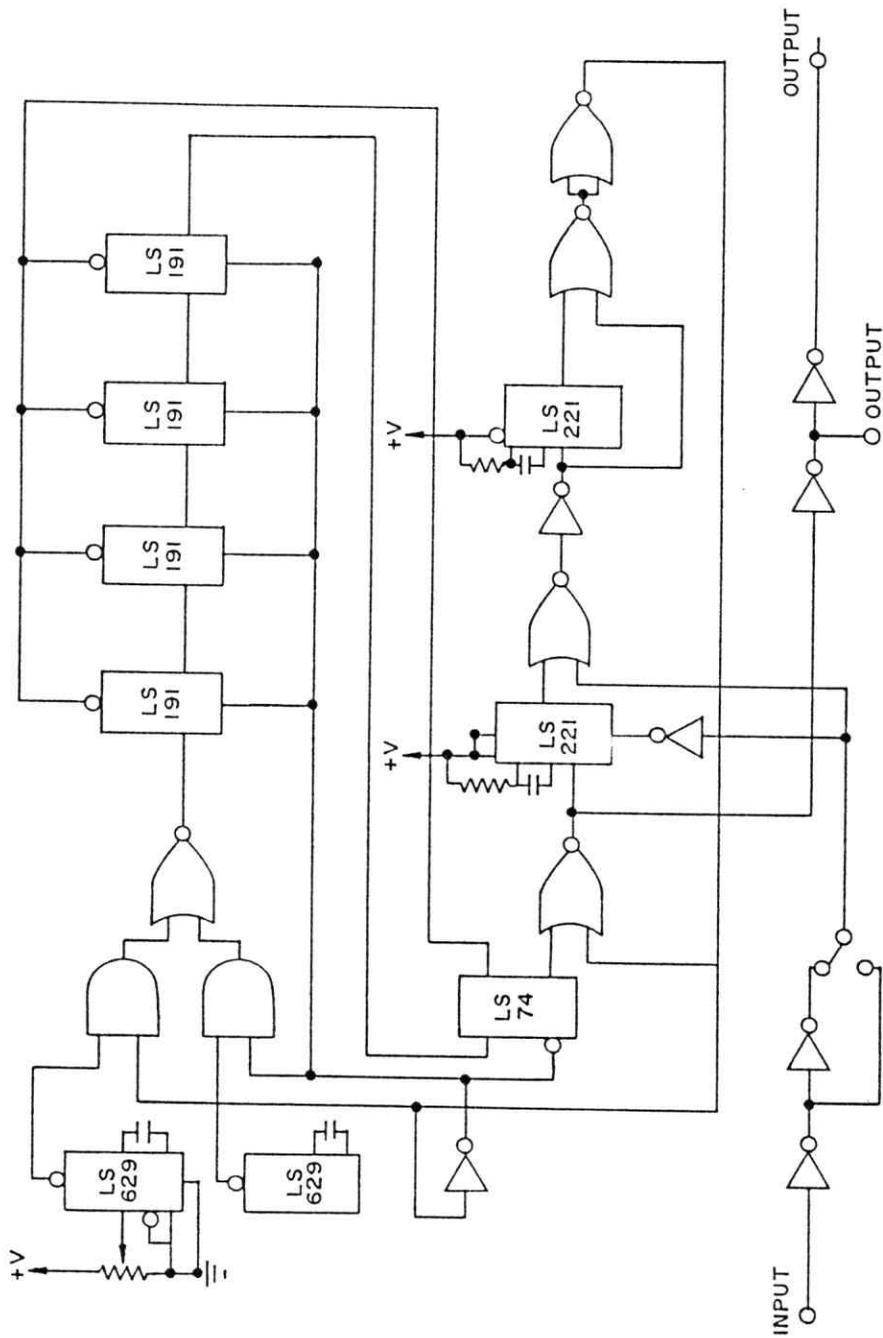


Figura 3.10- Circuito pulsador de ciclo forzado del haz.

3.3.3 Resolución del sistema de detección

Una característica importante del sistema de detección es su resolución en energía, medida por el ancho a media altura (FWHM) de los picos. De ella no solo depende la capacidad de resolver entre las distintas líneas de un espectro y determinar correctamente sus áreas, sino que como veremos en la sección 4.5 al mejorar la resolución mejora el límite de detección.

La resolución depende del detector y de la electrónica de amplificación en conjunto a través de dos efectos independientes: el ruido electrónico $FWHM_R$ generado tanto en el cristal detector como en el preamplificador y los cables de transmisión de señales y un segundo efecto debido al proceso estadístico de la transferencia de la energía del fotón al cristal detector. Por tanto el ancho a media altura de los picos para un detector de Si(Li) puede expresarse así:

$$FWHM = \sqrt{(FWHM)_R^2 + (2.35)^2 F \epsilon E} \quad (3.3.1)$$

donde el segundo término de la raíz corresponde a la dispersión estadística: F es el factor de Fano que para detectores de Si(Li) esta en el rango 0.10–0.13, ϵ corresponde a la energía necesaria para crear un par hueco–electrón y E es la energía de la radiación detectada.

Una componente del ruido electrónico es el generado por la radio frecuencia propia del ciclotrón, la que induce ruido en los componentes electrónicos y especialmente en los cables de transmisión de señales, empeorando la resolución. Para reducir este problema se extendieron los cables que van desde el preamplificador hasta el amplificador unidos de modo de reducir el efecto antena y se colocaron a nivel del suelo donde la radio frecuencia es menos intensa.

Las vibraciones y movimiento del detector producen ruido electrónico, efectos de corrimiento de los picos en el espectro y pérdida de resolución como se puede ver en el espectro de la figura 3.11. En la colección de este espectro el detector se

movió y quedó topando con la cámara de irradiación lo que produjo vibraciones en el detector. En el espectro aparece corrimiento de los picos hacia energías más bajas, que es mayor para las líneas de mayor energía (comparar el pico de itrio con el de cloro).

Se debe evitar el movimiento y traslado del detector durante las horas previas a su uso, así como las vibraciones durante su funcionamiento (motores o bombas de vacío cercanas). También la humedad ambiente condensada sobre los conectores y especialmente en el preamplificador produce abundante ruido. Es necesario eliminar esta humedad antes de usarlo. La presencia de humedad en el preamplificador puede ser detectada fácilmente ya que produce una corriente de fuga en el circuito de polarización mayor a su valor típico, que para nuestro detector es de $0.020 \mu\text{A}$.

Para conseguir una buena resolución con un detector Si(Li), es necesario un tiempo largo de integración de la carga generada en el detector, lo que está relacionado con el tiempo de formación de pulsos que se fija en el amplificador. La figura 3.12 muestra la resolución (FWHM) en función del tiempo de formación de pulsos para nuestro sistema de detección, para la línea K_{α} del Mn (5.9 keV), medida con una fuente de ^{55}Fe . La resolución mejora considerablemente hasta $6 \mu\text{s}$ y varía muy poco para tiempos de integración mayores.

Debido a los problemas de pérdidas de señales por efecto de apilamiento, los análisis de plasma se hicieron usando un tiempo de formación de pulsos de $6 \mu\text{s}$, ya que usar un valor más alto no mejora sustancialmente la resolución y en cambio aumenta la probabilidad de apilamiento de señales.

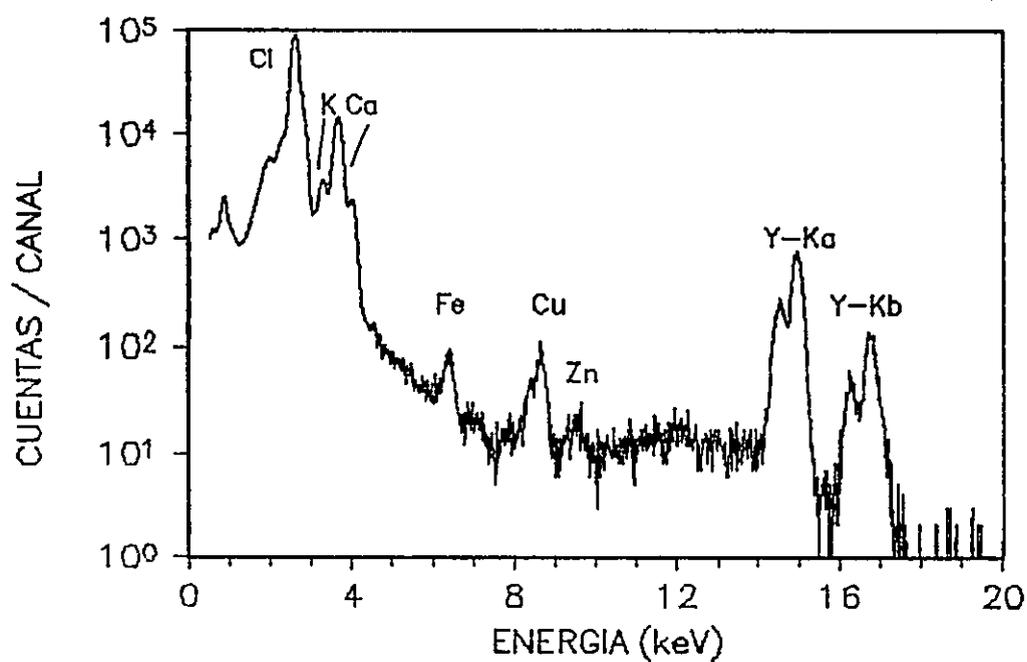


Figura 3.11 Espectro de una muestra de plasma en que se introdujo ruido a través de vibraciones del detector.

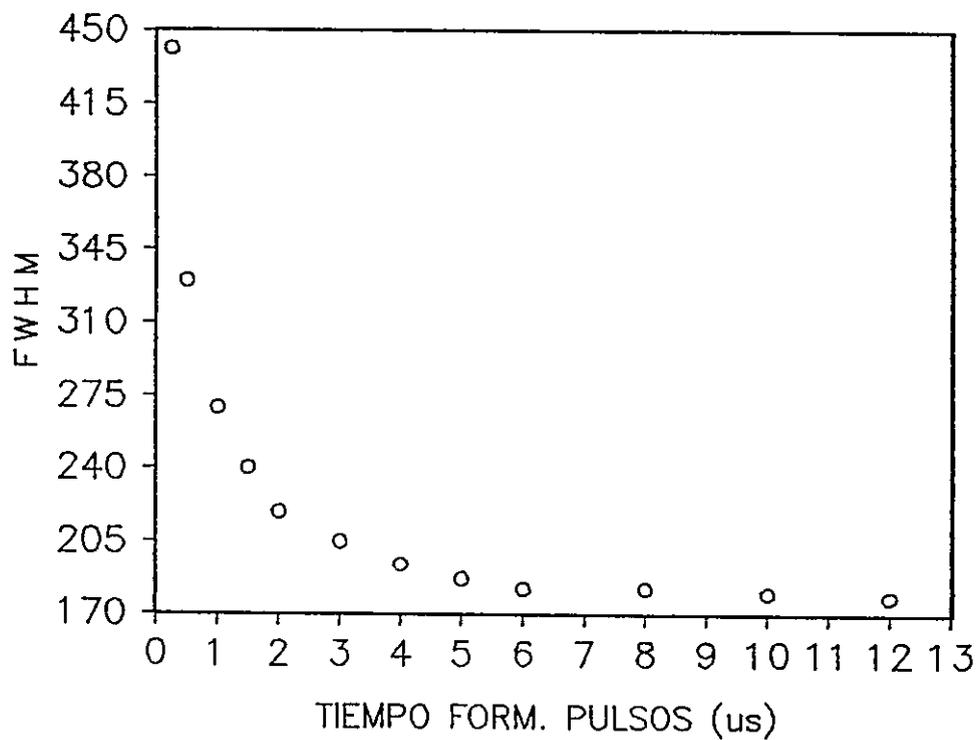


Figura 3.12- Ancho a media altura (FWHM) a 5.9 keV en función del tiempo de formación de los pulsos.

3.3.4 Estabilidad del sistema de detección

La estabilidad del sistema de detección dentro de un período de irradiación (típicamente 8 horas) se evaluó tomando un espectro de una fuente de ^{57}Co e integrando el número de cuentas del espectro en intervalos de 500 segundos. Los resultados se muestran en la figura 3.13. El eje de tiempo corresponde al intervalo transcurrido desde el inicio de las mediciones y la ordenada al número de cuentas por segundo en cada intervalo. La tasa de conteo promedio fue de 31.7 s^{-1} con una desviación estándar de 0.25 s^{-1} . Un 70.4 % de los puntos están dentro de una desviación estándar. Al ajustar por mínimos cuadrados una recta entre el tiempo y la tasa de conteo por intervalo se obtiene:

$$N_c = 31.6 + 3.13 \times 10^{-3} \times t \quad (3.3.2)$$

donde N_c es la tasa de conteo y t es el tiempo en horas.

La diferencia entre los valores extremos del ajuste (inicio y final) está dentro del 20 % de la desviación estándar, existiendo un pequeño aumento en la tasa de conteo al transcurrir el tiempo. Este aumento significa una variación menor a 0.1 % en el transcurso de las irradiaciones hechas en un día (ocho horas), por tanto el comportamiento del sistema de detección es estable.

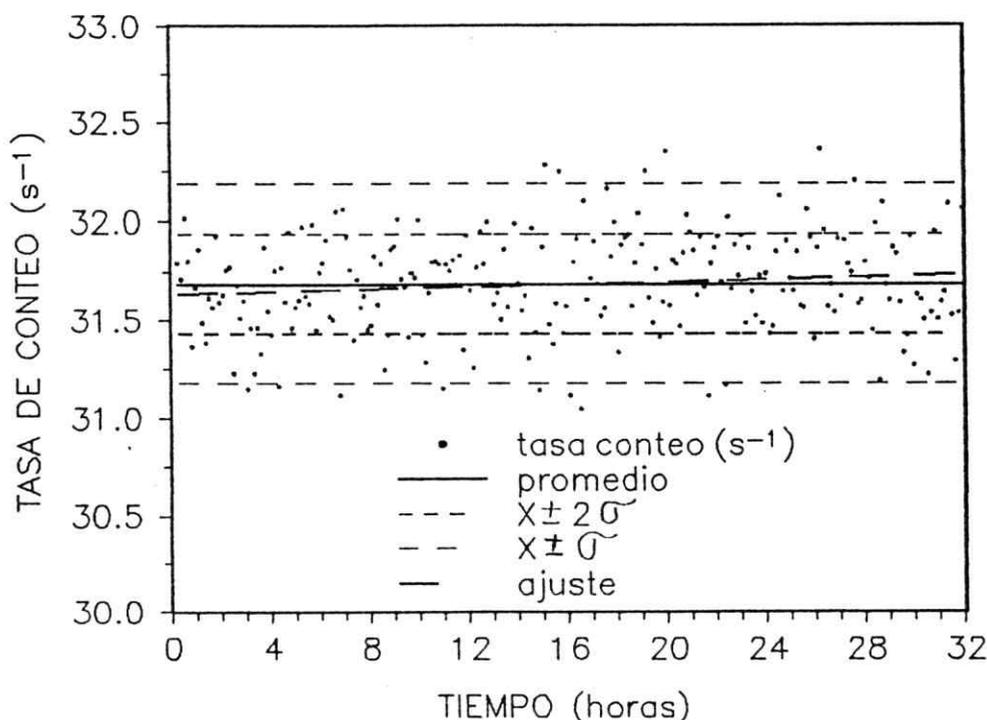


Figura 3.13- Medición de la estabilidad del sistema de detección.

3.3.5 Linealidad del sistema de detección

La linealidad entre la energía del fotón detectado y la posición en el espectro del pico asociado es una característica importante, puesto que es un índice del estado y condiciones del funcionamiento del cristal detector y del sistema electrónico. La pérdida de linealidad se puede producir por una colección de carga incompleta en el detector, debido a efectos como el atrape y recombinación o a un campo eléctrico de polarización insuficiente. Una tasa alta de conteo produce un corrimiento de la línea base de las señales en el sistema electrónico, lo que produce un corrimiento no necesariamente lineal en la ganancia del sistema de amplificación. Este efecto es función de la tasa de conteo y del tiempo de formación de pulsos, y en nuestro sistema espectroscópico esto es más marcado debido a la saturación de la electrónica producto de la pulsación del haz. La importancia mayor de la

linealidad radica en que la mayoría de los programas computacionales usados para determinar las áreas de los picos, determinan la posición de su centroide usando una relación lineal entre la energía del fotón detectado y la ubicación del pico respectivo en el espectro. Este es el caso del programa utilizado en este trabajo.

Se evaluó la linealidad en un espectro de plasma determinando el centroide de los picos que estuvieran bien resueltos y con buena estadística. En la figura 3.14 se muestra el corrimiento porcentual del centroide de los picos, respecto a la recta de calibración calculada con el centroide del cloro y de la línea K_{α} del itrio (puntos usados por el programa para determinar la calibración). El corrimiento mayor se produce para los picos con mala estadística (K, Fe y Cu), lo que se debe más a la capacidad de ajuste que a un corrimiento real del pico. El error en la determinación de las áreas producto de corrimientos es despreciable ya que cada espectro fue analizado separadamente en tres pequeñas regiones (ver sección 4.1).

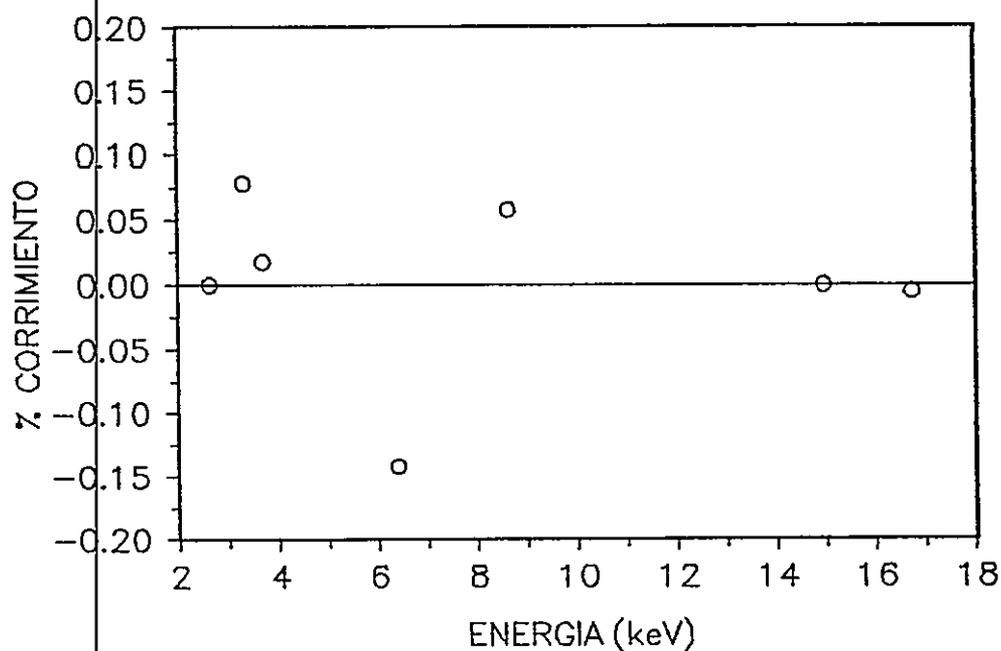


Figura 3.14- Corrimiento porcentual de los centroides de los picos en un espectro de plasma.

3.4 Fondo continuo

De acuerdo a lo expresado en la sección 2.6 el fondo de radiación continua depende principalmente de las características de la cámara de irradiación; del blanco y de la energía de las partículas con que se irradia el blanco.

Los materiales usados en la cámara de irradiación sobre los cuales incide el haz fueron elegidos de modo de producir la menor cantidad de radiación gamma posible. Para esto se usaron materiales con un número atómico alto (tántalo y plomo), los que tienen una barrera coulombiana elevada. Antes de este trabajo se usaba un colimador de grafito, material que produce una alta cantidad de radiación gamma al ser irradiado, especialmente con protones de energía mayor a 3 MeV. En la figura 3.15 se muestra dos espectros de fondo, es decir, sin poner un blanco en el paso del haz, uno tomado con un colimados de grafito y otro con el sistema de colimación y blindajes usados en este trabajo, usando protones de 6.8 MeV. La diferencia del fondo es notable, siendo la integral del espectro en el primer caso igual a 362180 cuentas y en el segundo espectro 16116 cuentas.

La radiación producida por el frenamiento de los electrones secundarios en el soporte de la muestra y la muestra misma es lo que más contribuye a la radiación de fondo. En este trabajo se usó kapton $(C_{12}H_{10}N_2O_4)_n$ de $6.3 \mu\text{m}$ de espesor como soporte de la muestra. Este fué el material más delgado disponible que no tenía contaminación.

La eliminación de la materia orgánica de la muestra también reduce el fondo, especialmente en el caso de muestras biológicas en que los elementos orgánicos constituyen casi la totalidad de la masa. La densidad superficial de los blancos preparados en este trabajo es similar a la del soporte en que se depositaron las muestras, por lo que se reduciría significativamente el fondo al eliminar la materia

orgánica. Este proceso requiere de un tratamiento de la muestra, por ejemplo digestión en ácidos, en él que se debe tener especial cuidado de no contaminarlas, sobre todo si se está analizando elementos trazas. Por esta razón en este trabajo no se intentó eliminar la materia orgánica de las muestras, aunque pensamos que en el futuro sería interesante estudiar esta posibilidad.

La energía de las partículas del haz tiene una alta influencia en la radiación de fondo, tanto en su intensidad como en su distribución en energía. Mientras menor sea la energía de las partículas menor será la radiación de fondo, tanto la producida por la radiación gamma como la debido al frenamiento de electrones secundarios. La radiación debida al frenamiento de las partículas del haz se produce principalmente en el colimador y en la copa de Faraday, sectores que están debidamente blindados por lo que su aporte a la radiación de fondo es pequeño.

Dado el montaje de la cámara de irradiación usado en este trabajo y especialmente el blindaje puesto en ella, la mayor contribución al fondo de los espectros se

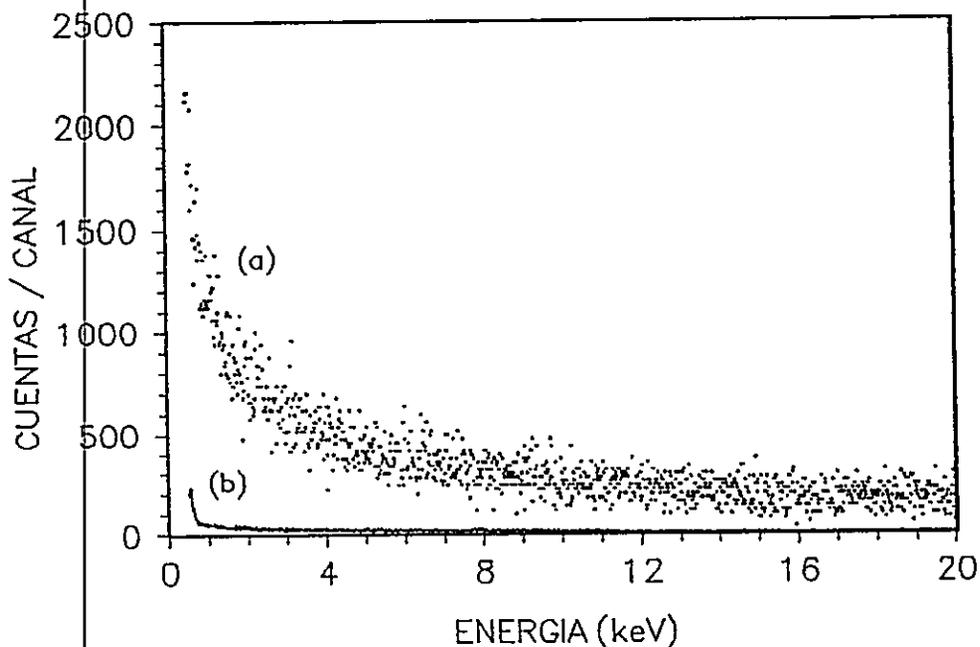


Figura 3.15- Espectros de fondo para protones de 6.8 MeV tomados con: (a) un colimador de grafito; (b) con el colimador y blindajes usados en este trabajo.

debe a la radiación que no puede ser blindada, es decir, la proveniente del blanco y en especial la producida por frenamiento de electrones secundarios. De acuerdo a esto, convendría usar partículas de energías bajas. Sin embargo, la sección eficaz de ionización aumenta con la energía (en el rango de energías que es posible obtener con este ciclotrón), de modo que se debe llegar a un compromiso entre radiación de fondo y sección eficaz de ionización para definir la energía más apropiada para tener un mejor límite de detección. Esto se discute en la sección 4.5.

Para determinar la contribución de las distintas fuentes de radiación a la radiación de fondo medida por el detector, se tomaron espectros del haz pasando libremente hasta la copa de Faraday (sin blanco) e irradiando el kapton usado como soporte de las muestras. Esto se hizo con protones de 1.9 MeV, 2.2 MeV y 6.8 MeV, con 60 μC de carga irradiada y una corriente de ~ 8 nA la que produce una tasa de conteo en que el efecto de tiempo muerto es despreciable. Los espectros tomados sin blanco se dan en las figuras 3.16 a-b. El número total de cuentas en los espectros es de 1050 para 1.9 MeV, 924 para 2.2 MeV y 16116 para 6.8 MeV.

En las figuras 3.17 a-d se muestran los espectros del kapton. El número total de cuentas a 1.9 MeV, 2.2 MeV y 6.8 MeV es de 28130, 90246 y 1064168 respectivamente.

En la figura 3.18 se compara la radiación detectada sin blanco e irradiando una lámina de kapton con protones de 2.2 MeV. De estos resultados se desprende que la mayor contribución a la radiación de fondo proviene de la generada por el frenamiento de los electrones secundarios, al menos para protones con las energías usadas en este trabajo. Esto muestra que el blindaje y colimación es adecuado y que no se gana mucho al respecto con usar deuterones, los que de acuerdo a la ecuación 2.6.2 permitiría reducir la radiación de frenado producida por estos. Esto se debe a que el frenamiento fundamentalmente se produce en la copa de Faraday y no en el blanco, como veremos en la sección 4.3.

Figura 3.16.a

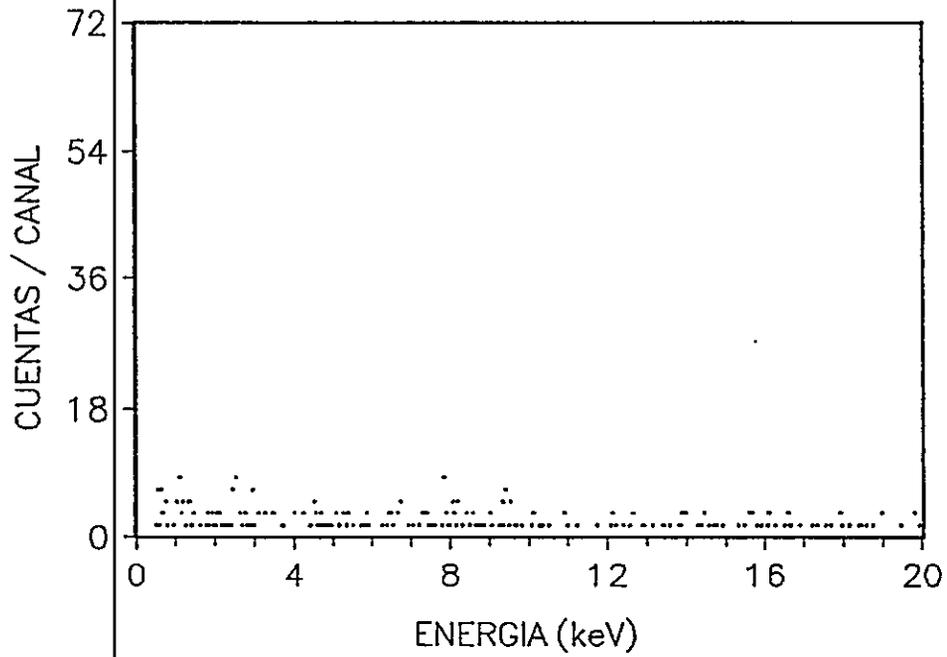


Figura 3.16.b

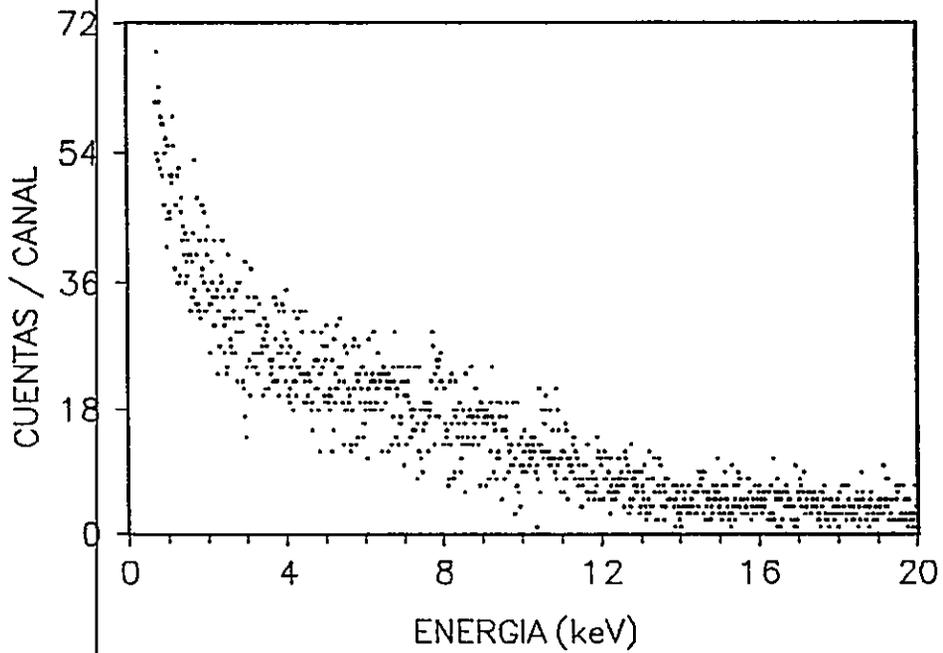


Figura 3.16- Espectros de fondo sin blanco tomados con protones de (a) 2.2 MeV y (b) 6.8 MeV. El espectro para 1.9 MeV es similar al de 2.2 MeV.

Figura 3.17- Espectros de kapton de $6.3 \mu\text{m}$ tomados con protones de (a) 1.9 MeV, (b) 2.2 MeV, (c) 6.8 MeV. En gráfico (d) corresponde a la superposición de los tres anteriores.

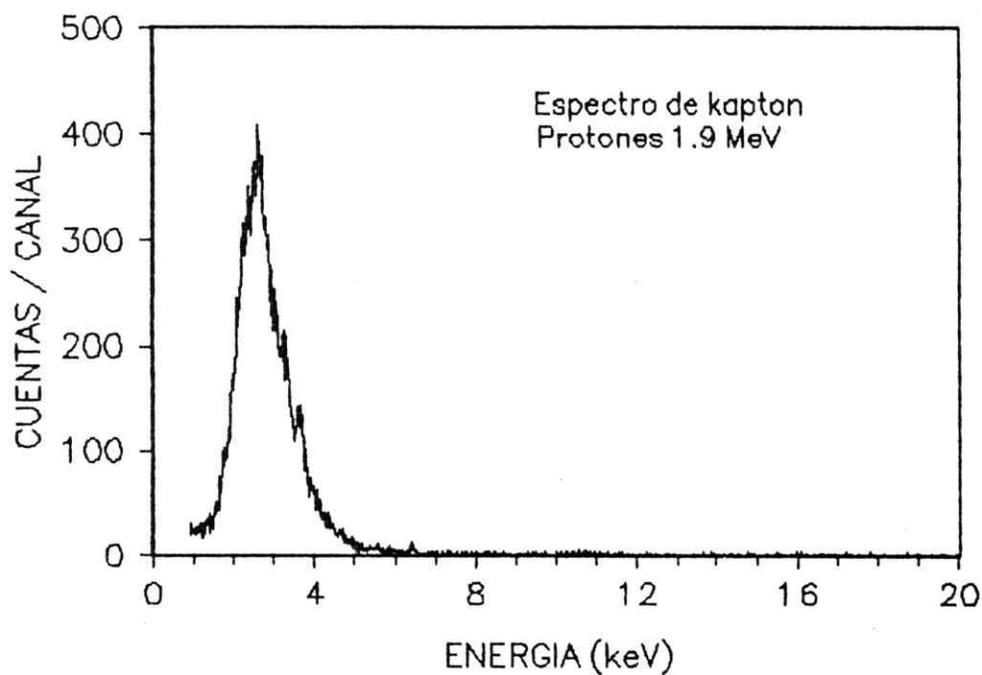


Figura 3.17.a

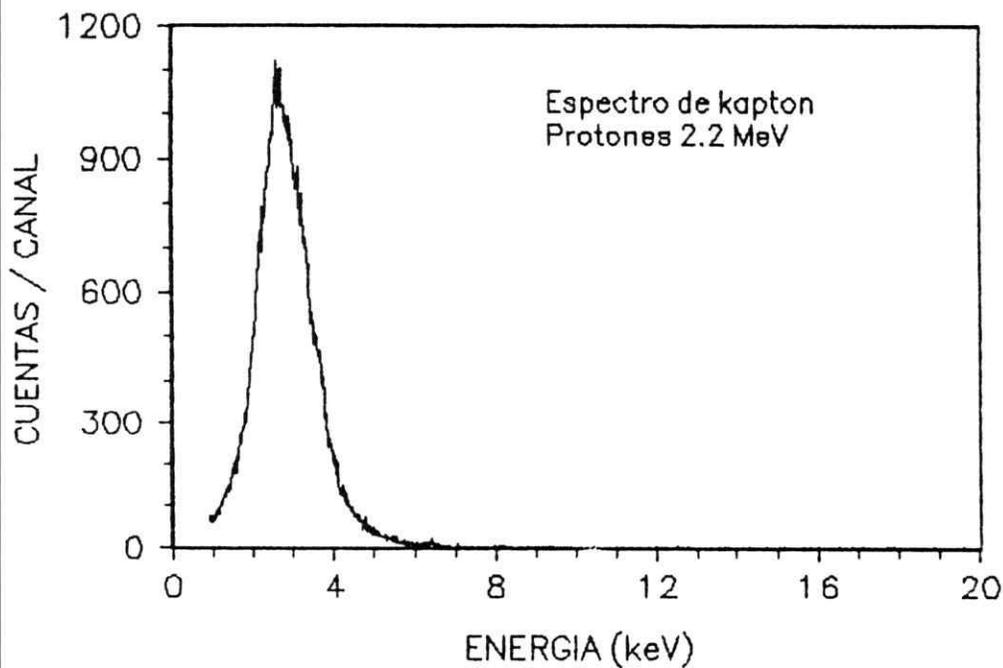


Figura 3.17.b

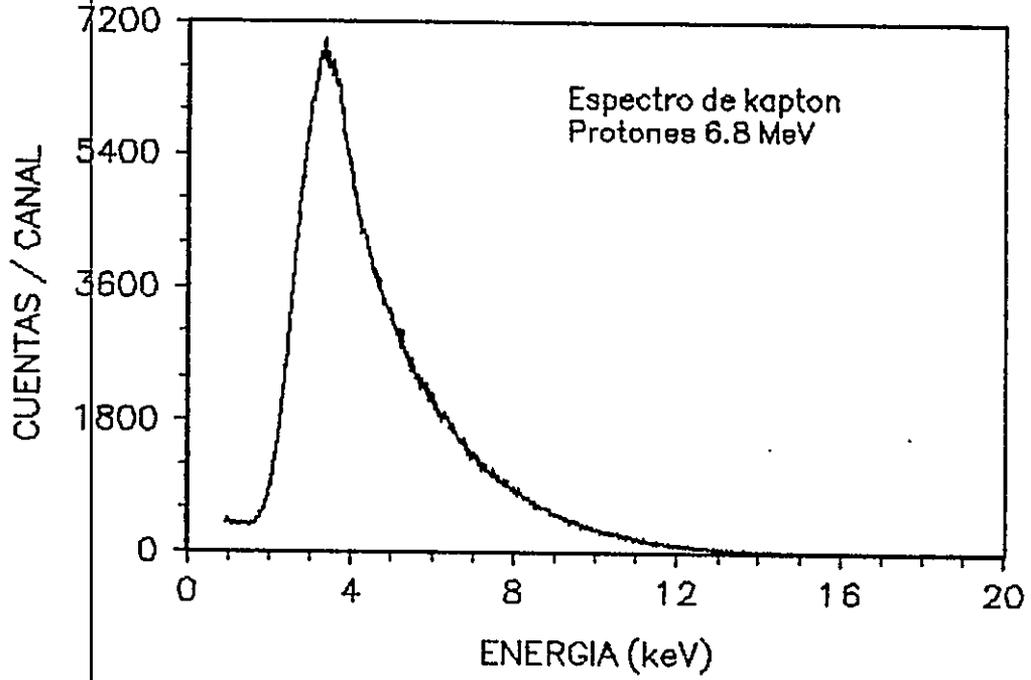


Figura 3.17.c

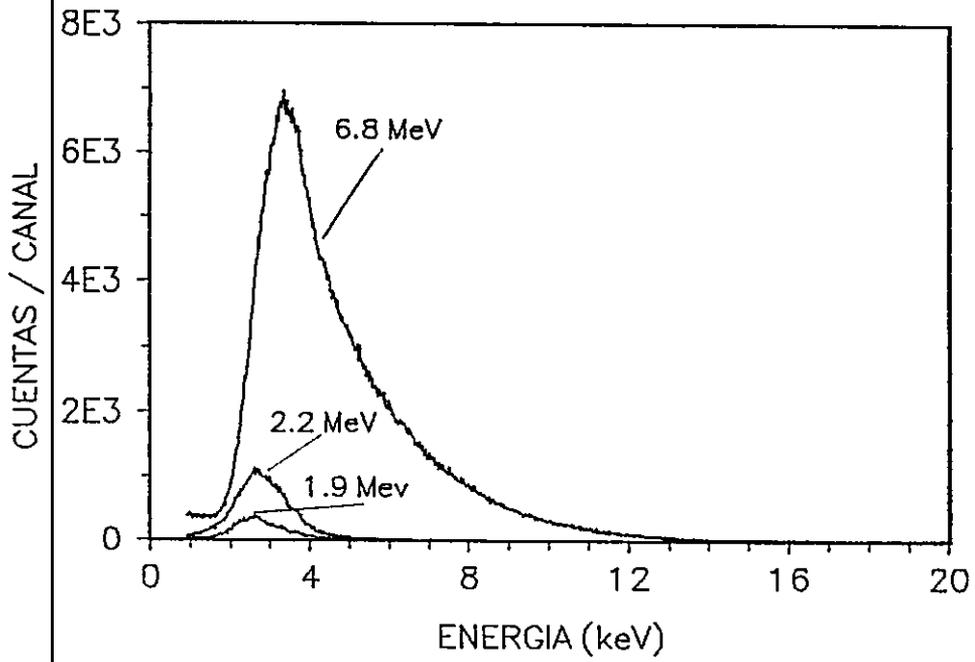


Figura 3.17.d

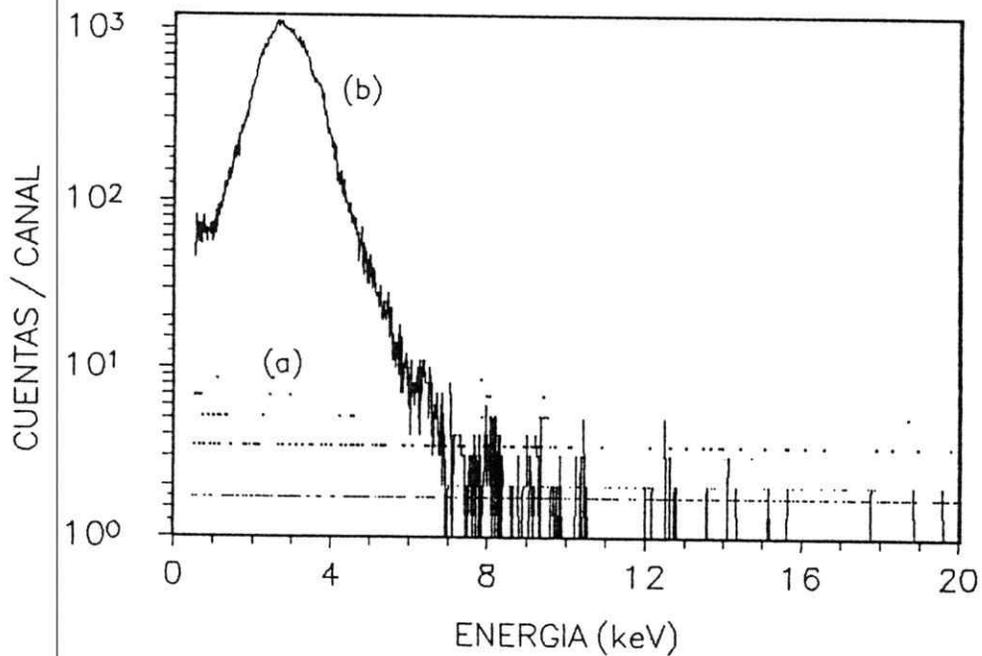


Figura 3.18- Espectros de fondo sin blanco (a) y de kapton (b), tomados con protones de 2.2 MeV.

Las ventajas de usar protones de energía más baja en relación al fondo producido, no solo se ven evidenciadas en la integral de cuentas del espectro sino que también en su distribución. La energía de corte T_M determinada por la ecuación 2.6.1 es de 4.1 keV, 4.8 keV y 14.8 keV para protones de 1.9 MeV, 2.2 MeV y 6.8 MeV respectivamente. Ese efecto se ve claramente en la figura 3.17.d donde se comparan los espectros del kapton tomados a esas energías.

3.5 Preparación de blancos

Las muestras de plasma fueron tomadas de mujeres que se encontraban en sus últimas semanas de embarazo. Previo a la extracción de sangre se les puso azul de metileno en el torrente sanguíneo para hacerles otro tipo de análisis. A las muestras de sangre se les puso anticoagulante y se centrifugaron, quedando un sobrenadante más claro del cual se tomó 1 cc para el análisis hecho en este trabajo. Las muestras se mantuvieron congeladas hasta que se prepararon los blancos.

Las muestras al ser descongeladas presentaban cúmulos de proteínas que no pudieron ser separadas con ultrasonido. Estas proteínas pudieran ser fibrinógeno lo que no era de interés incluir en el análisis, por lo que fue separado centrifugando las muestras durante una hora a 5000 rpm. La separación de los cúmulos fue buena en algunos casos y en otros regular, aunque siempre quedó una fracción transparente con la que se prepararon los blancos. Una vez hecho esto, se preparó una dilución mezclando 200 μ l de la muestra con 800 μ l de una solución de itrio al 1040 ppm y 1600 μ l de agua bidestilada y desionizada. El itrio usado está en forma de cloruro hexahidratado ($YCl_3 \cdot 6H_2O$) de calidad analítica (Merck código 8721). Los volúmenes fueron medidos con pipetas digitales. La solución de itrio fue analizada con PIXE y no se encontró ningún elemento contaminante.

El itrio es un elemento apropiado para ser usado como estándar interno en muestras biológicas, puesto que en ellas su concentración es muy inferior al límite de detección de este método. En compuestos comerciales se encuentra comúnmente como cloruro, como nitrato y como óxido, todos en forma muy pura. Es conveniente usar un estándar soluble en agua puesto que ella se puede tener libre de los elementos que se están analizando y el plasma está en forma acuosa. El óxido de itrio es poco soluble en agua en cambio el nitrato y el cloruro son muy solubles. El nitrato tiene la ventaja que no contiene otros elementos que se están analizando,

pero tiene el problema que es muy higroscópico y al preparar la solución se debe eliminar el agua que ha absorbido. El cloruro de itrio es menos higroscópico que el nitrato y se puede mantener seco durante un período más prolongado, sin embargo tiene el problema que se está introduciendo cloro en las muestras. Las dificultades que esto produce se discuten en la sección 4.1.

Los blancos se prepararon depositando 35 μl de la dilución sobre kapton de 6.3 μm de espesor, el que fue limpiado con alcohol etílico de calidad analítica (Merck).

Antes de hacer el depósito, el kapton fue montado en anillos de PVC de 38 mm de diámetro. Esto se hizo extendiendo el kapton sobre una superficie lisa de vidrio evitando que quedara con pliegues. Fue pegado a los anillos con un pegamento de secado rápido, lo que le da más tensión. Es necesario que la lámina quede muy plana para evitar que el depósito de la dilución se extienda en forma no homogénea.

El diámetro del anillo de PVC no puede ser mucho menor que el usado puesto que parte del haz incidiría sobre él, haciendo fluorescer los elementos presentes en el PVC (Cl, Ca, Fe), afectando el análisis de las muestras. Se probaron anillos de 22 mm de diámetro y en el espectro aparecen los elementos que tiene el PVC. Aunque el diámetro de colimación del haz es bastante menor, esto se debe al efecto de la inclinación del blanco respecto al haz y a las partículas dispersadas por el colimador.

Como material de soporte de las muestras se eligió el plástico más delgado disponible y que no tuviera contaminación de los elementos que se pueden analizar con PIXE. Se disponía de mylar de 3.6 μm (Somar Laboratories, Inc.) y 6.3 μm (marca Spex) ambos para análisis por fluorescencia de rayos-X y kapton de 6.3 μm (marca Spex) y de 25 μm (marca Goodfellow). Estos plásticos fueron analizados y se encontró zinc y fósforo en los dos mylar y calcio en el mylar más grueso. Adicionalmente se analizó una lámina de mylar grueso (40 μm) y se encontró ambos elementos. También el mylar usado como soporte para los blancos Micromatter

tienen al menos calcio y fósforo (cuando se usan no son irradiados con carga suficiente como para ver trazas de zinc). Parece que en la fabricación de este material es común su contaminación con estos elementos. En la figura 3.19 se muestra un espectro del mylar de $6.3 \mu\text{m}$ irradiado con $60 \mu\text{C}$. En él se ve el pico de fósforo, calcio y zinc. Este plástico tiene una concentración equivalente a una muestra de plasma con 45.4 ppm de calcio y 6.4 ppm de zinc, por lo que no es conveniente usar este material para hacer análisis de estos elementos.

El kapton resulta ser menos contaminado ya que él de $25 \mu\text{m}$ tiene sólo calcio y en él de $6.3 \mu\text{m}$ no se detectó ninguna contaminación dentro del límite de detección alcanzado en este trabajo. Este último fue él que se usó para preparar los blancos puesto que además de no estar contaminado, es bastante delgado.

Es necesario conocer la densidad superficial de los blancos, ya que es utilizada en el cálculo de la sección eficaz de ionización (que es función de la energía de los protones al atravesar el blanco) y en la absorción de la radiación X en el blanco. Para hacer esto se puso $175 \mu\text{l}$ de la dilución sobre láminas de aluminio, se secaron y pesaron en una balanza digital de $10 \mu\text{g}$ de precisión. No se pesaron los blancos directamente, puesto que los anillos de PVC usados son cuatro ordenes de magnitud más pesados que el depósito de la dilución y la determinación de la masa tendría mucho error. Además los materiales plásticos son difíciles de pesar debido a que se electrizan y la estabilización de la masa dada por la balanza es muy lenta. El área de los blancos se determinó midiendo su radio, dado que el depósito queda de forma circular. Con las áreas y la relación entre el volumen de la dilución y su masa seca, se determinó la densidad superficial de cada blanco.

Los valores obtenidos para la densidad superficial van entre 0.9 mg/cm^2 y 1.7 mg/cm^2 . Las masas depositadas fluctuaron entre 0.22 mg a 0.40 mg . Puesto que se depositó el mismo volumen en cada blanco, la cantidad de materia seca en las distintas muestras es muy diferente (especialmente las proteínas que son los compuestos que más contribuyen al peso seco).

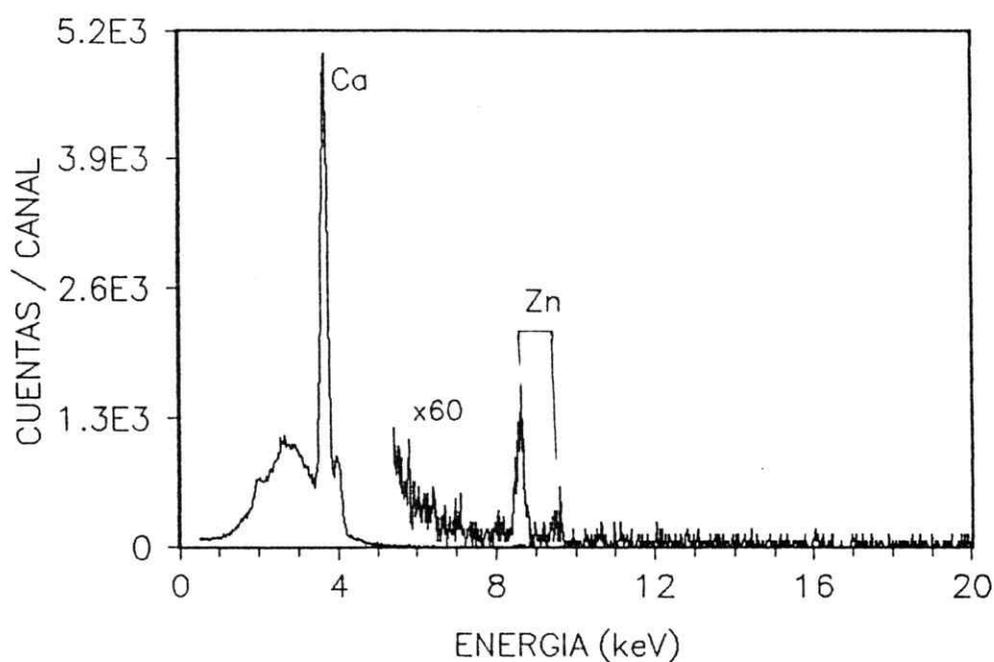


Figura 3.19- Espectro de mylar de $6.3 \mu\text{m}$.

Inmediatamente después de hacer el depósito sobre el kapton, se puso el blanco en un recipiente de vidrio sellado (deseccador), al cual se le hizo vacío con una bomba de membrana hasta que se evaporó toda el agua. Los blancos deben ser secados al vacío para evitar depósitos de polvo y partículas que se encuentran suspendidas en el aire. No es conveniente usar bombas de vacío de aceite ya que éste puede contaminar el blanco.

El depósito de la muestra quedó bastante homogéneo en algunos casos, pero sólo regularmente homogéneo en otros. En los que no quedaron homogéneos se distingue una parte blanca. Al hacer la dilución con plasma y cloruro de itrio, parte de las proteínas toman un color blanco y si la dilución se deja en reposo por algunos minutos, estas proteínas precipitan quedando el resto transparente. Al agitar se produce una rápida resuspensión del material. Al parecer cierto tipo de proteínas reacciona con el cloruro de itrio, las precipita y cambia su coloración. Todas las diluciones presentaron este fenómeno pero la cantidad de precipitado fue

variable en las distintas muestras. Los blancos que quedaron homogéneos tienen un color lechoso; en cambio los no homogéneos quedaron con una parte lechosa (con mayor cantidad de proteínas que precipitan) y otra parte transparente, formada mayoritariamente por la fracción que no precipita en la dilución, aunque con una capa de espesor similar a la parte lechosa. El material depositado en el kapton queda bien adherido y no se ve pérdida de material al manipular el blanco ni durante la irradiación.

4 ANALISIS ELEMENTAL

4.1 Reducción de espectros

La determinación de las áreas de los picos se hizo con el programa computacional AXIL [41] versión 3.0 (Analysis of X ray Spectra by Iterative Least Square). Este programa ajusta gaussianas a los picos asociados a cada línea espectral y una función al fondo continuo sobre el cual van superpuestos. Estas funciones dependen de parámetros que son ajustados por el programa de modo de minimizar el valor de chi-cuadrado [41].

Cada gaussiana tiene tres parámetros ajustables: la posición de su centroide, su ancho a media altura y su altura. Su posición es definida por una función lineal que relaciona el número de canal y la energía del pico, a su vez con dos parámetros ajustables: el punto cero y la pendiente de la recta. El ancho de cada pico es calculado con la función 3.3.1 la que tiene como parámetros ajustables el factor de Fano y el ruido electrónico. Tanto la posición de los picos como el ancho a media altura son inicializados por el usuario antes del ajuste, durante el cual son variados levemente por el programa. El valor inicial de la calibración en energía se puede obtener tomando un espectro de una fuente radioactiva, cuyas emisiones den picos en el rango de energía de interés, por ejemplo una fuente de ^{57}Co . Se puede también hacer una calibración con líneas conocidas presentes en el espectro que se está analizando. Para inicializar el ruido electrónico y el factor de Fano se pueden usar valores típicos (140 eV para el ruido y 0.12 para el factor de Fano).

La función que ajusta el fondo continuo puede ser elegida de entre algunos modelos que ofrece el programa. Estos tratan de simular distribuciones de la radiación de fondo de acuerdo a la forma de excitación usada. Estas funciones

dependen de parámetros que son ajustados durante el análisis del espectro. El programa permite también ajustar un polinomio de hasta quinto grado en que los parámetros ajustados son los coeficientes del polinomio.

Puesto que las funciones que ajustan el espectro no son lineales en sus parámetros (excepto el ajuste del fondo si se usa un polinomio), no existe una solución general para el sistema de ecuaciones formadas por las derivadas parciales de chi-cuadrado respecto a los parámetros. Para minimizar chi-cuadrado AXIL hace iteraciones sucesivas usando el algoritmo de Marquard modificado.

Los valores de chi-cuadrado obtenidos en un buen ajuste varían entre uno y dos, aunque cuando hay presencia de picos con un gran número de cuentas (típicamente mayor a 50000), el valor de chi-cuadrado es mayor. Esto no significa que el ajuste sea malo, sino que se debe a que se producen diferencias mayores entre los valores del espectro y los ajustados, pero la determinación de las áreas es correcta.

El programa determina la posición de las distintas líneas espectrales usando la calibración en energía y una base de datos que contiene las energías de las líneas K, L y M de todos los posibles elementos presentes en el blanco.

Los elementos que el programa ajusta deben ser ingresados por el usuario, lo que se hace identificando las líneas presentes en el espectro. Esto puede parecer una deficiencia del programa pero no es así por la siguiente razón. En un espectro de rayos-X en que sus picos tienen un ancho a media altura típicamente de 180 eV, existen un gran número de superposiciones posibles especialmente entre 1 keV y 4 keV, región donde están las líneas K de los elementos livianos, que son por lo general los más abundantes. Los picos tienen aproximadamente una distribución gaussiana, pero no en forma exacta [42]. Si el programa hiciera un ajuste de todas las líneas posibles se obtendrían valores no nulos para líneas de elementos que no están presentes en la muestra, por ejemplo líneas M de tierras raras. Por esta razón es necesario ser cuidadoso en la identificación de las líneas espectrales, ayudado con el conocimiento previo de la composición elemental de las muestras analizadas.

AXIL permite ajustar picos de las líneas K, L y M con una relación de intensidades fija entre los grupos de las líneas (K_α y K_β ; L_I , L_{II} y L_{III} , etc) o por separado. En el primer caso el programa usa una biblioteca con datos de la probabilidad de transición de cada grupo y son corregidas por los factores que modifican esta relación según sea el montaje experimental, es decir, toma en cuenta la atenuación en el blanco, ventana de la cámara, en el filtro, en la capa de aire y eficiencia del detector. La otra alternativa es ajustar los picos de cada serie por separado. Este modo es especialmente útil para analizar las líneas L, puesto que la relación de intensidades de sus series dependen del modo de excitación (tipo de partícula y energía) a través de la sección eficaz para cada subcapa. En la literatura se encuentran pocos datos al respecto. Sin embargo, el modo de relación de intensidades fija es siempre recomendable si éstas se conocen o no dependen del modo de excitación (caso de las líneas K), ya que de lo contrario el cálculo de áreas suele ser erróneo si existe superposición entre líneas correspondientes a series de distintos elementos. Por ejemplo si se hace un ajuste de líneas K_α y K_β por separado y la línea K_β está superpuesta a la línea K_α correspondiente al elemento de número atómico superior (por ejemplo Mn y Fe) y este último es muy abundante, el área de la línea K_β resultará sobre evaluada.

El análisis de los espectros se hizo dividiendolos en tres regiones: una que cubre las líneas entre el fósforo y el calcio, otra entre el manganeso y el zinc y una para el itrio. Esto permite que el fondo sea mejor simulado y que una posible pérdida de linealidad afecte menos la determinación de las áreas. El fondo fue ajustado en cada una de las tres regiones con un polinomio de cuarto grado, el que resultó ser la mejor función. El programa AXIL no tiene ninguna función que ajuste correctamente un espectro PIXE completo, por eso es necesario hacerlo por regiones, elegidas de acuerdo al tipo de blanco y por consiguiente a la forma del fondo.

Una vez hecho el ajuste, AXIL entrega un archivo de salida que contiene el

área de las líneas de los elementos analizados, el error asociado al área, el número de cuentas del fondo bajo el pico, además de información complementaria como la calibración en energía, ancho a media altura, transmisión total de la radiación para cada elemento, etc.

4.2 Determinación del factor de respuesta

La calibración del sistema PIXE como método de análisis cuantitativo requiere de la determinación del factor de respuesta definido en la ecuación 2.3.15. Esto se puede hacer a través de primeros principios, es decir, con un cálculo teórico o mediante la determinación experimental. En este trabajo se determinó el factor de respuesta en forma semiempírica, haciendo un ajuste de los valores experimentales a partir de una curva teórica que contiene los parámetros físicos involucrados. Algunos de estos parámetros son conocidos como el espesor de láminas plásticas dado por el fabricante, otros son determinados por métodos indirectos (energía de las partículas del haz) y el resto se obtiene en el ajuste.

Esto se hizo irradiando blancos delgados de densidad superficial ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) elemental conocida, con lo que se determinó el número de cuentas de cada línea por $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de depósito del elemento en el blanco y por μC de carga irradiada. A estos valores del factor de respuesta se ajustó una curva que contiene las magnitudes físicas involucradas (ecuación 2.3.15), dejando como parámetros ajustables el ángulo sólido y la eficiencia del detector, que no pudieron ser calculados ya que no se disponía de las características del detector, es decir, el área del cristal, el espesor del depósito de oro y la capa muerta. Estos fueron ajustados de modo de minimizar el valor de chi-cuadrado entre los valores experimentales y del ajuste.

Los blancos calibrados usados son de marca Micromatter. En la tabla 4.1 se da la densidad superficial elemental dada por el fabricante.

En la tabla 4.2 se da los resultados para el factor de respuesta medido, usando protones de 2.2 MeV y una ventana de mylar de 6.3 μm . La corriente con que se

| Blanco | Elemento | Densidad Superficial ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) |
|------------------|----------|--|
| Al | Al | 32.0 |
| SiO | Si | 21.7 |
| CuS | S | 11.4 |
| | Cu | 38.0 |
| KCl | K | 25.2 |
| | Cl | 22.8 |
| CaF ₂ | Ca | 19.3 |
| Cr | Cr | 42.0 |
| Fe | Fe | 37.0 |
| Cu | Cu | 44.0 |
| ZnTe | Zn | 14.9 |
| | Te | 29.1 |
| CdSe | Se | 18.2 |
| | Cd | 25.8 |
| CsBr | Br | 19.9 |
| | Cs | 33.1 |
| YF ₃ | Y | 25.0 |

Tabla 4.1- Blancos usados en la calibración cuantitativa. El error nominal de la densidad superficial es 5 %.

irradió los blancos fue de ~ 0.5 nA lo que produce una tasa de conteo menor a 50 cuentas por segundo, con la que el tiempo muerto es muy reducido.

Los valores del factor de respuesta medidos dos veces para algunos blancos se tomaron con varios días de diferencia y su variación está dentro del error experimental. Incluso la reproducibilidad es muy buena para elementos como el Al y Si, para los cuales los resultados son muy sensibles al espesor de la capa de aire (en cada día de irradiación se posiciona el detector nuevamente) y a la eficiencia del detector.

Para el ajuste del factor de respuesta experimental se usó la base de datos

| Blanco | Elemento | Factor de respuesta ($\mu\text{C } \mu\text{g}/\text{cm}^2$) ⁻¹ |
|------------------|----------|---|
| Al | Al | 1160 |
| | | 1184 |
| SiO | Si | 1949 |
| | | 2046 |
| CuS | S | 1425 |
| | S | 1401 |
| | Cu | 124 |
| | Cu | 129 |
| KCl | Cl | 2043 |
| | Cl | 1989 |
| | K | 1424 |
| | K | 1368 |
| CaF ₂ | Ca | 1305 |
| Cr | Cr | 563 |
| Fe | Fe | 301 |
| | Fe | 296 |
| Cu | Cu | 147 |
| ZnTe | Zn | 87.2 |
| CdSe | Se | 43.9 |
| CsBr | Br | 31.3 |
| YF ₃ | Y | 11.1 |

Tabla 4.2- Factor de respuesta experimental para la línea K_{α} con protones de 2.2 MeV y ventana de mylar de 6.3 μm .

empleada por el programa TTPIXAN (descrito en la sección 4.3). Aunque estos datos pudieran no ser los más apropiados, fue necesario usar estos para que sean consistentes los valores ajustados del factor de respuesta y el análisis de las muestras de plasma que fueron analizadas por dicho programa.

Los factores de transmisión para la ventana, atenuador de mylar, capa de aire

y de los componentes del detector (ventana de berilio, depósito de oro y capa muerta), fueron calculados con los coeficientes de atenuación másico dados por la aproximación semi-empírica dada por Leroux y Think [43,44]. La precisión de estos valores es de 5 % excepto para los bordes de absorción que es de 10 % [22]. En el apéndice 2 se comparan estos valores y con los obtenidos con otras bases de datos.

Para la ventana de la cámara de irradiación se usó una lámina de mylar de $6.3 \mu\text{m}$ (valor nominal). La capa de aire fue de $1.5 \pm 0.3 \text{ mm}$. Su error porcentual estimado es grande ya que la ventana se curva hacia el interior de la cámara debido al vacío. Este error no es significativo debido a la baja incidencia de la atenuación en el aire, especialmente para los elementos analizados en el plasma. En la figura 4.1 se dan los factores de transmisión para la capa de aire, para la ventana y el filtro de mylar de $80 \mu\text{m}$ de espesor (valor nominal) usado en la irradiación de las muestras de plasma.

La eficiencia del detector se define como la probabilidad que un fotón que incide sobre la ventana de berilio en dirección al cristal sea detectado y fue determinada de acuerdo a un modelo que considera los elementos atenuadores de los componentes del detector y la probabilidad que el fotón atravesase el detector sin interactuar con él. El detector tiene una ventana de berilio que mantiene el vacío interior y solo deja pasar parte de la radiación; el cristal tiene en su cara posterior un delgado depósito de oro que sirve de electrodo y a continuación una capa de silicio, llamada capa muerta, que no tiene propiedades semiconductoras. Para determinar la eficiencia es necesario por tanto conocer los espesores de estos materiales.

La eficiencia fue obtenida ajustando los valores del factor de respuesta dejando como parámetros libres el espesor de la capa de oro y el de la capa muerta, para los cuales no se dispone su valor nominal. Se usaron los espesores dados por el fabricante para la ventana de berilio ($25 \mu\text{m}$) y para el cristal detector (3 mm).

De acuerdo a la ecuación 2.3.7 y considerando los factores de transmisión de

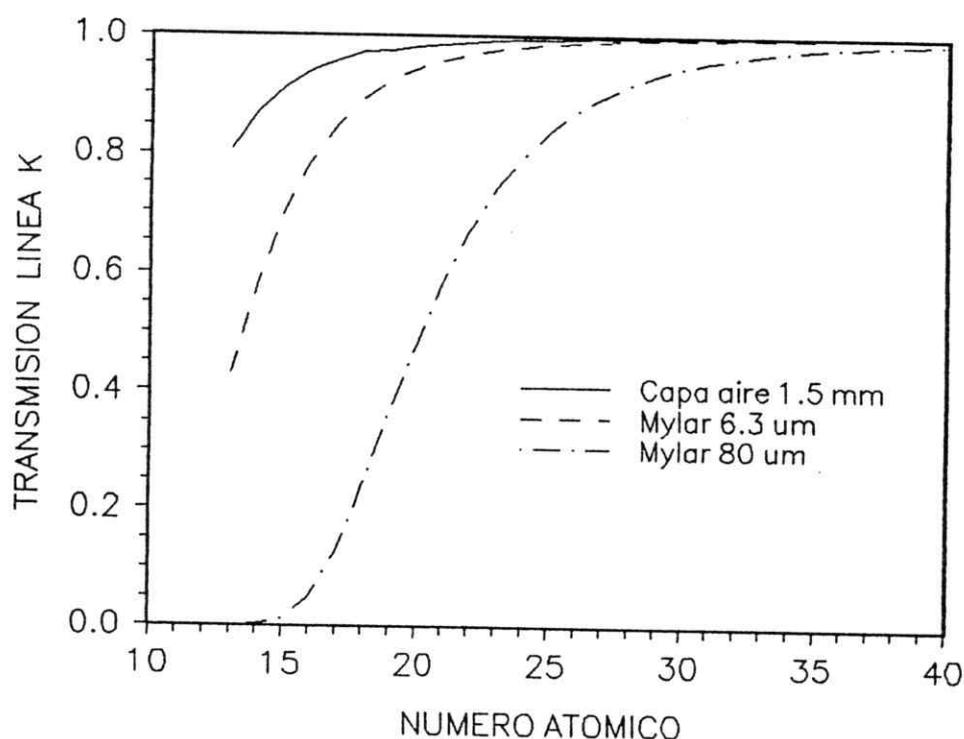


Figura 4.1- Transmisión para las líneas K_{α} en: capa de aire de 1.5 mm, mylar de $6.3 \mu\text{m}$ y mylar de $80 \mu\text{m}$.

los materiales del detector, su eficiencia viene dada por:

$$\xi = \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{be} \rho_{be} x_{be}\right] \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{au} \rho_{au} x_{au}\right] \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{si} \rho_{si} x_{si}\right] \left\{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{si-fe} \rho_{si} x_{si}\right]\right\} \quad (4.2.1)$$

donde (μ/ρ) corresponde al coeficiente de absorción másico total del elemento indicado en el subíndice, ρ su densidad y x su espesor; $(\mu/\rho)_{si-fe}$ es el coeficiente de atenuación másico fotoeléctrico del silicio.

El espesor del depósito de oro determinado con el ajuste es de 220 \AA . En la literatura se reportan variados valores para este espesor, Shima [45] da un rango entre 140 \AA y 260 \AA para una serie de detectores por él estudiados, Campbell [46] reporta 90 \AA para su detector y Maenhaut [47] reporta 160 \AA para el suyo,

20 % menor a su valor nominal. Esto es usualmente medido haciendo fluorescer el depósito de oro con fotones provenientes de una fuente radioisotópica calibrada, de una energía mayor que 11.92 keV, que corresponde al borde de absorción L_3 del oro. El espesor determinado para nuestro detector está dentro del intervalo reportado por estos autores.

El espesor obtenido para la capa muerta fue 1.2 μm . Algunos valores reportados en la literatura son: Maenhaut [47] informa 0.1 μm para su detector; Cohen [48] reporta un valor nominal de 0.1 μm pero indica que 1.56 μm ajusta mucho mejor sus resultados y Liebert [49] da un valor de 1.8 μm para el suyo, valor muy distinto al nominal.

El valor nominal del espesor de la ventana de berilio es aceptado por la mayoría de los investigadores que han hecho mediciones de eficiencia para sus detectores [50,51,48]. Sin embargo, Maenhaut [47] asume que su detector debe tener una ventana de berilio de 8 μm , 4 μm menor que su valor nominal, de modo de explicar la eficiencia del detector para energías bajas y reporta que al contactarse con el fabricante de su detector (Kevex Corporation), se le indicó que pueden existir diferencias de hasta 5 μm del valor nominal.

La transparencia del cristal no afecta la eficiencia del detector en el rango de energía de los elementos analizados y solo se hace importante a partir de 18 keV.

En la figura 4.2 se muestra la eficiencia del detector calculada con los valores usados en este trabajo. La ventana de berilio y la capa muerta son las que más reducen la eficiencia, especialmente por debajo de 5 keV. En el ajuste del espesor del depósito de oro y capa muerta intervienen principalmente los valores del factor de respuesta del aluminio, silicio y azufre. Los dos primeros son más sensibles al espesor de la ventana de berilio y en menor grado de la capa de oro. Para el azufre la eficiencia está muy afectada por la capa muerta y su espesor se evaluó principalmente considerando el ajuste para este punto. En principio se podría dejar como parámetro libre el espesor de la ventana, pero como solo se disponía

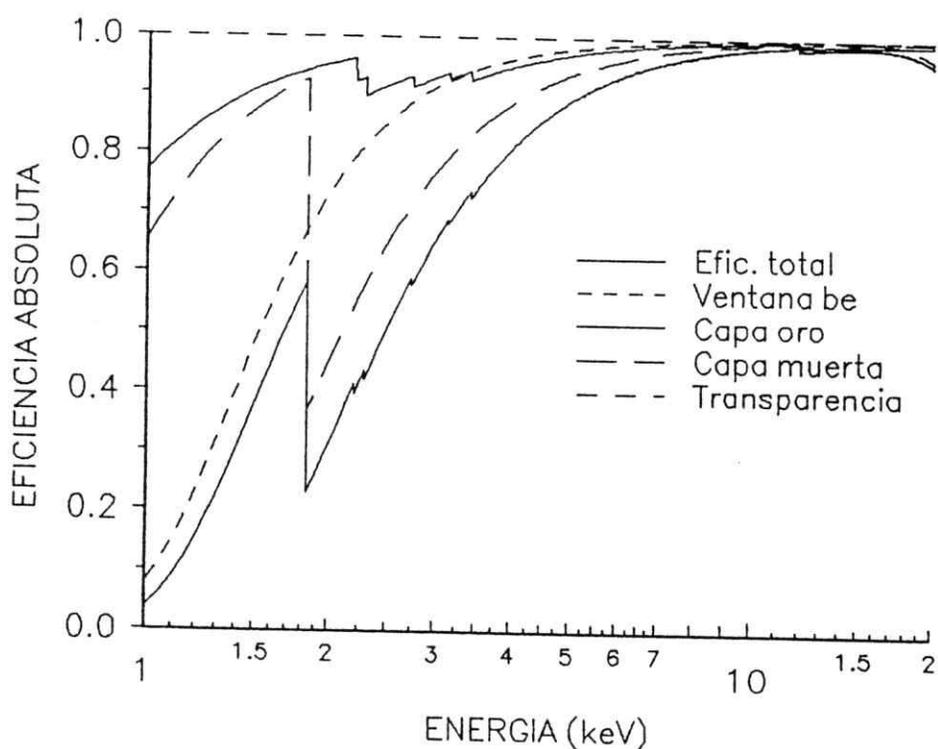


Figura 4.2- Eficiencia del detector usado en este trabajo.

de dos puntos más afectados por esta (líneas de emisión del Al y Si) se prefirió usar su valor nominal.

La sección eficaz de ionización σ_I puede ser obtenida de alguno de los numerosos trabajos en que es calculada de acuerdo a modelos teóricos o de ajustes de teorías a valores experimentales. En la figura 4.3 se muestra los valores de σ_I para protones de 2.2 MeV obtenidos de acuerdo a la aproximación PWBA; por ECPSSR; Paul [18] y Johansson [21], todos estos normalizados a los valores obtenidos por Orlić [22]. Los valores para σ_I dados por Orlić parecen ser más apropiados, puesto que resultan ser un buen promedio entre una teoría reciente (ECPSSR) que toma en cuenta los procesos fundamentales de la ionización y cálculos semi-empíricos como él de Paul y Johansson. En todo caso los errores experimentales de nuestro sistema PIXE no permiten decidir con claridad cual teoría ajusta mejor nuestros resultados. Por motivos de consistencia en el cálculo se usaron los resultados dados

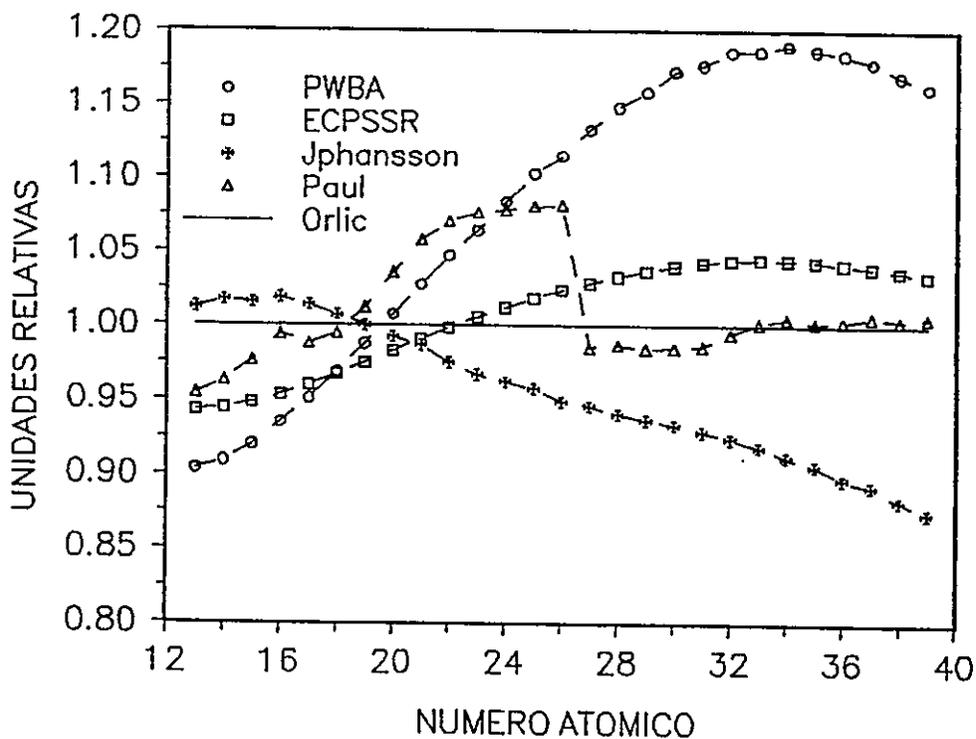


Figura 4.3- Sección eficaz de producción calculada por: PWBA, ECPSSR, Johansson y Paul; normalizadas a la usada en este trabajo (Orlic).

por Orlic, ya que en el análisis de las muestras se usó un programa que utiliza esos valores.

El ángulo sólido sustentado por el detector respecto a una fuente de radiación puntual (centro del blanco irradiado) viene dado por:

$$\Sigma = \frac{A_d}{D_{md}^2} \quad (4.2.2)$$

donde A_d corresponde al área del detector normal al eje detector-fuente y D_{md} es la distancia entre la fuente y el centro del detector.

De acuerdo al montaje experimental usado $D_{md} = 121 \pm 1$ mm. Sin embargo, no disponemos del área nominal del cristal detector, ya que éste fue reparado y esa información no fue entregada. Aunque su valor se conociera, no sería muy útil puesto que el área física del cristal no corresponde necesariamente al área sensible,

es decir, a la zona del cristal donde el número de cargas producidas es proporcional a la energía del fotón incidente. Esta diferencia ocurre debido a distorsiones en las líneas del campo eléctrico en las zonas laterales, lo que produce una colección incompleta de la carga. Esto puede ir empeorando con el tiempo debido a daños en la estructura cristalina. En varias publicaciones se reportan diferencias entre el valor nominal del área y el área sensible, que puede ser mayor al 20 % [45,46,49,52].

El valor del área efectiva debe ser determinado experimentalmente, aunque se disponga de su valor nominal. En este trabajo se determinó el ángulo sólido y por ende el área efectiva, dejándolo como parámetro libre en el ajuste del factor de respuesta. El valor del ángulo sólido obtenido es de 7×10^{-4} sr lo que corresponde a un diámetro efectivo de 2.6 mm, valor muy inferior a los 4.5 ± 0.5 mm medidos por Romo [52] para este detector antes de ser reparado. Este resultado puede tener errores sistemáticos, como la medición de la carga con que se irradiaron los blancos. Sin embargo, debido a que el ángulo sólido es un término constante en el cálculo de las concentraciones elementales, su valor no altera los resultados del análisis si se usa el método de estándar interno.

En el gráfico 4.4 se muestra los valores para el factor de respuesta experimental (círculos) obtenidos al irradiar blancos de densidad superficial conocida y el ajuste experimental (línea cortada); para protones de 2.2 MeV y sin usar filtro de mylar. La discontinuidad entre los valores para el silicio y azufre se debe al borde de absorción de la capa muerta del detector (ver también figura 4.2).

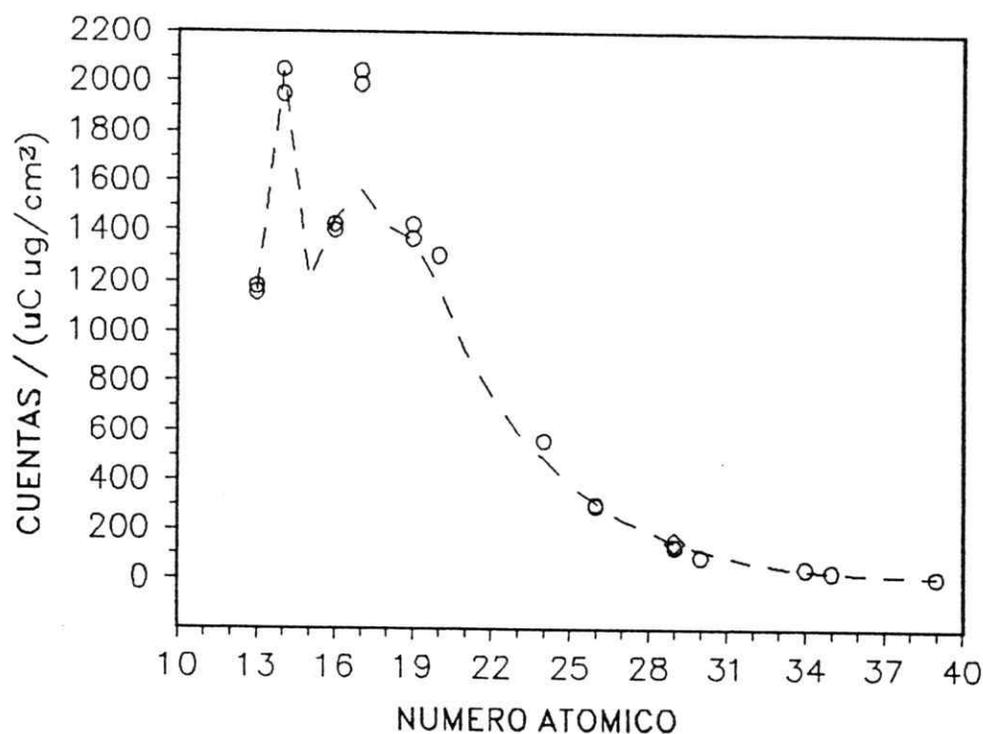


Figura 4.4- Factores de respuesta experimental (puntos) y los calculados (línea punteada).

4.3 Análisis de muestras

El análisis de las muestras de plasma se hizo usando el programa TPIXAN descrito por Orlic et al [22]. Este programa usa los resultados de la reducción de los espectros obtenidos con otra rutina (AXIL en nuestro caso) y una base de datos que contiene las condiciones experimentales con la que se obtuvieron los espectros, es decir, la energía y tipo de partículas con que se irradió el blanco, atenuadores, características del detector, espesor y constituyentes mayoritarios de los blancos. Este programa permite analizar blancos gruesos usando las ecuaciones 2.3.10 y 2.3.11, es decir, calcula cada uno de sus términos y considera la pérdida de energía de las partículas en el blanco y la correspondiente sección eficaz de ionización en cada capa de éste, además de la autoabsorción de la radiación X

inducida en los distintos puntos de la trayectoria de las partículas en el blanco.

Las condiciones experimentales usadas fueron las descritas en la sección anterior. Para el cálculo debido a efectos de blanco grueso se usó la densidad superficial medida para cada blanco y considerando una densidad de la muestra de 1 gr/cm^3 (peso seco). Como componentes de la matriz se usó los de la proteína animal [53]: H 7%; C 53%; O 23% y N 17%.

El cálculo de las concentraciones elementales se hizo considerando el blanco dividido en 20 capas.

La figura 4.5 muestra el valor medio de la energía de los protones en cada capa para un blanco de plasma con una densidad superficial de 1.25 mg/cm^2 (valor promedio para los blancos analizados en este trabajo). La pérdida total de energía es de un 11 % del valor inicial. La variación de la sección eficaz de producción para cada capa se muestra en la figura 4.6. La disminución de σ_p hacia las capas más internas es mayor para los elementos más pesados (para protones de 2.2 MeV), siendo el itrio el más afectado. Puesto que se usó el método de estándar interno, el efecto de la pérdida de energía de los protones en el análisis cuantitativo tiene relación con el cociente entre σ_p para los elementos analizados y el itrio. En la figura 4.7 se muestra este cociente donde se ve que este efecto es muy importante, especialmente para los elementos más livianos. De acuerdo a las ecuaciones 2.3.9–2.3.15 y 2.3.24, si no se corrige por ese efecto las concentraciones elementales serían sobre estimadas.

El efecto de la absorción de la radiación X en el blanco se ilustra en la figura 4.8, donde el eje vertical corresponde a la fracción de la radiación que escapa sin ser absorbida en el blanco. Para el itrio este efecto es prácticamente nulo, en cambio para elementos más livianos es muy importante, llegando a ser un 50 % para los fotones de la línea K del fósforo emitidos en la última capa. Por tanto es evidente la necesidad de hacer correcciones por autoabsorción. Si esto no se hiciera las concentraciones serían subestimadas, es decir, el efecto inverso al producido con

la pérdida de energía de los protones.

El efecto global de considerar blanco grueso o delgado se ilustra en la figura 4.9. En ella se da el cociente entre la concentración obtenida considerando el blanco como delgado (hipótesis iv de la sección 2.3) y evaluando los efectos de blanco grueso (ecuaciones 2.3.10 y 2.3.11). Para los elementos más livianos los efectos de autoabsorción son más importantes que la variación de sección eficaz por lo que al no corregir por blanco grueso se está subestimando las concentraciones. Para los elementos más pesados (potasio en adelante), estos dos efectos son de igual magnitud e inverso de modo que las correcciones no son necesarias (las diferencias del cociente con la unidad están dentro del error de cálculo del programa). Por tanto solo desde el potasio en adelante los blancos pueden ser considerados como delgados, al menos para las características del blanco estudiado y la energía de los protones usados.

Aunque los componentes de la matriz de las muestras no sean iguales a los usados en el análisis, no cambian mayormente los resultados. En la figura 4.10 se muestra el cociente entre el análisis de una muestra de plasma usando una matriz de proteína animal y usando una matriz formada solamente por carbono. Pese a que éstas son muy distintas en composición los resultados son similares. Solo para los elementos más livianos se aprecia una diferencia importante. Esto se debe principalmente a la absorción de la radiación X en la muestra. Sin embargo, los componentes de la matriz usados en este trabajo deben ser muy parecidos a los reales, puesto que todas las proteínas tienen básicamente los mismos elementos mayoritarios.

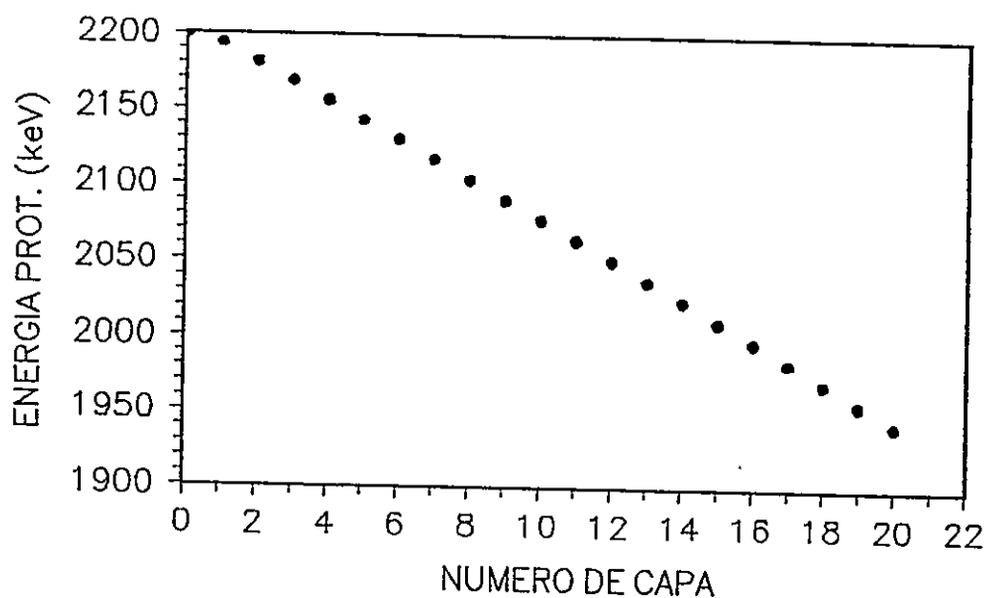


Figura 4.5- Valor medio de la energía de los protones en cada capa para un blanco de plasma con una densidad superficial de 1.25 mg/cm^2

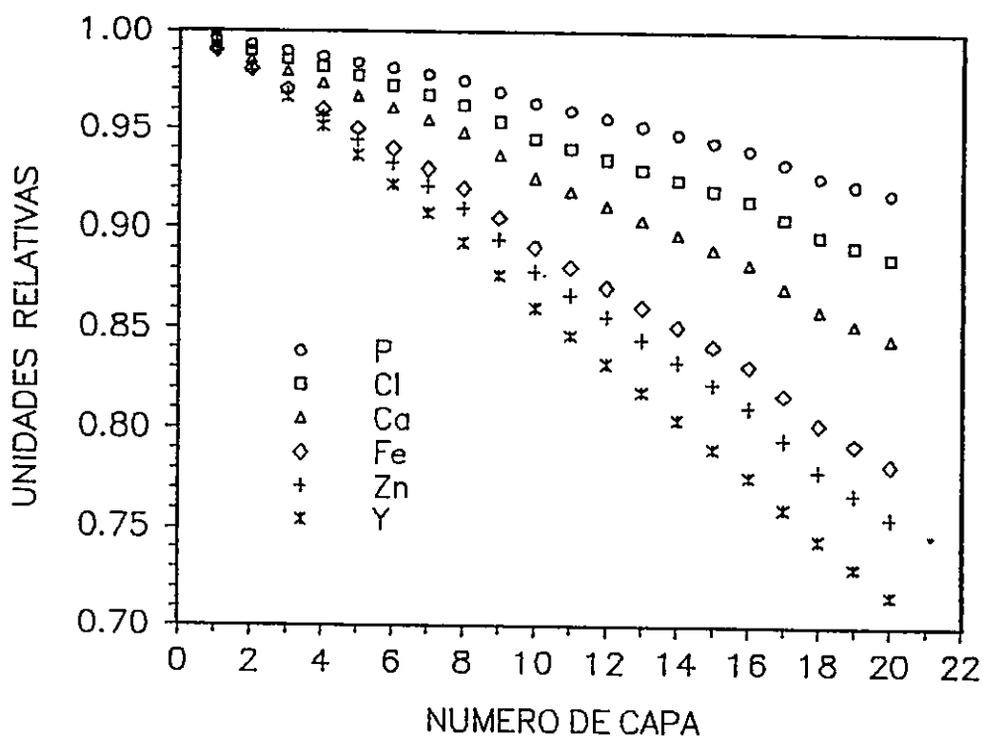


Figura 4.6- Variación relativa de la sección eficaz de producción para protones al atravesar las distintas capas del blanco.

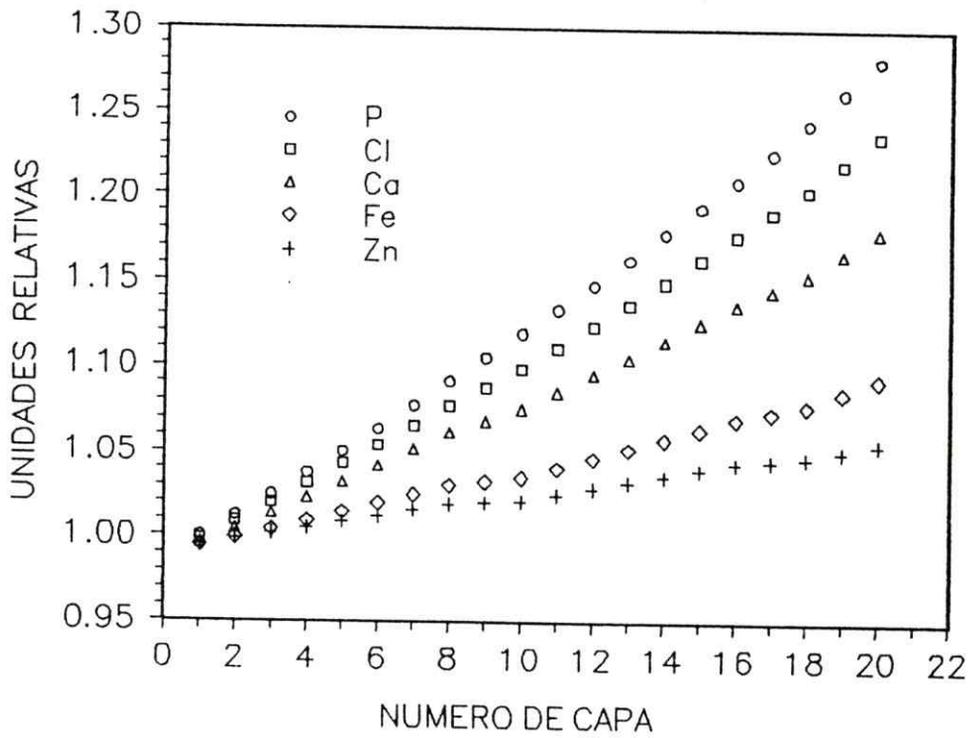


Figura 4.7- Variación relativa del cuociente entre la sección eficaz de producción para los elementos analizados y el itrio.

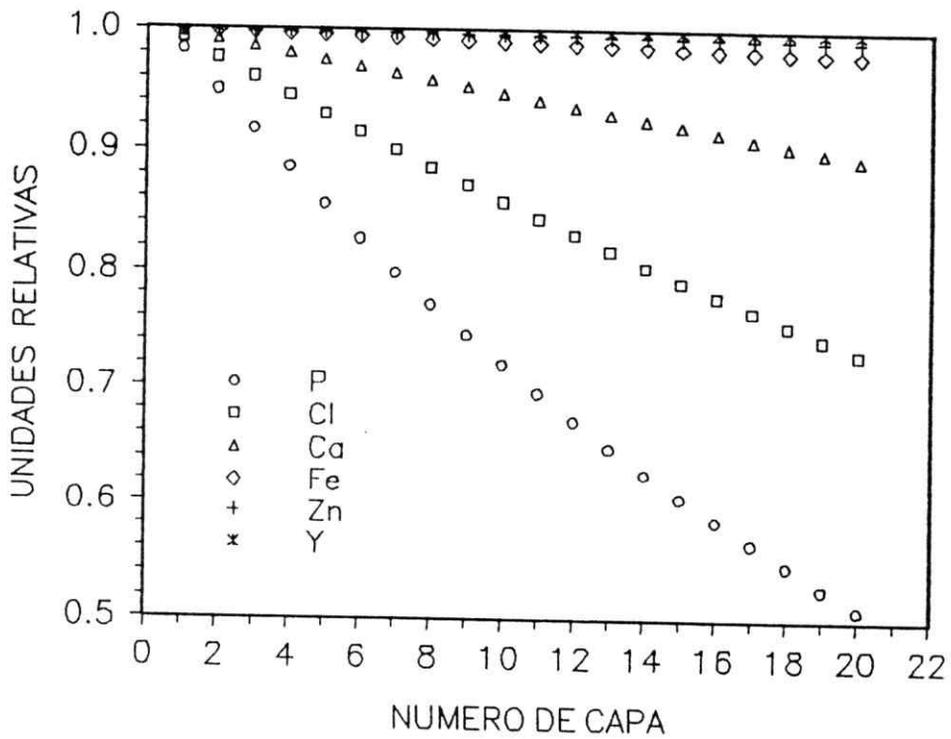


Figura 4.8- Transmisión de la radiación X emitida en las distintas capas.

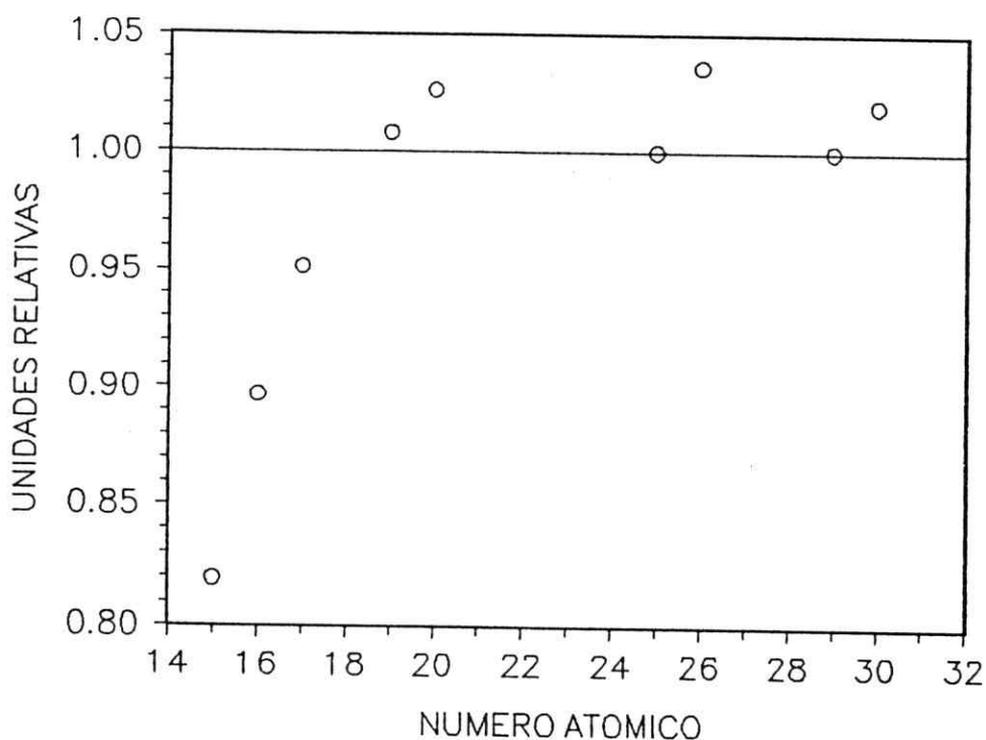


Figura 4.9- Subestimación del análisis al considerar el blanco como delgado.

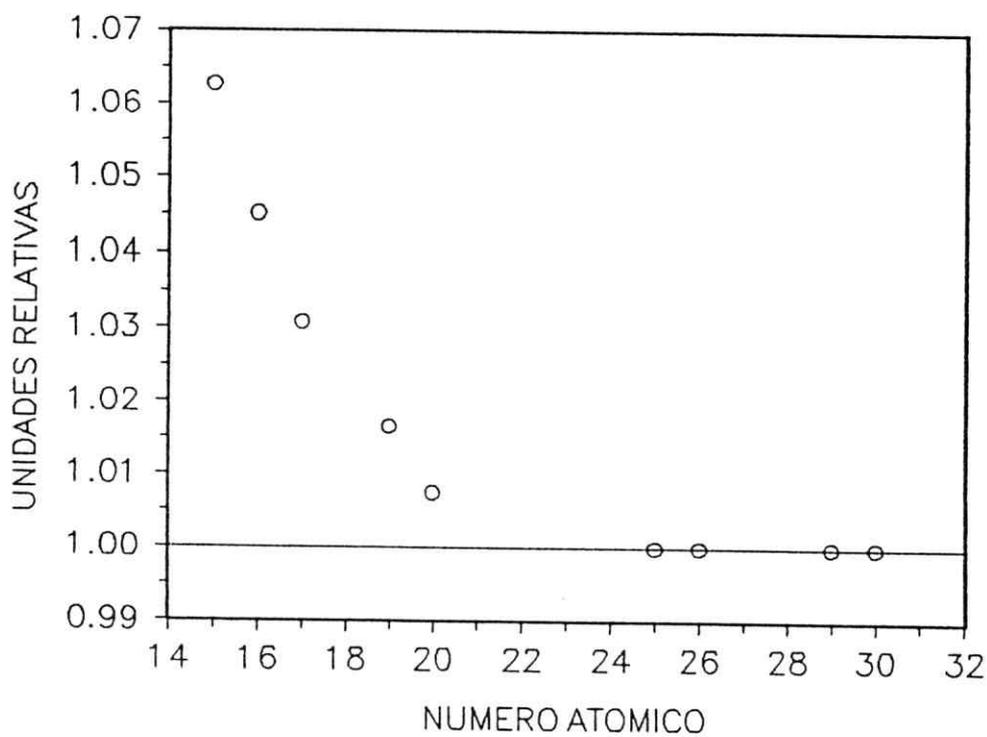


Figura 4.10- Comparación entre el análisis considerando una matriz de proteína animal y sólo carbono. Los puntos corresponden al cuociente entre el análisis hecho con proteína y con carbono.

4.4 Cálculo de errores

La determinación de las concentraciones tiene asociada un error debido a: (i) las incertezas de las magnitudes usadas en el cálculo, (ii) al error producido en el propio cálculo y (iii) que pudiera no cumplirse por completo alguna de las hipótesis supuestas en el análisis. La estimación del error no es fácil, debido a que las incertezas asociadas a cada etapa del análisis son en sí difíciles de evaluar.

En la preparación de los blancos los errores más importantes se deben a la inhomogeneidad de los elementos analizados y del estándar en la dilución y al espesor no constante del blanco. La inhomogeneidad afecta al análisis ya que el método de estándar interno requiere que la proporción entre el estándar y los elementos analizados sea conservada en el proceso de preparación del blanco. Adicionalmente si el estándar no está distribuido uniformemente en el blanco y el haz no es homogéneo, el error es aun mayor. Puesto que se usó un estándar muy soluble en agua y las diluciones quedaron homogenizadas muy bien (al menos visualmente), el error por este concepto debiera ser pequeño. El espesor no constante del blanco afecta tanto a la pérdida de energía de los protones al atravesar el blanco como a la autoabsorción de la radiación X. La figura 4.9 nos da la cota máxima de este error para un blanco de espesor medio preparado en este trabajo. Solo para los elementos más livianos el error sería importante, sin embargo, este es el caso extremo y los blancos no presentaron diferencias en su espesor mayores al 20 %, lo que reduce a un mínimo este error. Un análisis acabado de los efectos de la preparación de los blancos en los resultados del análisis, requiere de un estudio bastante largo y está fuera del alcance del tiempo destinado a este trabajo. Estimamos este error en un 2 %.

El error introducido por el programa TTPIXAN en el cálculo es menor a 1 % y los errores debido a las incertezas de su base de datos es de 3-5 % [22].

La mayor contribución al error del análisis está en la incerteza en los datos experimentales, tales como: medición de la carga irradiada, ángulo sólido, tiempo muerto, eficiencia del detector, características de los atenuadores, sección eficaz de producción, error en el análisis de los espectros y estadística de las cuentas del área de los picos. El uso de estándar interno elimina las tres primeras fuentes de error antes citadas.

La elección de un modelo o base de datos para calcular la sección eficaz y los coeficientes de atenuación pueden hacer variar considerablemente los resultados del análisis (figura 4.3 y apéndice 2). Los demás términos del factor de respuesta tienen una incerteza pequeña. Los rendimientos de fluorescencia son valores bien establecidos, especialmente para las líneas K. La incerteza en la energía de los protones no afecta en forma importante a la sección eficaz ya que esta varía suavemente con la energía de los protones.

Obtener el factor de respuesta haciendo un ajuste de valores experimentales no solo permite tener valores interpolados (para los cuales no disponemos de blancos calibrados), sino que además se reduce la contribución de las incertezas que los términos no ajustados aportan al error total. Con el ajuste no se obtiene necesariamente valores reales de los parámetros ajustados, sino que más bien se obtiene una curva de respuesta que da cuenta de la respuesta global del sistema, de modo que los parámetros ajustados corrigen en cierta medida los errores en los valores de los términos restantes.

Por lo tanto estos errores se pueden estimar más adecuadamente de acuerdo a los resultados del ajuste, ilustrados en la figura 4.4. Los errores cometidos en el análisis son mayores para los elementos más livianos, especialmente para el fósforo, potasio y cloro debido a la mayor atenuación de sus líneas espectrales, especialmente debido al borde de absorción de la capa muerta. El buen acuerdo entre los valores ajustados y experimentales para el aluminio y silicio indican que la eficiencia del detector está bien determinada ya que el factor de respuesta para

estos elementos depende fuertemente de ella (figura 4.2). El factor de respuesta experimental para el azufre concuerda bastante bien con el ajuste, no así para el cloro. Esto último podría deberse a que la certificación de los blancos calibrados Micromatter no es del todo confiables. Por ejemplo, se encontró una diferencia de 26 % en el valor nominal de la densidad superficial para dos blancos de cobre al ser analizados con PIXE. Otros autores que usan estos blancos han tenido problemas similares [47,54].

La atenuación para las líneas del aluminio y silicio en la capa de aire y la ventana de mylar es grande, por lo que el ajuste de la curva de respuesta para esos elementos depende fuertemente del espesor de estos atenuadores. Esto es útil para estimar sus espesores y dado que el aire y el mylar no tienen bordes de absorción, la atenuación calculada será también válida para elementos más pesados.

La atenuación de la radiación X en el filtro de 80 μm usado en la irradiación de las muestras de plasma es muy grande (gráfico 4.2). Este espesor fue determinado por masada con un error de 1 %, lo que introduce un error en la atenuación de 6 % a 1 % para elementos entre el fósforo y calcio. Para elementos más pesados el error es despreciable.

La deformación de la parte de baja energía del pico de cloro introduce un error adicional en la determinación de las áreas de los picos del fósforo y azufre. Esto se debe a que el número de cuentas del pico de cloro es un orden de magnitud mayor al del fósforo y azufre y esta deformación está superpuesta a sus picos, especialmente al del azufre. Por esta misma razón no es fácil reconocer la forma del fondo continuo en esa región. Esto último no afecta mayormente al análisis del pico de cloro debido a su alta estadística, pero sí al fósforo y azufre. La correcta simulación del fondo continuo hecha por AXIL se probó usando el espectro de una lámina de kapton limpio, cuyo fondo es similar en forma al de los blancos de plasma.

Por lo antes expuesto, y entendiendo la dificultad de conocer con más precisión

el error asociado a las concentraciones, estimamos que los siguientes resultan ser errores razonables a este nivel de conocimiento del problema: 12 % para el fósforo, azufre y cloro; 8 % para el resto de los elementos. A estos errores se agregó el error estadístico asociado al análisis de los espectros, lo que resultó ser una contribución muy importante para el Mn, Fe, Cu y Zn cuyos picos tenían mala estadística.

El error total en las concentraciones se determinó con la ecuación 2.3.26 y usando las siguientes reglas:

$$(A \pm \Delta A) + (B \pm \Delta B) - (C \pm \Delta C) = (A + B - C) \pm [\Delta A^2 + \Delta B^2 + \Delta C^2]^{\frac{1}{2}} \quad (4.4.1)$$

$$\frac{(A \pm \Delta A)(B \pm \Delta B)}{(C \pm \Delta C)} = \frac{AB}{C} \pm \frac{AB}{C} \left(\left[\frac{\Delta A}{A} \right]^2 + \left[\frac{\Delta B}{B} \right]^2 + \left[\frac{\Delta C}{C} \right]^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4.2)$$

4.5 Límite de detección

La estadística de las cuentas en cada canal de un espectro está gobernada por la distribución de Poisson y su error viene dado por la raíz cuadrada del número de cuentas. En un espectro los picos están superpuestos sobre un fondo continuo y el error Λ_p asociado al área del pico, corresponde a la raíz de la suma de su área N_p y el número de cuentas del fondo bajo el pico N_f :

$$\Lambda_p = \sqrt{N_p + N_f} \quad (4.5.1)$$

En ausencia del pico existe una desviación Λ_f asociada al fondo bajo el pico:

$$\Lambda_f = \sqrt{N_f} \quad (4.5.2)$$

El límite de detección LD está definido en términos de Λ_f y el criterio más usado es que el número de cuentas netas en el pico sea mayor o igual a tres veces su valor:

$$LD = 3\sqrt{N_f} \quad (4.5.3)$$

Este criterio asegura que el pico detectado con área neta sobre ese valor tiene una validez estadística de 99.7 %.

Para expresar LD en términos de la concentración mínima detectable CMD , se debe saber a que concentración correspondería un número de cuentas igual a LD . Para esto se usa la ecuación 2.3.26 donde N_{xE} en este caso corresponde a LD y el término $m_{E,S}$ ya no tiene sentido. Con esto se tiene que CMD viene dado por:

$$CMD = \frac{3\sqrt{N_f}}{N_{xS}} \frac{R_S}{R_E} \frac{m_{SD}}{V_M} \quad (4.5.4)$$

De acuerdo a la dependencia que los términos de la relación anterior tienen con las condiciones experimentales (ecuaciones 2.3.14 - 2.3.15) y que el número de cuentas del fondo bajo el pico es proporcional a su ancho a media altura, para un blanco delgado y un haz de partículas de carga y sección transversal definida se tiene que la concentración mínima detectable tiene la siguiente relación de proporcionalidad:

$$CMD \propto \frac{A}{\sigma_p} \sqrt{\frac{(FWHM) \mathcal{F}}{Q T_v T_a T_f \Omega \xi}} \quad (4.5.5)$$

donde \mathcal{F} es un término que representa la radiación de fondo producida en la irradiación y que depende entre otras cosas de la energía de las partículas (ver sección 2.6).

Los términos que no son posibles de manejar experimentalmente son la eficiencia del detector y la masa atómica. El ancho a media altura es conveniente reducirlo y es por eso que se usó un tiempo de formación de los pulsos lo más largo posible, pero con el compromiso de no aumentar demasiado los efectos de tiempo muerto. Los términos que tienen relación con una mejor estadística de

los picos contribuyen a reducir el límite de detección. En este sentido es conveniente usar una carga irradiada alta, aumentar el ángulo sólido y atenuar la radiación X lo menos posible, por ejemplo no usar filtros. Sin embargo, se usó un filtro atenuador para reducir los efectos de tiempo muerto y considerando que los elementos minoritarios tienen líneas de mayor energía y no son tan atenuados por el filtro. La energía de las partículas intervienen tanto en la sección eficaz como en el término \mathcal{F} , aumentando ambos con energías crecientes de las partículas. La elección de la energía más adecuada se hizo empíricamente, es decir, analizando una muestra a diferentes energías.

La concentración mínima detectable se determinó irradiando una muestra de plasma con protones de 1.9 MeV, 2.2 MeV y 6.8 MeV con una carga total de 60 μC . Los espectros se muestran en la figura 4.11. El CMD se da en la tabla 4.3 y en la figura 4.12. Para ver más claramente cual energía es más apropiada es conveniente hacer el cociente entre los CMD obtenidos. En la figura 4.13 se dan estos valores normalizados a los de 6.8 MeV.

Los resultados muestran que para todos los elementos estudiados es mejor 2.2 MeV que 1.9 MeV. Para elementos por debajo del potasio y sobre el zinc es conveniente usar 6.8 MeV y para los elementos intermedios es mejor usar 2.2 MeV. Esto se explica por la dependencia que tiene la producción de fondo continuo y la sección eficaz de producción respecto a la energía de las partículas del haz. Esto se muestra en las figuras 4.14 y 4.15. En la primera se da el límite de detección (LD) que depende tanto del término \mathcal{F} como del ancho a media altura de los picos. La figura 4.14 muestra la sección eficaz de producción para protones a las tres energías usadas en este trabajo.

En la figura 4.16 se da el cociente entre la raíz del fondo para cada pico y la sección eficaz para 2.2 MeV respecto al mismo cociente para 6.8 MeV (círculos). En la misma figura se superpone el cociente entre la concentración mínima detectable medida a 2.2 MeV y 6.8 MeV (cruces). La similitud de las dos curvas es

muy buena, lo que confirma que *CMD* tiene una fuerte dependencia de σ_p y de \mathcal{F} .

La conveniencia de usar protones de 2.2 MeV en vez de 6.8 MeV también está asociada al efecto de tiempo muerto, puesto que la integral de las cuentas en el espectro para 6.8 MeV resultó ser 2.7 veces mayor que para 2.2 MeV. Como se puede ver en la figura 4.11, esto se debe tanto al mayor número de cuentas de los picos correspondientes a los elementos mayoritarios como al mayor número de cuentas del fondo.

Las mejoras conseguidas en este trabajo se ilustran muy bien en la figura 4.17. En ella se muestra un espectro de sangre tomado al inicio del trabajo y uno de una muestra de plasma tomado con los aspectos experimentales ya optimizados, normalizados a una misma carga irradiada. En el primero no se ve ningún elemento traza (el hierro es abundante en la sangre); la resolución es mala y el fondo es muy alto. Todo lo contrario ocurre en el segundo espectro.

Los límites de detección (especialmente entre Ti y Zn) son comparables con los valores reportados en la literatura para otros métodos de análisis [55]. Por Fluorescencia de Rayos-X es posible alcanzar límites de detección entre 1 y 10 ppm, por Polarografía y Análisis Espectrográfico entre 0.1 y 1 ppm. Técnicas más sensibles como Espectrometría de Masas y Activación Neutrónica alcanzan límites entre 0.01 y 1 ppm. Sin embargo, valores más realistas para el límites de detección son a menudo más altos. Por ejemplo, la Comisión Chilena de Energía Nuclear ofrece hacer análisis elemental por Activación Neutrónica para los elementos que nuestro método es más sensible, con los siguientes límites de detección: Cr 2 ppm, Mn 0.2 ppm, Fe 7 ppm y Zn 4 ppm; Cu no es analizado [56].

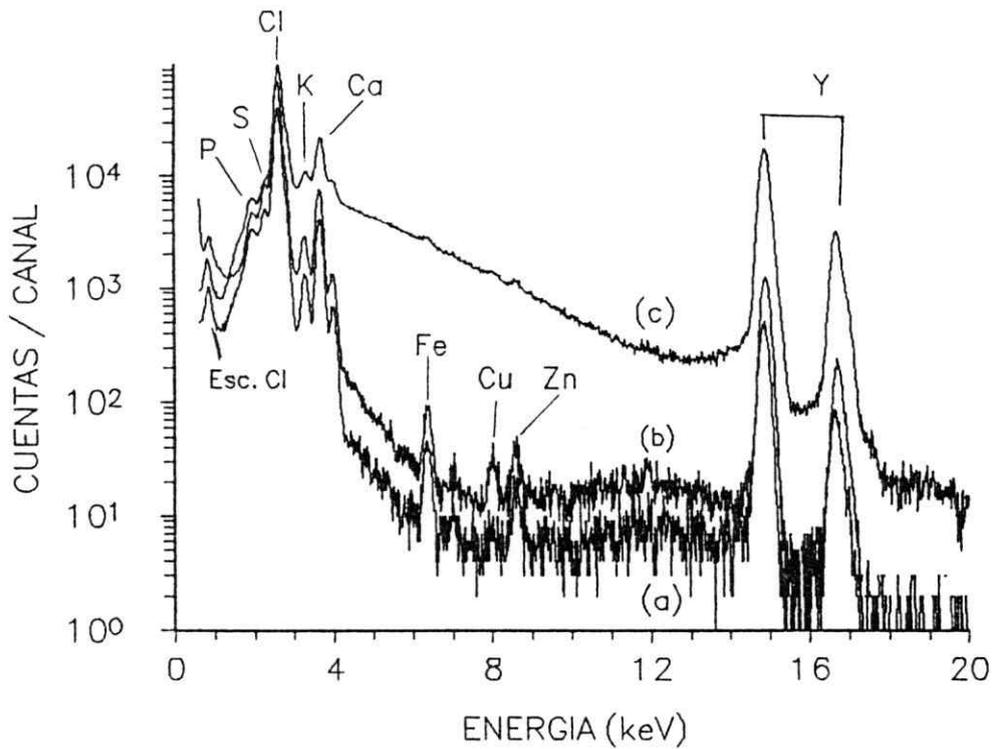


Figura 4.11- Espectro de plasma tomado con protones de 1.9 MeV (a), 2.2 MeV (b) y 6.8 MeV (c).

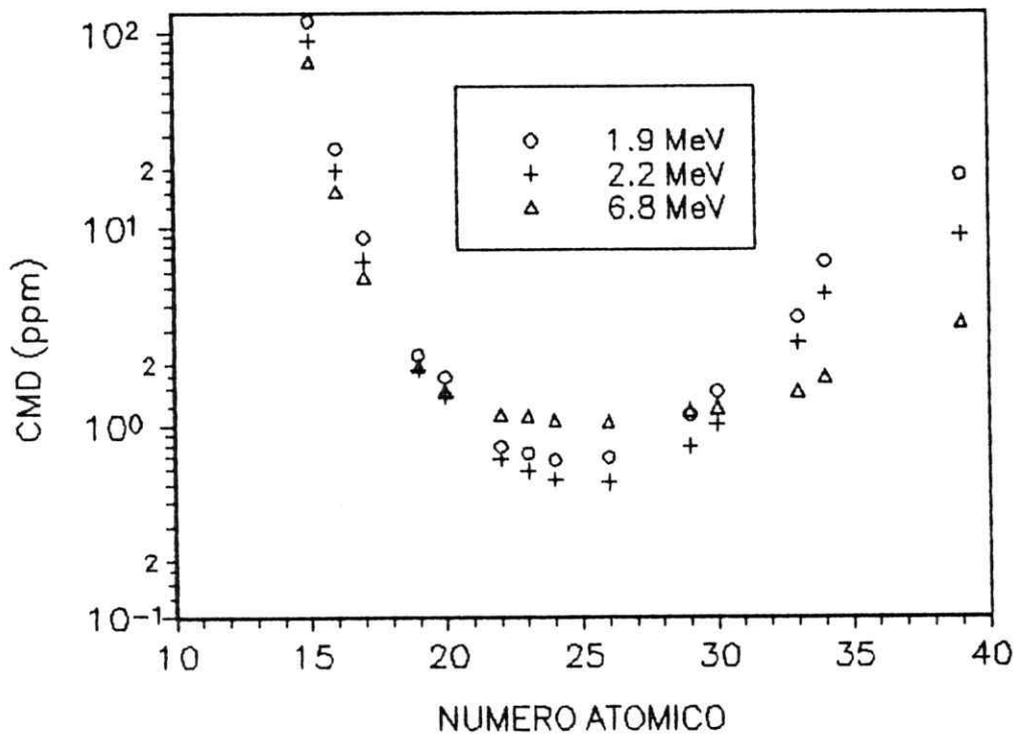


Figura 4.12- Concentración mínima detectable para muestras de plasma con protones de 1.9 MeV, 2.2 MeV y 6.8 MeV.

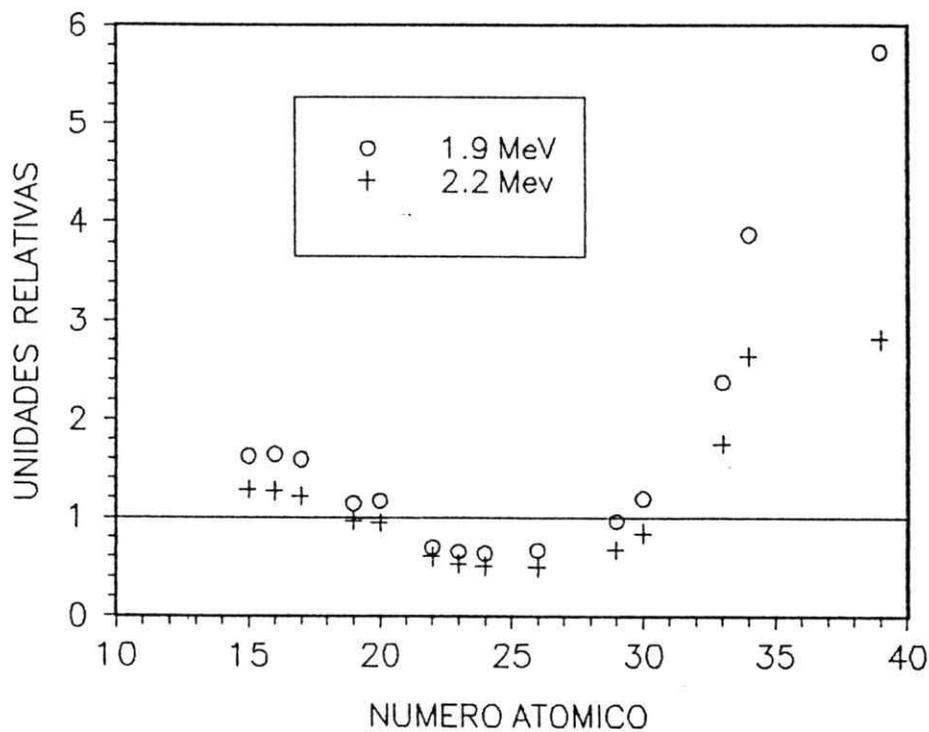


Figura 4.13- Concentración mínima detectable a diferentes energías normalizadas a la de 6.8 MeV.

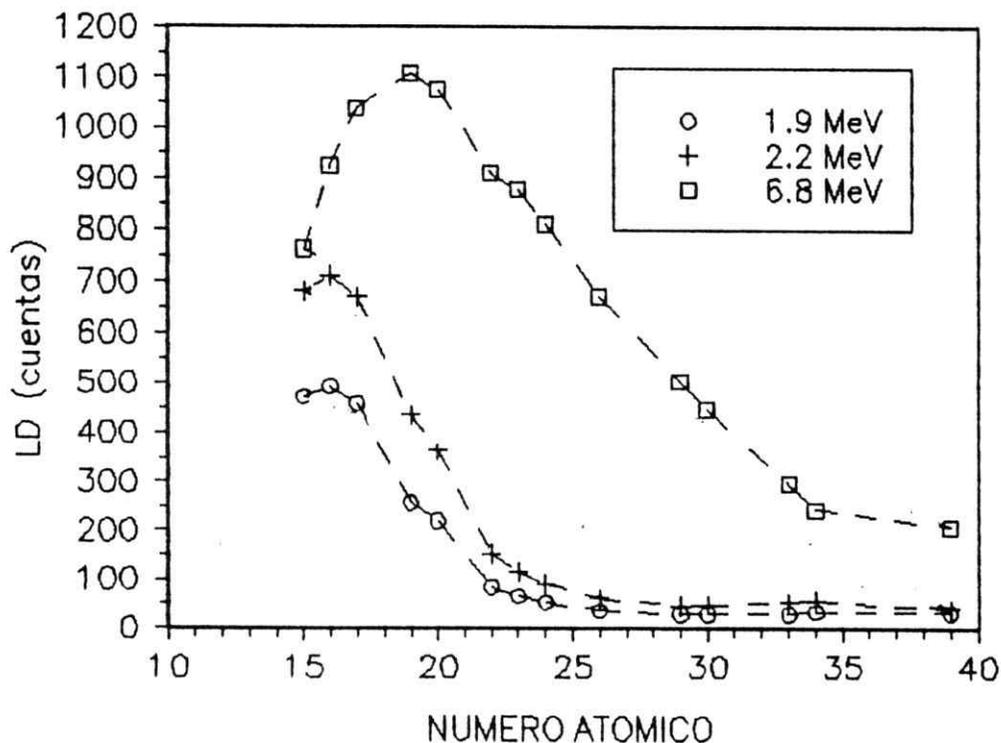


Figura 4.14- Límite de detección (LD) para protones de 6.8 MeV, 2.2 MeV y 1.9 MeV.

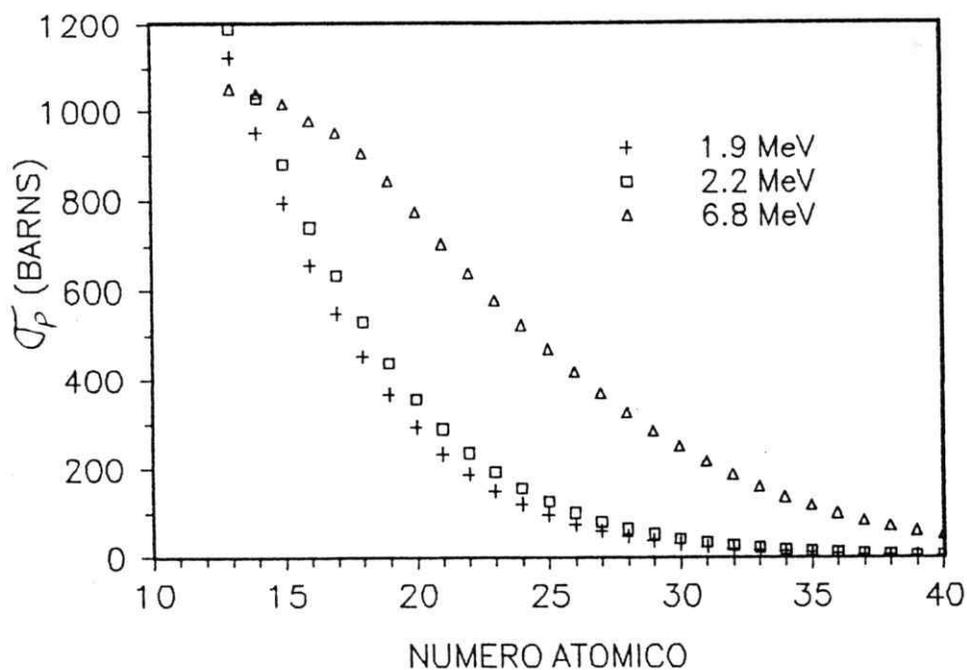


Figura 4.15- Sección eficaz de producción para protones de 1.9 MeV, 2.2 MeV y 6.8 MeV.

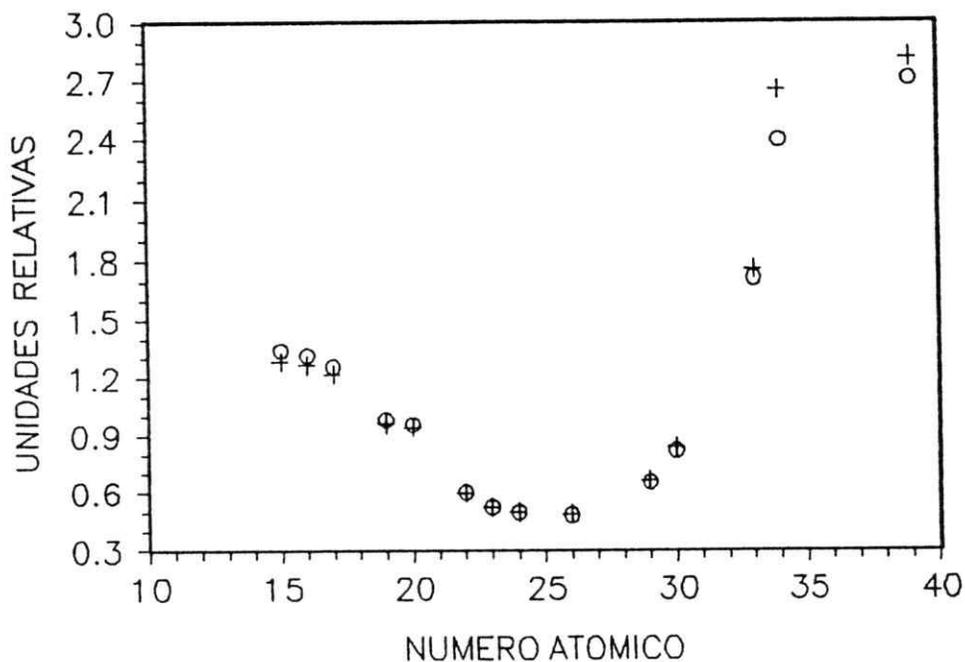


Figura 4.16- Cuociente entre la raíz del fondo para cada pico y la sección eficaz para 2.2 MeV respecto al mismo cuociente para 6.8 MeV. Las cruces corresponden a valores tomados de la figura 4.13.

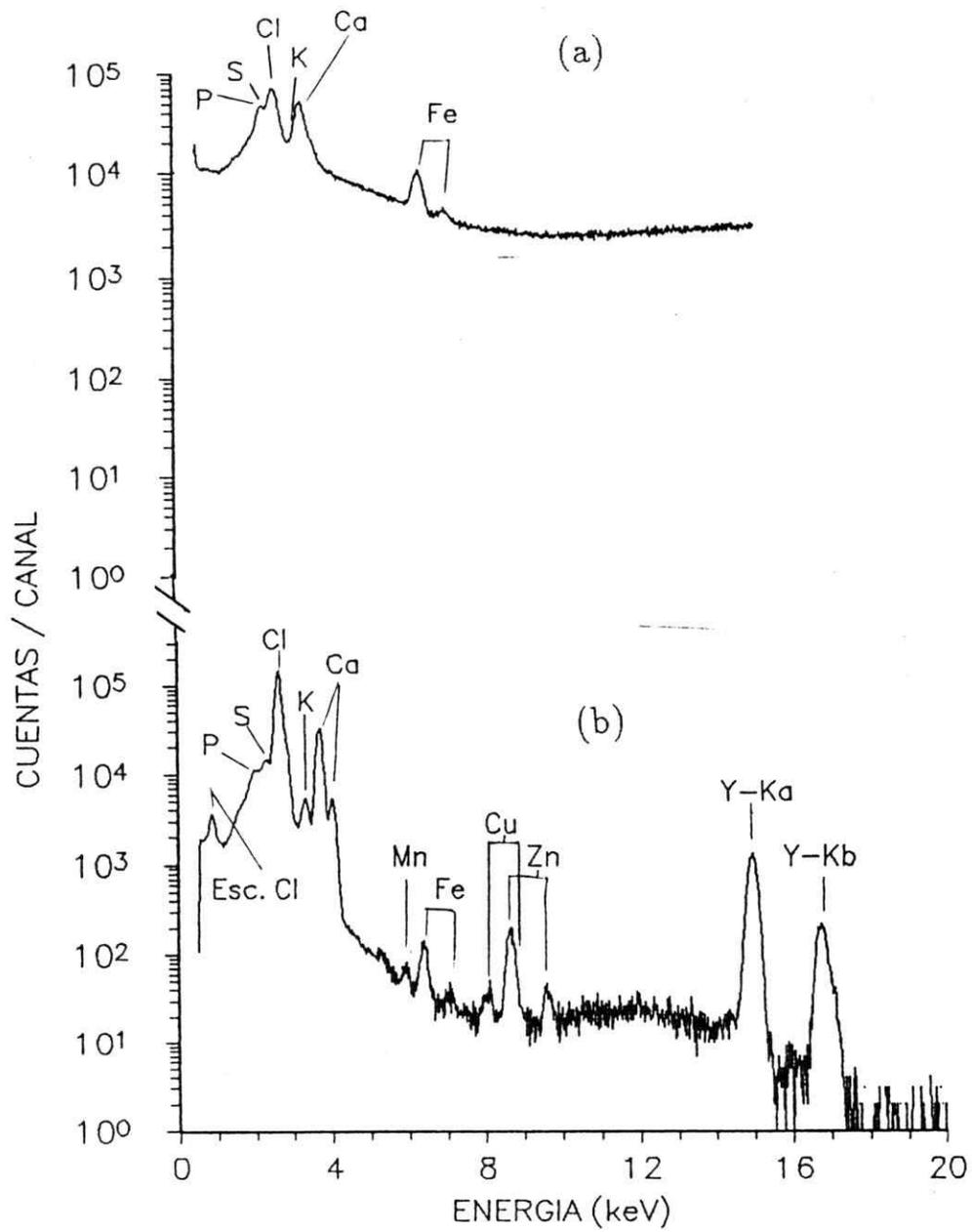


Figura 4.17- (a) espectro de una muestra de sangre, (b) espectro de una muestra de plasma.

| Elemento | CMD (ppm) | | |
|----------|-----------|-------|-------|
| | E=1.9 | E=2.2 | E=6.8 |
| P | 115.6 | 91.2 | 71.1 |
| S | 25.4 | 19.6 | 15.5 |
| Cl | 8.9 | 6.8 | 5.6 |
| K | 2.2 | 1.9 | 2.0 |
| Ca | 1.7 | 1.4 | 1.5 |
| Ti | 0.8 | 0.7 | 1.1 |
| V | 0.7 | 0.6 | 1.1 |
| Cr | 0.7 | 0.5 | 1.1 |
| Fe | 0.7 | 0.5 | 1.1 |
| Cu | 1.1 | 0.8 | 1.2 |
| Zn | 1.5 | 1.0 | 1.2 |
| As | 3.5 | 2.6 | 1.5 |
| Br | 6.8 | 4.6 | 1.7 |
| Y | 18.7 | 9.2 | 3.3 |

Tabla 4.3- Concentración mínima detectable (CMD) para muestras de plasma con protones de 1.9 MeV, 2.2 MeV y 6.8 MeV.

4.6 Resultados del análisis de muestras

El resultado del análisis de las muestras de plasma se dan en la tabla 4.4. Aunque estadísticamente 16 muestras es un número pequeño, estos resultados muestran algunos aspectos que pueden ser de interés biomédico y también dan información de control del método.

En general las concentraciones encontradas están dentro del rango normal para el ser humano, excepto el zinc cuyos valores son típicamente un orden de magnitud mayor al rango considerado normal. Esta anomalía no se debe necesariamente a que las personas muestreadas tengan niveles anormales de este elemento en el plasma, ya que previamente se les inyectó azul de metileno en el torrente sanguíneo

y a las muestras se les agregó anticoagulante, pudiendo deberse a estos aditivos el nivel alto de zinc encontrado. Para hacer un análisis correcto de estas muestras es necesario analizar estos compuestos ajenos al plasma, sin embargo, este análisis quedó fuera de este trabajo por falta de tiempo.

Es interesante notar diferencias en las concentraciones encontradas para algunos elementos. Por ejemplo no se encontró cobre en la muestra número dos y en la número nueve se detectó este elemento pero bajo el límite de detección. El manganeso está presente solo en tres muestras y en el resto no se encontró o sus concentraciones están por debajo del límite de detección para este elemento.

| Elemento | Número de muestra | | | |
|----------|-------------------|-------------|-------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| P % | 0.68 ± 0.1 | 1 ± 0.14 | 1.23 ± 0.18 | 1 ± 0.14 |
| S % | 0.2 ± 0.03 | 0.19 ± 0.03 | 0.33 ± 0.05 | 0.32 ± 0.05 |
| Cl % | 0.18 ± 0.03 | 0.45 ± 0.06 | 0.9 ± 0.13 | 0.71 ± 0.10 |
| K ppm | 77 ± 9 | 110 ± 13 | 141 ± 16 | 165 ± 19 |
| Ca ppm | 265 ± 30 | 368 ± 42 | 1175 ± 133 | 374 ± 42 |
| Mn ppm | BLD | ND | 1.31 ± 0.28 | BLD |
| Fe ppm | 6.6 ± 0.8 | 3.4 ± 0.5 | 8.7 ± 1.1 | 3.3 ± 0.4 |
| Cu ppm | 3.3 ± 0.4 | ND | 3.5 ± 0.6 | 3.1 ± 0.4 |
| Zn ppm | 6.3 ± 0.7 | 5.3 ± 0.9 | 43.3 ± 5.0 | 11.7 ± 1.4 |

| | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P % | 0.91 ± 0.13 | 1.35 ± 0.19 | 1.21 ± 0.18 | 1.57 ± 0.23 |
| S % | 0.26 ± 0.04 | 0.3 ± 0.04 | 0.23 ± 0.03 | 0.31 ± 0.05 |
| Cl % | 0.64 ± 0.09 | 0.8 ± 0.11 | 0.69 ± 0.10 | 0.95 ± 0.14 |
| K ppm | 140 ± 16 | 165 ± 19 | 114 ± 13 | 159 ± 18 |
| Ca ppm | 370 ± 42 | 921 ± 104 | 955 ± 108 | 1149 ± 130 |
| Mn ppm | BLD | 1.05 ± 0.31 | BLD | BLD |
| Fe ppm | 5.5 ± 0.6 | 7.2 ± 0.9 | 11.7 ± 1.4 | 13.2 ± 1.5 |
| Cu ppm | 3.7 ± 0.5 | 1.4 ± 0.4 | 1.6 ± 0.4 | 3.4 ± 0.5 |
| Zn ppm | 13.4 ± 1.6 | 32.9 ± 3.9 | 32.6 ± 3.8 | 36.5 ± 4.2 |

Tabla 4.4- Resultados del análisis de muestras de plasma.

BLD : elemento detectado, pero bajo el límite de detección.

ND : elemento no detectado

| Elemento | Número de muestra | | | |
|----------|-------------------|-------------|-------------|-------------|
| | 9 | 10 | 11 | 12 |
| P % | 1.24 ± 0.18 | 1.42 ± 0.21 | 1.05 ± 0.15 | 1.16 ± 0.17 |
| S % | 0.29 ± 0.04 | 0.36 ± 0.05 | 0.27 ± 0.04 | 0.25 ± 0.04 |
| Cl % | 0.66 ± 0.09 | 0.86 ± 0.12 | 0.57 ± 0.08 | 0.58 ± 0.08 |
| K ppm | 151 ± 17 | 176 ± 20 | 118 ± 13 | 141 ± 16 |
| Ca ppm | 382 ± 43 | 976 ± 110 | 250 ± 28 | 321 ± 36 |
| Mn ppm | BLD | 1.18 ± 0.22 | ND | BLD |
| Fe ppm | 3.9 ± 0.5 | 6.4 ± 0.8 | 1.7 ± 0.3 | 1.6 ± 0.2 |
| Cu ppm | BLD | 2.1 ± 0.4 | 2.4 ± 0.4 | 2.6 ± 0.3 |
| Zn ppm | 12.1 ± 1.5 | 32.6 ± 3.8 | 9.7 ± 1.2 | 10.6 ± 1.2 |

| | 13 | 14 | 15 | 16 |
|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P % | 0.8 ± 0.11 | 1.16 ± 0.17 | 0.77 ± 0.11 | 1.13 ± 0.16 |
| S % | 0.19 ± 0.03 | 0.29 ± 0.04 | 0.26 ± 0.04 | 0.27 ± 0.04 |
| Cl % | 0.38 ± 0.06 | 0.64 ± 0.09 | 0.66 ± 0.1 | 0.67 ± 0.10 |
| K ppm | 97 ± 11 | 161 ± 18 | 147 ± 17 | 140 ± 16 |
| Ca ppm | 414 ± 47 | 428 ± 49 | 721 ± 82 | 687 ± 78 |
| Mn ppm | BLD | BLD | BLD | BLD |
| Fe ppm | 2.6 ± 0.3 | 10.4 ± 1.2 | 9.4 ± 1.2 | 4.1 ± 0.6 |
| Cu ppm | 2 ± 0.3 | 2.5 ± 0.4 | 1.6 ± 0.6 | 1.3 ± 0.5 |
| Zn ppm | 16.3 ± 1.9 | 17.1 ± 2.0 | 30 ± 3.6 | 31.6 ± 3.8 |

Tabla 4.4- (cont.) Resultados del análisis de muestras de plasma.

BLD : elemento detectado, pero bajo el límite de detección.

ND : elemento no detectado

4.7 Conclusiones

En este trabajo se estudió la factibilidad de hacer análisis de muestras biológicas considerando los aspectos experimentales involucrados. La evaluación del método debe tomar en cuenta el límite de detección alcanzado, el tiempo de análisis de cada muestra, la exactitud y precisión.

La preparación de blancos con el método usado resultó ser muy rápida, lográndose un depósito bastante homogéneo y mecánicamente firme. El tratamiento de las muestras es mínimo, reduciéndose la posibilidad de contaminación. Aunque el estándar interno es fundamental en el análisis, no es recomendable usar el itrio en forma de cloruro puesto que la cantidad de cloro agregada a la muestra es similar a la que contiene la propia muestra (entre 35 % y 75 %). Esto aumenta el área del pico de cloro lo que dificulta la correcta evaluación de las áreas de los picos de fósforo y azufre. El itrio en forma de nitrato evita este problema, aunque se debe tener especial cuidado ya que este compuesto es muy higroscópico y su contenido de agua debe ser considerado al preparar la solución del estándar. El plástico usado para depositar la muestra debe ser analizado previamente, ya que aunque su fabricante certifique que se puede usar para análisis de elementos trazas, en la práctica no es así. De los seis plásticos analizados solo uno no tiene contaminación.

El tipo de muestras que es posible analizar es aun reducido puesto que es necesario que estén en forma de una suspensión o solución. Para poder analizar otro tipo de muestras (muestras sólidas) se requiere un método que permita reducir la muestra en pequeñas partículas, por ejemplo, con una digestión en ácido. Esto no solo permitiría analizar diversas muestras biológicas sino que también otro tipo de materiales.

El límite de detección alcanzado permite analizar elementos trazas muy importantes en muestras biológicas, tales como Mn, Fe, Cu y Zn. El aspecto que debe ser mejorado sustancialmente es el tiempo de irradiación ya que demora dos

horas en cada muestra, lo que implica un alto costo de cada análisis. Para esto es necesario aumentar la tasa de conteo al menos a 1000 cuentas por segundo. Debido a pérdidas de señales por efectos de tiempo muerto el problema no se soluciona aumentando la corriente del haz o el ángulo sólido de detección, sino que es necesario pulsar el haz de acuerdo a la capacidad de procesamiento de señales del sistema de amplificación y MCA. Este circuito ya está construido y será puesto en operación pronto. Para que el análisis sea económicamente competitivo con otras técnicas, es necesario reducir el tiempo de irradiación al menos cinco veces. Con el circuito en función se espera reducir el tiempo de análisis por lo menos en un factor diez.

El cálculo de la concentración elemental está bien estandarizado y requiere de pocos minutos para cada muestra. Sin embargo, para obtener el factor de respuesta experimental es recomendable disponer de blancos calibrados más confiables y en lo posible más de uno para cada elemento. Se debe también hacer controles de exactitud analizando muestras biológicas de composición elemental certificada. Es necesario evaluar la precisión del método analizando varios blancos preparados con la misma muestra.

En general se cumplieron los objetivos planteados en este trabajo, considerando que es solo el primer paso en el desarrollo de una metodología para analizar muestras biológicas. Los progresos alcanzados no solo permiten hacer estudios en muestras biológicas sino que además es una importante contribución para la utilización del método PIXE en estudios de otro tipo de muestras.

APENDICE 1

Importancia biológica de algunos elementos químicos.

El cromo forma parte de numerosos tejidos del cuerpo humano y está presente en concentraciones relativamente altas en el ácido nucleico. Su deficiencia en animales está asociada a patologías tales como: reducción de la tolerancia a la glucosa con una acelerada hiperglicemia; opacidad de la córnea y crecimiento retardado [57].

El manganeso forma parte de algunas metaloenzimas y su deficiencia está asociada al crecimiento retardado, anormalidades en el esqueleto, depresión en la función reproductiva y ataxia en los recién nacidos [58]. El manganeso puede estar presente como microcontaminante en otras estructuras del cuerpo, produciendo daños en centros específicos del cerebro, lo que presenta síntomas muy parecidos al mal de Parkinson [59].

El cobre es constituyente de metaloenzimas relacionadas con procesos metabólicos y cuadros patológicos. La anemia y la neutropenia son patologías asociadas a la deficiencia de cobre, el cual interactúa con el metabolismo del hierro. Se ha encontrado, al menos en animales, una correlación entre la deficiencia del cobre y deficiencias funcionales de la elastina y el colágeno, lo que produce problemas estructurales de los tejidos. La enfermedad de Wilson, caracterizada por: cirrosis hepática progresiva; mal funcionamiento renal; glicosuria y degeneración neurológica está asociada con la acumulación de cobre en los tejidos y reducción de su concentración en el plasma sanguíneo [60,61]. En infantes deficientes en cobre, además de anemias se presentan cuadros de retardo sicomotor, hipopigmentación, hipotonía y nacimientos prematuros [1,57,62].

El zinc está envuelto en casi todos los procesos del metabolismo celular [63].

Es constituyente de cerca de 70 metaloenzimas que participan en el anabolismo y catabolismo de proteínas y ácidos nucleicos [64]. Su deficiencia ha sido identificada en muchas condiciones clínicas [1,65,66,67,68].

El selenio forma parte de la enzima GSH-px [69], que está distribuida por todo el cuerpo y es un importante antioxidante y catalizador en la reducción de lípidos e hidroperóxidos.

El sistema nervioso es el principal blanco de algunos compuestos inorgánicos de metales como el aluminio, arsénico, plomo y mercurio.

El aluminio está relacionado con la demencia senil en pacientes dializados [70]. El arsénico produce neuropatías periféricas [71]. El plomo puede producir encefalopatías severas, que provocan daños cerebrales permanentes e incluso la muerte [72], así como también desórdenes en el comportamiento y deficiencias intelectuales [73], efectos que son especialmente severos en los niños. El mercurio produce serios daños en el organismo tales como paresthesia, pérdida de coordinación, reducción del campo visual y otros daños en centros específicos del sistema nervioso central [74].

APENDICE 2

Comparación de coeficientes de atenuación.

En la literatura se pueden encontrar numerosas tablas de coeficientes de atenuación de radiación y los factores de transmisión calculados con ellas pueden discrepar bastante unos de otros, especialmente para energías bajas.

Para nuestro montaje experimental esto afecta principalmente al filtro de mylar, por su gran espesor y a los factores que intervienen en la eficiencia del detector.

En la figura A1 se comparan tres bases de datos para la transmisión de la radiación en una lámina de mylar de $80 \mu\text{m}$ de espesor. Los símbolos corresponden a las atenuaciones normalizadas a los datos usados en este trabajo, para la línea $K\alpha$ de los elementos representados en el eje horizontal. Los círculos corresponden a datos tomados de la referencia [75] y las cruces de [12]. Para elementos por debajo del cloro las diferencias son importantes, aunque las otras dos bases de datos dan atenuaciones muy parecidas entre sí.

En la figura A2 se da el cociente entre la eficiencia de nuestro detector calculada con la base de datos dada por Cohen [48] y la usada en este trabajo. Para energías mayores a 4 keV (líneas $K\alpha$ por sobre la del calcio) los valores son similares, excepto por sobre 18 keV en que hay diferencias en el cálculo de los fotones no absorbidos por el cristal. Los saltos en la zona de los 3 keV y en 11.9 keV se deben a diferencias en los coeficientes de atenuación en los bordes de absorción de las líneas M y L del oro respectivamente. Por debajo de 2 keV las diferencias se deben fundamentalmente al borde de absorción de la capa muerta del silicio (discontinuidad en 1.84 keV) y a la transmisión en la ventana de berilio.

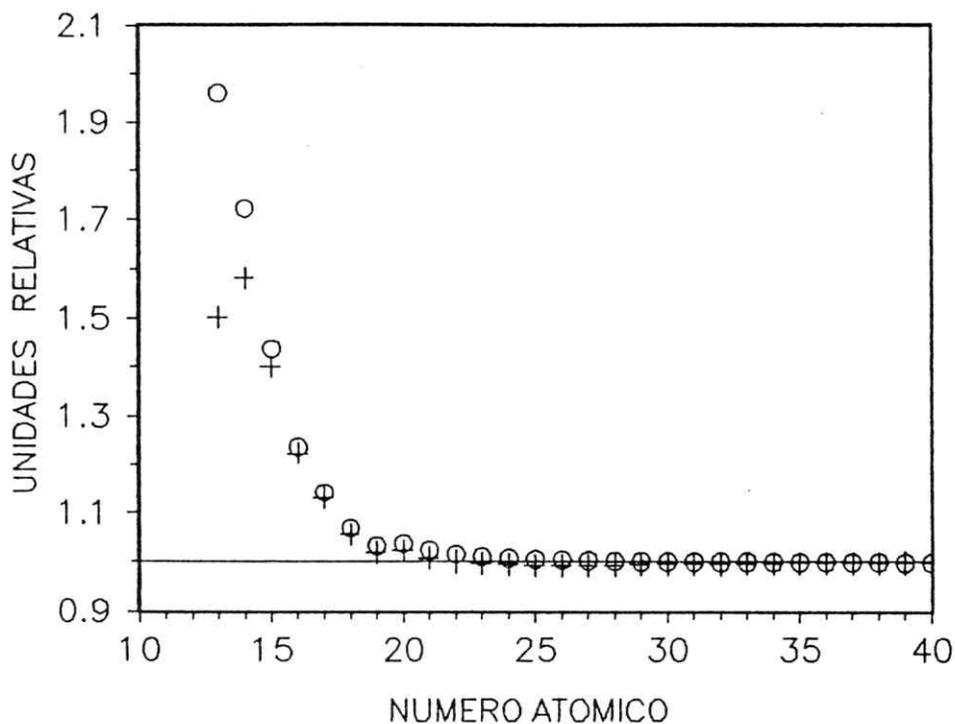


Figura A1- Comparación del factor de transmisión para mylar de 80 μm de espesor para coeficientes tomados de distintas tablas.

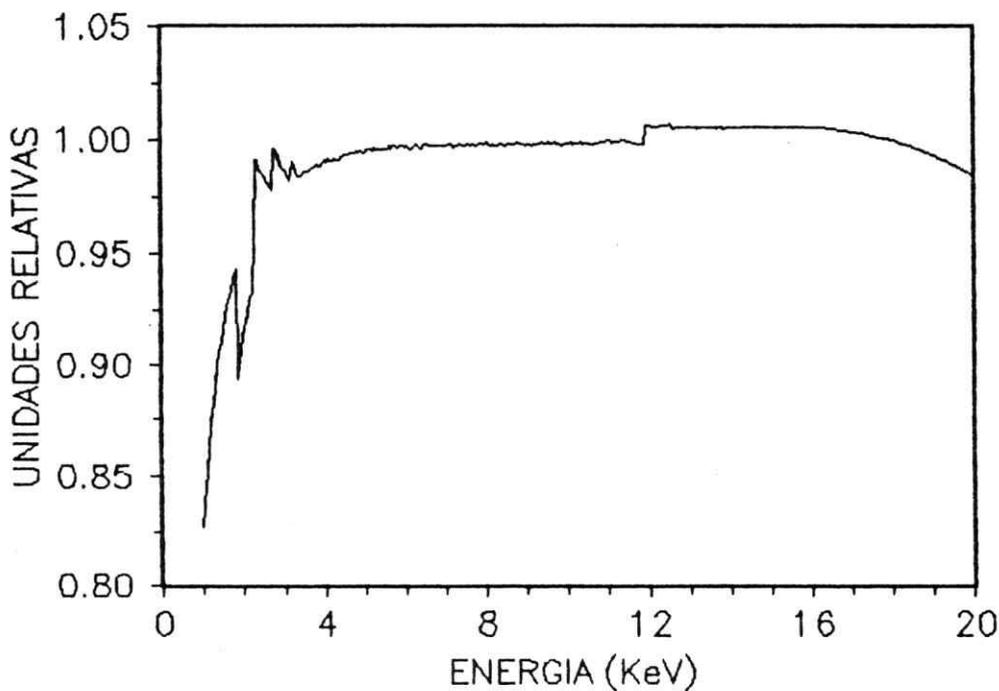


Figura A2- Cuociente entre la eficiencia del detector calculada con la expresión de Cohen [48] y la obtenida en este trabajo.

Referencias

- [1] A. Rodríguez , G. Soto , S. Torres , G. Venegas and C. Castillo-Druén, "Zinc and Copper in hair and plasma of children with chronic diarrhea". *Acta Paediatr. Scand.*, (1985) 44.
- [2] F. Mardones-Santander, P. Rosso and A. Stekel, Effect of the milk-based food supplement on maternal nutritional status and fetal growth. *Am. J. Clin. Nutr.* 47, (1988) 413.
- [3] PIXE : "Particle Induced X-Ray Emission". Sigla oficialmente adoptada en la "1st. International Conference of Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Application" . Lund, Suecia, 1976.
- [4] H.G.J. Moseley, High-Frecuency Spectra of the Element *Phil. Mag.* 26, (1912) 1024.
- [5] H.G.J. Moseley, High-Frecuency Spectra of the Element II. *Phil. Mag.* 27, (1913) 703.
- [6] F.K. Richtmeyer and E.H. Kennard , *Introduction to Modern Physics.* (1947), McGraw-Hill.
- [7] T.B. Johansson, R. Akselsson and S.A.E. Johansson, *Nucl. Instr. Meth.* 84, (1970) 141.
- [8] T.B. Johansson, R. Akselsson and S.A.E. Johansson, *Adv. X-Ray Analysis* 15, (1972) 373.
- [9] W. Bambynek, B. Crasemann, R.W. Fink, H.V. Freund, H. Mark, C.D. Swift, R.E. Price and P.V. Rao, *Rev. Mod. Phys.* 44, (1972) 716.

Referencias

- [1] A. Rodríguez , G. Soto , S. Torres , G. Venegas and C. Castillo-Druén, "Zinc and Copper in hair and plasma of children with chronic diarrhea". *Acta Paediatr. Scand.*, (1985) 44.
- [2] F. Mardones-Santander, P. Rosso and A. Stekel, Effect of the milk-based food supplement on maternal nutritional status and fetal growth. *Am. J. Clin. Nutr.* 47, (1988) 413.
- [3] PIXE : "Particle Induced X-Ray Emission". Sigla oficialmente adoptada en la "1st. International Conference of Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Application" . Lund, Suecia, 1976.
- [4] H.G.J. Moseley, High-Frecuency Spectra of the Element *Phil. Mag.* 26, (1912) 1024.
- [5] H.G.J. Moseley, High-Frecuency Spectra of the Element II. *Phil. Mag.* 27, (1913) 703.
- [6] F.K. Richtmeyer and E.H. Kennard , *Introduction to Modern Physics.* (1947), McGraw-Hill.
- [7] T.B. Johansson, R. Akselsson and S.A.E. Johansson, *Nucl. Instr. Meth.* 84, (1970) 141.
- [8] T.B. Johansson, R. Akselsson and S.A.E. Johansson, *Adv. X-Ray Analysis* 15, (1972) 373.
- [9] W. Bambynek, B. Crasemann, R.W. Fink, H.V. Freund, H. Mark, C.D. Swift, R.E. Price and P.V. Rao, *Rev. Mod. Phys.* 44, (1972) 716.

- [10] V. Valkovic, *Contemp. Phys.* **14**, (1973) 415.
- [11] G.G. Johnson and E.W. White, *ASTM Data Series DS 46* (1970).
- [12] J.W. Mayer and E. Rimini, *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, Academic Press (1977).
- [13] R.B. Leighton, *Principles of Modern Physics* McGraw-Hill, (1959).
- [14] E. Merzbacher and H.W. Lewis, *Handbuch der Physik* **34**, (1958) 166.
- [15] G. Basbas, W. Brandt and R. Laubert, *Phys. Rev. A* **7**, (1973) 983.
- [16] R. Rice, G. Basbas and F.D. McDaniel, *At. Data and Nucl. Data Tables* **20** 1977, 503-511.
- [17] W. Brandt and G. Lipicki, *Phys. Rev. A* **23**, (1981) 1717.
- [18] H. Paul, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.* **B3**, (1984) 5.
- [19] J.D. García, R.J. Fortner and T.M. Kawanagh, *Rev. Mod. Phys.* **45**, (1973) 111.
- [20] J.D. García, *Phys. Rev. A* **1**, (1970) 280.
- [21] S.A.E. Johansson and T.B. Johansson, *Nucl. Instr. Meth.* **137**, (1976) 473.
- [22] I. Orlić, J. Makjanić, G.H.J. Tros and R.D. Vis, *Nucl. Instr. Meth.* **B49**, (1990) 166.
- [23] D.D. Cohen and M. Harrigan, *Atom. Data Nucl. Data Tables* **33** (1985) 225.
- [24] O. Benka and A. Kropf, *Atom. Data Nucl. Data Tables* **22** (1978) 219.
- [25] H. Paul and J. Muhr, *Phys. Reports* **135** (1986) 47.

- [26] S.I. Salem, S.L. Panassian and R.A. Krause, *At. Data and Nucl. Data Tables* 14, (1974) 91.
- [27] J.H. Scofield, *At. Data and Nucl. Data Tables* 14, (1974) 121.
- [28] M.O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8, (1979) 307.
- [29] J.H. Scofield, *Phys. Rev. A* 9, (1974) 1041.
- [30] F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huus and K. Kemp, *Nucl. Instr. Meth.* 116, (1974) 487.
- [31] A. Yamadera, K. Ishii, K. Sera, S. Morita and T.C. Chu, *Nucl. Instr. Meth.* 181, (1981) 15.
- [32] K. Ishii and S. Morita, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Research* B3, (1984) 57.
- [33] I. Hasselmann. Diplomarbeit, *Marbung* (1977).
- [34] F. W. Richter, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Research* B3, (1984) 105.
- [35] B. Hietel, F. Schulz and K. Wittmaack, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Research* B3, (1984) 343.
- [36] I. Hasselmann, W. Koenig, F. W. Richter, U. Steiner, U. Wätjen, *Nucl. Instr. Meth.* 142, (1977) 163.
- [37] D.W. Mingay and E. Barnard, *Nucl. Instr. Meth.* 157, (1978) 537.
- [38] M.A. Chaudri and A. Crawford, *Nucl. Instr. Meth.* 181, (1975) 377.
- [39] M. Ahlberg, G. Johansson and K. Malmqvist, *Nucl. Instr. Meth.* 131, (1975) 377.
- [40] L. Shabason, B.L. Cohen, G.H. Wedberg and K.C. Chu, *J. Appl. Phys.* 44, (1973) 4749.

- [41] P. Van Espen, K. Janssens and I. Swenters, AXIL X-Ray Analysis Software and users manual. Distributed by Canberra Packard, Benelux.
- [42] J.L. Campbell, *Nucl. Instr. Meth.* **B22**, (1987) 13.
- [43] J. Leroux and T.P. Thinh, Revised Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients (Cor. Scientifique Claisse Inc. Quebec, 1977).
- [44] T.P. Thinh and J. Leroux, *X-Ray Spectrom.* **8** (1979) 85.
- [45] K. Shima, K. Umetani and T. Mikumo, *J. Appl. Phys.* **51**, (1980) 846.
- [46] J.L. Campbell and N.A. McNelles *Nucl. Instr. Meth.* **117**, (1974) 519.
- [47] W. Maenhaut and H. Raemdonck, *Nucl. Instr. Meth.* **B1**, (1984) 123.
- [48] D.D. Cohen, *Nucl. Instr. Meth.* **178**, (1980) 481.
- [49] R.B. Liebert, T. Zabel, D. Miljamic, H. Larson, V. Valcović and G.C. Phillips, *Phys. Rev.* **A8** (1973) 2336.
- [50] J.S. Hansen, J.C. McGeorge, D. Nix, W.D. Schmidt-Ott, I. Unus and R.W. Fink, *Nucl. Instr. Meth.* **106**, (1973) 365.
- [51] J.L. Campbell, R.J. Gogle and H.J. Smith, *Nucl. Instr. Meth.* **82**, (1970) 183.
- [52] C. Romo-Kröger, Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias Físicas. Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas Universidad de Chile, (1983).
- [53] *CRC Handbook of Chemistry and Physics 65TH Edition* (1984-1985) CRC Press, Inc. pag. E-125.
- [54] Manfredo Tabacniks. Universidad de Sao Paulo, Instituto de Física. Comunicación personal.

- [55] "The Chemistry of Imperfect Crystals", F.A. Kröger, North-Holland. Second Edition Vol. 1.
- [56] Nuri Gras. Comisión Chilena de Energía Nuclear. Comunicación personal.
- [57] J.C.L. Shaw, "Trace Elements in the Fetus and Young Infant II, Copper, manganese, selenium and chromium". *Am. J. Dis. Child* **134**, (1980) 74.
- [58] E.J. Underwood, *Trace Elements in Human and Animal Nutrition* ed.3 New York, Academic Press Inc., (1971).
- [59] J. Donaldson, J.M. Cranmer and G.G. Dryk, "Neurotoxicology of Manganese". *Intox. Press, Inc.*, Little Rock AR, (1984).
- [60] H. Scheinberg, I. Sternlieb, *Trace Elements in Human Health and Disease* 1, (1976) 415.
- [61] G.T. Strickland, W.M. Beckner, L. Mei-Ling, *Clin. Sci.* **43**, (1972) 605.
- [62] A. Cordano and G.G. Graham, "Copper deficiency complication severe chronic intestinal malabsorption". *Pediatrics* **38**, (1966) 596.
- [63] B.L. Vallee, *Physiol. Rev.* **39**, (1959) 443.
- [64] J.F. Riordan, *Med. Clin. North Am.* **60**, (1976) 661.
- [65] J.C.L. Shaw, "Trace element in the fetus and young infant. I. Zinc". *Am. J. Disc. Child* **133**, (1979) 1260.
- [66] A.J. Prosad (editor), "Trace elements in Human Health and Disease, Vol.I Zinc and Copper". *Academic Press* New York, (1976).
- [67] Y. Navhe, A. Lightman and O. Zinder, "Effect of diarrhea on serum zinc concentrations in infants and children". *J. Pediat.* **101**, (1982) 730.

- [68] L.S. Valberg, P.R. Flanagan and M.J. Chamberlain, "Effects of iron, tin and copper on zinc absorption in humans". *A. J. Clin. Nutr.* **40**, (1984) 536.
- [69] J.T. Rotruck, A.L. Pope, M.E. Ganther, et al, "Selenium: biochemical role as component of glutathione peroxidase". *Science* **179**, (1973) 588.
- [70] A.C. Alfrey, G.R. Legerdre and W.D. Kaeburg, "The dialysis encephalopathy syndrome. Possible aluminum intoxication". *N. Engl. J. Med.* **294**, (1976) 184.
- [71] N. Ishinishi, K. Tsuchiya, M. Vahter and B.A. Fowler Arsenic, "Handbook on the Toxicology of Metals". *Elsevier* New York, (1986) 43.
- [72] R.A. Goyer and P. Mushak, *Toxicology of Trace Elements* John Wiley and Sons, New York, (1977) 41.
- [73] H.L. Needleman, E. Gunnoe et al, "Deficits in psychologic and classroom performance of children with elevated dentine lead levels". *N. Engl. J. Med.* **300**, (1979) 689.
- [74] T.W. Clarkson, "Metal Toxicity in the Central Nervous System". *Envir. Health Pers.* **75**, (1987) 59.
- [75] J.H. Hubbell, *Radiation Research*, **70** (1977).